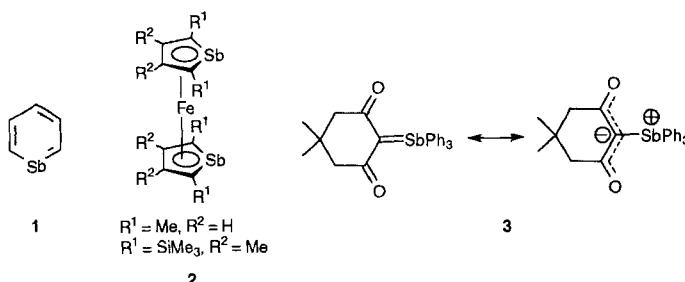


Das erste Distibabutadien: Synthese und Struktur von *trans*-1,4-Bis(trimethylsiloxy)-1,4-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenyl)-2,3-distibabutadien**

Peter B. Hitchcock, Cameron Jones und John F. Nixon*

Verbindungen mit Phosphor- oder Arsen-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen^[1] stoßen auf starkes Interesse; das Wissen über die analogen Antimonverbindungen ist nur gering. Die strukturell charakterisierten Beispiele für derartige Verbindungen sind rar. In diesen Beispielen wird eine λ^3, σ^2 -Sb-C-Doppelbindung in einem aromatischen Ringsystem stabilisiert, wie die Heteroarene **1**^[2] und **2**^[3] zeigen. Lediglich in resonanzstabilisierten λ^5, σ^4 -Stiboniumyliden wie **3** wurde eine Grenzstruktur



mit einer Sb-C-Doppelbindung außerhalb des Ringes postuliert^[4]. Im Rahmen unserer Arbeiten zur Chemie von Verbindungen niederkoordinierter schwerer Elemente der 15. Gruppe^[5] berichten wir nun über Synthese und Struktur von **4**, dem ersten Distibabutadien und gleichzeitig der ersten Verbindung mit einer λ^3, σ^2 -Sb-C-Doppelbindung, die nicht Teil eines cyclischen Systems ist.

Die Umsetzung von $Li[SiMe_3]_2(DME)$ ^[6] (DME = Dimethoxyethan) mit dem Säurechlorid **5** in DME (Schema 1) liefert nach Umkristallisation des Reaktionsprodukts aus Hexan die tiefrote, wenig luftrandsensitive Verbindung **4**. Obwohl alle Arbeiten unter Lichtausschluß durchgeführt wurden, schieden sich im Verlauf der Reaktion (4 d) größere Mengen von elementarem Antimon aus der Lösung ab, was die geringe Ausbeute an **4** erklärt. Verwendet man anstelle von **5** das sterisch weniger anspruchsvolle Säurechlorid $tBuCOCl$, so bildet sich das entsprechende 2,3-Distibabutadien nicht, sondern man erhält das neue 2-Stiba-1,3-dionat $\{[LiO(tBu)CSbC(tBu)O]_2(DME)\}_{\infty}$ in hoher Ausbeute^[7].

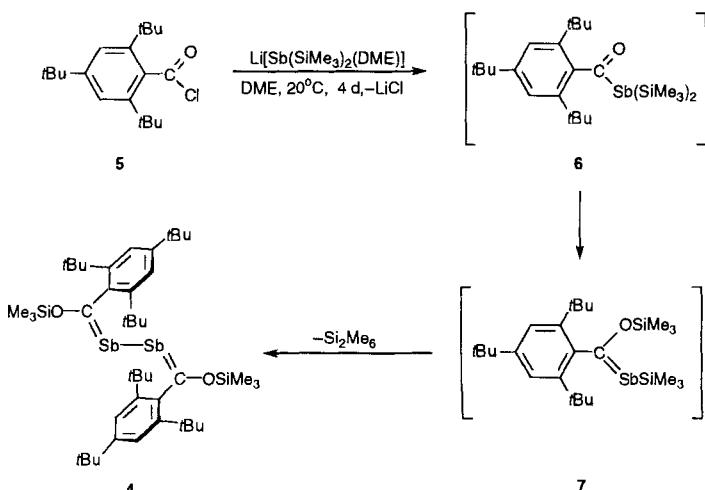
Die zu **4** analoge Phosphorverbindung wird als Nebenprodukt aus der Reaktion von $P(SiMe_3)_3$ mit **5** bei hoher Temperatur erhalten^[8]. Ähnliche Versuche, **4** durch Umsetzung von $Sb(SiMe_3)_3$ mit **5** herzustellen, führten lediglich zu Zersetzungprodukten. Das Heterobutadien **4** wurde durch Elementaranalyse, Massenspektrometrie, 1H -NMR-Spektroskopie sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

[*] Prof. J. F. Nixon, Dr. P. B. Hitchcock, Dr. C. Jones^[+]
 School of Chemistry and Molecular Sciences

University of Sussex
 GB-Brighton BN1 9QJ (Großbritannien)
 Telefax: Int. + 273/677196

[+] Derzeitige Adresse: Chemistry Department
 University of Wales
 Singleton Park, GB-Swansea, SA28PP (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council gefördert.



Schema 1. Synthese und vorgeschlagener Mechanismus für die Bildung von **4**.

Nach der Kristallstrukturanalyse^[9] (Abb. 1) befindet sich **4** auf einem Inversionszentrum; die Atome C1, Sb, Sb', C1' sind coplanar angeordnet und das Molekül nimmt eine sterisch günstige *trans*-Konfiguration ein. Die Substituenten um das Alken-Kohlenstoffatom C1 sind trigonal in einer Ebene angeordnet

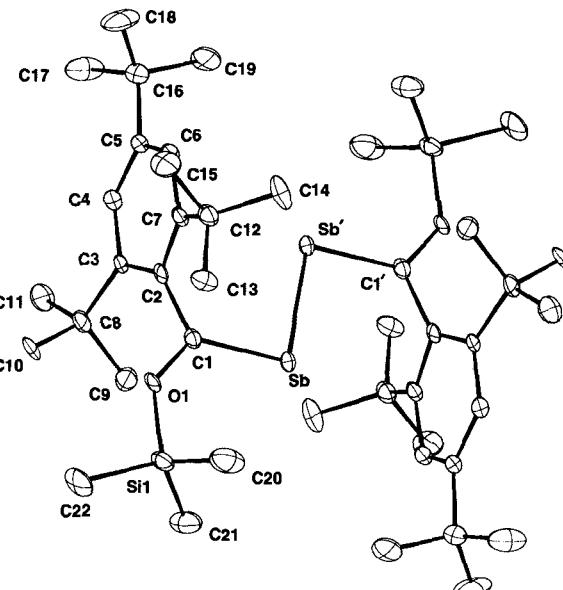


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP-Darstellung, thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb-Sb' 2.774(1), Sb-C1 2.056(10), C1-O1 1.370(12), C1-C2 1.483(13), O1-Si1 1.676(7); Sb'-Sb-C1 94.7(3), Sb-C1-C2 123.0(7), Sb-C1-O1 122.2(7), C2-C1-O1 114.8(8), C1-O1-Si1 134.5(6).

(Winkelsumme = 360.0°), die mit dem Butadiengerüst einen Diederwinkel von 6(2)° einschließt. Der Winkel C1-Sb-Sb' (94.7(3)°) ist gegenüber dem 120°-Winkel, der für ein sp^2 -hybridisiertes Sb-Atom erwartet wird, stark verzerrt und deutlich kleiner als der entsprechende C-P-P-Winkel in 2,3-Diphosphabutadienen wie $[P=C(OSiMe_3)tBu]_2$ (100.7(4)°)^[10]. Strukturell charakterisierte 2,3-Diarsabutadiene, welche zum Vergleich herangezogen werden könnten, gibt es unseres Wissens nach keine. Die Tendenz zu kleineren C-E-E-Winkeln bei Elementen E der 15. Gruppe beim Übergang von leichteren zu

schwereren Elementen kann durch den Inert-Pair-Effekt erklärt werden und tritt auch in der Reihe von Verbindungen des Typs $\text{RE}=\text{ER}$ ($\text{E} = \text{N, P, As}$)^[11] auf.

Die Bindungslängen im Molekül legen ein gewisses Maß an Doppelbindungsdelokalisation nahe. Der Abstand $\text{Sb}-\text{C1}$ (2.056(10) Å) ist länger als der anhand von Rechnungen (Hartree-Fock/3-21G*-Basisatz) für das Stibaalken $\text{HSb}=\text{CH}_2$ vorgesagte (2.01 Å)^[11] und liegt damit im Bereich der Abstände, die in anderen Verbindungen mit delokalisierten Elektronensystemen, z.B. **1** (2.050 Å)^[2], oder resonanzstabilisierten Verbindungen, z.B. **3** (2.049(4) Å)^[4], ermittelt wurden. Auch der $\text{Sb}-\text{Sb}'$ -Abstand (2.774(1) Å) ist kürzer als der von $\text{Sb}-\text{Sb}$ -Einfachbindungen in Distibananen $\text{R}_2\text{Sb}-\text{SbR}_2$, wie Ph_2Sb_2 (2.837(1) Å)^[12]. Tatsächlich liegt dieser Wert in einer Größenordnung, welche für an Übergangsmetallkomplexfragmente η^2 -koordinierte $\text{Sb}=\text{Sb}$ -Einheiten typisch ist, wie das Beispiel $[\text{Fe}\{\eta^2\text{-}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2\text{Sb}_2\}\text{CO}_4]$ (2.774(1) Å)^[13] zeigt. Die relativ zu den Bindungslängen in Distibananen verkürzte $\text{Sb}-\text{Sb}'$ -Bindung in **4** kann auch durch einen kleineren Atomradius des sp^2 -hybridisierten Sb -Zentrums, verglichen mit dem eines sp^3 -hybridisierten Sb -Zentrums in Distibananen, erklärt werden. Ähnliche Bindungsverkürzungen treten auch bei P-P-Bindungen mit sp^2 - und sp^3 -hybridisierten P-Zentren auf^[11]. Wahrscheinlich hat die ungewöhnliche Stabilität von **4** also ihren Grund in einer Kombination aus partieller Delokalisation der Doppelbindungen und starker sterischer Abschirmung eines jeden Antimonatoms. Die Stabilität der $\text{Sb}-\text{Sb}$ -Bindung in **4**, welche durch ein Fehlen des monomeren Fragments $[\text{Sb}(2,4,6\text{-C}_6\text{H}_2(\text{Bu}_3)\text{-}(\text{OSiMe}_3)]^+$ im Massenspektrum deutlich wird, lässt sich damit ebenfalls erklären. Im Massenspektrum entsprechender 2,3-Diphosphabutadiene treten dagegen Fragmente, die von einer P-P-Bindungsspaltung stammen, häufig auf^[8].

Betrachtet man den Reaktionsmechanismus für die Entstehung von **4**, so erscheint es plausibel, daß der erste Schritt die Salzeliminierung unter Bildung von **6** ist (Schema 1). Es folgt eine 1,3-Silylverschiebung, aus der das instabile Stibaalkin **7** resultiert. Aus **7** entsteht über eine Kupplungsreaktion und unter Eliminierung von Hexamethyldisilan **4**. Ähnliche Kupplungsreaktionen, die unter Abspaltung von Si_2Me_6 verlaufen, wurden auch bei der Herstellung von Disilenen beobachtet^[14]. Im Gegensatz dazu führt die verwandte Reaktion von **5** mit $\text{Li}[\text{As}(\text{SiMe}_3)_2(\text{THF})]$ zur Freisetzung von Hexamethyldisiloxan aus dem zu **6** analogen Arsanderivat, wobei das Arsaaalkin (2,4,6-C₆H₂/Bu₃)C≡As entsteht^[15, 15]; ein Stibaalkin bildet sich bei entsprechenden Umsetzungen jedoch nicht. Wir versuchen gegenwärtig, ein stabiles Stibaalkin auf anderem Wege herzustellen; daneben untersuchen wir die Ligandeneigenschaften von **4**.

Experimentelles

4: Zu einer Lösung von $\text{Li}[\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2(\text{DME})]$ (1.20 g, 3.3 mmol) in DME (20 mL) gab man bei -40°C **5** (1.02 g, 3.3 mmol) in DME (15 mL). Nach 4 d bei 20°C (unter Ausschluß von Licht) wurden von der so erhaltenen Lösung die flüchtigen Bestandteile unter verminderter Druck (10^{-3} mbar) entfernt und der Rückstand mit Hexan extrahiert. Die Extrakte wurden filtriert und das Filtrat im Vakuum (10^{-3} mbar) auf ca. 7 mL eingegengt. Nach 12 h Kühlen auf -30°C erhielt man aus dieser Lösung **4** als tiefrote Kristalle.

Ausb. 280 mg (18%); Schmp. 213 °C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS) δ = 0.43 (s, 18 H, OSiMe_3), 1.39 (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 1.65 (s, 36 H, $t\text{Bu}$), 7.47 (s, 4 H, Ar); MS (70 eV): m/z (%): 936(5) [M^+], 879(3) [$M^+ - t\text{Bu}$], 345(45) [$t\text{Bu}_3\text{PhCOSiMe}_3^+$], 273(100) [$t\text{Bu}_3\text{PhCO}^+$], 73(60) [SiMe_3^+], 57(58) [$t\text{Bu}^+$]; korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 12. September 1994 [Z 7307]

Stichworte: Antimonverbindungen · Heterobutadiene · Mehrfachbindungssysteme

- [1] N. C. Norman, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2431, zit. Lit.
- [2] G. D. Fong, R. L. Kuczkowski, A. J. Ashe III, *J. Mol. Spectrosc.* **1978**, *70*, 197.
- [3] a) A. J. Ashe III, T. R. Diephouse, J. W. Kampf, S. M. Al-Taweel, *Organometallics* **1991**, *10*, 2068; b) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, *ibid.* **1992**, *11*, 1491.
- [4] G. Ferguson, C. Glidewell, I. Gosney, D. Lloyd, S. Metcalfe, H. Lumbroso, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1988**, 1829.
- [5] P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2601.
- [6] G. Becker, A. Münch, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *492*, 15.
- [7] D. Durkin, P. B. Hitchcock, C. Jones, J. F. Nixon, noch unveröffentlicht.
- [8] G. Märkl, H. Sejpka, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 171.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **4**: $T = 173\text{ K}$; $\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{O}_2\text{Si}_2\text{Sb}_2$, triklin. Raumgruppe $\overline{P}\bar{1}$ (Nr. 2), $a = 9.894(4)$, $b = 11.031(4)$, $c = 12.215(4)$ Å, $\alpha = 101.58(3)$, $\beta = 110.97(3)$, $\gamma = 98.02(3)^\circ$, $Z = 1$, $\rho_{\text{rel.}} = 1.31\text{ gcm}^{-3}$, $V = 1187(1)$ Å³, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.7107$ Å), $\mu = 12.3\text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 486$, Kristallgröße $0.2 \times 0.15 \times 0.1$ mm. Strukturlösung nach der Schweratommethode, Verfeinerungen: $R = 0.074$, $R_w = 0.084$ mit 3200 beobachteten Reflexen ($I > 2\sigma(I)$) (Gesamtzahl der unabhängigen Reflexe: 4156); 226 Parameter, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer. Maximale Restelektronendichte $1.78(- 0.33)$ e Å⁻³; verwendete Programme SHELXS-86, MolEN. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturer untersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 938.
- [11] K. D. Dobbs, J. E. Boggs, A. H. Cowley, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 372.
- [12] K. van Deuter, D. Rehder, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, *9*, 167.
- [13] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, D. L. Bricker, D. H. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8211.
- [14] R. West, M. J. Fink, J. Michl, *Science* **1981**, *214*, 1343.
- [15] G. Märkl, H. Sejpka, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 264.

$\text{C}_{60}\text{H}_{60}$ und $\text{C}_{54}\text{H}_{48}$: Extraktion von Silber-Ionen mit neuen konkaven Kohlenwasserstoffen**

Jens Groß, Gabriele Harder, Fritz Vögtle*, Holger Stephan und Karsten Gloe

Sphärische Kohlenwasserstoffe mit intramolekularem Hohlraum sind sowohl für die Fullerene- als auch für die Wirt-Gast-Chemie interessant. So könnten einerseits aus sechzig Kohlenstoffatomen aufgebaute, dreidimensional verklammerte Molekülgerüste eventuell als Vorläufer zur gezielten Synthese von Fullerenen genutzt werden. Andererseits sollten sich in ihrem hydrophoben Hohlraum, der im Gegensatz zu dem von Fullerenen durch variable Öffnungen auf der Moleküloberfläche zugänglich ist, Metall-Ionen wie $\text{Ag}^{[11]}$ und $\text{Ga}^{[12]}$ sowie geladene^[3] und ungeladene^[4] organische Moleküle einschließen lassen.

Vor einiger Zeit haben wir über einen ersten sphärisch-konkaven Kohlenwasserstoff **1** berichtet, in dem vier Benzolringe über sechs Ethanobrücke verklammert sind^[5, 6]. $\text{C}_{36}\text{H}_{36}$ **1** repräsentiert den kleinsten Vertreter einer ganzen Familie von makropolyzyklischen Kohlenwasserstoffen, die aus 1,3,5-Trimethylenbenzol-Einheiten aufgebaut sind: In Abbildung 1 (oben) haben

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dr. J. Groß, Dipl.-Chem. G. Harder
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-53121 Bonn
Telefax: Int. + 228/73-5662

Dr. H. Stephan, Prof. Dr. K. Gloe
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Dresden

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt-Nr.: 13N6070) gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. V. Boekelheide und Herrn Prof. Dr. J. E. McMurry für die Überlassung von Vergleichsverbindungen sowie Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner, Herrn Dipl.-Chem. J. Benkoff und Herrn Dipl.-Chem. V. Breitkopf für die Durchführung der Hochdruckexperimente.