

JOM 23185

Dichromastibacumulenium-Ionen $[\eta^6\text{-aren}(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{Sb}=\text{Cr}(\text{CO})_2\text{aren-}\eta^6]^+$: Stabilität in Abhängigkeit von η^6 -gebundenen Arenliganden am Chromatom

Frank Bringewski, Gottfried Huttner und Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 20. August 1992)

Abstract

Abstraction of chloride by Lewis-acid reagents from the stibinidene complexes $[(\eta^6\text{-arene}(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{SbCl}]$ (arene = Me_6C_6 : **1a**; 1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$: **2a**; C_6H_6 : **3a**) produced **4–6**, the allene type dichromastibacumulenium ions $[\text{arene}(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{Sb}=\text{Cr}(\text{CO})_2\text{arene}]^+$, which were detected spectroscopically in solution. Their stability increases with an increasing number of methyl substituents at the arene ligand: salts with cation **6** (arene = C_6H_6) could not be isolated as such, while salts with **5** (arene = mes) or **4** (arene = hmb) could. However, **6** can be trapped with chelate bases L_2 (L_2 = 2,2'-bipyridine = bpy, 1,10-phenanthroline) yielding $[(\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{CrSb}(\text{L}_2)]\text{Y}$ (**7–9**), while **5** and bpy gave unclear results and **4** is effectively inert towards bpy (IR, variable temperature UV/vis spectroscopy). **4–6**, in reverse of their formation, react instantaneously with anionic nucleophiles X^- to give stibinidene complexes $[(\text{arene}(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{SbX}]$ identified spectroscopically in solution. Investigation of the crystal structure of $[(\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{Sb}(\text{bpy})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{bpy}$, **7b** $\cdot \frac{1}{2}\text{bpy}$, indicated relatively long Sb–N bonds suggesting that the base is only weakly bound to the Sb^+ centre. These findings are in line with firstly the ease of decomposition of **7b** in solution, spectroscopy suggesting that $[(\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{SbF}]$ is formed, and secondly the ready displacement by anionic nucleophiles X^- of the chelate base, where stibinidene complexes, **3**, are formed. **7, 8** are easily accessible by means of a salt metathesis from $[(\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{SbX}']$ ($\text{X}' = \text{Cl, Br}$) and NaBPh_4 or KPF_6 in the presence of L_2 . In this manner **4, 5** $\cdot \text{BPh}_4$ were synthesized as well and isolated as analytically pure microcrystalline salts. The enhanced stability of **4** and **5** compared with **6** becomes apparent in their formation from **1a** and **2a**, respectively, and $\text{SbCl}_3\text{-1a}$ yields $4 \cdot [\text{Sb}_2\text{Cl}_7]^-$ in an equilibrium reaction with two equivalents of SbCl_3 (upon cooling the equilibrium is slightly shifted back towards the educts); generating **5** from **2a** requires 100–150 equivalents of SbCl_3 , and **3a** does not react with SbCl_3 under formation of **6**. Thus, for cations $[\text{L}_n\text{M}=\text{Sb}=\text{ML}_n]^+$ the following order of stability can be set up: $\text{L}_n\text{M} = \text{Me}_6\text{C}_6(\text{CO})_2\text{Cr} > 1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{Cr} \gg \text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr} \approx \text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mn} > \text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}$, while the stability of the stibinidene complexes $[(\text{L}_n\text{M})_2\text{SbX}]$ increases from left to right. Steric factors are at least contributory to the low reactivity of $[\text{Me}_6\text{C}_6(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{Sb}=\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{Me}_6]^+$.

Complex fragments $\{\eta^6\text{-arene}(\text{CO})_2\text{Cr}\}$ proved to be suitable for the stabilization of strongly π -acidic, low coordinated ligands and may in special cases be markedly superior even to $\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}$.

Zusammenfassung

Durch Chloridabstraktion aus den Stibinidenkomplexen $[(\eta^6\text{-aren}(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{SbCl}]$ (aren = Me_6C_6 : **1a**; 1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$: **2a**; C_6H_6 : **3a**) mit Lewis-sauren Reagenzien wurden allenanalogue Dichromastibacumulenium-Ionen $[\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{Sb}=\text{Cr}(\text{CO})_2\text{aren}]^+$, **4–6**, erhalten und spektroskopisch in Lösung detektiert. Deren Stabilität nimmt mit steigender Zahl von Methylsubstituenten am Arenliganden zu: Salze mit **6** (aren = C_6H_6) als Kation konnten im Gegensatz zu solchen mit **5** (aren = mes) und **4** (aren = hmb) nicht in Substanz isoliert werden. **6** kann jedoch mit Chelatbasen L_2 (L_2 = 2,2'-Bipyridin, 1,10-Phenanthrolin) unter Bildung von $[(\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{Sb}(\text{L}_2)]\text{Y}$, **7–9** abgefangen werden, **5** gab mit bpy keine eindeutigen Resultate, **4** ist weitgehend inert gegen bpy (IR, temperaturabhängige UV/vis-Spektroskopie). **4–6** reagieren mit anionischen Nucleophilen X^- augenblicklich in Umkehrung ihrer Bildungsreaktion zu Stibinidenkomplexen $[(\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{SbX}]$, die in Lösung spektroskopisch identifiziert wurden. Die Kristallstrukturuntersuchung von $[(\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{Sb}(\text{bpy})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{bpy}$, **7b** $\cdot \frac{1}{2}\text{bpy}$, deutete durch relativ lange Sb–N-Bindungen eine

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.

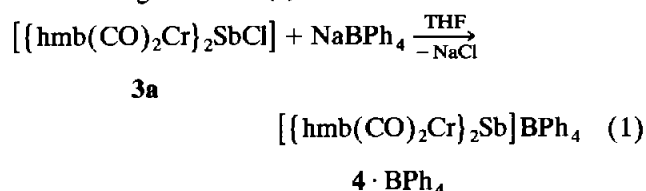
nur schwache Bindung der Base an das Sb⁺-Zentrum an. Dieser Befund steht im Einklang mit der leichten Zersetzlichkeit von **7b** in Lösung, nach spektroskopischen Ergebnissen entsteht vermutlich [(C₆H₆(CO)₂Cr)₂SbF], und mit der bereitwilligen Verdrängung der Chelatbase durch anionische Nucleophile X⁻ unter Bildung von Stibinidenkomplexen **3**. **7** und **8** sind auf einfache Weise salzmetathetisch aus [(C₆H₆(CO)₂Cr)₂SbX'] (X' = Cl, Br) und NaBPh₄ oder KPF₆ in Gegenwart der Base L₂ zugänglich. Im Sinne einer Salzmetathese wurden auch **4**, 5 · BPh₄ synthetisiert und als analysenreine mikrokristalline Salze isoliert. Die größere Stabilität von **4** und **5** im Vergleich zu **6** zeigt sich in ihrer Bildung aus **1a** bzw. **2a** und SbCl₃: **1a** gibt in einer Gleichgewichtsreaktion mit zwei Äquivalenten SbCl₃ 4 · "[Sb₂Cl₇]" (das Gleichgewicht wird durch Kühlen geringfügig zur Seite der Edukte zurückverschoben), zur Bildung von **5** aus **2a** sind ca. 100–150 Äquivalente SbCl₃ nötig, **3a** reagiert nicht mit SbCl₃ zu **6**. Für Kationen [L_nM=Sb=ML_n]⁺ kann somit folgende Stabilitätsreihe aufgestellt werden: L_nM = Me₆C₆(CO)₂Cr > 1,3,5-Me₃C₆H₃(CO)₂Cr >> C₆H₆(CO)₂Cr ≈ Cp^{*}(CO)₂Mn > Cp'(CO)₂Mn, während die Stabilität der Stibinidenkomplexe [(L_nM)₂SbX] von links nach rechts zunimmt. Für die geringe Reaktivität von [Me₆C₆(CO)₂Cr=Sb=Cr(CO)₂C₆Me₆]⁺ sind sterische Faktoren zumindest mitverantwortlich.

Komplexfragmente (η^6 -aren(CO)₂Cr) erwiesen sich als zur Stabilisierung stark π -saurer, unterkoordinierter Liganden gut geeignet und sind in bestimmten Fällen sogar dem Fragment {Cp^{*}(CO)₂Mn} überlegen.

1. Einleitung und Diskussion

In einem früheren Beitrag [1] berichteten wir über die Synthese von Stibinidenkomplexen [2*,3] der Zusammensetzung [(η^6 -aren(CO)₂Cr)₂SbX], **A**, (X = Cl, Br, I) und wiesen darauf hin, daß die Verbindungen entgegen der Erwartung [4,5] eine nur geringe Lewis-Acidität am Hauptgruppenzentrum aufweisen. Wir führten die geringe Acidität der Verbindungen **A** auf das hohe Donor- und geringe Akzeptorvermögen der Komplexfragmente { η^6 -aren(CO)₂Cr} [6]—alle energetisch niedrig liegenden π -Orbitale in Arenen R₆C₆ sind besetzt—sowie/oder deren Raumerfüllung zurück. Im folgenden wird über {aren(CO)₂Cr}-Komplexe mit kationischen, unterkoordinierten Antimonliganden berichtet [7]. In diesem Zusammenhang wurde die Halogenidabstraktion aus den Komplexen **A** (aren = η^6 -Me₆C₆ = hmb, X = Cl: **1a**; aren = η^6 -1,3,5-Me₃C₆H₃ = mes, X = Cl: **2a**, X = Br: **2b**; aren = η^6 -C₆H₆, X = Cl: **3a**, X = Br: **3b**) [1] versucht, um Verbindungen mit der Quartettspezies Sb⁺ [7] als Ligand, der isovalenzelektronisch mit den Elementen der vierten Hauptgruppe ist, zu erhalten. Die μ_2 -Koordination von schwereren Elementen der Hauptgruppen vier und sechs ist zwar gut bekannt, für Elemente der fünften Hauptgruppe blieben jedoch die Kationen [Cp^R(CO)₂Mn=As=Mn(CO)₂Cp^R]⁺, **B**⁺, (Cp^R = Cp^{*} = Me₅C₅ [9a], Cp^R = Cp' = MeC₅H₄ [9b]) zunächst die einzigen auch kristallographisch belegten Beispiele. Während salzartige Verbindungen [B]⁺[Y]⁻ mit Antimon als Zentralatom nicht isoliert werden konnten [7], sind jedoch in glatter Reaktion die Synthese und strukturelle Charakterisierung von [hmb(CO)₂Cr=Sb=Cr(CO)₂hmb][GaCl₄], 4 · GaCl₄ gelungen [8].

Ein weiterer einfacher Zugang zu **4** ist die Salzmetathese gemäß Gl. (1):



Werden beide Reaktionspartner in THF gelöst, entsteht nach längerem Rühren (etwa 2–3 h) oder, schneller, durch Abkondensieren des Lösungsmittels im Vakuum 4 · BPh₄ als dunkelroter, an Luft nur wenig hydrolyse- und oxidationsempfindlicher Feststoff. Salze mit dem Kation **4** sind unlöslich in unpolaren organischen Lösungsmitteln (Alkane, acyclische Ether), löslich und stabil in THF und CH₂Cl₂. Weitere Lewis-acide Reagenzien zur Chloridabstraktion aus **1a** sind

TABELLE 1. UV/vis- und ν (CO)-IR-Daten der Verbindungen **1** und **4** (Lösungsmittel CH₂Cl₂, 298 K)

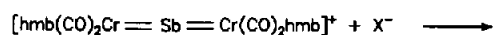
Verbindung	IR, ν (CO) (cm ⁻¹)	λ_{max} (nm) (ϵ_0) ^a (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)
1a	1913.5s, 1872.0vs	665.3 (7200), 537.3 (6400), 390.2 (5900), 298.2 (18100)
1b	1917.0s, 1873.5vs	671.5 (6400), 547.1 (8200), 396.0 (7400), 317.6 (18700)
1c	1916.5s, 1873.0vs	682.3 (5600), 562.1 (9300), 410.3 (8300), 316.8 (18000)
1d	1914.0s, 1873.0vs	665.6 (7400), 539.6 (7100), 390.2 (7300, sh), 299.2 (30700)
4 · GaCl ₄	1958.5s, 1923.5vs 1901.4s	522.0 (18200), 348.5 (11100), 261.7 (37200)
4 · BPh ₄	1958.5s, 1924.5vs, 1901.0s	521.8, 338.5 (sh)
4 · CF ₃ SO ₃	1959.0s, 1924.0vs 1903.5s	522.0, 347.6
4 · "[Sb ₂ Cl ₇]"	1959.0s, 1923.5vs, 1901.4s	522.9 ^b

^a Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindungen sind die molaren Extinktionswerte nur untere Grenzwerte. ^b Die Lage der zweiten Absorption konnte nicht genau ermittelt werden.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

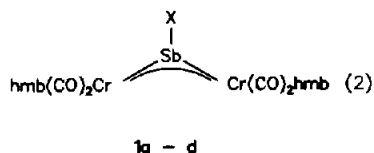
$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{SiMe}_3$, $(\text{Ph}_3\text{C})\text{PF}_6$, SbCl_3 . Die resultierenden Verbindungen **4** · Y wurden jedoch lediglich durch FD-MS und UV/vis-spektroskopisch in Lösung (Tab. 1) nachgewiesen, ihre Isolierung im reinen Zustand gelang nicht. Im Gegensatz zu den Arsen-Mangan-Komplexkationen **B** [9,7a] wird bei **4** keine Abhängigkeit der UV/vis- und $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren vom Anion Y^- gefunden, was anzeigt, daß in Lösung tatsächlich getrennt solvatisierte Ionen vorliegen und daß keine merklichen Anion-Kation-Wechselwirkungen in Lösung (z.B. Assoziatbildung, Ionenpaare etc.) auftreten. Der wenig haltbare Stibinidenkomplex **1a** (thermolabil, pyrophor) neigt offensichtlich zur Chloridabspaltung, wobei er in eine stabilere Spezies, **4** übergeht.

Die Verbindungen **4** reagieren mit einem Überschuß der einzähnigen Nukleophile X^- [10] augenblicklich zu den entsprechenden Stibinidenkomplexen $\{[\text{hmb}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2\text{SbX}\}$, **1** (Farbumschlag von rot nach blau) (Gl. (2)):



4

(X = Cl, Br, I, SCN)



Die auf diese Weise *in situ* erzeugten Stibinidenkom-

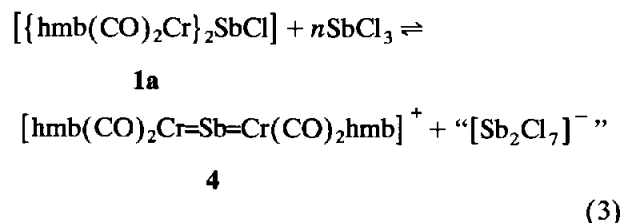
TABELLE 2. IR- ($\nu(\text{CO})$ -Bereich) und UV/VIS-spektroskopische Daten der Verbindungen **5** und **6** und der Ausgangsverbindungen **2a** bzw. **3a** (Lösungsmittel CH_2Cl_2 , 298 K)

Verbindung	IR, $\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	UV/VIS, λ_{max} (nm) (ϵ_0) ^a ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
2a	1926.5s, 1885.5vs	657.2 (8200), 523.7 (4800), 383.5 (5500, sh), 295.1 (17400)
3a	1941.5s, 1898.5vs	624.8 (8400), 528.5 (6400), 378.7 (9200, sh), 297.4 (34300)
5 · GaCl_4	1968.0s, 1936.0vs, 1921.0sh	517.0, 341.8
5 · BPh_4	1971.0s, 1938.0vs, 1918.5vs, 1861.0sh	517.0 (17700), 373.3 (7000, sh)
5 · CF_3SO_3	1969.5s, 1937.0vs, 1921.3sh	343.5 (11500), 258.3 (40500)
5 · “[Sb_2Cl_7]”	1971.5s, 1938.5vs, 1920.5sh	515.4, 340.5 (sh)
6 · CF_3SO_3	1969.5s, 1932.0vs	515.4, 316.3

^a Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Verbindungen sind die molaren Extinktionswerte nur untere Grenzwerte.

plexe **1a-d** (X = Cl: **a**; Br: **b**; I: **c**; SCN: **d**) wurden spektroskopisch in Lösung identifiziert (Tab. 1).

Wie erwähnt reicht bereits die vergleichsweise schwache Säure SbCl_3 zur Chloridabstraktion aus **1a** aus. Die Reaktion zwischen **1a** und SbCl_3 ist aber ein Gleichgewicht (Gl. (3)), dessen Lage von der Temperatur und dem Stoffmengenverhältnis **1a**: SbCl_3 abhängt. Zu seiner Untersuchung bot sich die UV/vis-Spektroskopie an. Bei 298 K sind zur vollständigen Bildung des Kations **4** aus **1a** in CH_2Cl_2 zwei Äquivalente SbCl_3 nötig, bei Zugabe von nur einem oder eineinhalb Äquivalenten SbCl_3 liegen noch merkliche Mengen an **1a** vor; die Farbe der CH_2Cl_2 -Lösung geht bei SbCl_3 -Zugabe von blau über violett nach rot über. Durch Kühlen wird Gleichgewicht (3) reversibel zur Seite des Stibinidenkomplexes **1a** verschoben; auch in Gegenwart zweier Äquivalente SbCl_3 werden bei 178 K deutliche Konzentrationen an **1a** erreicht. Bei Temperaturen oberhalb 210 K liegt das Gleichgewicht wieder fast vollständig auf der Seite des Kations **4**. Die allmähliche Zersetzung von **1a** während der Messungen verhinderte eine zuverlässige quantitative Auswertung der Spektren.



Aus diesen Befunden erhalten wir einen Hinweis, daß die beträchtliche Stabilität des Kations **4** wesentlich mit der Raumerfüllung der hmb-Liganden zusammenhängt: Die Acidität von **4** ist offenbar etwa gleich der von SbCl_3 , doch geht **4** unter den gewählten Bedingungen (siehe unten) keine Reaktion mit der Chelatbase 2,2'-Bipyridin (bpy) [7b,11] ein, während SbCl_3 eine Vielzahl von Basenaddukten [12], speziell aber auch $\text{SbCl}_3 \cdot \text{bpy}$ [13] bildet.

Über die Natur des an Gl. (3) beteiligten Anions können keine Aussagen gemacht werden, aufgrund der Stöchiometrie kann die Bildung von $[\text{Sb}_2\text{Cl}_7]^-$ vermutet werden, das bereits strukturell charakterisiert worden ist [14]. Versuche, Einkristalle von $4 \cdot [\text{Sb}_2\text{Cl}_7]^-$ zu züchten, lieferten nur farblose SbCl_3 -Kristalle und Metallspiegel. Versetzt man $4 \cdot [\text{Sb}_2\text{Cl}_7]^-$ mit Lewis-Basen wie bpy oder THF, wird erwartungsgemäß augenblicklich **1a** zurückgebildet.

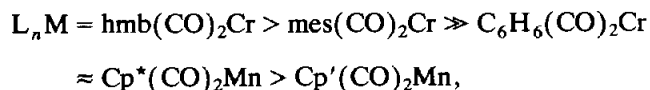
Auf die gleiche Weise wie aus **1a** kann aus $\{[\text{mes}(\text{CO})_2\text{Cr}]_2\text{SbX}'\}$, $\text{X}' = \text{Cl}$: **2a**, $\text{X}' = \text{Br}$: **2b**, und $\{[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}]_2\text{SbX}'\}$, $\text{X}' = \text{Cl}$: **3a**, $\text{X}' = \text{Br}$: **3b**, das Halogenidion abstrahiert werden. Die dabei gebildeten Kationen $[\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{Sb}=\text{Cr}(\text{CO})_2\text{aren}]^+$, $\text{aren} =$

mes: **5**, aren = C_6H_6 ; **6**, sind jedoch merklich acider als das Kation **4** mit aren = hmb, wie u.a. die Reaktion von **2a** und **3a** mit SbCl_3 zeigt: Zur vollständigen Enthaloxygenierung von **2a** in CH_2Cl_2 bei 298 K unter Bildung von **5** sind ca. 100–150 Äquivalente SbCl_3 nötig, **3a** reagiert nicht mehr merklich mit SbCl_3 . Die Kationen **5** und **6** wurden durch ihre IR-, UV/vis- und FD-Massenspektren (nur Molpeak) charakterisiert. $5 \cdot \text{BPh}_4$ konnte als roter Feststoff isoliert werden, es ist unter Schutzgas relativ stabil, doch neigen die Verbindungen **5**, etwa mit den Anionen $[\text{GaCl}_4]^-$, CF_3SO_3^- , PF_6^- , bei Kristallisationsversuchen zur Zersetzung. **6** schließlich ist recht instabil, Versuche, Salze mit **6** als Kation zu isolieren, führten bislang nur zu Benzol und grünlichen Feststoffen.

Wie zu erwarten absorbieren die allenartigen Cumulenationen **5** und **6** sichtbares Licht kürzerer Wellenlänge als die Allylanion-analogen Ausgangsverbindungen **2a, b** und **3a, b** (Tab. 2).

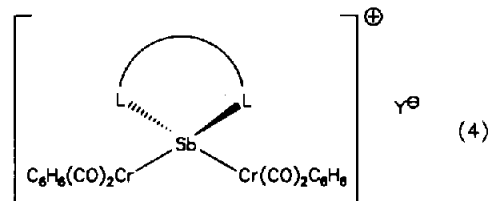
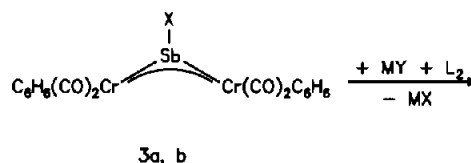
Auch für das Kation **5** sind die IR- und UV/vis-Daten weitgehend unabhängig vom Anion, d.h. trotz größerer Elektrophilie von **5** darf in Lösung noch das Vorliegen diskreter, solvatisierter Ionen angenommen werden. Es sei hervorgehoben, daß bei Halogenidabstraktion aus **3a, b** als einzige Spezies in Lösung das Kation **6**, $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{Sb}=\text{Cr}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_6]^+$, nachgewiesen wurde (FD-MS, $\nu(\text{CO})$ -IR, UV/vis), während aus $[\{\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{SbCl}][\{\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}_3\text{Sb}]^+$ [**7a**], ein Methylencyclopropan-Analogon, gebildet wurde. Weitere Evidenz für die Bildung der Cumulenationen **5** und **6** aus **2a** bzw. **3a, b** lieferte deren chemische Reaktivität: mit einzähnigen Nucleophilen X^- werden augenblicklich die Stibinidenkomplexe $[\{\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbX}]$ gebildet (IR- und UV/VIS-spektroskopischer Nachweis in Lösung), die zuvor unabhängig synthetisiert worden waren [1].

Die Stabilität von Stibacumulenum-Ionen $[\text{L}_n\text{M}=\text{Sb}=\text{ML}_n]^+$ [**7a**] in Abhängigkeit von L_nM nimmt also in folgender Reihenfolge ab:



während die Stabilität der Stibinidenkomplexe $[\{\text{L}_n\text{M}\}_2\text{SbX}]$ in dieser Reihe von links nach rechts zunimmt.

Wie andere instabile Komplexe mit μ_2 -Hauptgruppenliganden— $[\{(\text{CO})_4\text{Fe}\}_2\text{E}]$, E = Si [15a], Ge [15b], Ti [15c]; $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{E}']^+$, E' = Sb [7b], Bi [16]—kann **6** durch Addition von Chelatbasen wie bpy oder phen (phen = 1,10-Phenanthrolin) in stabile, isolierbare Produkte, hier $[\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{Sb}(\text{L}_2)]^+$, überführt werden. Diese Basenaddukte sind jedoch auch auf salzmetathetischem Weg zugänglich (Gl. (4)):



7, 8a, b

Verbindung

7a	$[\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{Sb}(\text{bpy})]\text{BPh}_4$
7b	$[\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{Sb}(\text{bpy})]\text{PF}_6$
8a	$[\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{Sb}(\text{phen})]\text{BPh}_4$
8b	$[\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{Sb}(\text{phen})]\text{PF}_6$

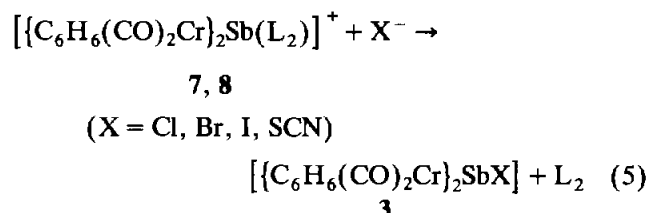
Alle Reaktionspartner, **3a** oder **3b**, L_2 und MY, werden in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst (für MY = NaBPh_4 : THF, für MY = KPF_6 : $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 1:1), wobei im Fall $\text{NaBPh}_4/\text{THF}$ zunächst keine Änderung zu verzeichnen ist; Reaktion erfolgt unter Farbänderung nach rot beim Abdampfen des Lösungsmittels im Vakuum. Im stärker ionisierenden CH_3CN ist die Reaktion in wenigen Minuten Rühren bei 25°C beendet.

Die Verbindungen **7, 8** sind isoelektronisch mit den seit neuestem bekannten $[\{\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Sb}(\text{L}_2)]^+\text{Y}^-$ [**7b**] und $[\{\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Sn}(\text{L}_2)]$ [17]. Doch während $[\{\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{Sn}]$ [18] auch ohne Base stabil und lagerfähig ist, bedürfen die entsprechenden Sb^+ -verbrückten Komplexe mit den Metallfragmenten $\{\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}$ [**7b**] und $\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}$, wohl aufgrund hoher Elektrophilie der kationischen Brückenliganden, weiterer Stabilisierung, hier durch Chelatbasen.

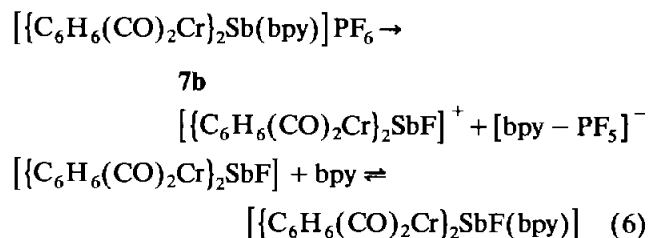
Die spektroskopischen Daten der Kationen **7** und **8** (Tabelle 3) sind unabhängig vom Anion. Die Massenspektren (FD) zeigen wiederum nur die Molpeaks für die Kationen **7** und **8**.

Wie $[\{\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{E}]$ (E = Ge, Sn, Pb) reagiert **6** nicht mit einzähnigen Neutralbasen L' (z.B. PPh_3 , Pyridin) [18]. Der Chelateffekt ist hier anscheinend ausschlaggebend, d.h. entropische Einflüsse kompensieren im Fall von Chelatliganden L_2 eine vermutlich kleine Reaktionsenthalpie ΔH der Adduktbildung. Mit der relativen Labilität von Sb–N Donorbindungen korreliert die vergleichsweise geringe Zahl von $\text{Sb}^{\text{III}}\text{-N}^{\text{III}}$

Komplexen [12]. Im Fall von **7** und **8** spiegelt sich die Schwäche der Sb-N-Bindungen in der bereitwilligen Verdrängung der Chelatbase L₂ durch Nukleophile X⁻ wieder (Gl. (5)):



In diesem Zusammenhang sei auch die Zersetzlichkeit der Verbindungen **7b**, **8b** mit dem PF₆⁻-Anion angeführt; vor allem **7b** weist in CH₂Cl₂-Lösung bereits nach wenigen Minuten für Iniden-Komplexen typische UV/VIS-Banden auf: eine Bande bei 613 nm nimmt an Intensität ständig zu, übertrifft nach ca. 25 min die ursprüngliche bei 526.9 nm an Intensität, nach ca. 1 h ist ein stationärer Zustand erreicht: $\lambda_{\max} = 629.7, 526.7 \text{ nm}$ (blau-violette Farbe). Beim Kühlen dieser Lösung beobachtet man wieder Rotfärbung mit $\lambda_{\max} = 517.2 \text{ nm}$, es wird beim Kühlen also nicht die Ausgangsverbindung **7b** zurückgebildet. Zur Erklärung wird folgende Reaktionssequenz vorgeschlagen (Gl. (6)):



Die unabhängige Synthese von $[\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbF}]^+$ zur Verifizierung der Hypothese (6) gelang nicht. Jedoch reagiert $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{As}]\text{PF}_6$ in Lösung innerhalb 72 h zum Fluorarasinidenkomplex **[9b]**.

TABELLE 3. Spektroskopische Daten der Antimon-Chelataddukte **7b** und **8b** bei 293 K

Vbdg.	IR, $\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹) ^a	UV/VIS, λ_{\max} (nm) (ϵ_0) (l mol ⁻¹ cm ⁻¹) ^a	¹ H-NMR, δ ^b (ppm)
7b ^c	1900.5s, 1864.0vs	526.9 (3200), 380.0 (2600, sh), 293.6 (15200) ^d	5.35 (S, 12H; C ₆ H ₆), 7.34–8.95 (M, 12H; bpy-H) ^e
	8b	1898.5s, 1861.5vs	524.5 (8900), 358.5 (7900, sh), 301.7 (23700, sh)

^a Lösungsmittel CH₂Cl₂. ^b Lösungsmittel Aceton-d₆. ^c **7b** · ½ bpy. ^d Die ϵ_0 -Werte sollen nur einen Eindruck vom Aussehen des Spektrens vermitteln, sie ändern sich zeitabhängig, siehe Text. ^e Durch Kühlen auf 225 K verbessert sich die Auflösung, doch sind die Signale immer noch sehr breit, $\delta = 9.09, 8.64, 8.17, 7.37$.

TABELLE 4. $\nu(\text{CO})$ -IR-Daten einiger Komplexe $[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{CrL}]$ mit Liganden L mit unterschiedlichem Akzeptorvermögen (Lösungsmittel CH₂Cl₂, Umgebungstemperatur)

Komplex	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹)
$[\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}(\text{py})]$ [19]	1885, 1825
$[\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{Sb}(\text{bpy})]$ ^a	1900.5s, 1864.0vs
$[\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbCl}]$ [1]	1941.5s, 1898.5vs
$[\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3]$	1968.5s, 1888.5vs
$[\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{Sb}]$ ^b	1969.5s, 1932.0vs

^a Gegenion PF₆⁻. ^b Gegenion CF₃SO₃⁻.

Zwar sind **7** und **8** kationische Spezies, für die eine kurzweilige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen zu erwarten wäre, doch wird die Wirkung der positiven Ladung offensichtlich durch die zusätzliche Elektrodendichte, die durch die am Antimon koordinierten Stickstoffbasen gestellt wird, kompensiert. Die Liganden SbL₂⁺ sind demnach in **7** und **8** schlechte π -Akzeptoren. Wie die $\nu(\text{CO})$ -IR-Daten in Tabelle 4 zeigen, ist das Akzeptorvermögen von SbL₂⁺ nur wenig größer als das von Pyridin (py).

Wie die Cumulenkationen **4**, **5**, **6** weisen **7** und **8** im Sichtbaren nur noch eine Absorption auf, die zwar ähnlich stark ist wie die der Inidenvorstufen **1–3**, aber gegenüber diesen kurzweilig verschoben ist. Die λ_{\max} aller hier synthetisierten kationischen Sb-Spezies sind etwa gleich. Die vergleichsweise eher schwache Bindung der Chelatbasen in **7** und **8** beeinflusst augenscheinlich das Elektronensystem von **6** nicht sehr, der HOMO-LUMO-Abstand ist faktisch unverändert und hängt innerhalb der Reihe **4–6** auch kaum vom koordinierten Aren ab. Im Fall stärkerer Wechselwirkung zwischen Chelatbase und Hauptgruppenligand wurde bei der Bindung der Base ein deutlicher Effekt auf das UV/VIS-Spektrum beobachtet, z.B. in $[\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}_2\text{As}]^+$ eine langweilige Verschiebung des Absorptionsmaximums um über 100 nm bei Anbindung von bpy oder phen [7].

Von **7b** · ½ bpy, das aus CH₂Cl₂/Petrolether-Lösung kristallisierte, wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt [20*] (Abb. 1).

Der Winkel Cr1–Sb–Cr2 im Kation **7b** ist nur wenig größer als der entsprechende Winkel im Bromstibinidenkomplex **3b**, $[\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbBr}]$ ($142.5(0)^\circ$ gegenüber $141.1(2)^\circ$) [1]. Die Bindungslängen Cr–Sb lassen vermuten, daß in **7b** ähnliche starke π -Wechselwirkungen zwischen Cr und Sb auftreten wie in **3b** (Cr–Sb in **7b**: 246.4(1), 246.8(1), in **3b**: 246.1(4), 242.9(6), in $[(\text{CO})_5\text{CrSbPh}_3]$ 261.70(3) pm [21]). Die Sb–N-Bindungen in **7b** sind signifikant länger als im $[\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}]$ -Analogon: 231.4 gegenüber 226.8 pm (Mittelwerte) [7b], Summe der mittleren van-der-Waals-Radien für Einfachbindungen $r_w(\text{Sb} + \text{N}) = 358$

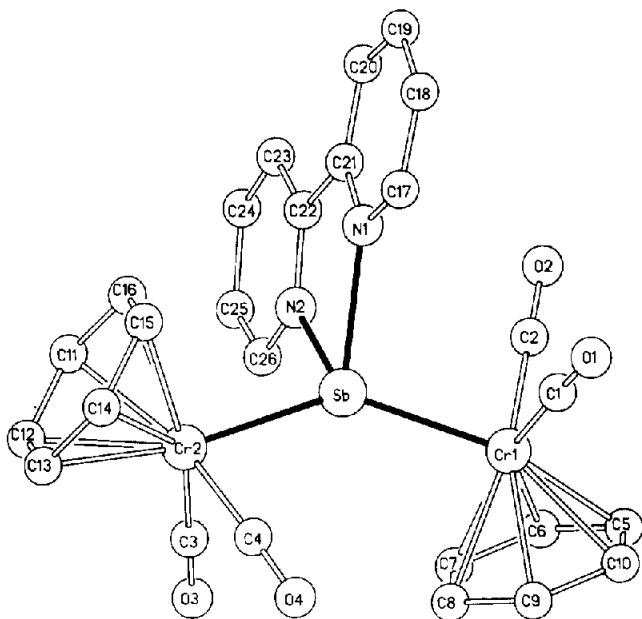


Abb. 1. Struktur von $[(\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{Sb}(\text{bpy})]^+$ in Kristallen von $[(\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr})_2\text{Sb}(\text{bpy})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{bpy}$. Wichtige Abstände [pm] und Winkel $[\circ]$: Cr1–Sb 246.4(1), Cr2–Sb 246.8(1), Sb–N1 230.7(4), Sb–N2 232.0(4); Cr2–Sb–Cr1 142.5(0), N2–Sb–N1 69.5(1), Cr2–Sb–N2 102.1(1), Cr2–Sb–N1 110.8(1), Cr1–Sb–N1 103.6(1), Cr1–Sb–N2 103.5(1), Z1–Cr1–Cr2–Z2^a 168.2, NC₅–C₅N 3.6^b.

^a Zi entspricht dem Schwerpunkt des Arenrings am Cr-Atom i.

^b Winkel, den die besten Ebenen durch die beiden bpy-Ringe miteinander einschließen (Drehung um C21–C22).

pm [22]. Auch in der Festkörperstruktur findet man also Hinweise auf die bereits in Lösung beobachtete Labilität der Sb–N-Bindungen, sei es aus sterischen, sei es aus elektronischen Gründen (hohe π -Rückbindungskapazität von $\{\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}$ [6]). Der Winkel N2–Sb–N1 ist mit $69.5(1)^\circ$ vergleichbar dem in $[(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{Sb}(\text{bpy})]^+$ von $72.0(3)^\circ$ [7b]. Die Rotationsstellung der Übergangsmetallkomplexfragmente entspricht der im analogen Mn-Komplex (Torsionswinkel Z1–Mn1–Mn2–Z2 2.3°) sowie der in $[(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{E}(\text{bpy})]$ (E = Ge, Pb), während im isoelektronischen $[(\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn})_2\text{Sn}(\text{bpy})]$ beide $\{\text{Cp}'(\text{CO})_2\text{Mn}\}$ -Fragmente so stehen, daß die Cp'-Ringe vom bpy-Liganden abgewandt sind [17]. Hier scheinen Kristallpackungseffekte den Ausschlag zu geben.

Die Dichromastibacumulonium-Ionen 4–6 unterscheiden sich voneinander lediglich durch das am Cr η^6 -gebundene Aren, doch hat dieses einen starken Einfluß auf die Stabilität von 4–6. 6 (aren = C_6H_6) ist so instabil, daß es durch Chelatbasen abgefangen werden muß, 4 (aren = hmb) ist inert gegen bpy (IR, UV/vis), auch beim Kühlen von Lösungen (CH_2Cl_2 , bis 178 K) in Gegenwart größerer Mengen der Base

trat keine Änderung in den UV/vis-Spektren ein. Erst bei einem Verhältnis $4 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 : \text{bpy} = 1 : 100\text{--}150$ bekommt die starke Absorption bei 522 nm eine langwellige Schulter. $5 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$ (aren = mes) gibt mit bpy keine eindeutigen Ergebnisse. Bis zu einem Verhältnis $5 : \text{bpy} = 1 : 3$ sind die IR- und UV/vis-Spektren bei 298 K unverändert, beim Verhältnis 1:4 ist das UV/vis-Absorptionsmaximum von 516.2 nach 542.9 nm verschoben, die $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen sind gegenüber reinem $5 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3$ ca. 50 cm^{-1} langwellig verschoben, war für eine Bindung der Base an 5 spricht ($\nu(\text{CO})$ der Mischung $5 \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3 : \text{bpy} = 1 : 4$, 298 K, CH_2Cl_2 : 1925.5m, 1900.0sh, 1884.0vs, 1850.0s cm^{-1}). Beim Kühlen tritt reversibel ein neues scharfes Absorptionsmaximum auf, λ_{max} (178 K) = 532.1, 458.6 nm. Über die Natur der an diesem Gleichgewicht beteiligten Spezies können keine Aussagen gemacht werden, ^1H -DNMR-Untersuchungen waren wegen fortlaufender Zersetzung der Verbindungen in Lösung nicht praktikabel.

Diese Befunde stützen also die oben aufgestellte Stabilitätsreihe von Dichromastibacumulonium-Ionen $[(\text{L}_n\text{M} = \text{Sb} = \text{ML}_n)^+]$ und zeigen, wie durch vergleichsweise geringe Variationen in L_nM , etwa die stufenweise Einführung von Methylgruppen am η^6 -Arenliganden, die Produkteigenschaften entscheidend gesteuert werden können. Es zeigt sich weiter, daß in bestimmten Fällen Komplexfragmente $\{\eta^6\text{-aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}$ den Fragmenten $(\text{Cp}^R(\text{CO})_2\text{Mn})$ bezüglich ihrer Fähigkeiten zur Stabilisierung π -saurer, unterkoordinierter Liganden überlegen sein können.

2. Experimenteller Teil

2.1. Arbeitsmethoden und Geräte

Alle Arbeiten wurden mit der Schlenkrohrtechnik unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft in einer Atmosphäre nachgereinigten Argons (H_2O -Entfernung durch Molekularsieb 4 Å der Fa. Merck, O_2 -Entfernung durch einen CuO-Katalysator der Fa. BASF) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Stickstoff getrocknet (Petrolether 40/60, CH_2Cl_2 mit CaH_2 ; Et_2O , THF mit Na/Benzophenon). Verwendetes Kieselgur, gereinigt, gegläht, Erg. B. 6 der Fa. Riedel-Haën wurde bei ca. 10^{-2} mbar entgast und unter Argon aufbewahrt. IR-Spektren: Perkin Elmer 983G, CaF_2 -Küvetten; UV/vis-Spektren: Perkin Elmer Lambda 9, Hellma Quarzglas-Küvetten, Temperaturregelung: Oxford Instruments ITC4 und DN1704. NMR-Spektren: Bruker AC 200, ^1H bei 200.132 MHz, interner Standard durch Lösungsmittel, $\delta(\text{Aceton-}d_6) = 2.04$, $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 5.32$. Differenzkalorimetrie: Mettler TA 4000-System, Inertgas Stickstoff, Heizrate 10 K min^{-1} . CHN-Analysen: Mikroanalytisches Labor im Hause, CHN-Analysator der Firma Heraeus.

Ausgangsverbindungen [$\{\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbX}$], **1a**, **2a**, **b**, **3a**, **b**: siehe Lit 1; andere kommerziell verfügbar.

2.2. [$\{\text{aren}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{Sb}\}\text{BPh}_4$ (*aren* = *hmb*, *mes*); [$\{\text{hmb}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{Sb}\}\text{BPh}_4$, $4 \cdot \text{BPh}_4$

90 mg (0.13 mmol) **1a** und 44 mg (0.13 mmol) NaBPh_4 wurden in 30 ml THF gelöst. Das Lösungsmittel wurde im Hochvakuum ohne Erwärmen des Reaktionsgefäßes abkondensiert; sollte die Lösung gegen Ende nicht völlig rot gewesen sein, wurde erneut in THF gelöst und abkondensiert. Der Rückstand wurde in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach Filtrieren wurde auf ca. 5 ml eingengt und in einem engen Schlenkrohr mit 15 ml PE überschichtet. Nach einigen Tagen wurde abdekantiert, die gebildeten dunkelroten Mikrokristalle wurden dreimal mit je 10 ml PE gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 97 mg (77%). Elementaranalyse: Gef. C, 62.65; H, 6.13. $\text{C}_{52}\text{H}_{56}\text{BCr}_2\text{O}_4\text{Sb}$, ber.: C, 63.63; H, 5.75%.

2.3. [$\{\text{mes}(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{Sb}\}\text{BPh}_4$, $5 \cdot \text{BPh}_4$

Analog zur Synthese von $4 \cdot \text{BPh}_4$ wurde aus 60 mg (0.10 mmol) **2a** und 34 mg (0.10 mmol) NaBPh_4 in 20 ml THF ein dunkelrotes, mikrokristallines Pulver erhalten. Ausbeuten: 84 mg (82%). Elementaranalyse: Gef. C, 61.30; H, 4.83. $\text{C}_{46}\text{H}_{44}\text{BCr}_2\text{O}_4\text{Sb}$, ber.: C, 61.57; H, 4.94%.

Bei Reaktionsführung in Gegenwart eines Äquivalents 2,2'-Bipyridin, unter ansonsten aber gleichen Bedingungen, wurden ebenfalls nur die basfreien Cumulenkation-Salze isoliert (FD-MS, CHN-Analyse, UV/vis, IR).

2.4. [$\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{Sb}(\text{bpy})\}\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{bpy}$, **7b** $\cdot \frac{1}{2}\text{bpy}$

190 mg (0.3 mmol) [$\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbBr}\}$ (**3b**) und 49 mg (0.3 mmol) bpy wurden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, dazu wurden 61 mg (0.3 mmol) KPF_6 gegeben. Durch Versetzen mit 10 ml CH_3CN ging KPF_6 in Lösung, die Farbe änderte sich von blau nach rot (ein Farbumschlag wurde auch beobachtet, wenn erst CH_3CN und dann KPF_6 zugegeben wurde). Die Lösungsmittel wurden im Vakuum abkondensiert. Die tiefrote Lösung des Rückstands in CH_2Cl_2 wurde schnell filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Das Produkt wurde sodann in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst und in einem mit einem Gummistopfen verschlossenen Schlenkrohr bei 22°C stengelassen. Nach 15 h war alles Lösungsmittel vom Material des Stopfens absorbiert, und es hatten sich dunkelrote, glänzende Kristalle gebildet. Ausbeute: 188 mg (65%). Elementaranalyse: Gef.: C, 38.09; H, 2.82; N, 4.76. $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{Cr}_2\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{PSb}$, ber.: C, 42.64; H, 2.77; N, 4.81%. Fp. (DSC): 152.7°C (Zers.).

2.5. [$\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{Sb}(\text{phen})\}\text{PF}_6$, **8b**

Analog zur Synthese von **7b** wurde aus 185 mg (0.3 mmol) [$\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbBr}\}$ (**3b**) 58 mg (0.3 mmol) phen und 59 mg (0.3 mmol) KPF_6 in 10 ml CH_2Cl_2 /10 ml CH_3CN ein rotes, mikrokristallines Pulver erhalten. Ausbeute: 153 mg (58%). Elementaranalyse: Gef.: C, 40.41; H, 2.62; N, 3.73. $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{Cr}_2\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{PSb}$, ber.: C, 41.05; H, 2.46; N, 3.42%. Fp. (DSC): 149.2°C (Zers.).

2.6. [$\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{Sb}(\text{L}_2)\}\text{BPh}_4$ (L_2 = *bpy*, *phen*), **7a**, **8a**

Äquimolare Mengen an [$\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{SbBr}\}$ (**3b**) bpy oder phen und NaBPh_4 wurden in THF gelöst. Beim Abkondensieren des Lösungsmittels änderte sich die Farbe von blau nach rot. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 gelöst, die Lösung über 2 cm Kieselgur filtriert. Die Lösung wurde eingengt und mit Et_2O versetzt, bei -30°C bildete sich ein mikrokristalliner, roter, metallisch glänzender Niederschlag. Ausbeute: **7a** $\cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: 165 mg (72%), **8a**: 195 mg (90%). Elementaranalysen: **7a** $\cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$: Gef.: C, 57.36; H, 4.42; N, 2.67. $\text{C}_{51}\text{H}_{42}\text{BCl}_2\text{Cr}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Sb}$, ber.: C, 58.10; H, 4.01; N, 2.66%. **8a**: Gef.: C, 62.06; H, 4.45; N, 2.96. $\text{C}_{52}\text{H}_{40}\text{BCr}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Sb}$, ber.: C, 62.87; H, 4.06; N, 2.82%. Fp.: beim Aufheizen allmähliche Veränderungen der Probe, kein scharfer Schmelz-/Zersetzungspunkt feststellbar.

Dank

Wir danken Frau S. Fiedler und Herrn S. Pitter für die Aufnahme der Massenspektren, der Belegschaft des mikroanalytischen Labors im Hause für die Mühe bei der Durchführung der Elementaranalysen, U. Lay, S. Pitter, M. Herres für die differenzkalorimetrischen Schmelzpunktbestimmungen (DSC) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Förderung.

Literatur und Bemerkungen

- 1 F. Bringewski, G. Huttner, W. Imhof und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 439 (1992) 33.
- 2 Der Terminus "-iniden" wird im folgenden anstelle der IUPAC-Bezeichnung "-andiyl" verwendet.
- 3 (a) G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406; (b) G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585; zit. Lit.
- 4 B. Sigwarth, U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3114.
- 5 U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 357.
- 6 (a) D. A. Brown, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10 (1959) 39; (b) D. A. Brown und H. Sloan, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3849.
- 7 (a) A. Strube, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 267; (b) *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 255.

- 8 F. Bringewski, G. Huttner und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, zur Veröffentlichung eingereicht.
- 9 (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.
- 10 A. Strube, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 399 (1990) 281.
- 11 E. C. Constable, *Adv. Inorg. Chem.*, 34 (1989) 1.
- 12 z.B.: J. F. Sawyer und R. J. Gillespie, *Prog. Inorg. Chem.*, 34 (1986) 65; C. A. McAuliffe in G. Wilkinson, R. D. Gillard und J. A. McCleverty (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3, Pergamon, Oxford, 1. Aufl., 1987, S. 237; M. Hall, M. Nunn, M. J. Begley und D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1986) 1231.
- 13 W. R. Roper und C. J. Wilkins, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 500.
- 14 F. W. B. Einstein und R. D. G. Jones, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1690.
- 15 (a) C. Zybilla, D. L. Wilkinson und G. Müller, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 574; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 583; (b) D. Lei, M. J. Hampden-Smith und E. N. Duesler, *Polyhedron*, 9 (1990) 1127; (c) J. M. Cassidy und K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 1435.
- 16 S. J. Davies, N. A. Compton, G. Huttner, L. Zsolnai und S. E. Garner, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 2731.
- 17 F. Ettl, G. Huttner und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 299.
- 18 W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper und E. Herdtweck, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 437.
- 19 V. S. Leong und N. J. Cooper, *Organometallics*, 6 (1987) 2000.
- 20 Siemens (Nicolet) R3m/V-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung ($\lambda_1 = 71.073$ pm), Lösung und Verfeinerung mit dem Programmsystem SHELXTL PLUS, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, 1988. $[\{\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO})_2\text{Cr}\}_2\text{Sb}(\text{bpy})]\text{PF}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{bpy}$, $7\text{b} \cdot \frac{1}{2}\text{bpy}$: $\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{Cr}_2\text{F}_6\text{N}_3\text{O}_4\text{PSb}$, triklin, $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 1113.4(4)$, $b = 1140.2(3)$, $c = 1403.6(4)$ pm, $\alpha = 74.02(2)$, $\beta = 75.94(3)$, $\gamma = 70.78(2)^\circ$, $V = 1595(1) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$; $T = 221$ K; $2^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$; $2 \leq \omega \leq 29.3^\circ$ min⁻¹, 4467 unabhängige Reflexe, davon 3899 beobachtete ($2\sigma \leq I$), 382 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0327$, $R_2 = 0.0311$. Nähere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Leopoldshafen-Eggenstein 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56699 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 21 A. J. Carty, N. J. Taylor, A. W. Coleman und M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 639.
- 22 A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441.