

Komplexe mit Antimon-Liganden: [^tBu₂(Cl)SbW(CO)₅], [^tBu₂(OH)SbW(CO)₅], O[SbPh₂W(CO)₅]₂, E[SbMe₂W(CO)₅]₂ (E = Se, Te), *cis*-[(Me₂SbSeSbMe₂)₂Cr(CO)₄]

Complexes Containing Antimony Ligands: [^tBu₂(Cl)SbW(CO)₅], [^tBu₂(OH)SbW(CO)₅], O[SbPh₂W(CO)₅]₂, E[SbMe₂W(CO)₅]₂ (E = Se, Te), *cis*-[(Me₂SbSeSbMe₂)₂Cr(CO)₄]

H. J. Breunig*, E. Lork, O. Moldovan, and R. Wagner

Bremen, Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität

Bei der Reaktion eingegangen am 17. März 2008.

Professor Heinrich Nöth zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract. Syntheses of [^tBu₂(Cl)SbW(CO)₅] (**1**), [^tBu₂(OH)SbW(CO)₅] (**2**), O[SbPh₂W(CO)₅]₂ (**3**), Se[SbMe₂W(CO)₅]₂ (**4**), *cis*-[(Me₂SbSeSbMe₂)₂Cr(CO)₄] (**5**) Te[SbMe₂W(CO)₅]₂ (**6**) and crystal structures of **1–5** are reported.

Keywords: Antimony; Selenium; Tellurium; Tungsten

Einleitung

Diorganoantimonchloride, Bis(diorganoantimon)oxide, und -sulfide sind gut charakterisierte Verbindungen, die auch als Liganden in Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen verwendet wurden [1–5]. Kristallographisch charakterisiert wurden beispielsweise die Verbindungen [W(CO)₅(Ph₂SbCl)] [5], [(R₂SbESbR₂)Cr(CO)₄]₂ (R = Me, E = O, S [4]; R = Ph, E = O [3]), und [(Ph₂SbSSbPh₂)Cr(CO)₅] [3]. Über Diorganoantimon(III)-hydroxide (Stibinigsäuren) und ihre Komplexe ist hingegen nur wenig bekannt und es gibt bisher keine wohldefinierten Beispiele. In der älteren Literatur wurde die Formel R₂SbOH für Verbindungen verwendet, die sich später als Bis(diorganoantimon)oxide (Stibinigsäureanhydride) erwiesen [6]. Auch die Hydrolyse von R₂SbCl führt zu den entsprechenden Oxiden (R₂Sb)₂O (R = ^tBu [7], Ph [6]). Gut definiert sind Organoantimon(V)-hydroxide beispielsweise Me₃Sb(OH)₂ [8], sowie Komplexe mit R₂POH oder R₂AsOH Liganden [9, 10]. Die Verbindungen Bis(dimethylantimon)selenid und -tellurid sind seit längerer Zeit bekannt [11], ihre Struktur wurde durch Elektronenbeugung

in der Gasphase bestimmt [12]; kristallographische Strukturdaten liegen nicht vor. Komplexe mit Liganden vom Typ (R₂Sb)₂Se oder (R₂Sb)₂Te wurden bisher nicht beschrieben. Verwandt sind Phosphor-Verbindungen wie Se[PPh₂W(CO)₅]₂ [13] oder Te(PR₂)₂Cr(CO)₄ (R = *i*Pr) [14].

Wir berichten hier über Komplexe mit den Liganden ^tBu₂SbCl, ^tBu₂SbOH, (Ph₂Sb)₂O, (Me₂Sb)₂Se und (Me₂Sb)₂Te.

Ergebnisse und Diskussion

[^tBu₂Sb(Cl)W(CO)₅] (**1**) wird durch Umsetzung einer photolysierten Lösung von W(CO)₆ in Tetrahydrofuran (THF) mit ^tBu₂SbCl hergestellt. Auf ähnliche Weise wurde auch schon [^tBu₂Sb(Cl)Cr(CO)₅] synthetisiert [2]. Die Umsetzung von **1** mit NaOH in einem Wasser-Ether-Gemisch führt zu [^tBu₂Sb(OH)W(CO)₅] (**2**), dem ersten Komplex einer Stibinigsäure. Die neuen Komplexe fallen als luftempfindliche gelbe (**1**) bzw. farblose (**2**) Festkörper an, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Abkühlen von Lösungen in Petrolether (**1**), bzw. Diethylether (**2**) auf –28 °C erhalten. Zum Vergleich wurde auch die Hydrolyse von [Ph₂Sb(Cl)W(CO)₅] [5] mit Natronlauge im Wasser-Ether Gemisch durchgeführt. Dabei entstand jedoch der Stibinigsäureanhydrid-Komplex O[SbPh₂W(CO)₅]₂ (**3**), der bereits von Wieber und Graf durch Komplexierung von O(SbPh₂)₂ hergestellt wurde [3]. Es liegt nahe die Unterschiede im Reaktionsverhalten zwischen **1** und

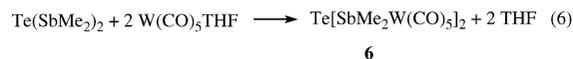
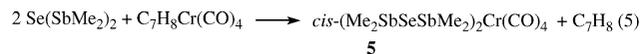
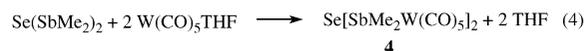
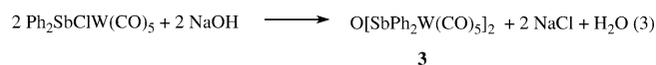
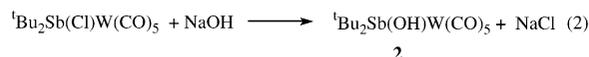
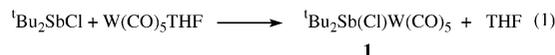
* Prof. Dr. H. J. Breunig
Universität Bremen
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
Postfach 330440
D-28334 Bremen
Fax-Nummer: 0421-218-4042
e-mail: hbreunig@uni-bremen.de

$\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{Cl})\text{W}(\text{CO})_5$ auf sterische Effekte zurückführen. Offenbar ist die Kondensation eines intermediär gebildeten $\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{OH})\text{W}(\text{CO})_5$ weniger gehindert als die von **2**. Röntgentaugliche Kristalle von **3** wurden aus Diethylether bei -28°C erhalten. Die Synthesen von **1–3** sind in den Gleichungen (1)–(3) beschrieben.

Die Komplexierung von $\text{Me}_2\text{SbSeSbMe}_2$ wird durch Umsetzungen mit Lösungen von $\text{W}(\text{CO})_5(\text{THF})$ in Tetrahydrofuran oder von Tetracarbonyl(norbornadien)chrom in Toluol entsprechend den Gleichungen (4) und (5) erreicht. Dabei bilden sich die Komplexe $\text{Se}[\text{SbMe}_2\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (**4**) oder *cis*- $[(\text{Me}_2\text{SbSeSbMe}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4]$ (**5**). Aus Toluol (**4**) oder Petrolether (**5**) werden durch Abkühlen auf -28°C gelbbraune (**4**) bzw. orangefarbene (**5**) Kristallnadeln erhalten. **4** und **5** sind als Festkörper und in Lösung sehr luftempfindlich, Lösungen von **5** sind bei Raumtemperatur auch unter Inertbedingungen instabil.

Ein der Gleichung (5) entsprechendes Reaktionsverhalten wurde auch bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{SbSSbMe}_2$ mit Tetracarbonyl(norbornadien)chrom beobachtet [4].

Auch $\text{Me}_2\text{SbTeSbMe}_2$ reagiert mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ im Molverhältnis 1:2 unter Ligandenaustausch und Bildung von $\text{Te}[\text{SbMe}_2\text{W}(\text{CO})_5]_2$ Gleichung 6. **6** ist ein dunkelroter luftempfindlicher Festkörper, der sich in Kohlenwasserstoffen gut löst. Bei Luftausschluss ist **6** in Lösung für kurze Zeit bei Raumtemperatur stabil.



Die Identität der Komplexe **1–6** wurde durch die Elementaranalyse (**2**), Massenspektren, IR- und NMR-Untersuchungen sowie Röntgenstrukturanalysen (**1–5**) gesichert. Die IR-Spektren zeigen im Bereich der CO Valenzschwingungen die für Komplexe vom Typ $\text{LW}(\text{CO})_5$ bzw. *cis*- $\text{L}_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ typischen Signale. Charakteristisch für **2** sind auch die IR-Banden für $\nu(\text{O-H})$ bei 3592 cm^{-1} und für $\nu(\text{Sb-O})$ bei 572 cm^{-1} in Nujol. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1** und **2** enthalten wie erwartet Singulett-Signale für die ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen. Ein NMR-Signal für die OH-Gruppe konnte im Spektrum von **2** nicht beobachtet werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **3** entsprechen den publizierten Werten [3]. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4** und **6** in C_6D_6 bei Raumtemperatur erscheint, wie erwartet, je ein Singulett-Signal für die Methylgruppen. Ein bei -4°C in C_6D_6 aufgenommenes

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** zeigt im Bereich der Methylprotonen zwei Singulett-Signale gleicher Intensität entsprechend der einzähnigen Antimon-Koordination des Bis(dimethylantimon)selenid-Liganden. Ein ähnliches Muster wurde auch im Fall der analogen Schwefel-Verbindung beobachtet [4]. Bei Raumtemperatur verändern sich die Spektren wegen der Zersetzung von **5** in unübersichtlicher Weise im Verlauf weniger Minuten.

Die Molekülstrukturen von **1–5** sind in den Abb. 1–6 dargestellt. Kristalldaten und Angaben zur Strukturverfeinerung enthält die Tabelle 4. In **1** findet man eine Chlor-Brom-Fehlordnung, die Lage ist zu 85 % mit Chlor besetzt und zu 15 % mit Brom. Repräsentative Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 1–3 angegeben. Die Strukturen von **1–5** entsprechen dem üblichen Bild für Carbonylmetall-Komplexe mit Sb-Donor-Liganden. Die koordinierenden Antimon-Atome haben eine verzerrt tetraedrische Umgebung während die Übergangsmetall-Atome verzerrt oktaedrisch koordiniert sind. Verwandt mit **1** ist der Komplex $\text{Ph}_2\text{Sb}(\text{Cl})\text{W}(\text{CO})_5$ (Sb-Cl 2.362(2), Sb-W (2.7184(10)) Å, W-Sb-Cl 109.40(6)° [5]). Interessant am Komplex **2** ist der Sb-O Abstand. Er ist mit 1.964(4) Å nur wenig größer als die Sb-O-Abstände im Komplex **3** (Sb-O 1.939(4), 1.933(4)).

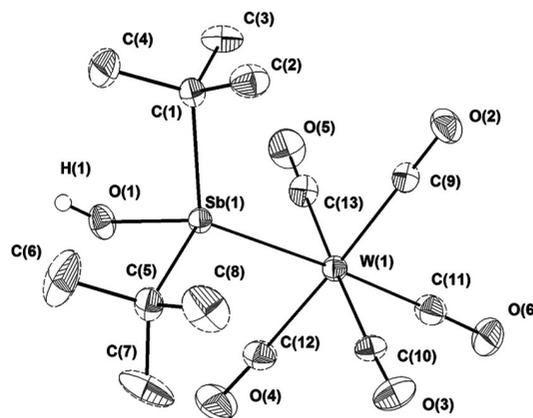


Abb. 1 Struktur von $[{}^t\text{Bu}_2\text{Sb}(\text{Cl})\text{W}(\text{CO})_5]$ (**1**). Die Schwingungsellipsoide sind mit 35 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden weggelassen.

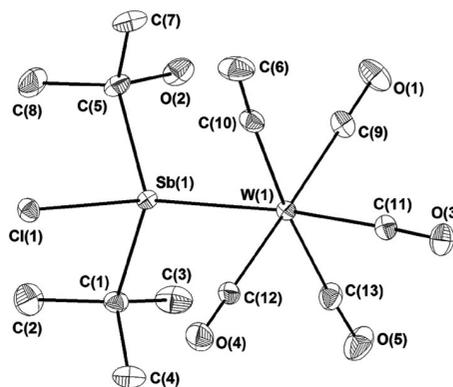


Abb. 2 Struktur von $[{}^t\text{Bu}_2\text{Sb}(\text{OH})\text{W}(\text{CO})_5]$ (**2**). Die Schwingungsellipsoide sind mit 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden weggelassen.

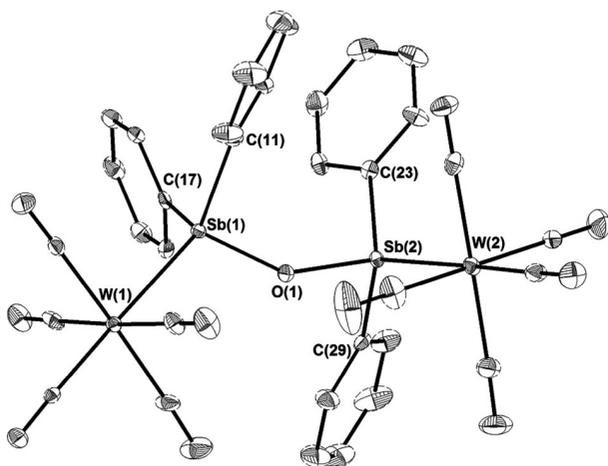
Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° für **1** und **2**

[^t Bu ₂ Sb(X)W(CO) ₅]	X = Cl (1)	X = OH (2)
Sb(1)–C(1)	2.188(4)	2.188(6)
Sb(1)–C(5)	2.188(4)	2.182(6)
Sb(1)–X(1)	2.404(9)	1.963(4)
Sb(1)–W(1)	2.7421(7)	2.7480(15)
C(1)–Sb(1)–C(5)	110.87(18)	110.4(3)
C(1)–Sb(1)–X(1)	101.9(2)	98.7(2)
C(5)–Sb(1)–X(1)	94.3(2)	94.9(2)
C(1)–Sb(1)–W(1)	117.53(12)	119.05(16)
C(5)–Sb(1)–W(1)	119.01(13)	119.36(18)
X(1)–Sb(1)–W(1)	109.01(18)	109.19(15)

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° für **3**

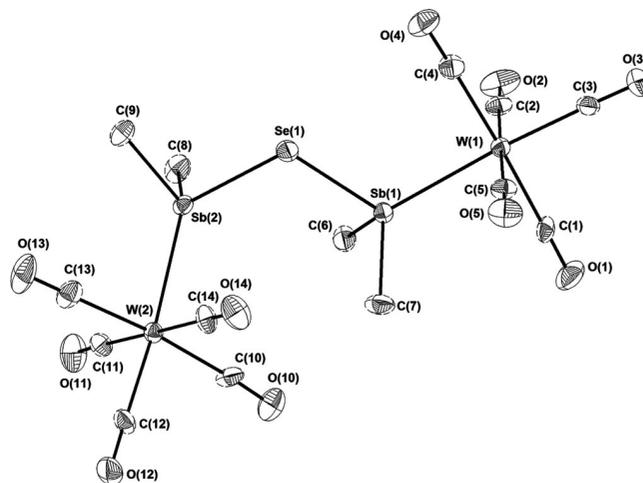
Sb(1)–C(11)	2.114(6)	Sb(1)–O(1)–Sb(2)	146.6(2)
Sb(1)–C(17)	2.107(6)	O(1)–Sb(1)–C(11)	101.2(2)
Sb(2)–C(23)	2.121(6)	O(1)–Sb(1)–C(17)	98.3(2)
Sb(2)–C(29)	2.112(6)	O(1)–Sb(2)–C(23)	106.5(2)
Sb(1)–O(1)	1.939(4)	O(1)–Sb(2)–C(29)	91.9(2)
Sb(2)–O(1)	1.934(4)	C(11)–Sb(1)–C(17)	104.9(2)
Sb(1)–W(1)	2.7122(7)	C(23)–Sb(2)–C(19)	102.8(2)
Sb(2)–W(2)	2.7067(7)	O(1)–Sb(1)–W(1)	111.23(13)
		O(1)–Sb(2)–W(2)	108.59(15)

Die Sb–C-Bindungslängen sind in **1** und **2** etwas kürzer als in [^tBu₃SbCr(CO)₅] (Mittelwert der Sb–C-Abstände 2.220 Å [15]).

**Abb. 3** Struktur von [O(SbPh₂)₂W(CO)₅]₂ (**3**). Die Schwingungsellipsoide sind mit 25 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden weggelassen.

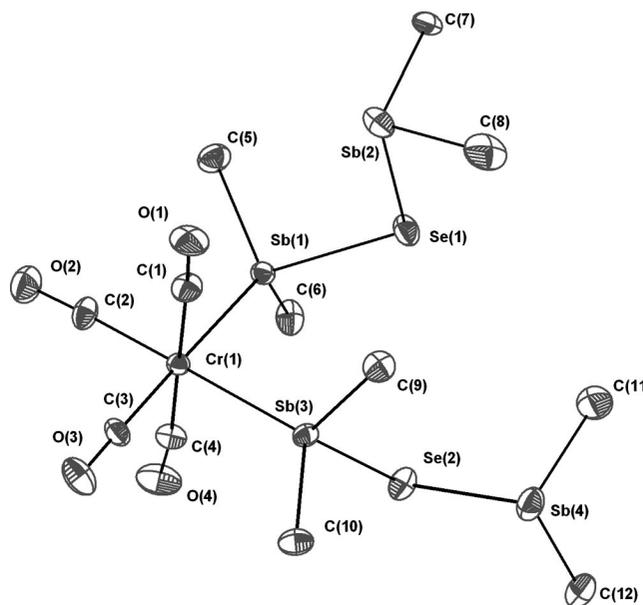
In Komplex **3** fungiert Bis(diphenylantimon)oxid als zweizähliger Brücken-Ligand der über die Antimonatome an zwei W(CO)₅-Einheiten koordiniert. Als Folge der Komplexierung tritt eine Aufweitung des Sb–O–Sb Winkels des Ligand-Moleküls von 122.1(3)° in (Ph₂Sb)₂O [16] auf 146.6(2)° in **3** und eine Änderung der Konformation von der *syn-syn* Anordnung in (Ph₂Sb)₂O (Torsionswinkel, φ = Sb–O–Sb–Lp, Lp = angenommene Richtung des freien

Elektronenpaares am Sb-Atom, φ₁ = 7.1°, φ₂ = 43.9°) [16] zur *anti-anti* Anordnung in **3** (Torsionswinkel, φ = Sb–O–Sb–W, φ₁ = 106.5° und φ₂ = 176°).

**Abb. 4** Struktur von Se[SbMe₂W(CO)₅]₂ (**4**). Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Im Komplex **4** ist ein Me₂SbSeSbMe₂-Ligand verbrückend an zwei W(CO)₅-Einheiten gebunden während in **5** zwei Me₂SbSeSbMe₂-Liganden *cis*-ständig an ein Chromtetracarbonyl-Fragment koordiniert sind.

Die Sb–Se–Sb-Winkel sind in **4** größer und in **5** kleiner als in Me₂Sb–Se–SbMe₂ (102° [12]) in der Gasphase. Interessanterweise sind die Sb–Se-Bindungen im Fall von **4** ungefähr gleich lang, während bei **5** die den Sb–Cr-Bindungen benachbarten Sb–Se-Bindungen etwas kürzer sind, als die Bindungen zu den nicht koordinierenden Antimon-

**Abb. 5** Struktur von *cis*-[(Me₂SbSeSbMe₂)₂Cr(CO)₄] (**5**). Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Zentren. Insgesamt sind die Werte für die Sb-Se-Bindungslängen in **4** und **5** ähnlich wie bei gasförmigem $\text{Me}_2\text{SbSeSbMe}_2$ (2.55 Å [12]) oder im Komplex $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbSe}]_2[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ [(2.558(7), 2.557(5) Å)] [17]. Die $\text{Me}_2\text{SbSeSbMe}_2$ Liganden nehmen bei **4** und **5** eine *syn-anti* Konformation ein. Die Werte der Torsionswinkel betragen bei **4**: $\text{W}(2)\text{-Sb}(2)\text{-Se}(1)\text{-Sb}(1) = 66.36^\circ$; $\text{W}(1)\text{-Sb}(1)\text{-Se}(1)\text{-Sb}(2) = 166.67^\circ$ und bei **5**: $\text{Cr}(1)\text{-Sb}(1)\text{-Se}(1)\text{-Sb}(2) = 75.35^\circ$ und $\text{Cr}(1)\text{-Sb}(3)\text{-Se}(2)\text{-Sb}(4) = 162.72^\circ$.

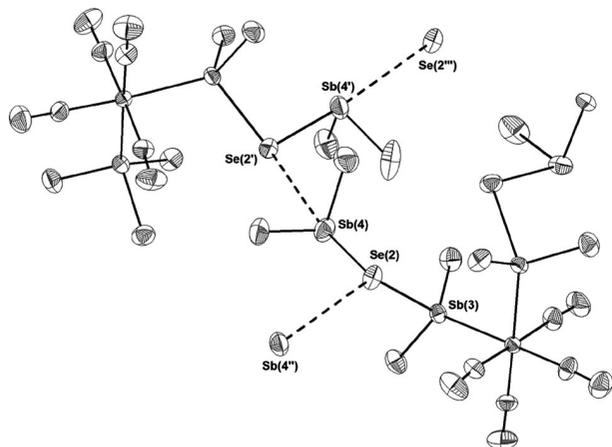


Abb. 6 Zwischenmolekulare Kontakte ($\text{Sb}\text{-Se}$ 3.925(2) Å, $\text{Sb}(3)\text{-Se}(2)\text{-Sb}(4)$ 129.06(4)°, $\text{Se}(2)\text{-Sb}(4)\text{-Se}(2)$ 171.86(4)°, $\text{Sb}(4)\text{-Se}(2)\text{-Sb}(4)$ 107.65(4)°) in der Struktur von **5**. Die Schwingungsellipsoide sind mit 45 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Bemerkenswert an der Kristallstruktur von **5** ist das Auftreten von zwischenmolekularen Kontakten zwischen den

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen/Å und -winkel/° für **4** und **5**

4		5			
Sb(1)-C(6)	2.123(9)	Sb(1)-C(5)	2.129(10)	Sb(1)-Cr(1)-Sb(3)	92.20(5)
Sb(1)-C(7)	2.128(9)	Sb(1)-C(6)	2.117(9)	Se(1)-Sb(1)-Cr(1)	123.09(4)
Sb(2)-C(8)	2.136(9)	Sb(2)-C(7)	2.094(10)	Se(2)-Sb(3)-Cr(1)	114.25(4)
Sb(2)-C(9)	2.128(8)	Sb(2)-C(8)	2.139(12)		
Sb(1)-Se(1)	2.5353(11)	Sb(1)-Cr(1)	2.598(14)	Sb(1)-Se(1)-Sb(2)	99.63(4)
Sb(2)-Se(1)	2.5490(11)	Sb(3)-Cr(1)	2.5920(14)	Sb(3)-Se(2)-Sb(4)	99.55(4)
Sb(1)-W(1)	2.7408(8)				
Sb(2)-W(2)	2.7358(8)	Sb(1)-Se(1)	2.5420(11)	Se(1)-Sb(1)-C(5)	99.1(13)
		Sb(2)-Se(1)	2.5693(12)	Se(1)-Sb(1)-C(6)	118.1(3)
Sb(1)-Se(1)-Sb(2)	106.38(4)	Sb(3)-Se(2)	2.5349(13)		
Se(1)-Sb(1)-C(6)	101.4(2)	Sb(4)-Se(2)	2.5891(12)	Se(1)-Sb(2)-C(7)	97.4(3)
Se(1)-Sb(1)-C(7)	102.1(2)			Se(1)-Sb(2)-C(8)	93.2(4)
Se(1)-Sb(2)-C(8)	103.5(3)				
Se(1)-Sb(2)-C(9)	91.5(3)	Se(2)-Sb(4)-C(11)	95.2(4)	Se(2)-Sb(3)-C(9)	104.3(3)
		Se(2)-Sb(4)-C(12)	92.6(4)	Se(2)-Sb(3)-C(10)	100.0(3)
Se(1)-Sb(1)-W(1)	112.31(3)				
Se(1)-Sb(2)-W(2)	119.83(3)				

nicht an $\text{W}(\text{CO})_5$ koordinierenden Atomen Sb(4) und Se(2). Die Sb-Se Kontaktabstände betragen 3.925(2) Å. Sie sind also ein wenig kürzer als die Summe der van der Waals-Abstände von Sb und Se ($\Sigma r.vdW \text{ Sb, Se} = 4.1 \text{ Å}$).

Diorganoantimonhalogenide sind wichtige Ausgangsverbindungen in der Organoantimonchemie. Ihre Verwendung wird jedoch häufig durch Substituentenaustausch-Reaktionen erschwert. Diese bewirken dass Reaktionsabläufe unübersichtlich werden. Die hier beschriebenen Reaktionen von $\text{R}_2\text{SbClW}(\text{CO})_5$ [$\text{R} = \text{Ph}$, ^tBu (**1**)] zeigen wie vorteilhaft oder, wie im Fall der Synthese von **2**, unerlässlich die Verwendung von koordinierten Diorganoantimonhalogenid-Liganden für die Reaktionskontrolle sein kann. Mit der Untersuchung des komplexchemischen Verhaltens von $\text{Me}_2\text{SbSeSbMe}_2$ und $\text{Me}_2\text{SbTeSbMe}_2$ wurden unsere Unter-

Tabelle 4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **1–5**

	1	2	3	4	5
Summenformel	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{ClO}_5\text{SbW}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{SbW}$	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{Sb}_2\text{W}_2$	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{Sb}_2\text{SeW}_2$	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{CrO}_4\text{Sb}_4\text{Se}_2$
<i>M</i>	595.32	576.88	1289.82	1030.40	743.39
T, K	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)	173(2)
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 1̄	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 1̄(2)	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> /Å	31.283(10)	9.177(3)	11.415(3)	6.680(2)	10.598(2)
<i>b</i> /Å	9.630(3)	9.231(5)	16.295(7)	13.326(3)	11.062(2)
<i>c</i> /Å	12.925(4)	12.583(4)	21.251(6)	14.336(3)	22.164(6)
α /°	90	101.13(3)	90	73.660(10)	90
β /°	109.35(5)	97.01(2)	99.921(12)	77.50(2)	90
γ /°	90	116.22(3)	90	78.59(2)	90
<i>V</i> /Å ³	3673.9(19)	911.9(6)	3894(2)	1182.7(5)	2598.3(10)
Absorptionskorrektur	DIFABS	DIFABS	DIFABS	DIFABS	DIFABS
$\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	7.887	7.803	7.323	13.535	7.322
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0482	0.0349	0.0381	0.0425	0.0350
<i>wR</i> 2	0.1299	0.0977	0.0854	0.1116	0.0853
Goof an <i>F</i> ²	1.083	1.098	1.046	1.071	1.048

Die kristallographischen Daten der Strukturen wurden auf einem Siemens P4 Messgerät mit Mo-K α 71,073 pm (Graphitmonochromator) gesammelt. Zur Strukturbestimmung und -verfeinerung wurde das Programmpaket SHELX, für die Absorptionskorrektur das Programm DIFABS verwendet [19, 20]. Die Darstellung der Strukturen wurde mit dem Programm Diamond realisiert [21]. Die kristallographischen Daten der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden unter den Nummern CCDC-680210 (**1**), -680211 (**2**), -680212 (**3**), -680213 (**4**), -680214 (**5**) bei Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director CCDC, 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK (Fax: int.code + (1223-336-033); e-mail für Anfragen: fileserv@ccdc.cam.ac.uk; e-mail für Hinterlegung: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

suchungen zur Chemie der Homologen des Kakodyloxids fortgesetzt. Diese Verbindungen sind beispielsweise als Vorläufermoleküle für halbleitende Antimonchalkogenide wie Sb_2Se_3 , aber auch wegen ihrer variationsreichen Liganden-Verhaltens von Interesse. Die hier vorgestellten Ergebnisse zur Koordinationschemie von $\text{Me}_2\text{SbSeSbMe}_2$ und $\text{Me}_2\text{SbTeSbMe}_2$ zeigen wie erwartet eine etwas engere Verwandtschaft mit der entsprechenden Schwefelverbindungen als mit Stibakakodyloxid, $\text{Me}_2\text{SbOSbMe}_2$. Mit $\text{nbdCr}(\text{CO})_4$ reagiert $\text{Me}_2\text{SbOSbMe}_2$ beispielsweise bevorzugt als zweizählig verbrückender Ligand, es bildet sich der Cycclus $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{Me}_2\text{SbOSbMe}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$, während bei den Schwefel- oder Selen-Analogen die einzählige Koordination überwiegt und sich bevorzugt die Komplexe $(\text{Me}_2\text{SbESbMe}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) bilden. $\text{Me}_2\text{SbSeSbMe}_2$ und $\text{Me}_2\text{SbTeSbMe}_2$ sind wie die Beispiele **4** und **6** zeigen auch zur zweizählig verbrückenden Koordination befähigt. Auffällig sind beim Vergleich der Kristallstrukturen von **3** und **4** die großen Unterschiede der Konformation. Die zweizählig monometallische Koordination wie sie in $(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{PPh}_2)_2\text{Se}$ [13] realisiert wurde ist im Fall der Bis(diorganoantimon)chalcogenid-Liganden bisher noch nicht beobachtet worden. Sie wäre wohl mit sterisch anspruchsvolleren Organosubstituenten zu erwarten.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden in einer Ar-Atmosphäre und in einen gut ventilierenden Abzug durchgeführt. $^1\text{Bu}_2\text{SbCl}$ [18], $\text{Ph}_2\text{SbClW}(\text{CO})_5$ [5] und $\text{Se}(\text{SbMe}_2)_2$ [11], $\text{Te}(\text{SbMe}_2)_2$ [11] wurden entsprechend den Literaturvorschriften hergestellt. Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE DPX-200 Spektrometer aufgenommen. Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT 95 und IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer FT-IR SPEKTRUM 1000 aufgenommen. Die Elementaranalyse wurde im Mikroanalytischen Labor Beller in Göttingen durchgeführt.

[$^1\text{Bu}_2\text{Sb}(\text{Cl})\text{W}(\text{CO})_5$] (1). 1.22 g (3.46 mmol) Hexacarbonylwolfram werden in 120 mL Tetrahydrofuran gelöst und unter Rühren 2 h in einer UV-Lampe belichtet. Zu dieser Lösung werden 0.94 g (3.46 mmol) $^1\text{Bu}_2\text{SbCl}$ zugefügt. Nach mehrstündigem Rühren werden das Lösungsmittel und Überschüsse an Hexacarbonylwolfram im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit Petrolether ausgewaschen. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels aus den gefritzten Lösungen ergibt (1.79 g, 86 %) **1** als gelben Feststoff (Schmp. 89 °C). Einkristalle wurden aus Petrolether bei -28 °C erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ δ (C_6D_6): 1.13 (s, CH_3), **$^{13}\text{C-NMR}$** δ (C_6D_6): 28.31 (s, CH_3), 45.74 (s, CMe_3), 196.45 (s, $-\text{CO-trans}$), 211.86 (CO-cis); **MS** (EI, 70 eV) $m/z = 596$ (M^+ , 11.6 %), 561 (M^+-Cl , 4.7 %), 504 ($\text{M}^+-\text{R-Cl}$, 6.8 %), 447 ($\text{M}^+-2\text{R-Cl}$, 16 %), 419 ($\text{M}^+-2\text{R-Cl-CO}$, 20.7 %), 389 (5.8 %, $\text{M}^+-2\text{R-Cl-2CO}$), 363 ($\text{M}^+-2\text{R-Cl-3CO}$, 12.4 %), 335 ($\text{M}^+-2\text{R-Cl-4CO}$, 8.1 %), 305 (SbW^+ 4.2 %), 179 (SbR^+ , 8 %), 57 (R^+ , 100 %), $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$. **IR:** (Nujol) $\nu(\text{CO})$ 1948 s, 2073 w cm^{-1} .

[$^1\text{Bu}_2\text{Sb}(\text{OH})\text{W}(\text{CO})_5$] (2). Eine Lösung von 88 mg (2.2 mmol) NaOH in 10 mL mit Argon gesättigtem Wasser wurde zu einer Suspension aus 1.32 g (2.2 mmol) **1** in 50 mL Diethylether gegeben. Man lässt 2 h rühren und trocknet anschließend über Na_2SO_4 . Es wird über Kieselgur abgefrittet und das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Zurück bleiben 0.76 g (1.32 mmol) farbloser Feststoff von **2**. Man erhält Kristalle von **2** aus Diethylether bei

-28 °C. $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{SbW}$ (576.89): C 27.30 (ber. 27.07), H 3.41 (ber. 3.32) %.

$^1\text{H-NMR}$ δ (C_6D_6): 1.09 (s, CH_3), **$^{13}\text{C-NMR}$** δ (C_6D_6): 28.04 (s, CH_3), 42.42 (s, CMe_3), 196.91 (s, $-\text{CO-trans}$), 207.60 (s, $-\text{CO-cis}$); **MS** (EI, 70 eV) $m/z = 576$ (M^+ , 50 %), 561 (M^+-OH , 5 %), 504 ($\text{M}^+-\text{R-OH}$, 27 %), 447 ($\text{M}^+-2\text{R-OH}$, 58 %), 419 ($\text{SbW}(\text{CO})_4^+$, 100 %), 363 ($\text{SbW}(\text{CO})_2^+$, 17 %), 57 (R^+ , 56 %) ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$); **IR:** (Nujol) $\nu(\text{CO})$ 1943 s, 2070 m, $\nu(\text{OH})$ 3592 cm^{-1} .

[$\text{O}[\text{SbPh}_2\text{W}(\text{CO})_5]_2$] (3). Zu einer Lösung von 8.2 mg (0.2 mmol) NaOH in 15 mL mit Argon gesättigtem Wasser tropft man langsam und unter starkem Rühren 0.26 g (0.4 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{Ph}_2\text{SbCl})]$ in 60 mL Diethylether. Das Reaktionsgemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit 2×30 mL Diethylether extrahiert. Alle organischen Phasen werden vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und auf -28 °C abgekühlt. Man erhält 0.2 g (82 %) **3** als hellgelbe Kristalle (Schmp. 54 °C). (Lit. [3] 47 %, 54 °C).

$^1\text{H-NMR}$ δ (C_6D_6): 7.00-7.53 (m, C_6H_5 , 20H). **MS** (EI, 70 eV) $m/z = 892$ ($\text{M}^+-\text{W}(\text{CO})_5$, 1.5 %), 808 ($\text{M}^+-\text{W}(\text{CO})_5 - 3(\text{CO})$, 11 %), 752 ($\text{M}^+-\text{W}(\text{CO})_5 - 5(\text{CO})$, 6 %), 676 ($\text{M}^+-\text{R-W}(\text{CO})_5 - 5(\text{CO})$, 8 %), 598 ($\text{M}^+-2\text{R-W}(\text{CO})_5 - 5(\text{CO})$, 12.5 %), 517 ($\text{M}^+-3\text{R-W}(\text{CO})_5 - 5(\text{CO})$, 5 %), 452 (SbR_4^+ , 40 %), 431 (SbR_3^+ , 31.5 %), 275 (SbR_2^+ , 34 %), 198 (SbR^+ , 65 %), 154 (R_2^+ , 100 %), 77 (R^+ , 38 %), ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$); **IR:** (Nujol) $\nu(\text{CO})$ 1955 s, 1995 m, 2078 m cm^{-1} .

[$\text{Se}[\text{SbMe}_2\text{W}(\text{CO})_5]_2$] (4). Eine Lösung von 3.97 g (11 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 120 mL Tetrahydrofuran wird 2 h mit UV-Licht bestrahlt. Die erhaltene Lösung von $\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})$ wird zu einer Lösung von 2.16 g (5.6 mmol) $\text{Se}(\text{SbMe}_2)_2$ in 30 mL Tetrahydrofuran getropft und die Mischung wird 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum ergibt eine orange Flüssigkeit. Diese wird in 20 mL Toluol aufgenommen. Beim Abkühlen der Toluollösung auf -28 °C kristallisieren 3.28 g (56.5 %) gelbbraune Nadeln von **4** (Schmp. 127 °C).

$^1\text{H-NMR}$ δ (C_6D_6): 1.202 (3 H, s, CH_3); **$^1\text{H-NMR}$** δ (CDCl_3): 1.465 (3 H, s, CH_3); **$^{13}\text{C-NMR}$** δ (C_6D_6): 6.598 (CH_3), 191.089 (s, $-\text{CO-trans}$), 196.454 (s, $-\text{CO-cis}$); **MS** (EI, 70 eV) = 1030 (M^+ , 32 %), 949 (M^+-3CO , 6 %), 917 (M^+-4CO , 12 %), 836 (M^+-7CO , 19 %), 747 (M^+-10CO , 9 %), 680 ($\text{M}^+-\text{W}(\text{CO})_5 - \text{CO}$, 59 %), 626 ($\text{M}^+-\text{W}(\text{CO})_5 - 3(\text{CO})$, 28 %), 566 ($(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{SeW}^+$, 50 %), 475 ($\text{Me}_3\text{Sb}_2\text{W}^+$, 100 %), 352 ($\text{Me}_2\text{Sb}_2\text{Se}^+$, 38 %), 151 (Me_2Sb^+ , 25 %), 121 (Sb^+ , 11 %), 28 (CO , 90 %). **IR** (Nujol), $\nu(\text{CO})$ 2076 m, 1940 st cm^{-1} .

[$(\text{Me}_2\text{SbSeSbMe}_2)_2\text{Cr}(\text{CO})_4$] (5). Eine Lösung von 0.1 g (0.26 mmol) $\text{Me}_2\text{SbSeSbMe}_2$ in 30 mL Toluol und eine Lösung von 0.067 g (0.26 mmol) Tetracarbonylnorbornadienchrom in 15 mL Toluol werden 17 h bei Raumtemperatur und Lichtausschluss gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt ein harzartiges Gemisch. Dieses wird mit Petrolether ausgewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 0.077 g (64 %) **5** als orange-rote ölige Flüssigkeit. Aus Petrolether kristallisieren bei -28 °C rot-orange Kristalle von **5**.

$^1\text{H-NMR}$ δ (C_6D_6): 0.98 (3 H, s, CH_3); 1.48 (3 H, s, CH_3). **$^{13}\text{C-NMR}$** δ (C_6D_6): 2.56 (3 H, s, CH_3); 7.53 (3 H, s, CH_3). **MS** (EI, 70 eV) $m/z = 934$ (M^+ , 1 %), 852 (M^+-3CO , 1 %), 822 (M^+-4CO , 1 %), 576 ($(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{SeCr}(\text{CO})_5^+$, 5 %), 548 ($(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{SeCr}(\text{CO})_4^+$, 9 %), 496 ($(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{SeCr}(\text{CO})_2^+$, 8 %), 464 ($(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{SeCr}(\text{CO})^+$, 12 %), 436 ($(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{SeCr}^+$, 13 %), 384 ($(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{Se}^+$, 64 %), 369 ($\text{Me}_3\text{Sb}_2\text{Se}^+$, 79 %), 354 ($\text{Me}_2\text{Sb}_2\text{Se}^+$, 28 %), 304 ($(\text{Me}_2\text{Sb})_2^+$, 100 %), 289 (Me_2Sb_2^+ , 60 %), 259 (MeSb_2^+ , 45 %), 244 (Me_3SbSe^+ , 28 %), 151 (Me_2Sb^+ , 81 %), 121 (Sb^+ , 13 %), 80 (Se^+ , 6 %), 52 (Cr^+ , 13 %). **IR** (Nujol) $\nu(\text{CO})$ 2007 m, 1903 st cm^{-1} .

[$\text{Te}[\text{SbMe}_2\text{W}(\text{CO})_5]_2$] (6). Eine Lösung von 0.16 g (0.14 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 120 mL Tetrahydrofuran wird 2 h mit UV-Licht bestrahlt. Die erhaltene Lösung von $\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})$ wird zu einer Lösung von 95 mg (0.22 mmol) $\text{Te}(\text{SbMe}_2)_2$ in 30 mL Tetrahydrofuran getropft und die Mischung wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt.

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verbleibt eine dunkelrote Flüssigkeit. Diese wird in Petrolether aufgenommen. Beim Abkühlen der Petroletherlösung auf $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisieren 0.215 g (54 %) dunkelrote Nadeln von **6**.

$^1\text{H NMR}$ δ (C_6D_6): 1.22 (3 H, s, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ δ (C_6D_6): -2.88 (CH_3), 196.43 (CO); MS (EI, 70 eV) $m/z = 1076$ (M^+ , 10 %), 1022 (M^+-2CO , 10 %), 967 (M^+-4CO , 12 %), 615 ($(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{TeW}^+$, 33 %), 431 ($(\text{Me}_2\text{Sb})_2\text{TeW}^+$, 38 %), 293 (Me_3SbTe^+ , 33 %), 149 (Me_2Sb^+ , 100 %), 121 (Sb^+ , 11 %), 28 (CO, 90 %). IR (Nujol), $\nu(\text{CO})$ 2071 m, 1945 cm^{-1} .

Wir danken der Universität Bremen für finanzielle Unterstützung. Wir danken Dr. C. Rat für Mithilfe bei der Strukturlösung von **5**.

Literatur

- [1] H. J. Breunig, I. Ghesner, *Adv. Organometal. Chem.* **2003**, *49*, 95.
- [2] M. Herberhold, K. Schamel, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1274.
- [3] M. Wieber, N. Graf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1991.
- [4] H. J. Breunig, M. Jönsson, R. Rösler, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 2120.
- [5] H. J. Breunig, T. Borrmann, E. Lork, C.I. Rat, *J. Organometal. Chem.* **2007**, *692*, 2593.
- [6] M. Wieber, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th ed., *Sb Organoantimony Compounds, part 2*, Springer, Berlin **1981**.
- [7] H. J. Breunig, H. Kischkel, *Z. Naturforsch.* **1981**, *36b*, 1105.
- [8] G. Lang, K. W. Klinkhammer, Ch. Recker, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 689.
- [9] T. J. Geldbach, F. Breher, V. Gramlich, P. G. Anil Kumar, P. S. Pregosin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1920.
- [10] N. Choi, G. C. Jason, D. King, M. J. Mays, M. McPartlin, C. L. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 395.
- [11] H. J. Breunig, H. Jawad, *J. Organometal. Chem.* **1984**, *277*, 257.
- [12] A. Haaland, V. I. Sokolov, H. V. Volden, H. J. Breunig, M. Denker, R. Rösler, *Z. Naturforsch.* **1997**, *52b*, 296.
- [13] K. Merzweiler, H. J. Kersten, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1025.
- [14] W. W. du Mont, R. Hensel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *579*, 134.
- [15] H. J. Breunig, R. P. Wagner, C. I. Rat, E. Lork, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 3430.
- [16] H. J. Breunig, T. Krüger, E. Lork, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 209.
- [17] H. J. Breunig, I. Ghesner, E. Lork, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 130.
- [18] K. Issleib, B. Hamann, L. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 298.
- [19] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467.
- [20] G. M. Sheldrick, Z. Dauter, K. S. Wilson, H. Hope, L. C. Sieker, *Acta Crystallogr.* **1993**, *D49*, 18.
- [21] K. Brandenburg, Diamond, version 3.1b; Crystal Impact GbR: Bonn, Deutschland, **2006**.