

Monocyclopentadienylstibine — Synthese und dynamisches Verhalten

Peter Jutzi*, Manfred Kuhn und Franz Herzog

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg,
D-8700 Würzburg, Am Hubland

Eingegangen am 17. Januar 1975

Monocyclopentadienylstibine **3a–f** werden durch Umsetzung der Cyclopentadienyllithium-Verbindungen **1a–e** mit Dimethylbromstibin (**2**) bzw. Antimontrichlorid (**5**) dargestellt, Verbindung **3f** auch durch Reaktion von **5** mit Cyclopentadienyltrimethylsilan (**4**). Im Vergleich zu Monocyclopentadienylarsinen sind die Cp-Stibine **3a–f** noch luftempfindlicher, thermisch dagegen merklich beständiger. ¹H-NMR-, IR- und Massenspektren werden beschrieben. Aufgrund von sigmatropen Umlagerungen der Dimethyl- bzw. Dichlorantimongruppierung liegen Moleküle mit fluktuierender Struktur vor.

Monocyclopentadienylstibines — Synthesis and Dynamic Behaviour

Monocyclopentadienylstibines **3a–f** are synthesized by the reaction of the cyclopentadienyllithium compounds **1a–e** with dimethylbromostibine (**2**) or trichlorostibine (**5**); compound **3f** was also prepared by the reaction of **5** with cyclopentadienyltrimethylsilane (**4**). The cp-stibines are considerably more air-sensitive but thermally more stable than monocyclopentadienylarsines. ¹H n. m. r., i. r., and mass spectra are described. Because of sigmatropic rearrangements of the dimethyl- and dichloroantimony group the molecules have a fluxional structure.

Vor kurzem haben wir über Synthese und Eigenschaften von Monocyclopentadienylarsinen berichtet¹⁾. Diese Verbindungen enthalten σ -gebundene Cp-Liganden und sind Moleküle mit fluktuierender Struktur. Im Rahmen unserer Untersuchungen an Vbelement-substituierten Cyclopentadienen haben wir die ersten Monocyclopentadienylstibine dargestellt, über deren Synthese, Eigenschaften und dynamisches Verhalten wir hier berichten. Das Tricyclopentadienylstibin ist bereits von E. O. Fischer und Mitarbb.²⁾ beschrieben worden.

Darstellung

Die Synthese von Monocyclopentadienylstibinen gelingt nach Verfahren, die wir bereits zur Darstellung der Cp-Arsine angewandt haben. Bei der Umsetzung entsprechender Cyclopentadienyllithium-Verbindungen **1a–e** mit Dimethylbromstibin (**2**) in Diäthyl-

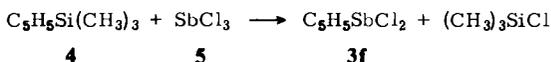
¹⁾ P. Jutzi und M. Kuhn, Chem. Ber. 107, 1228 (1974).

²⁾ B. Deubzer, M. Elian, E. O. Fischer und H. P. Fritz, Chem. Ber. 103, 799 (1970).

äther bzw. Diäthyläther/Tetrahydrofuran-Gemischen entstehen die Cyclopentadienylstibine **3a–e**.



1, 3	a	b	c	d	e
R	H	H	H	CH ₃	Si(CH ₃) ₃
R'	H	Si(CH ₃) ₃	CH ₃	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃



Das Dichlorcyclopentadienylstibin (**3f**) kann sowohl nach obigem Verfahren als auch durch Umsetzung von Cyclopentadienyltrimethylsilan (**4**) mit Antimontrichlorid (**5**) dargestellt werden.

3f stellt eine kristalline, farblose Substanz dar, die nur unter großen Ausbeuteverlusten sublimiert werden kann. Alle anderen Cp-Stibine sind hell- bis tiefgelbe, relativ viskose, klare Flüssigkeiten, die sich in den üblichen aprotischen organischen Solventien gut lösen. Aufgrund der vergleichsweise leichteren Oxidierbarkeit von Antimon(III)-Verbindungen sind Cp-Stibine noch luftempfindlicher als Cp-Arsine, was ihre Handhabung sehr erschwert. Das Auftreten farbloser Niederschläge in den Flüssigkeiten spricht für das Vorliegen bisher nicht näher untersuchter Oxidationsprodukte (siehe auch Massenspektrum von **3d**). Durch den Einbau einer Cp-ständigen Methylgruppe wird die Sauerstoff-Empfindlichkeit noch gesteigert.

Die Cyclopentadienylstibine **3a–e** sind thermisch merklich stabiler als das Cyclopentadienyldimethylarsin. Sie können bei Raumtemperatur längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahrt werden und lassen sich durch Vakuumdestillation ohne größere Ausbeuteverluste reinigen. Die thermische Beständigkeit kann durch Einführung von Silylgruppen am Cp-Ring noch gesteigert werden. Analoge Beobachtungen hatten wir bereits bei der Untersuchung mehrfach silylierter Cyclopentadienylsilane gemacht³⁾.

Struktur und dynamisches Verhalten

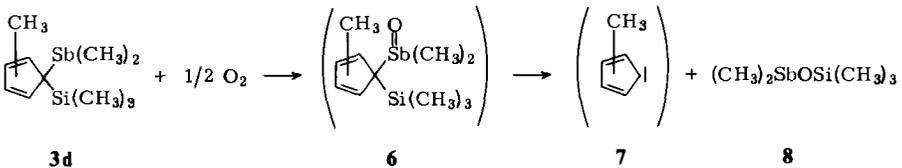
Die Massenspektren von **3a–f** sind unter gleichen Bedingungen aufgenommen worden und in Tab. 1 zusammengestellt. Sie zeigen die erwarteten Molekülionen und für jedes Fragment die entsprechende Isotopenverteilung. Die Fragmentierungsprozesse sind für alle Verbindungen sehr übersichtlich. Sehr leicht wird die jeweilige Cp–Antimon- bzw. Cp–Silicium-Bindung gespalten, wie aus den intensitätsstarken Fragmenten für die resultierende Cp-Einheit, die Trimethylsilicium- und die Dimethyl- bzw. Dichlorantimon-gruppierung hervorgeht. Des weiteren ist die sukzessive Abspaltung von silicium- und antimonständigen Methylgruppen zu beobachten. Das bei der thermischen Zersetzung von **3f** entstehende Antimon tritt im Massenspektrum dieser Verbindung als Sb₄- und Sb₃-Einheit auf.

³⁾ P. Jutzi und R. Sauer, J. Organomet. Chem. **50**, C 29 (1973).

Tab. 1. Massenspektren der Verbindungen 3a–f (Elektronenenergie 70 eV, Elektronenemission 280 μ A, Elektronenstoßquelle 220°C)

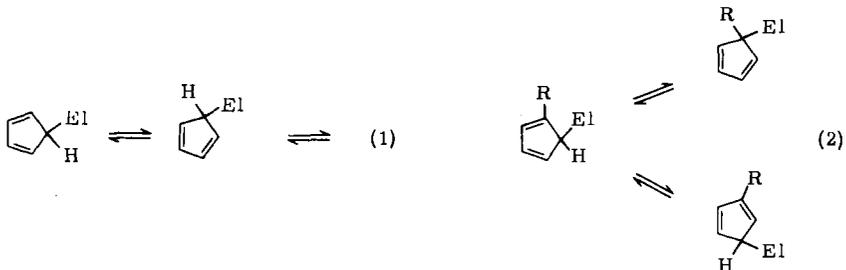
Verb.	<i>m/e</i>	Ion ⁺	Intensität (%)
3a	218/216	C ₇ H ₁₁ Sb	28/36
	203/201	C ₆ H ₈ Sb	76/100
	188/186	C ₅ H ₅ Sb	72/92
	153/151	C ₂ H ₆ Sb	28/36
	123/121	Sb	19/24
	65	C ₅ H ₅	100
3b	290/288	C ₁₀ H ₁₉ SbSi	5/8
	275/273	C ₉ H ₁₆ SbSi	51/65
	260/258	C ₈ H ₁₃ SbSi	25/30
	153/151	C ₂ H ₆ Sb	12/15
	123/121	Sb	3/4
	73	C ₃ H ₉ Si	100
3c	232/230	C ₈ H ₁₃ Sb	2/3
	217/215	C ₇ H ₁₀ Sb	7/9
	202/200	C ₆ H ₇ Sb	5/6
	153/151	C ₂ H ₆ Sb	13/20
	138/136	CH ₃ Sb	6/8
	123/121	Sb	5/7
	80	C ₆ H ₈	7
	79	C ₆ H ₇	100
	3d	304/302	C ₁₁ H ₂₁ SbSi
289/287		C ₁₀ H ₁₈ SbSi	26/32
274/272		C ₉ H ₁₅ SbSi	12/15
153/151		C ₂ H ₆ Sb	14/17
152		C ₉ H ₁₆ Si	31
138/136		CH ₃ Sb	8/11
137		C ₈ H ₁₃ Si	34
123/121		Sb	5/7
242/240		C ₅ H ₁₅ OSbSi	14/17
227/225		C ₄ H ₁₂ OSbSi	80/100
212/210		C ₃ H ₉ OSbSi	38/47
197/195		C ₂ H ₆ OSbSi	12/16
182/180		CH ₃ OSbSi	4/5
3e		362/360	C ₁₃ H ₂₇ SbSi ₂
	347/345	C ₁₂ H ₂₄ SbSi ₂	82/100
	332/330	C ₁₁ H ₂₁ SbSi ₂	32/40
	317/315	C ₁₀ H ₁₈ SbSi ₂	2/3
	259/257	C ₈ H ₁₂ SbSi	18/23
	244/242	C ₇ H ₉ SbSi	4/8
	194	C ₁₀ H ₁₈ Si ₂	8
	179	C ₉ H ₁₅ Si ₂	47
	153/151	C ₂ H ₆ Sb	9/11
	123/121	Sb	7/9
	73	C ₃ H ₉ Si	> 100
	3f	492/490/488/484	Sb ₄
369/367/365/363		Sb ₃	< 1
262/260/258/256		C ₅ H ₅ Cl ₂ Sb	3/24/56/43
225/223/221		C ₅ H ₅ ClSb	24/100/92
197/195/193/191		SbCl ₂	4/9/65/46
188/186		C ₅ H ₅ Sb	10/12
160/158/156		ClSb	4/17/15
123/121		Sb	8/10
66		C ₅ H ₆	70
65		C ₅ H ₅	> 100

Das im Massenspektrum von **3d** bei $m/e = 242/240$ auftretende Dimethyl(trimethylsilyloxy)stibin (**8**) sowie dessen durch Verlust von Methylgruppen entstehende Fragmente liefern einen Hinweis auf die oxidative Zersetzung dieses Stibins: Nach der primären Bildung des Antimonoxids **6** entstehen nach Knüpfung einer Si–O- und Spaltung der Si–C(Cp)-Bindung das massenspektrometrisch nicht nachweisbare Carben **7** und das Siloxystibin **8**. Aufgrund seiner Oxidationsanfälligkeit⁴⁾ sollte **8** bei Sauerstoff-Überschuß zur entsprechenden Antimon(V)-Verbindung weiterreagieren.



¹H-NMR- und IR-Spektren der Verbindungen **3a–f** bestätigen, daß es sich hier wie bei Cyclopentadienylarsinen um Moleküle mit fluktuierender Struktur handelt.

Für die fluktuierende Struktur dieser Verbindungen sind metallotrope Umlagerungen verantwortlich. Diese verlaufen bei Cyclopentadienen mit in 5-Stellung σ -gebundenen Elementen im Sinne von 1,2- oder 1,3-Verschiebungen (eine oder zwei sehr schnell aufeinanderfolgende 1,5-sigmatrope Umlagerungen)⁵⁾. Diese führen bei einfach substituierten Cyclopentadienen $\text{C}_5\text{H}_5\text{El}$ zu identischen Molekülen, sind also entartet (Gl. 1); bei mehrfach substituierten Cyclopentadienen können neue Isomere entstehen, wie in Gl. (2) an einer Verbindung des Typs $\text{C}_5\text{H}_4\text{REl}$ gezeigt wird.



Nach bisherigen Untersuchungen liegen in den thermodynamisch stabilsten Isomeren Methylgruppen vinylisch, IVb- und Vb-Elementliganden dagegen allylisch gebunden vor. Isomere mit vinyllig gebundenen IVb- und Vb-Elementen können durch Prototropie entstehen, die bei Raumtemperatur in der Regel nur sehr langsam abläuft⁵⁾.

Die ¹H-NMR-Spektren von **3a–f** sind in Tab. 2 zusammengestellt, diejenigen von **3b, c** und **d** in Abb. 1 wiedergegeben. Im Spektrum von **3a** treten olefinische und allylische Cp-Protonen nicht getrennt, sondern in Form eines gemittelten Resonanzsignals auf. Auch ein bei -60°C aufgenommenes Spektrum zeigt keine Signalverbreiterung, was für eine niedrige Aktivierungsenergie für die entartete Metallotropie der Dimethylantimongruppe spricht. Im Spektrum von **3b** beobachtet man für die Cp-Protonen zwei intensitätsgleiche Multipletts vom AA'BB'-Typ. Dieses Aufspaltungsmuster ist charakteristisch für

⁴⁾ H. Schmidbaur, H. S. Arnold und E. Beinhofer, Chem. Ber. **97**, 449 (1964).

⁵⁾ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Vol. 9, Part 2, Pergamon Press, Oxford 1973, dort weitere Zitate.

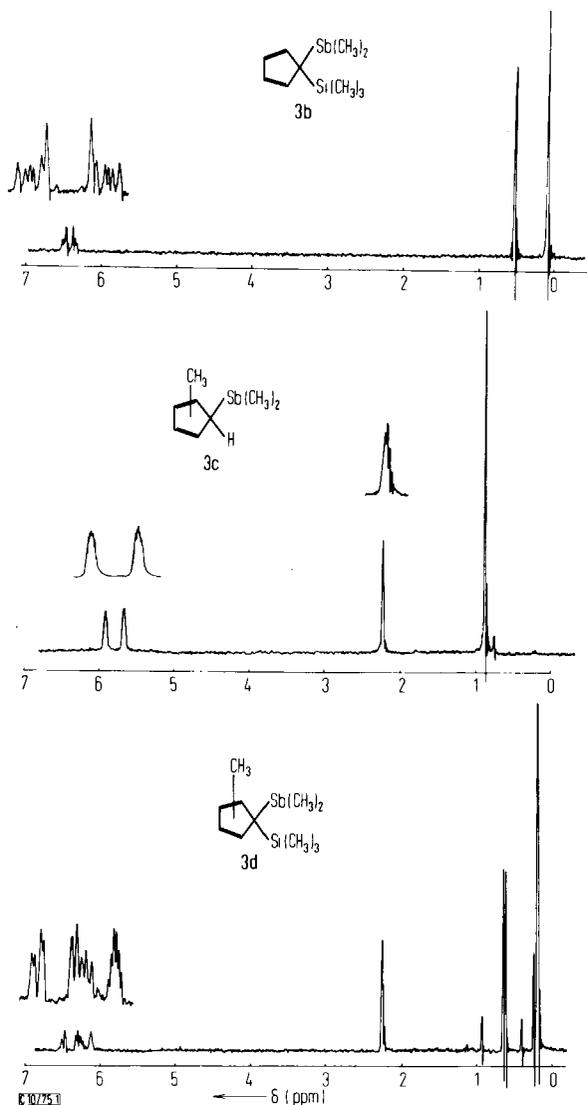


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren (100 MHz) von **3b**, **3c** und **3d**

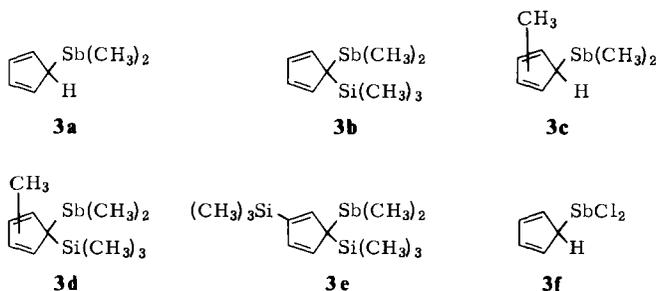
ein zweifach substituiertes Cyclopentadien mit fluktuierender Struktur für den Fall, daß metallotrope Umlagerungen im Rahmen der ^1H -NMR-Zeitskala sehr schnell ablaufen^{6,7)}. Aus der Lage des Resonanzsignals bei relativ niedriger Feldstärke kann geschlossen werden, daß das Isomerengleichgewicht nach Gl. (2) eindeutig auf der Seite des thermodynamisch stabileren 5,5-Isomeren liegt. Im Spektrum von **3c** erscheinen für die Cp-Protonen bei vergleichsweise hoher Feldstärke zwei Multipletts vom AA'BB'-Typ, die

⁶⁾ A. Davison und P. E. Rakita, *Inorg. Chem.* **9**, 289 (1970).

⁷⁾ Yu. A. Ustynyuk, A. V. Kisin und A. A. Zenkin, *J. Organomet. Chem.* **37**, 101 (1972).

somit als gemittelte Signale von olefinischen und allylischen Wasserstoffen aufzufassen und wiederum nur mit einer sehr schnell verlaufenden Metallotropie zu erklären sind. Das Multipllett der an einem olefinischen C-Atom gebundenen Methylgruppe entsteht durch Kopplung mit den Cp-Protonen sowie durch das Vorliegen von geringen Anteilen eines weiteren Isomeren, welches auch durch das zusätzliche schwache Singulett im Bereich der Dimethylantimon-Protonen angezeigt wird. Ein kompliziertes Spektrum zeigt Verbindung **3d**. Für alle Protonensorten erscheinen jeweils mehrere Resonanzsignale, die für das Vorliegen mehrerer Isomere sprechen, von denen zwei deutlich angereichert sind. Das Fehlen von Signalen für allylisch gebundene Wasserstoffatome sowie die Resonanz aller Cp-Protonen bei relativ niedrigem Feld zeigen, daß entsprechende C₅-H-Isomere – auch in durch Metallotropie ausgelösten Gleichgewichten – nur zu sehr geringem Prozentsatz anteilig sein können. Das Spektrum von **3e** zeigt für die drei Cp-Protonen und für alle siliciumständigen Methylgruppen jeweils nur ein Resonanzsignal, einer sehr schnell verlaufenden entarteten 1,3-Verschiebung der Dimethylantimongruppierung entsprechend. Auch in **3f** läßt sich das Auftreten eines scharfen Resonanzsignals für alle Cp-Protonen nur durch eine sehr schnelle, entartete Metallotropie erklären. Über detaillierte ¹H- und ¹³C-NMR-Studien an diesen komplizierten Mehrspinsystemen wird zusammen mit den Untersuchungen an Monocyclopentadienylarsinen an anderer Stelle berichtet.

Anhand von IR-Daten können σ - und π -gebundene Cp-Verbindungen dann unterschieden werden, wenn verschiedenartige lokale Symmetrien vorliegen. So ist nach gruppentheoretischen Auswahlregeln unter anderem auch eine unterschiedliche Anzahl von C–H-Valenzschwingungen zu erwarten. Für die Verbindungen **3a–f** sind in Tab. 2 die C–H-Valenzschwingungen des Cp-Gerüsts aufgeführt. Im Bereich oberhalb 3000 cm⁻¹ werden die olefinischen C–H-, im Bereich unter 3000 cm⁻¹ die allylischen C–H-Valenzschwingungen erwartet; letztere sind nur in **3f** zuzuordnen, in **3a–e** werden sie von den C–H-Valenzschwingungen der Methylgruppen überdeckt. Aufgrund der oben angeführten Kriterien kann nur für **3a** und **f** eindeutig eine σ -Cp-Struktur abgeleitet werden, analoge Bindungsverhältnisse für **3b–e** sind jedoch naheliegend und durch die ¹H-NMR-Spektren bestätigt. Die vollständigen IR-Daten für **3a–f** sind im Experimentaltail aufgeführt. Nach ¹H-NMR-spektroskopischen Daten und unter Berücksichtigung sterischer Aspekte sollten in den durch sigmatrope Umlagerungen ausgelösten Gleichgewichten die Verbindungen **3a–f** hauptsächlich in Form der folgenden Isomeren vorliegen:



Das dynamische Verhalten dieser Verbindungen ist qualitativ demjenigen von Cyclopentadienylstannanen^{6,7)} vergleichbar.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (100 MHz, δ-Werte in ppm von TMS zu niedrigeren Feldstärken, Lösungsmittelsignale auf TMS als Referenzsignal umgerechnet) und IR-Daten (Cp–H-Valenzschwingungsbereich) von **3a–f**

Verb.	Lösungsmittel	Cp-H	Cp-CH ₃	Sb(CH ₃) ₂	Si(CH ₃) ₃	vC–H (cm ⁻¹)
3a	[D ₆]Aceton	6,04 s [5]	–	0,8 s [6]	–	3100 sh 3090 s 3065 s
b	[D ₆]Aceton	6,46 mc [2] 6,38 mc [2]	–	0,5 s [6]	0,07 s [9]	3095 m 3080 s 3065 sh 3040 w
c	Methylenchlorid	5,66 mc [2] 5,91 mc [2]	2,22 mc [3]	0,87 s [6] 0,75 s	–	3096 m 3060 m
d	Methylenchlorid	6,40 mc } [3] 6,30 mc } 6,12 mc }	2,26 mc [3]	0,61 s } [6] 0,64 s } 0,94 s }	0,18 s } [9] 0,24 s } 0,40 }	3080 m 3050 m
e	Methylenchlorid	6,66 s [3]	–	0,60 [6]	0,19 [18]	3080 m 3050 m
f	Diäthyläther	6,40 s	–	–	–	3115 m 2960 w 3085 m 2920 sh 3055 m

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. N. Pelz für die Aufnahme der Massenspektren, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Argonatmosphäre durchgeführt. Die Probenentnahme für spektroskopische und analytische Untersuchungen erfolgte in einem speziellen „Argon-Kasten“. Für die Aufnahme von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren stand ein Varian XL 100-Spektrometer, für IR-Spektren ein Perkin-Elmer-Spektrometer Nr. 457 und für Massenspektren ein Gerät SM1-BH der Firma Varian-MAT zur Verfügung. C,H-Analysen wurden im Mikrolaboratorium des Instituts durchgeführt. Molekül-Massen wurden massenspektrometrisch ermittelt.

Cyclopentadienyldimethylstibin (3a): 3.80 g (57 mmol) frisch dest. Cyclopentadien werden in 100 ml Diäthyläther bei -40°C mit der äquivalenten Menge einer n-Butyllithium/Hexan-Lösung metalliert. Anschließend werden 13.60 g (57 mmol) Dimethylbromstibin in 30 ml Diäthyläther langsam zugetropft. Hierbei tritt eine leichte Gelbfärbung auf, der flockige Cp-Li-Niederschlag weicht langsam einem feinkristallinen Niederschlag von LiBr. Nach Abfiltrieren des LiBr und Abziehen des Äthers wird **3a** durch Vak.-Destillation isoliert. Sdp. $62^\circ\text{C}/5$ Torr, Ausb. 6.0 g (49%).

IR (in Substanz, 0.025-mm-KBr-Küvette): 3100 sh, 3090 s, 3065 s, 2980 s, 2905 s, 2780 w, 2360 w, 1800 m, 1700 w, 1640 m, 1460 s, 1435 sh, 1405 m, 1390 sh, 1385 s, 1340 m, 1300 m, 1230 m, 1210 s, 1110 w, 1090 s, 1020 s, 1000 m, 960 s, 920 ss, 900 ss, 820 s, 740 ss, 635 ss, 560 w, 510 ss.

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{Sb}$ (216.9) Ber. C 38.76 H 5.11 Gef. C 38.24 H 4.96

Dimethyl(trimethylsilyl)cyclopentadienylstibin (3b): 5.40 g (39 mmol) Cyclopentadienyltrimethylsilan werden in 100 ml Diäthyläther bei -40°C mit der äquivalenten Menge einer n-Butyllithium/Hexan-Lösung metalliert. Man gibt 9.0 g (38.6 mmol) Dimethylbromstibin in 20 ml Diäthyläther langsam zu, wobei sich das Reaktionsgemisch gelb färbt. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen LiBr und Abziehen des Äthers wird **3b** durch Vak.-Destillation isoliert. Sdp. $73^\circ\text{C}/1$ Torr, Ausb. 6.2 g (56%).

IR (in Substanz, 0.025-mm-KBr-Küvette): 3095 m, 3080 s, 3065 sh, 3040 w, 2960 ss, 2905 s, 2780 w, 1810 m, 1700 w, 1640 m, 1535 m, 1430 s, 1410 s, 1390 m, 1315 m, 1290 m, 1270 ss, 1255 ss, 1210 s, 1170 w, 1135 s, 1125 s, 1080 m, 1070 m, 1033 ss, 980 ss, 930 m, 905 m, 895 w, 870 m, 830 ss, 800 m, 750 s, 710 s, 690 s, 625 s, 600 w, 510 ss, 430 ss.

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{SbSi}$ (289.1) Ber. C 41.54 H 6.62 Gef. C 40.83 H 6.23

Dimethyl(methylcyclopentadienyl)stibin (3c): Zu einer Suspension von 40.0 mmol Methylcyclopentadienyllithium in 50 ml Diäthyläther werden 9.27 g (40 mmol) Dimethylbromstibin bei -78°C langsam getropft, wobei die Lösung eine tiefgelbe Farbe annimmt und LiBr ausfällt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -30 bis -10°C wird **3c** durch Vak.-Destillation isoliert. Sdp. $32-34^\circ\text{C}/0.04$ Torr, Ausb. 5.4 g (58%).

IR (in Substanz, 0.025-mm-KBr-Küvette): 3096 m, 3060 m, 2960 s, 2910 s, 1580 m, 1480 s, 1445 s, 1405 m, 1380 m, 1370 sh, 1300 w, 1225 w, 1205 s, 1160 s, 1100 w, 1080 m, 1030 w, 1015 m, 980 w, 960 m, 930 ss, 900 s, 830 m, 820 m, 790 ss, 755 s, 640 m, 615 w, 590 s, 560 w, 510 ss, 370 s, 335 s.

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Sb}$ (230.9) Ber. C 41.61 H 5.67 Gef. C 42.36 H 5.82

Dimethylmethyl(trimethylsilyl)cyclopentadienylstibin (3d): 4.56 g (30 mmol) Trimethyl(methylcyclopentadienyl)silan werden in 110 ml Diäthyläther unter Eiskühlung mit der äquivalenten Menge einer n-Butyllithium/Hexan-Lösung metalliert. Zu der klaren Lösung der Lithiumverbindung werden 6.95 g (30 mmol) Dimethylbromstibin langsam getropft. Hierbei färbt sich die Lösung tiefgelb und ein farbloser Niederschlag fällt aus, der sich im Laufe der Reaktion gelbbraun

verfärbt. Nach 24 h wird abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem Rückstand wird **3d** durch Vak.-Destillation isoliert. Sdp. 44–46°C/0.04 Torr, Ausb. 3.8 g (44%).

IR (in Substanz, 0.025-mm-KBr-Küvette): 3080 m, 3050 m, 2955 s, 2920 s, 2865 m, 1700 w, 1620 w, 1575 m, 1460 m, 1405 m, 1380 m, 1310 w, 1265 s, 1255 ss, 1220 s, 1205 m, 1165 w, 1130 m, 1110 w, 1075 m, 1060 sh, 1030 sh, 1020 sh, 995 ss, 970 sh, 950 w, 930 w, 880 ss, 835 ss, 815 sh, 770 s, 750 m, 720 s, 690 s, 620 s, 600 ss, 510 ss, 450 s, 430 ss, 395 w, 370 m, 315 m, 285 m.

$C_{11}H_{21}SbSi$ (303.2) Ber. C 43.58 H 6.98 Gef. C 43.76 H 7.14

[Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl]dimethylstibin (**3e**): 8.42 g (40 mmol) Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien werden in 100 ml Diäthyläther bei –78°C mit der äquivalenten Menge einer n-Butyllithium/Hexan-Lösung metalliert. Die ausgefallene Lithiumverbindung wird durch Zugabe von 40 ml Tetrahydrofuran wieder gelöst. Zu dieser klaren gelben Lösung werden bei Raumtemp. 6.95 g (30 mmol) Dimethylbromstibin langsam getropft, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach 48stdg. Stehenlassen im Kühlschrank werden die Lösungsmittel abgezogen und der Niederschlag abfiltriert. Letzte Reste an Tetrahydrofuran konnten erst nach 1stdg. Abziehen bei 60–70°C und 25–0.04 Torr entfernt werden. Aus dem Rückstand wird **3e** durch Vak.-Destillation isoliert. Sdp. 74–75°C/0.04 Torr, Ausb. 6.1 g (56%).

IR (in Substanz, 0.025-mm-KBr-Küvette): 3080 w, 3050 w, 2960 m, 1515 w, 1445 s, 1405 m, 1345 w, 1315 w, 1265 s, 1255 ss, 1205 w, 1150 w, 1130 m, 1070 w, 995 ss, 905 ss, 880 ss, 830 ss, 770 m, 750 s, 740 sh, 725 m, 690 s, 625 s, 615 m, 505 s, 450 s, 415 s, 325 m, 300 m.

$C_{13}H_{27}SbSi_2$ (361.5) Ber. C 43.22 H 7.52 Gef. C 43.50 H 7.35

Dichlorcyclopentadienylstibin (**3f**)

a) Eine Suspension von 40 mmol Cp-Lithium in 100 ml Diäthyläther wird langsam zu einer Lösung von 9.1 g (40 mmol) Antimontrichlorid in 80 ml Diäthyläther getropft. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen LiCl und Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein fester Rückstand, aus dem **3f** durch Sublimation bei 0.05 Torr und etwa 70°C isoliert wird. Ausb. 4.9 g (47%).

b) Zu einer Lösung von 6.8 g (30 mmol) Antimontrichlorid in 20 ml Diäthyläther werden 4.15 g (30 mmol) (Trimethylsilyl)cyclopentadien gegeben. Nach dreitägigem Aufbewahren im Kühlschrank haben sich aus der klaren, gelblichen Lösung farblose Kristalle abgeschieden; die Trimethylchlorsilan-Abspaltung ist laut 1H -NMR-Spektrum nahezu quantitativ. Beim Abfiltrieren färben sich die Kristalle oberflächlich schwarz. Durch Sublimation bei 0.05 Torr und etwa 70°C kann reines, farbloses und kristallines **3f** erhalten werden. Ausb. 5.7 g (73%), Schmp. (Differentialthermoanalyse): 92°C (Zers.).

IR (CCl_4 -Lösung, 1.0-mm-NaCl-Küvette): 3115 m, 3085 m, 3055 m, 2960 w, 2920 sh, 2280 m, 1845 m, 1820 m, 1410 s, 1395 m, 1370 w, 1315 m, 1260 ss, 1220 ss, 1110 s, 1085 s, 1045 m, 1010 s, 970 s.

$C_5H_5Cl_2Sb$ (257.8) Ber. C 23.29 H 1.95 Gef. C 23.21 H 2.00

[10/75]