

VALENZTAUTOMERIE AN STIBINIDEN-KOMPLEXEN. SYNTHESE VON STIBAN UND DISTIBEN-KOMPLEXEN *

UTE WEBER, GOTTFRIED HUTTNER **, OLAF SCHEIDSTEGER und LASZLO ZSOLNAI

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Dezember 1984)

Summary

The reaction of RSbCl_2 with $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ gives the stibinidene intermediates $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$. These intermediates react with Lewis bases (B) to give the adducts $\text{BSb(R)}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$, with Lewis acids, such as $(\text{CO})_5\text{W}$, they give the trinuclear species $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_3$.

These results indicate a valence tautomerism $(\text{CO})_5\text{W}=\text{Sb(R)}=\text{W}(\text{CO})_5 \rightleftharpoons (\text{CO})_5\text{W}-\text{Sb(R)}-\text{W}(\text{CO})_5$ with the species $(\text{CO})_5\text{W}=\text{Sb(R)}=\text{W}(\text{CO})_5$ acting as a Lewis acid and the species $(\text{CO})_5\text{W}-\text{Sb(R)}-\text{W}(\text{CO})_5$ as a Lewis base.

The synthesis of stibinidene complexes is often accompanied by the formation of distibene complexes $[\text{RSb}=\text{SbR}][\text{W}(\text{CO})_5]_3$. This type of reaction is illustrated by four examples and discussed in terms of the above model of valence tautomerism. One example of the conversion of distibene complexes into derivatives of stibinidene complexes is given. The novel compounds are characterised by standard physico-chemical methods including X-ray structure analyses.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von RSbCl_2 mit $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ entstehen Stibinidenkomplexe $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ als Intermediate. Mit Lewisbasen (B) setzen sich diese Zwischenstufen zu den Addukten $\text{BSb(R)}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ um. Mit Lewissäuren wie $(\text{CO})_5\text{W}$ reagieren sie zu den dreikernigen Komplexen $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_3$.

Diese Beobachtungen lassen auf eine Valenztautomerie im Sinne von $(\text{CO})_5=\text{Sb(R)}=\text{W}(\text{CO})_5 \rightleftharpoons (\text{CO})_5\text{W}-\text{Sb(R)}-\text{W}(\text{CO})_5$ schließen, in der das Tautomere $(\text{CO})_5\text{W}=\text{Sb(R)}=\text{W}(\text{CO})_5$ als Lewisäure und das Tautomere $(\text{CO})_5\text{W}-\text{Sb(R)}-\text{W}(\text{CO})_5$ als Lewisbase wirkt.

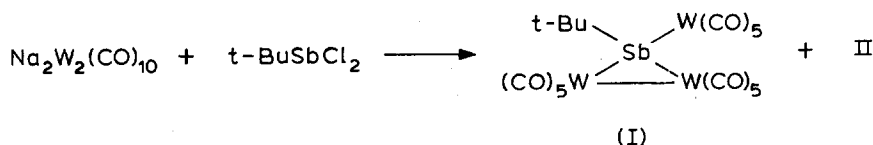
Das bei der Bildung von Stibinidenkomplexen häufig begleitende Entstehen von

* Herrn Prof. Dr. Dr. mult. h.c. G. Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Korrespondenz-Autor.

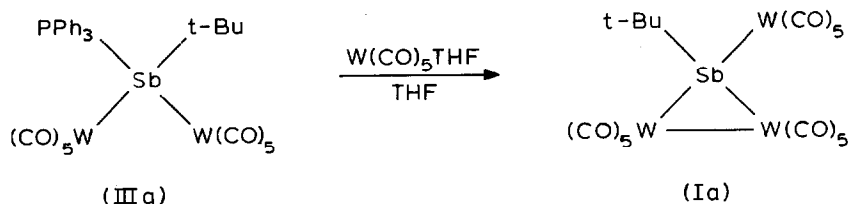
am Antimon des metallacyclischen Stibans [3] **B** vorliegen. Aus der Lewis-Säure **A** ist so die Lewis-Base **B** entstanden. Wenn auch die Form **B** im Gegensatz zu **A** nicht in Substanz isoliert werden konnte, so wird ihr Auftreten doch durch folgende Beobachtung wahrscheinlich gemacht.

Bei der Reaktion von $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ und t-BuSbCl_2 in THF erhält man **I** neben dem Distiben-Komplex **II**:



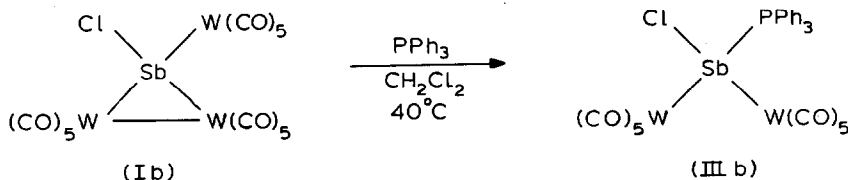
Die Zusammensetzung von **I** ist sowohl analytisch und spektroskopisch (s. Experimenteller Teil) als auch röntgenstrukturanalytisch (Fig. 1) [4] gesichert. **I** enthält ein idealisiert tetraedrisch koordiniertes Antimon und kann als $(\text{CO})_5\text{W}$ -Derivat des metallacyclischen Stibans $(\text{CO})_5\text{W}-\text{W}(\text{CO})_5-\text{Sb}(\text{t-Bu})$ aufgefasst werden. Der Abstand der beiden aneinander gebundenen Wolframatome beträgt 330.6 pm und ist um 8 pm länger als in $[\text{WCp}(\text{CO})_3]_2$ [5]. Die Sb-W-Abstände liegen mit Werten zwischen 280.5 und 285.4 pm im üblichen Bereich [2,6].

Die gleiche Verbindung **Ia** entsteht auch wenn das Basenaddukt des Stibinidenkomplexes $\text{t-BuSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$, $\text{PPh}_3\text{Sb}(\text{t-Bu})[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (**IIIa**) mit $(\text{CO})_5\text{WTHF}$ umgesetzt wird:



Bei dieser Reaktion wird $(\text{CO})_5\text{WPPH}_3$ abgespalten. Der verbleibende Stibinidenkomplex $\text{t-BuSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ wird im Sinne des Schemas 1 in seiner Reaktivität umgepolt und addiert aus der Form **B** heraus die Lewisäure $(\text{CO})_5\text{W}$ zu **Ia**.

Auch die Umkehrung der Reaktionsfolge ist möglich. Der Komplex $\text{PPh}_3\text{Sb}(\text{Cl})[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (**IIIb**) der als PPh_3 -Addukt des in Substanz nicht isolierbaren Stibinidenkomplexes $\text{ClSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ bei der Enthaloxygenierung von SbCl_3 mit $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ in Gegenwart von PPh_3 erhalten wird [2], entsteht auch bei der Umsetzung von **Ib** mit PPh_3 .



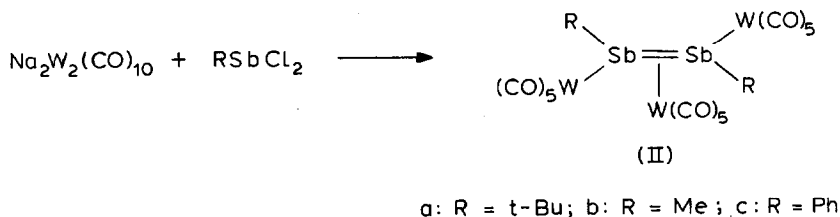
Die Reaktion kann über die Abspaltung von $(\text{CO})_5\text{WPPH}_3$ als einleitenden Schritt verstanden werden. Das verbleibende metallacyclische Stiban (Valenztautomer **B**,

Schema 1) geht in den Stibinidenkomplex (Valenztautomerer A, Schema 1) über, der als Basenaddukt IIIb stabilisiert wird.

Die hier beschriebenen Reaktionen sind sowohl gegenüber Substituenteneinflüssen wie auch gegenüber dem Lösungsmittel sehr empfindlich. So konnte das zuletzt beschriebene Reaktionsmuster, die Umwandlung von Stibankomplexen des Typs I in Stibinidenkomplexderivate vom Typ III nur am Beispiel der Umwandlung von Ib zu IIIb realisiert werden. Ebenso gelang die Umkehrung dieser Reaktion nur am oben geschilderten Fall der Überführung von IIIa zu Ia. Bei den vielen anderen Addukt-komplexen des Typs III [2] liess sich diese Reaktionsweise nicht realisieren. Auch gelang es in keinem anderen Fall die Umwandlung von III zu I durch $(\text{CO})_5\text{CrTHF}$ als Elektronenpaarakzeptor zu induzieren.

Einen starken Lösungsmiteleinfluss beobachtet man bei der Bildung von Ia aus $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ und t-BuSbCl_2 . Die Verbindung Ia wird nur in THF als Lösungsmittel in präparativ handhabbarer Menge erhalten. Führt man die Reaktion von $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ und RSbCl_2 in CH_2Cl_2 durch, so erhält man als Hauptprodukte die Distibenkomplexe II. Wenn, wie vorgeschlagen, die isolierten Verbindungen als Abfangprodukte von valenztautomeren Formen der Komplexe $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ anzusehen sind, ist sowohl der beobachtete Substituenteneinfluss wie auch der hier beschriebene Lösungsmiteleinfluss auf das Reaktionsergebnis verständlich, weil zum einem die Lage des Gleichgewichts sicher substituentenabhängig ist und zum andern das an sich instabile $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ durch Donorlösungsmittel in Form von Addukten des Typs III so stabilisiert wird, dass es für Reaktionen im Sinne der Bildung von I ausreichend lange zur Verfügung steht.

Fehlt das Donorsolvens und ist auch ein lewissaures Komplexfragment, das zur Bildung von I führen könnte, nicht in ausreichender Konzentration vorhanden, so bilden sich Distibenkomplexe:

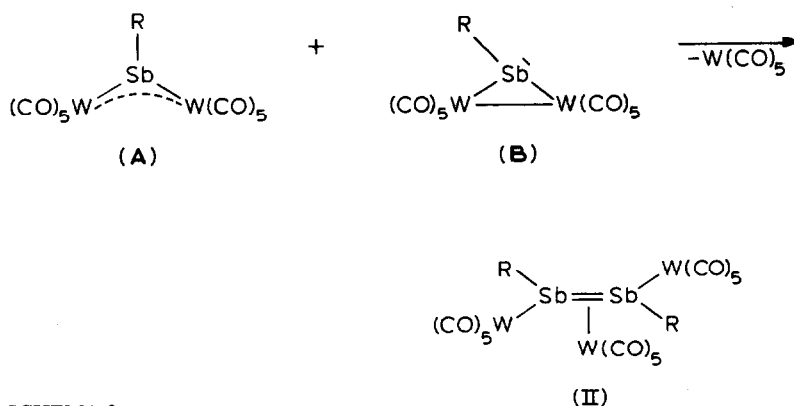


Im Rahmen des hier diskutierten Modells ist deren Entstehen auf die Adduktbildung zwischen dem lewissauren Valenztautomer A und dem lewisbasischen Valenztautomer B (Schema 2) zu deuten.

Die in Schema 2 aufgestellte Hypothese ist ein spezieller Vorschlag unter mehreren möglichen Reaktionswegen, die für die Dimerisierung von Stibinideneinheiten zu Distibeneinheiten aufgestellt werden können. RSb ist ein carbenanaloger Sextett-Ligand und seine Stabilisierung zu einem Dimeren stellt daher eine Reaktionsweise dar, die man aus der wohlbekannten Chemie der isoelektronischen R_2C - oder RN -Teilchen als wahrscheinlich ableiten würde.

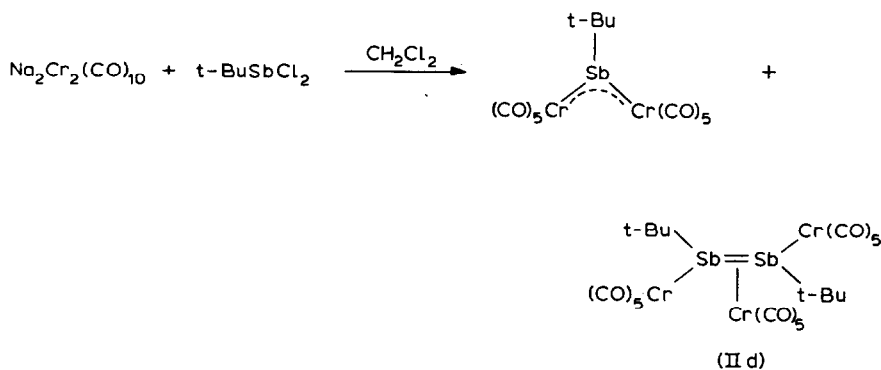
Der Nachweis dafür, dass $\text{RX}=\text{XR}$ -Komplexe aus RX -Komplexen entstehen können, gelang bisher nur für die Bildung von $[\text{PhP}=\text{PPh}][\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$ aus $\text{PhP}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [7].

Alternativ kann man die Bildung von II bei der hier beschriebenen Reaktion auch über die intermediäre Bildung von Komplexen mit $\text{R}_2\text{Sb}_2\text{Cl}_2$ -Liganden zu erklären



SCHEMA 2

versuchen. Eine solche Verbindung entsteht z.B. neben dem Stibinidenkomplex $t\text{-BuSb}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [1] bei der Umsetzung von $t\text{-BuSbCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ in THF. Bemerkenswert ist jedoch, dass in THF als Lösungsmittel mit $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ im Überschuss kein Distibankomplex gebildet wird. Die reduktive Enthalogenerung des Distibankomplexes $[t\text{-BuSb}(\text{Cl})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [8] zum Distibenekomplex II d erfolgt unter diesen Bedingungen nicht! Führt man die Reaktion dagegen in CH_2Cl_2 durch, so erhält man neben dem Stibinidenkomplex $t\text{-BuSb}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ [1] den Distibenekomplex II d.



Zur Erklärung dieser Beobachtung kann man zwei Hypothesen aufstellen: Der Dihalogendistibankomplex $[t\text{-BuSb}(\text{Cl})]_2[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ wird auch in CH_2Cl_2 gebildet und dort aber an der Festkörperoberfläche von $\text{Na}_2\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}$ zu II d umgesetzt.

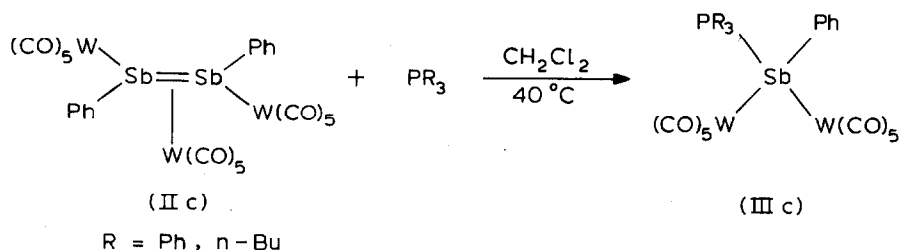
Die Reaktion verläuft nach dem für $(\text{CO})_5\text{W}$ -Komplexe vorgestellten Schema. Der Distibenekomplex II d bildet sich deswegen in THF nicht, weil das THF-Addukt in der valenztautomer Form A des Stibinidenkomplexes zu stabil ist. Experimentell beobachtet man tatsächlich, dass $t\text{-BuSb}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2 \cdot \text{THF}$ erst im Vakuum bei 10^{-2} mbar bei 20°C zum solvatreien Stibinidenkomplex reagiert [1].

Die Identität der Verbindungen II wurde spektroskopisch und analytisch gesichert (s. Experimenteller Teil). Der Bau der Komplexe II war für die Wolframkomplexe bereits früher am Beispiel von $[\text{PhSb}=\text{SbPh}][\text{W}(\text{CO})_5]_3$ röntgenstrukturanalytisch belegt worden [6]. Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung II d (Fig. 1) [4] belegt

nun auch für die Chromverbindung den Aufbau mit einer sowohl end-on als auch side-on koordinierten R_2Sb_2 -Einheit. Die Sb–Sb-Bindungslänge ist mit 272.0(3) pm wie erwartet kürzer als eine Einfachbindung; zugleich ist der Abstand deutlich länger als die Sb–Sb-Bindungslänge in dem Komplex $[SbSb][W(CO)_5]_3$ (266.3(3) pm) [6], der eine sternförmig von drei $(CO)_5W$ -Gruppen koordinierte Sb_2 -Einheit enthält. Wie in Komplexen $[RX=XR][M(CO)_5]_3$ üblich [6,7,9] sind die exocyclischen X–M-Bindungen deutlich kürzer als die entsprechende endocyclischen Abstände zwischen der π -gebundenen Einheit und den Atomen des ungesättigten Liganden $R-X=X-R$ (Sb–Cr: 269 bzw. 290 pm).

Die in Schema 2 vorgeschlagene Reaktionsweise setzt Stibinidenkomplexe und Distibenkomplexe miteinander in Beziehung. Einen weiteren Hinweis auf die chemische Verwandtschaft dieser Verbindungen liefert folgende Beobachtung:

Der Distibenkomplex IIc reagiert mit Phosphanen unter Bildung von Addukten des Stibinidenkomplexes $PhSb[W(CO)_5]_2$.



Die Stöchiometrie der Reaktion erlaubt unter der Annahme der Abspaltung von $(CO)_5WPR_3$ als einleitendem Reaktionsschritt eine maximale Ausbeute von 50% IIIc bez. auf IIc. Tatsächlich beobachtet man die Bildung von IIIc in Ausbeuten um 50% bez. auf IIc, d.h. in Bezug auf den angenommenen Reaktionsablauf erfolgt die Bildung von IIIc nahezu quantitativ. Es konnte dabei nicht herausgefunden werden, in welcher Form sich das nicht in IIIc eingebaute $PhSb$ -Fragment stabilisiert.

Die hier diskutierte Hypothese der Valenztautomerie von Stibinidenkomplexen sollte ebenso wie die Hypothesen und Modelle zum Zusammenhang von Stibiniden- und Distibenkomplexen für die weitere präparative Entwicklung des Gebietes nützlich sein.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 als Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Reagenzien durchgeführt. Das zur Filtration benützte Kieselgur (Riedel de Haën) wurde im Hochvakuum getrocknet und unter N_2 aufbewahrt. Massenspektren, die den M^+ -Peak enthalten, konnten nicht erhalten werden. IR-Spektren: Zeiss IMR 40, CaF_2 -Küvetten (w = schwach, m = mittel, s = stark, sb = stark, breit); 1H -FT-NMR-Spektren: Bruker WP 80 FT, 80 MHz (Standard: intern durch Lösungsmittel; Aceton 2.04 ppm rel. TMS; CD_2Cl_2 5.2 ppm); UV-Spektren: Philips PYE Unicam SP 8-500. Ausgangssubstanzen: $Na_2M_2(CO)_{10}$ (M = Cr, W) [10]; $RSbCl_2$ [11].

Darstellung der Verbindung Ia

(1) Aus $Na_2W_2(CO)_{10}$ und $t-BuSbCl_2$. 1 g (1.44 mmol) $Na_2W_2(CO)_{10}$ wird in 10

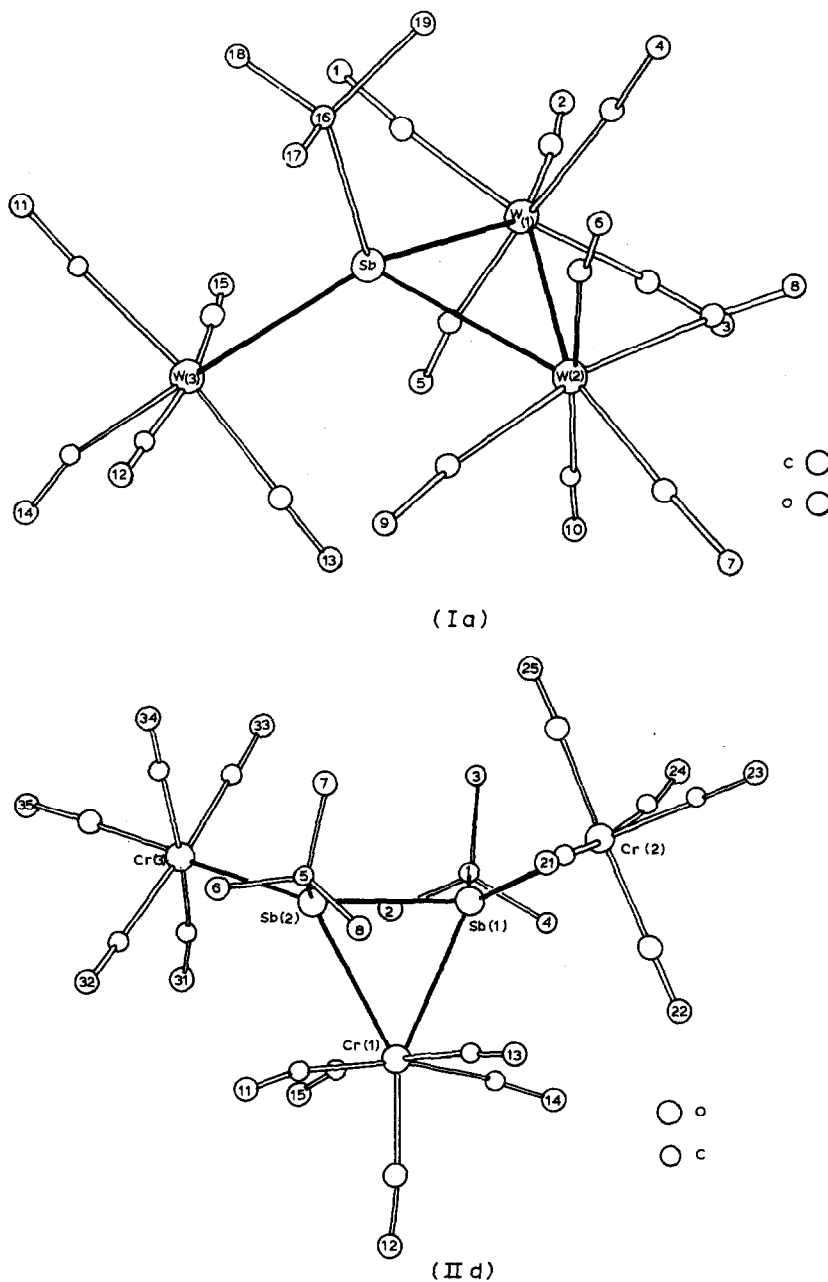


Fig. 1. Ansicht der Verbindungen $t\text{-BuSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_3$ (Ia) und $t\text{-BuSbSb-}t\text{-Bu}[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3$ (II d).

ml THF gelöst, mit 0.36 g (1.44 mmol) $t\text{-BuSbCl}_2$ versetzt und 1 h bei 20°C gerührt. Das rote Reaktionsgemisch wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit $n\text{-Pent}/\text{Toluen}$ (1/1) erhält man die Verbindung IIa, mit $\text{Toluen}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10/1) eluiert man eine rote Zone, aus der man nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei -30°C die Verbindung Ia in Form von dunkelroten Kristallen erhält. Ausbeute 100 mg (6% bez. auf $t\text{-BuSbCl}_2$); Fp. 141°C (Zers.); Analyse Ia: Gef.: C, 20.16; H, 0.67.

$C_{19}H_9O_{15}SbW_3$ (1150.3), ber.: C, 19.84; H, 0.78%.

(2) Aus $PPh_3Sb(t-Bu)[W(CO)_5]_2$ und $W(CO)_5THF$. 110 mg (0.31 mmol) $W(CO)_6$ werden in 100 ml THF 3.5 h bestrahlt und mit 120 mg (0.11 mmol) $PPh_3Sb(t-Bu)[W(CO)_5]_2$ IIIa 1 h bei 20°C gerührt. Nach Aufarbeitung wie unter (1) erhält man Ia. Ausbeute 90 mg (71% bez. auf IIIa).

IR (in CH_2Cl_2): 2100w, 2058s, 1984s, 1932sb cm^{-1} . 1H -NMR: 1.72 ppm (Singulett, Aceton- d_6). UV (in CH_2Cl_2): ν_1 20 880 cm^{-1} , ϵ_1 6 400 $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$, ν_2 27 400 cm^{-1} , ϵ_2 9 200 $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$, ν_3 31 700 cm^{-1} , ϵ_3 14 600 $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$.

Umsetzung von $ClSb[W(CO)_5]_3$ mit PPh_3

200 mg (0.18 mmol) $ClSb[W(CO)_5]_3$ [8] und 94 mg (0.36 mmol) PPh_3 werden in 100 ml CH_2Cl_2 4 h zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit Toluol erhält man nicht umgesetztes $ClSb[W(CO)_5]_3$; mit Toluol/ CH_2Cl_2 (1/2) eluiert man eine orangefarbene Zone, die nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei -30°C $PPh_3Sb(Cl)[W(CO)_5]_2$ [2] ergibt. Ausbeute 70 mg (37% bez. auf $ClSb[W(CO)_5]_3$).

Darstellung der Verbindungen IIa–IIc

1 g (1.44 mmol) $Na_2W_2(CO)_{10}$ wird in 10 ml THF gelöst und mit 1.44 mmol $RSbCl_2$ 1 h bei 20°C gerührt. Das rote Reaktionsgemisch wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit n-Pentan/Toluol (1/1) eluiert man eine dunkelrote Zone, die nach Umkristallisation bei -30°C aus CH_2Cl_2 /n-Pentan rote Kristalle von IIa–IIc ergibt.

IIa: Ansatz 360 mg t-BuSbCl₂; Ausbeute 120 mg (13% bez. auf t-BuSbCl₂); Fp. 142°C (Zers.); Analyse: Gef.: C, 20.87; H, 1.15. $C_{23}H_{18}O_{15}Sb_2W_3$ (1329.4) ber.: C, 20.78; H, 1.35%.

IIb: Ansatz 300 mg MeSbCl₂; Ausbeute 90 mg (10% bez. auf MeSbCl₂); Fp. 140°C (Zers.); Analyse: Gef.: C, 16.41; H, 0.44. $C_{17}H_6O_{15}Sb_2W_3$ (1245.3) ber.: C, 16.40; H, 0.48%.

IIc: Ansatz 390 mg PhSbCl₂; Ausbeute 240 mg (24% bez. auf PhSbCl₂); Fp. 145°C (Zers.); Analyse: Gef.: C, 23.70; H, 0.69; W, 39.8. $C_{27}H_{10}O_{15}Sb_2W_3$ (1369.1) ber.: C, 23.69; H, 0.73; W, 40.3%.

Verbindung	IR (cm^{-1} , CH_2Cl_2)	UV (in CH_2Cl_2)	NMR (ppm, CD_2Cl_2)
		$\nu(cm^{-1})/\epsilon(l\ mol^{-1}\ cm^{-1})$	
IIa	2086m, 2065s	25 000/16 700	1.6(S)
	1977sb, 1945sb	34 000/31 600	
IIb	2090m, 2068s	25 600/16 500	1.79(S)
	1980sb, 1944sb	35 700/31 000	
IIc	2095m, 2070s	24 750/15 500	7.1–7.5(M)
	1992sb, 1952sb	33 560/32 000	

Darstellung der Verbindung IIId

1 g (2.33 mmol) $Na_2Cr_2(CO)_{10}$ wird in 20 ml CH_2Cl_2 unter Rühren mit 0.58 g (2.33 mmol) t-BuSbCl₂ versetzt und bei 20°C 2 h gerührt. Das grüne Reaktionsgemisch wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Mit n-Pentan erhält man wenig

Distibankomplex [8]; mit n-Pentan/Toluen (1/1) eluiert man eine rote Zone, aus der man nach Umkristallisation bei -30°C aus CH_2Cl_2 /n-Pentan rote Kristalle von **IId** erhält. Ausbeute 90 mg (8% bez. auf t-BuSbCl_2): Fp. 103°C (Zers.); Analyse: gef.: C, 29.39; H, 1.85. $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Cr}_3\text{O}_{15}\text{Sb}_2$ (933.9) ber.: C, 29.55; H, 1.93%.

IR (in CH_2Cl_2): 2067m, 2049s, 1977sb, 1948sb cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: 1.55 ppm (S, CD_2Cl_2). UV (in CH_2Cl_2): ν_1 24 900 cm^{-1} , ϵ_1 14 500 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, ν_2 34 000 cm^{-1} , ϵ_2 29 400 $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Umsetzung von **IIC** mit PR_3

200 mg (0.15 mmol) $\text{PhSbSbPh[W(CO)}_5\text{]}_3$ (**IIC**) und 0.2 mmol PR_3 ($\text{R} = \text{Ph}$, n-Bu) werden zusammen 4 h in 100 ml CH_2Cl_2 zum Sieden erhitzt. Das orangerote Reaktionsgemisch wird auf Kieselgur aufgezogen und filtriert. Nach einem hellgelben Vorlauf eluiert man mit Toluen/ CH_2Cl_2 (1/2) eine gelborange Zone, die nach Umkristallisation bei -30°C aus CH_2Cl_2 **IIIc** ergibt [2]. Ausbeute 70 mg (90% bez. auf 1 Sb in **IIC**).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 U. Weber, L. Zsolnai und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 260 (1984) 281.
- 2 U. Weber, B. Sigwarth, L. Zsolnai und G. Huttner, Chem. Ber., im Druck.
- 3 G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H.G. Schmid, J. Organomet. Chem., 160 (1978) 59; J. v. Seyerl, L. Wohlfarth und G. Huttner, Chem. Ber., 113 (1980) 2868.
- 4 Die Daten sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D 7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Nummer CSD 51185 hinterlegt. Messbedingungen: Syntex P3-Diffraktometer, Mo- K_{α} , λ 71.069 pm, Graphitmonochromator, ω -scan, $\Delta\omega = 1^{\circ}$ $1.8 < \dot{\omega} < 29.3^{\circ} \text{ min}^{-1}$.

Verbindung **Ia**. Raumgruppe: $P2_1/c$, a 887.0(6), b 1835(2), c 1921(1) pm; β $120.82(5)^{\circ}$; V $2685 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, d_{ber} 2.85 g cm^{-3} , $\mu\text{-Mo-}K_{\alpha}$ 146.3 cm^{-1} ; T 263 K, $R_1 = 0.0843$, $R_2 = 0.1029$; Abstände (pm) und Winkel (grad):

W(1)–Sb	281.7(4)	W(1)–Sb–W(2)	71.3(1)
W(2)–Sb	285.4(4)	W(1)–Sb–W(3)	121.2(1)
W(3)–Sb	280.5(5)	W(3)–Sb–C(16)	109(1)
Sb–C(16)	225(6)	W(1)–Sb–C(16)	115(1)
W(1)–W(2)	330.6(3)	W(2)–Sb–C(16)	112(1)
		W(2)–Sb–W(3)	122.7(1)

Verbindung **IId**. Raumgruppe $P\bar{1}$, a 1009.3(5), b 1147.7(6), c 1537(1) pm; α $107.9(5)$, β $95.4(5)$, γ $105.1(4)^{\circ}$, V $1606 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, d_{ber} 1.94 g cm^{-3} , $\mu\text{-Mo-}K_{\alpha}$ 27.7 cm^{-1} ; T 238 K, $R_1 = 0.077$, $R_2 = 0.116$.

Abstände (pm) und Winkel (grad):

Sb–Sb	272.0(3)	Sb(2)–Sb(1)–Cr(2)	130.4(1)
Sb(1)–Cr(1)	287.0(4)	Sb(2)–Sb(1)–C(1)	105.8(5)
Sb(2)–Cr(1)	292.4(5)	Sb(1)–Sb(2)–Cr(3)	130.2(1)
Sb(1)–Cr(2)	268.7(3)	Sb(1)–Sb(2)–C(5)	109.6(6)
Sb(2)–Cr(3)	270.0(4)	Sb(1)–Cr(1)–Sb(2)	56.0(1)
Sb(1)–C(1)	225(2)		
Sb(2)–C(5)	226(3)		

- 5 R.D. Adams, D.M. Collins und F.A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1086; C. Schmid und R. Boese, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2148.
- 6 G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth und O. Scheidsteiger, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 210; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 215. *Angew. Chem. Suppl.*, (1982) 411.
- 7 J. Borm, L. Zsolnai und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1477.
- 8 G. Huttner und U. Weber, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- 9 G. Huttner, H.G. Schmid, A. Frank und O. Orama, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 234; P.S. Elmes, P. Leverett und B.O. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1971) 747; M. Jacob und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 153 (1978) 31; M.M. Olmstead und P.P. Power, *Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1495.
- 10 E. Lindner, H. Behrens und S. Birkle, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 165.
- 11 H.J. Breunig und W. Kanig, *Chem. Ztg.*, 109 (1978) 263; K. Issleib und A. Balzuweit, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418 (1975) 158; A.L. Rheingold, P. Choudhury und M.F. El-Shazly, *Syn. Reactiv. Inorg. Metal-Org. Chem.*, 8 (1978) 453.