

JOM 23467PC

Preliminary Communication

Stibacumulenum-Ionen:

Darstellung und Struktur von $[\eta^6\text{-Me}_6\text{C}_6(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{Sb}=\text{Cr}(\text{CO})_2\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6]^+$

F. Bringewski, G. Huttner und W. Imhof

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. November 1992)

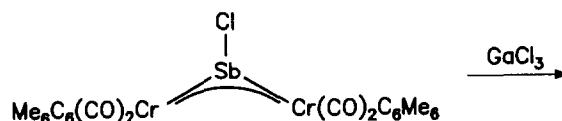
Abstract

The preparation and structure of $[\eta^6\text{-Me}_6\text{C}_6(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{Sb}=\text{Cr}(\text{CO})_2\text{-}\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6]^+$, the first stibacumulenum ion is described.

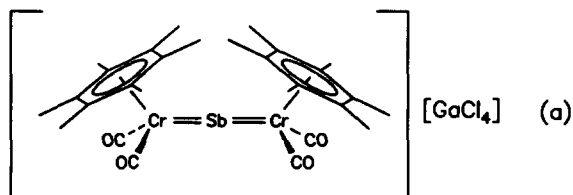
Nachdem für die schwereren Elemente der vierten [1] und sechsten [2] Hauptgruppe die lineare μ_2 -Koordination bereits vor einiger Zeit nachgewiesen worden war, gelang kürzlich mit der strukturellen Charakterisierung der Kationen $[\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{As}=\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}^R]^+$ ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{C}_5$ [3a], $\text{Cp}' = \text{MeC}_5\text{H}_4$ [3b]) die Verifizierung dieser Koordinationsform auch für ein Element der fünften Hauptgruppe. Mit der bisherigen Strategie der Halogenidabstraktion aus Komplexen $[\{\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{SbCl}]$ konnten jedoch keine Salze mit Kationen vom Typ $[\text{L}_n\text{M}=\text{Sb}=\text{ML}_n]^+$ isoliert werden. Mit $\text{Cp}^R = \text{Cp}^*$ wurde ein entsprechender Komplex in Lösung spektroskopisch identifiziert, während mit $\text{Cp}^R = \text{Cp}'$ das dreikernige Kation $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_3\text{Sb}]^+$ gebildet wurde [3c]. Komplexe mit $\mu_2\text{-Sb}^+$ [4a] und $\mu_2\text{-Bi}^+$ -Brücken [4a, b] können jedoch durch Addition von Lewis-Basen an das Hauptgruppenzentrum stabilisiert werden [4c]. Durch systematische Variation des Übergangsmetallkomplexfragments konnten wir die erste Verbindung mit einem Komplexkation mit einem $\mu_2\text{-Sb}^+$ -Brückenliganden in Substanz isolieren, die keiner weiteren Stabilisierung durch Chelatbasen zur elektronischen (Sb^+ ist eine Quartettspezies, Vierelektronendonator) und/oder sterischen Absättigung bedarf.

Aus dem Stibinidenkomplex [5,6] $[\{\text{hmb}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbCl}]$ (1, $\text{hmb} = \eta^6\text{-Me}_6\text{C}_6$) [7], dessen Hexamethylbenzol-Ligand ein größeres Donor/Akzeptorverhältnis aufweist als $\eta^5\text{-Cp}^*$ [8] und der sterisch anspruchs-

voller ist als Cp^* , kann in glatter Reaktion mit verschiedenen Reagenzien (GaCl_3 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$, $\text{Ph}_3\text{-CPF}_6$, SbCl_3 , NaBPh_4) das Chloridion abstrahiert werden, wobei sich das Kation 2 mit einer $\mu_2\text{-Sb}^+$ -Brücke bildet [Gl. (a)]:



1

2⁺ GaCl₄⁻

$2 \cdot \text{GaCl}_4$ ist ein dunkelroter, kristalliner Festkörper, der unter Schutzgas bei 20°C für mehrere Wochen beständig ist. Lösungen von $2 \cdot \text{GaCl}_4$ in CH_2Cl_2 können für kurze Zeit ohne starke Zersetzung an Luft gehandhabt werden.

Die Zahl der $\nu(\text{CO})$ -Banden von $2 \cdot \text{GaCl}_4$ deutet das Vorliegen von Rotameren in Lösung aufgrund gehinderter Rotation um die Cr-Sb-Bindungen [9] an (im Gegensatz zu organischen Allenen müssen metallorganische Allenanaloga wie Kation 2 nicht notwendig starr sein bezüglich Rotation um die zentralen Bindungen, da für die Ausbildung der π -Bindung an jedem Metall zwei zueinander senkrecht stehende d-Typ Orbitale zur Verfügung stehen). Der Mittelwert der Wellenzahlen der $\nu(\text{CO})$ -Banden von $2 \cdot \text{GaCl}_4$ ist gegenüber dem von 1 um 46 cm^{-1} kurzweilig verschoben und zeigt damit die positive Ladung des Organometallkations an.

Daß die Bindungen in 1 und $2 \cdot \text{GaCl}_4$ durch unterschiedliche Cr-Sb-Cr- π -Systeme [9,10] beschrieben

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.

werden müssen, dokumentieren die Elektronenspektren: Das UV/vis-Spektrum von **1** weist die für "Inidenkomplexe" typische langwellige $\pi\pi^*$ -Absorption auf, die der Verbindung ihre intensive dunkelblaue Farbe verleiht. Der $\pi\pi^*$ -Übergang in $2 \cdot \text{GaCl}_4$ ist dagegen beträchtlich kurzwelliger als in **1**, und in diesem Bereich des Spektrums tritt nur noch eine einzige Bande auf, während **1** zwei Absorptionen im Sichtbaren hat.

Die Röntgenstrukturanalyse [11] von $2 \cdot \text{GaCl}_4$ (Abb. 1) ergab unerwartet eine leichte Winkelung des Trimetallacumulengerüsts: Cr1-Sb-Cr2 $161.6(1)^\circ$. Ebenso ungewöhnlich ist der kleine Torsionswinkel Z1Cr1Cr2Z2 von 3.9° (Z1, Z2: Mittelpunkte von hmb), d.h. die sperrigen Hexamethylbenzol-Liganden stehen praktisch auf Deckung. Für eine Formulierung des Kations als Allen-Analogon würde eine Verdrillung der Übergangsmetallfragmente bezüglich der Cr-Sb-Cr-Achse um 90° erwartet werden [12], was in den entsprechenden $\{\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}$ -Komplexen mit Zentralatomen der vierten (Ge, Pb) [1] und fünften Hauptgruppe (As^+) [3] auch röntgenographisch belegt ist [13]. Der kleinste Abstand $\text{Cl} \cdots \text{Sb}$ entspricht zwar mit 374.4 pm der Summe der van-der-Waals-Radien von Cl und Sb [$(175 + 212) = 387$ pm] [14] (Cl-Sb-Bindungslänge in $[(\text{mes}(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{SbCl}]$: $255.6(2)$ pm, $\text{mes} = \eta^6\text{-1,3,5-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$ [7]), doch kann damit die Abwinkelung des Cr-Sb-Cr-Gerüsts nicht befriedigend erklärt werden: Der Vektor Ga-Cl bildet mit der Verbindungslinie Cr1-Cr2 einen Winkel von 98.5° , das Antimonatom liegt jedoch nicht auf der Verlängerung des Ga-Cl-Vektors, sondern 36.3 pm über der durch die Cr-Atome und das nächste Cl-Atom aufgespannten Ebene. Der nächstgrößere Cl-Sb-Abstand beträgt bereits 557.7 pm. Außerdem ist das $[\text{GaCl}_4]^-$ -Ion fast ideal tetraedrisch gebaut. Die Abweichungen von der erwarteten Allenstruktur für $2 \cdot \text{GaCl}_4$ weisen das ko-

ordinierte Sb^+ als sehr weiches Zentrum aus, anscheinend werden in $2 \cdot \text{GaCl}_4$ Kristallpackungseffekte strukturbestimmend, während elektronische Erfordernisse zurückgedrängt werden. Die starke Verkürzung der Cr-Sb-Bindungen zeigt eine hohe Bindungsordnung an [Cr-Sb in $2 \cdot \text{GaCl}_4$ $238.7(2)$ pm (Mittelwert), zum Vergleich im "Inidenkomplex" $[(\text{mes}(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{SbCl}]$ Cr-Sb $244.9(2)$ pm [7], Cr-Sb in $[(\text{CO})_5\text{CrSbPh}_3]$ $261.70(3)$ pm [15]].

Die verglichen mit den verwandten Kationen $[(\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{As}]^+$ [3,4a,16] große Stabilität des Kations **2** ist wohl mit dem hohen π -Rückbindungsvermögen [8] und dem großen sterischen Anspruch der Komplexfragmente (hmb(CO) $_2\text{Cr}$) zu begründen. Kristalle von $2 \cdot \text{GaCl}_4$ sind an der Luft nur wenig hydrolyseempfindlich, die weitgehende elektronische Absättigung von **2** dokumentiert sich auch in seiner mangelnden Bereitschaft zur Reaktion mit neutralen Chelatbasen sowie in seiner bereitwilligen Bildung aus **1** und SbCl_3 (Gegenionen $[\text{SbCl}_4]^-$ oder $[\text{Sb}_2\text{Cl}_7]^-$) und aus **1** und NaBPh_4 im Sinne einer Salzmetathese.

2 reagiert jedoch augenblicklich mit einzähnigen Nucleophilen X^- ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SCN}$) in Umkehrung seiner Bildungsreaktion zu den Stibinidenkomplexen $[(\text{hmb}(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{SbX}]$ [17].

1. Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Argon mit wasserfreien, Argon-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. NMR: Bruker AC 200 (^1H 200.132 MHz, ^{13}C 50.323 MHz), IR: Perkin Elmer 983 G, UV/vis: Perkin Elmer Lambda 9, MS: Finnigan MAT 8230.

$2 \cdot \text{GaCl}_4$: Zu einer dunkelblauen Lösung von 230 mg (0.33 mmol) **1** [7] in 20 mL CH_2Cl_2 werden bei 20°C unter Rühren 2.9 mL einer Lösung von GaCl_3 (58 mg, 0.33 mmol) in Toluol ($c = 20$ mg mL^{-1}) getropft,

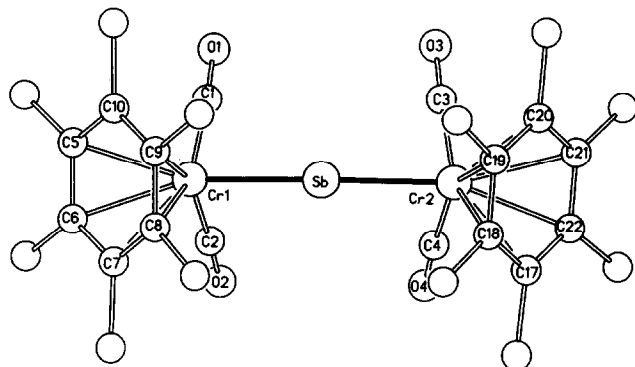


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall [11]. Wichtige Abstände und Winkel: Cr1-Sb $237.8(2)$, Cr2-Sb $239.6(2)$ pm; Cr1-Sb-Cr2 $161.6(1)^\circ$, Torsionswinkel Z1Cr1Cr2Z2 3.9° .

wobei die Farbe sofort nach rot umschlägt. Diese Lösung wird mit 40 mL PE 40/60 überschichtet und 7 d bei 20°C unter Lichtausschluß stehengelassen. Danach wird abdekantiert und der Niederschlag dreimal mit je 10 mL PE 40/60 gewaschen. Trocknen im Hochvakuum liefert dunkelrote, metallisch glänzende Kristalle. Ausbeute: 220 mg (76%). IR (CH₂Cl₂): $\nu(\text{CO})$ [cm⁻¹]: 1958.5 s, 1923.5 vs, 1901.4 s; ¹H-NMR (CD₂Cl₂, 293 K): δ = 2.33, 2.28 (je S); ¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): δ = 16.9, 18.3 (CH₃), 112.4, 132.1 (CMe), 234.5 (CO), [für hmbCr(CO)₃ in CH₂Cl₂ [18]: δ_{C} = 17.4 (CH₃), 107.5 (CMe), 236.2 (CO)]; UV/vis (CH₂Cl₂): λ_{max} [nm] (ϵ_0 [1 mol⁻¹ cm⁻¹]): 522.0 (18200), 348.5 (111100), 261.7 (37200); FD- MS: μ/ζ = 661 ([M]⁺ für das Kation 2). Die Zusammensetzung von 2 · GaCl₄ ist durch CH-Analysen belegt.

Literatur

- (a) W. Gäde und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 451; (b) J. D. Korp, I. Bernal, R. Hörlein, R. Serrano und W. A. Herrmann, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 340; (c) W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 1060; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 1062; (d) C. Zybilla, D. L. Wilkinson und G. Müller, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 574; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 583; (e) W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 437; (f) W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 445; (g) F. Ettl, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 1525; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 1496; (h) W. Beck, W. Knauer und C. Robl, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 331; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 318; (i) F. Ettl, G. Huttner und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 299; (j) F. Ettl, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) 71.
- (a) C. Mealli, S. Midollini und L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 632; (b) T. J. Greenhough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins und J. Trotter, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3543; (c) C. Porvin, J.-M. Manoli und J.-M. Brégault, *Inorg. Chim. Acta*, 72 (1983) 103; (d) J. Schiemann, P. Hübener und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1021; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 980; (e) D. L. Lichtenberger und J. L. Hubbard, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 2718; (f) W. A. Herrmann, J. Rohrmann und A. Schäfer, *J. Organomet. Chem.*, 265 (1984) C1; (g) S. Lincoln, S.-L. Soong, S. A. Koch, M. Sato und J. H. Enemark, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1355; (h) N. Albrecht, P. Hübener, U. Behrens und E. Weiss, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4059.
- (a) A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1586; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1529; (b) A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 577 (1989) 263; (c) A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 267.
- (a) A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 255; (b) S. J. Davies, N. A. Compton, G. Huttner, L. Zsolnai und S. E. Garner, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2731; (c) auch [(CO)₄Fe]₂E werden durch Basenaddition stabilisiert: E = Ge: D. Lei, M. J. Hampden-Smith und E. N. Duesler, *Polyhedron*, 9 (1990) 1127; E = Si: [1d]; E = Ti⁻: J. M. Cassidy und K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 1435.
- Der Terminus Stibiniden wird hier anstelle der IUPAC-Bezeichnung Stibandiyl für Spezies Sb-X verwendet.
- G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406; G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 56 (1986) 585.
- F. Bringewski, G. Huttner, W. Imhof und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) 33.
- D. A. Brown, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10 (1959) 39; D. A. Brown und H. Sloan, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3849.
- N. M. Kostic und R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.*, 233 (1982) 337.
- G. Huttner, J. v. Seyerl, M. Marsili und H.-G. Schmid, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 455; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14 (1975) 434.
- Röntgenstrukturanalyse von 2 · GaCl₄: $a = 885.9(2)$, $b = 1089.7(4)$, $c = 1780.3(6)$ pm, $\beta = 100.93(2)^\circ$, $V = 1687.4(9) \cdot 10^6$ pm³, Raumgruppe $P2_1$ (Nr. 4), $Z = 2$, experimentelle Absorptionskorrektur, $\mu = 0.08$ cm⁻¹, $2^\circ \leq 2\theta \leq 51^\circ$, $\Delta\omega = 0.75^\circ$, $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ$ min⁻¹, 3311 unabhängige Reflexe, davon 3200 beobachtet ($2\sigma \leq I$), 337 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0417$, $R_2 = 0.0411$. Messung auf Siemens(Nicolet)-R3-Diffraktometer, $T = -60^\circ\text{C}$, Graphitmonochromator, Mo-K α -Strahlung. Lösung und Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS (G. M. Sheldrick, Göttingen, 1988). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56799 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- W. Runge, in S. R. Landor (Hrsg.), *The Chemistry of the Allenes*, Academic Press, London, 1982, S. 579.
- [(Cp'(CO)₂Mn)₂Ge] ist im Kristall zentrosymmetrisch, Torsionswinkel 180°, siehe [1a].
- A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441.
- A. J. Carty, N. J. Taylor, A. W. Coleman und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 639.
- A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 281.
- F. Bringewski, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- B. E. Mann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2012.