

Synthesen und Strukturen von Ethyl-, Propyl-, Butyl- und Mesitylantimon

Mustafa Ateş^a, Hans Joachim Breunig^{a*}, Sabahittin Güleç^a, Werner Offermann^a, Karl Häberle^b und Martin Dräger^b

Fachbereich 2 (Chemie) der Universität Bremen^a,
Leobener Straße, D-2800 Bremen

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität Mainz^b,
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

Eingegangen am 21. Oktober 1988

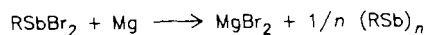
Keywords: Tetraalkylcyclotetrestibanes / Pentaalkylcyclopentastibanes / Alkylantimony polymers / Tetramesitylcyclotetrestibane

Die Enthalo-genierung von Alkylantimonidibromiden RSbBr_2 ($\text{R} = \text{Et, Pr, Bu}$) mit Mg in THF führt zu gelben Lösungen, die überwiegend die Antimonfünfringe $(\text{RSb})_5$, neben den Vierringen $(\text{RSb})_4$ enthalten. Die Trimeren $(\text{RSb})_3$ können massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Beim Entfernen des Lösungsmittels bilden sich reversibel die Polymeren $(\text{RSb})_x$ ($x \geq 5$) in Form schwarzer Festkörper. In den Ringen nehmen die Substituenten R maximale *trans*-Positionen ein. Die Kristallstruktur von $(\text{MesSb})_4 \cdot \text{Benzol}$ enthält linear $\cdots \text{Sb}_4 \cdots \text{Sb}_4 \cdots$ -verknüpfte Cyclotetrestiban-Aren-Komplexe mit guter η^6 -Haptizität des Benzolmoleküls an eines der vier Sb -Atome (Ringmitte $\cdots \text{Sb}$ 3.81 Å, Winkel zur Flächennormale 5°). Der Sb_4 -Ring ist stark und uneinheitlich gefaltet.

Organoantimon(I)-Verbindungen der Zusammensetzung RSb sind bisher entweder als gelbe Ringe $(\text{RSb})_n$ [$\text{R} = t\text{Bu}$, $n = 4, 5$; $\text{R} = \text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, $n = 4$; $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$, $n = 3, 4$; $\text{R} = \text{Ph}$, $n = 6$; $\text{R} = \sigma\text{-Me}_3\text{C}_5$, $n = 4$] oder als schwarze Polymere der Zusammensetzung $(\text{RSb})_x$ ($\text{R} = \text{Me, Ph, Bu, iPr}$) beschrieben worden¹⁻⁶. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese und Struktur von Verbindungen mit $\text{Sb}-\text{Sb}$ -Bindung haben wir uns für Systeme interessiert, in denen Umwandlungen zwischen Ringen vom Typ $(\text{RSb})_n$ und Polymeren des Typs $(\text{RSb})_x$ auftreten und berichten darüber am Beispiel von Ethyl-, Propyl- und Butylantimon. Die Struktur eines stabilen Antimonvierrings belegt die Röntgenstrukturanalyse von Mesitylantimon im Solvat $(\text{MesSb})_4 \cdot \text{Benzol}$.

Herstellung und Eigenschaften von Ethyl-, Propyl- und Butylantimon

Die Alkylantimonidibromide EtSbBr_2 , PrSbBr_2 oder BuSbBr_2 reagieren bei Raumtemperatur mit Magnesium in THF zu gelben Cyclostibanen $(\text{RSb})_n$. In Lösung liegen Gleichgewichte vor, die überwiegend die Fünfringe $(\text{EtSb})_5$



		1a-3b	
	R n	R n	
1a	Et 5	1b	Et 4
2a	Pr 5	2b	Pr 4
3a	Bu 5	3b	Bu 4

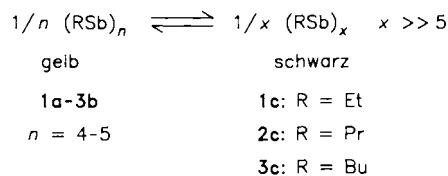
$(\text{MesSb})_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$
4

Syntheses and Structures of Ethyl-, Propyl-, Butyl-, and Mesitylantimony

Dehalogenation of alkylantimony dibromides RSbBr_2 ($\text{R} = \text{Et, Pr, Bu}$) with Mg in THF gives yellow solutions containing mainly five-membered antimony rings $(\text{RSb})_5$ and four-membered antimony rings $(\text{RSb})_4$. The trimers $(\text{RSb})_3$ are identified by mass spectrometry. Evaporation of the solutions reversibly gives black solids of the polymers $(\text{RSb})_x$ ($x \geq 5$). The substituents R in the cycles preferentially adopt *trans* positions. The crystal structure of $(\text{MesSb})_4 \cdot \text{benzene}$ contains linear $\cdots \text{Sb}_4 \cdots \text{Sb}_4 \cdots$ connected cyclotetrestibane-arene complexes with good η^6 -hapticity of the benzene molecule to one of the four Sb atoms (ring center $\cdots \text{Sb}$ 3.81 Å, angle to the perpendicular line 5°). The Sb_4 ring is folded considerably.

(1a), $(\text{PrSb})_5$ (2a) oder $(\text{BuSb})_5$ (3a) neben den Vierringen $(\text{EtSb})_4$ (1b), $(\text{PrSb})_4$ (2b) oder $(\text{BuSb})_4$ (3b) enthalten.

Die neuen Cyclostibane lösen sich sehr gut in Solventien wie THF, Petrolether oder Benzol. In Lösung sind sie bei Raumtemperatur mehrere Tage lang beständig und zerfallen nur langsam zu Antimon, Tetraalkyldistibanen und Trialkylstibanen. Wenn das Lösungsmittel entfernt wird, wandeln sich die Ringe in die Polymeren $(\text{EtSb})_x$ (1c), $(\text{PrSb})_x$ (2c) oder $(\text{BuSb})_x$ (3c) um. Die Polymerisation kann durch vorsichtiges Erwärmen der Polymeren in Substanz oder in Gegenwart von Lösungsmitteln rückgängig gemacht werden.

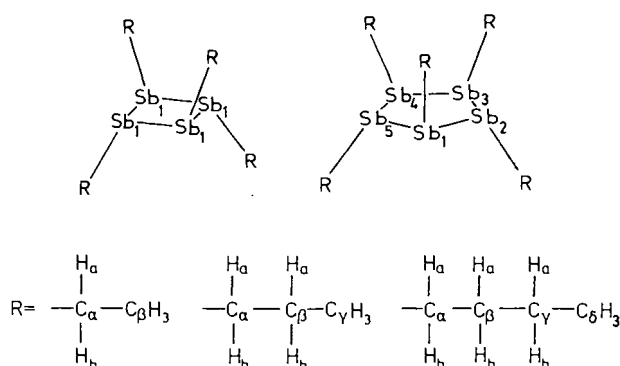


Die Antimonkettenverbindungen 1c-3c sind schwarze Festkörper, die als Pulver oder glänzende Filme anfallen. Preßlinge der undotierten Pulver zeigen eine geringe elektrische Leitfähigkeit (1c, 2c: $\sigma = 2 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$; 3c: $\sigma = 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$). Chemisch sind die Polymere 1c-3c deutlich reaktionsträger als die Ringe. Dies betrifft die Oxidation mit Sauerstoff, die an trockener Luft farblose Feststoffe der Zusammensetzung $(\text{RSbO})_x$ liefert, und die Bromierung, bei der wieder die entsprechenden Alkylantimonidibromide gebildet werden. Die thermische Zersetzung bei ca. 150°C liefert

Trialkylstibane und Tetraalkyldistibane. Durch Erwärmen auf ca. 60 °C in Benzol werden die Polymere in die Ringe umgewandelt.

Die Produktverteilung in Lösung ergibt sich aus den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. In Benzol liegen bei Raumtemperatur überwiegend Fünfringe (**1a** 88%; **2a** 95%; **3a** 93%) neben Vierringen (**1b** 12%; **2b** 5%; **3b** 7%) vor. Dreiringe lassen sich mit Hilfe der Kernresonanz nicht sicher nachweisen.

Die Strukturzuordnung stützt sich auf die Intensitätsverhältnisse der NMR-Signale der Reste R (Tab. 1). Bei Annahme maximaler *trans*-Ständigkeit ergeben sich die im Formelschema dargestellten Ringmoleküle, die aus Symmetriegründen zu charakteristischen Intensitätsverhältnissen der Signale nicht äquivalenter Reste R führen.



Im Protonenspektrum von **1a, b** (Abb. 1) erkennt man unschwer die für den Fünfring **1a** typische Methylverteilung von 2:2:1 sowie ein einzelnes weiteres Signal, das dem Vierring **1b** zugeordnet werden muß. Für den aufgrund des MS-Befundes möglichen Dreiring (EtSb)₃ wären zwei Methylsignale mit dem Intensitätsverhältnis 2:1 zu erwarten. Bei genauer Betrachtung findet man auch bei den Methylensignalen die gleiche Intensitätsverteilung wie bei den Methylsignalen.

Das exponierte Signal bei 2.32 ppm ordnen wir einem Paar symmetrischer Methylenprotonen in den beiden *cis*-ständigen Resten, also $\text{H}_{3,4\alpha}$ oder $\text{H}_{3,4\beta}$ zu. Die Tieffeldverschiebung erklären wir mit der räumlichen Nähe dieser beiden Protonen. Die weiteren Methylensignale können als AB-Kopplungsmuster ausgewertet werden; ihre Zuordnung ist dann zwingend. Bei der Zuordnung der Methylsignale zu $\text{H}_{3,4\beta}$ bzw. $\text{H}_{2,5\beta}$ folgen wir der Plausibilitätsabwägung, daß das Signal der letzteren wegen der größeren strukturellen Ähnlichkeit (zu beiden Nachbarresten *trans*-ständig) näher am Signal von $\text{H}_{1\beta}$ liegen sollte.

Die ^1H -Spektren von **2** und **3** sind nicht mehr vollständig nach Regeln erster Ordnung zu analysieren, doch ist im Fall von **2a** und **3a** das Signal bei tiefem Feld von $\text{H}_{3,4\alpha}$ oder $\text{H}_{3,4\beta}$ deutlich abgetrennt von den anderen H_α -Signalen, zu denen es im charakteristischen Intensitätsverhältnis 2:8 steht. Ebenso ist stets das H_α -Signal der Vierringe **2b** und **3b** separiert und erlaubt die Bestimmung der Produktverteilung. Da aus einer weiteren Analyse der Multipletts keine weitere strukturelle Information erwachsen würde, haben wir darauf verzichtet.

Wertvoller sind in diesen Fällen die ^{13}C -NMR-Daten, die für das DEPT-Spektrum des Propylprodukts in Tab. 1 angegeben sind. Innerhalb dreier Signalgruppen für C_α (um 12 ppm), C_β (um 27 ppm) und C_γ (um 18 ppm) finden wir wieder das für den Fünfring charakteristische Intensitätsmuster 2:2:1. Erwartungsgemäß nehmen die Verschiebungsunterschiede innerhalb einer Gruppe von C_α nach C_γ ab. Die weiteren Signale können vom Vierring oder von Zersetzungsprodukten, die auch im Protonenspektrum aufscheinen, stammen.

In den Massenspektren erscheinen nicht nur die Signale der Antimon-Vier- und -Fünf-Ringe **1a, 1b, 2a, 2b** oder **3a, 3b**, sondern auch die Signale der Trimeren $(\text{RSb})_3$ ($\text{R} = \text{Et, Pr, Bu}$) in der charakteristischen Isotopenverteilung. Dabei macht es keinen Unterschied, ob die Proben aus konzentrierten Lösungen der Ringe oder aus den Polymeren bestehen. Letztere werden also auch beim Erwärmen im Massenspektrometer zu den Ringen abgebaut. Durch Variation der Elektronenenergie und die Beobachtung metastabiler Signale konnte sichergestellt werden, daß es sich bei den Ionen R_nSb_3^+ ($n = 0-3$) und R_nSb_4^+ ($n = 0-4$) nicht um Fragmente der Fünfringe handelt. Der Abbau der Ringe verläuft unter Alkyl- und Alkenverlust bis zu Sb_5 , Sb_4 oder Sb_3 . Die relative Intensität der Signale nimmt von den Pentameren zu den Trimeren stark zu. Dies spiegelt die unterschiedliche Flüchtigkeit der Ringe wider und entspricht nicht ihren Anteilen in kondensierter Phase.

Wegen der besonderen Eigenschaften der Alkylcyclostibane **1a–3b** gelang es bisher weder durch Destillation noch

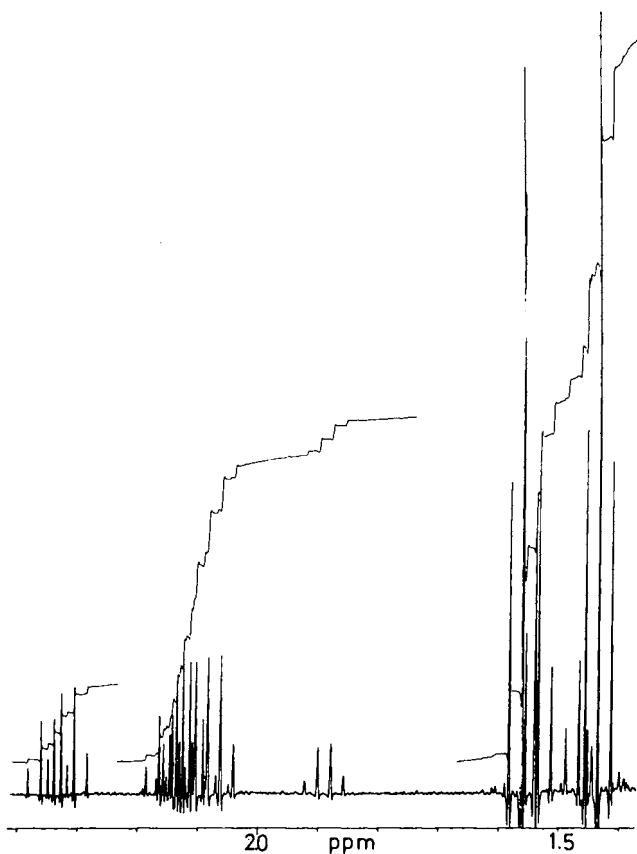


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektrum von **1a, b**

Tab. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Ringe **1a**, **1b**, **2a**, **2b**, **3a** und **3b** in C_6D_6

		$\delta^1\text{H}$							
		$\text{H}_{1\alpha}$	$\text{H}_{2,5\alpha\alpha}$	$\text{H}_{2,5\alpha\beta}$	$\text{H}_{3,4\alpha\alpha/\beta}$	$\text{H}_{3,4\alpha\alpha/\beta}$	$\text{H}_{1\beta}$	$\text{H}_{2,5\beta}$	$\text{H}_{3,4\beta}$
1a		2.073	2.145	2.091	2.323	2.143	1.536	1.560	1.434
1b		1.889					1.468		
		$\text{H}_{3,4\alpha\alpha/\beta}$		H_α		H_β	$\text{H}_{1\gamma}$	$\text{H}_{2,5\gamma}$	$\text{H}_{3,4\gamma}$
2a		2.42–2.50 m [2H]		2.18–2.33 m [8H]		1.6–1.9 m	0.978	0.958	0.947
2b				2.01–2.07 m					
		$\text{H}_{3,4\alpha\alpha/\beta}$		H_α		H_β	H_γ		H_δ
3a		2.48–2.57 m [2H]		2.25–2.40 m [8H]		1.7–1.9 m	1.32–1.45 m		0.88, 0.89
3b				2.08–2.13 m					
		$J(\text{Hz})$							
		$1\alpha/\beta$	$2,5\alpha/\beta$	$3,4\alpha\alpha/\beta$		$3,4\alpha\beta/\beta$		$2,5\alpha\alpha/\beta$	$3,4\alpha\alpha/\beta$
1a		7.80	7.30	7.80		7.55		12.10	11.71
1b		7.55							
		β/γ							
2a		7.25							
		γ/δ							
3a		7.55							
		$\delta^{13}\text{C}$							
		C_α		C_γ		C_β			
2a		11.059 11.803 13.913		17.895 18.171 18.276		26.370 27.116 27.303			

durch Kristallisation, einzelne Ringe anzureichern. Einkristalle eines Cyclostibans wurden von $(\text{MesSb})_4 \cdot \text{Benzol}$ (**4**) erhalten. Die Synthese dieser Verbindung verläuft ebenfalls über die Enthalogenierung des entsprechenden Dibromids mit Mg in THF⁴⁾. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Äquivalenz der Mesitylsubstituenten an. Im EI-Massenspektrum erscheint das Molekül-Ion $(\text{MesSb})_4^+$, allerdings mit nur geringer Intensität.

Röntgenstrukturanalyse von $(\text{MesSb})_4 \cdot \text{Benzol}$ (**4**)

Die Kristallstruktur von **4** enthält stark gefaltete Sb_4 -Ringe ($\text{Sb}-\text{Sb}$ 2.85 Å) mit *trans*-ständigen Mesitylgruppen ($\text{Sb}-\text{C}$ 2.18 Å) (Abb. 2). Das Benzolmolekül ist an $\text{Sb}(3)$ gebunden ($\text{Sb} \cdots \text{Aren}$ -Schwerpunkt 3.81 Å), und diese $(\text{MesSb})_4 \cdot \text{Benzol}$ -Einheiten bilden über intermolekulare Kontakte ($\text{Sb} \cdots \text{Sb}$ 3.88 Å) die in Abb. 3 skizzierten Ketten in *z*-Richtung der Kristallstruktur. Zwischen solchen Ketten bestehen nur van-der-Waals-Wechselwirkungen ($\text{Sb} \cdots \text{Sb}$ und $\text{Sb} \cdots \text{Aren} > 5$ Å). Tab. 2 beschreibt die Koordination um $\text{Sb}(1)$ bis $\text{Sb}(4)$ anschaulich auf der Basis von Tetraedern und Ψ -trigonalen Bipyramiden. Auffallend ist die Ähnlichkeit der Umgebung von $\text{Sb}(2)$ und $\text{Sb}(4)$. Die aus der vorliegenden Vierringstruktur zwangsläufig folgenden kurzen transannularen 1,3-Abstände [$\text{Sb}(1) \cdots \text{Sb}(3)$ 3.549(1) und $\text{Sb}(2) \cdots \text{Sb}(4)$ 3.968(1) Å] führen zu anomal spitzen Polyederwinkeln ($40-50^\circ$) und sind bei der Koordinationsbeurteilung in Tab. 2 nicht berücksichtigt.

Das isolierte $(\text{MesSb})_4$ -Molekül in Abb. 3 ist auf Grund der unterschiedlichen Koordination an seinen Sb-Atomen uneinheitlich gefaltet [Faltungswinkel $\text{Sb}(1) \cdots \text{Sb}(3)$

$119.8(1)$, $\text{Sb}(2) \cdots \text{Sb}(4)$ 125.2° ; Torsionswinkel im Sb_4 -Ring $4 \times \pm 39.8(1)^\circ$]. Die Verzerrung führt im Vergleich mit den D_{2d} -symmetrischen Vierringen $(t\text{BuSb})_4$ ⁵⁾ und $(\sigma\text{-Me}_3\text{C}_5\text{Sb})_4$ ⁶⁾ (einheitliche Faltung um 133 bzw. 144°) zu einer Symmetrierniedrigung auf näherungsweise C_{2v} . Auch die Mesitylsubstituenten sind näherungsweise entsprechend dieser Symmetrie angeordnet. Sie nehmen eine Mittellage zwischen isokliner und äquatorialer Stellung ein (Torsionswinkel $8 \times 133-146^\circ$) und stehen antiklinal zueinander (Torsions-

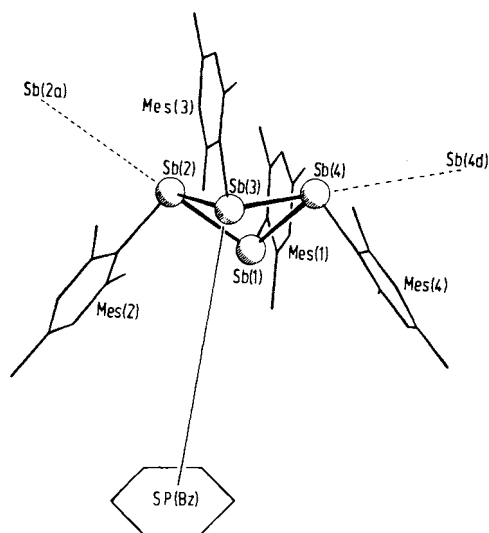


Abb. 2. $(\text{MesSb})_4 \cdot \eta^6\text{-Benzol}$ -Komplex (**4**) mit angedeuteten intermolekularen Verknüpfungsrichtungen (Numerierung der Atome und Gruppen wie in Tab. 2 und 3, SP(Bz) = Schwerpunkt des Benzolmoleküls)

winkel $4 \times 117-121^\circ$). Die Sb-Sb- und Sb-C-Abstände liegen im Normalbereich (s. Literaturzusammenstellung in Lit.⁵⁾).

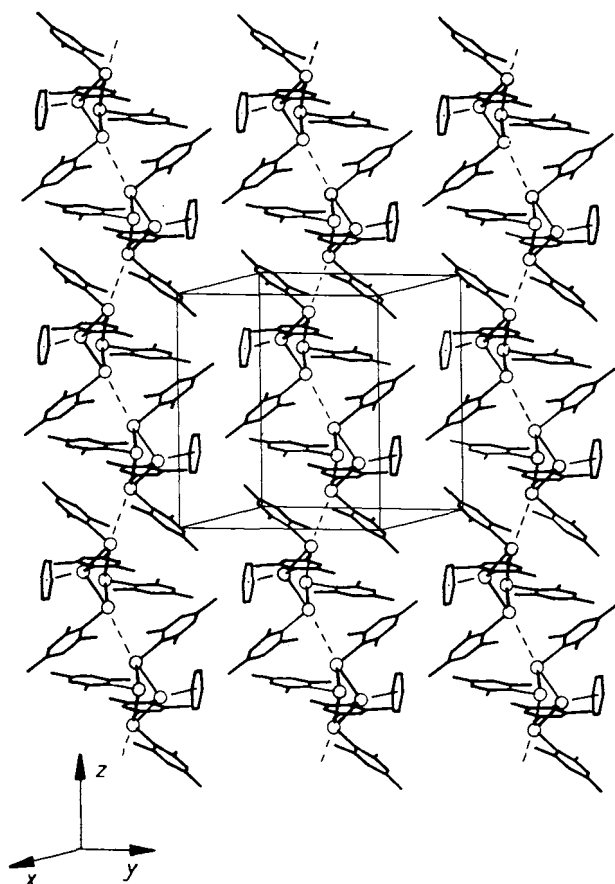


Abb. 3. Kristallstruktur von **4**

Die η^6 -Aren-Koordination des Benzolmoleküls an Sb(3) ist mit einem Schwerpunktsabstand von 3.81 Å zwar schwächer als in den beschriebenen η^6 -Arenkomplexen $C_6Et_6 \cdot SbCl_3$ und $C_6H_3Me_3 \cdot SbBr_3$ (Schwerpunktsabstände 2.96⁷⁾ und 3.22–3.33 Å⁸⁾), entspricht in ihrer Geometrie aber völlig diesen Vergleichsverbindungen. In allen drei Fällen bleibt die pyramidale Gestalt der „freien“ Gruppen Sb(Sb₂C), SbCl₃ und SbBr₃ weitgehend erhalten, und die Sb-Atome sind nahezu exakt über den Ringzentren angeordnet (Winkel zur Ringnormalen 5° gegenüber 1° ⁷⁾ und $5-9^\circ$ ⁸⁾). Die formal analoge Verbindung (PhSb)₆·Benzol²⁾ bildet dagegen keinen Aren-Komplex; die kürzesten Abstände Sb... Ringzentrum betragen 6.15 Å, und das Benzolmolekül wirkt nur als „Lückenfüller“ in der Kristallstruktur²⁾.

Die intermolekulare Verknüpfung der (MesSb)₄·Benzol-Einheiten ist deutlich kürzer als zwischen (PhSb)₆-Einheiten (4.21 Å²⁾) und vergleichbar mit Sb...Sb-Wechselwirkungen in den sogenannten thermochromen Distibanen (3.63–3.99 Å, s. Literaturzusammenstellung in Lit.⁹⁾). Die Verknüpfungen Sb(2)...Sb(2^{a)}) und Sb(4)...Sb(4^{d)}) (Fußnoten in Tab. 2) erfolgen über Symmetriezentren in der Kristallstruktur, woraus Zickzackketten ...Sb₄...Sb₄... resultieren.

Tab. 2. Koordination um die Sb-Atome in **4** (Längen in Å, Winkel in $^\circ$, Standardabweichungen in Klammern)

Koordination um Sb(1): ψ -Tetraeder			
Sb(1)-Sb(2)	2.855(1)	Sb(2)-Sb(1)-Sb(4)	88.09(2)
Sb(1)-Sb(4)	2.853(1)	Sb(2)-Sb(1)-Mes(1)	105.3(1)
Sb(1)-Mes(1)	2.186(4)	Sb(4)-Sb(1)-Mes(1)	102.0(1)
Koordination um Sb(2): ψ -trigonale Bipyramide			
Sb(2)-Sb(1) _{ax}	2.855(1)	Sb(1)-Sb(2)-Sb(2 ^{a)})	157.45(1)
Sb(2)...Sb(2 ^{a)}) _{ax}	3.863(1)	Sb(1)-Sb(2)-Sb(3)	76.91(2)
Sb(2)-Sb(3) _{aq}	2.853(1)	Sb(1)-Sb(2)-Mes(2)	97.5(1)
Sb(2)-Mes(2) _{aq}	2.169(4)	Sb(3)-Sb(2)-Mes(2)	99.1(1)
		Sb(3)-Sb(2)-Sb(2 ^{a)})	125.61(2)
		Mes(2)-Sb(2)-Sb(2 ^{a)})	79.1(1)
Koordination um Sb(3): Tetraeder			
Sb(3)-Sb(2)	2.853(1)	Sb(2)-Sb(3)-Sb(4)	88.10(2)
Sb(3)-Sb(4)	2.854(1)	Sb(2)-Sb(3)-Mes(3)	102.5(1)
Sb(3)-Mes(3)	2.178(5)	Sb(4)-Sb(3)-Mes(3)	105.9(1)
Sb(3)-SP(Bz) ^{b)}	3.81(2)	Sb(2)-Sb(3)-SP(Bz) ^{b)}	110(1)
		Sb(4)-Sb(3)-SP(Bz) ^{b)}	110(1)
Sb(3)-C(Bz) ^{b)}	3.94-4.22	Bz-(Sb(3)-SP(Bz)) ^{c)}	5(1)
Koordination um Sb(4): ψ -trigonale Bipyramide			
Sb(4)-Sb(3) _{ax}	2.854(1)	Sb(3)-Sb(4)-Sb(4 ^{d)})	158.12(2)
Sb(4)...Sb(4 ^{d)}) _{ax}	3.907(1)	Sb(3)-Sb(4)-Sb(1)	76.92(2)
Sb(4)-Sb(1) _{aq}	2.853(1)	Sb(3)-Sb(4)-Mes(4)	95.9(1)
Sb(4)-Mes(4) _{aq}	2.179(4)	Sb(1)-Sb(4)-Mes(4)	101.4(1)
		Sb(1)-Sb(4)-Sb(4 ^{d)})	124.94(2)
		Mes(4)-Sb(4)-Sb(4 ^{d)})	79.8(1)

^{a)} $1-x, 1-y, 1-z$. – ^{b)} SP(Bz) und C(Bz) Schwerpunkt und C-Atome des Benzolmoleküls. – ^{c)} Winkel zwischen Verbindungslinie Sb(3)-SP(Bz)^{b)} und Normale zur Benzolringebene. – ^{d)} $1-x, 1-y, 2-z$.

Diskussion

Der Vergleich der Ringe **1a–3b** mit **4** zeigt den Einfluß der Substituenten auf die chemischen Eigenschaften von Cyclostibanen. Die unverzweigten Alkylsubstituenten erlauben rasche Gleichgewichtseinstellungen zwischen den Ringen und der Kette, die an die spontanen Dismutationen unterschiedlich substituierter Distibane erinnert¹⁰⁾. In Lösung bei Raumtemperatur sind bei den Stibanen **1–3** die Ringe bevorzugt, wobei ebenso wie bei den analogen As- und P-Verbindungen die Fünfringe dominieren und bei Raumtemperatur die thermodynamisch stabilste Form darstellen. Durch Temperaturerhöhung sollten die Dreiringe und die Vierringe begünstigt werden. Dies zeigt sich in den massenspektroskopischen Befunden. Die Erzeugung größerer Anteile an Dreiringen in kondensierter Phase scheitert an der Thermolabilität der Verbindungen. Im Festkörper liegen die Gleichgewichte auf der Seite der Ketten. Dies unterscheidet die Systeme **1–3** von ihren Vorbildern aus der Phosphorchemie^{11,12)}. Bei Cycloarsanen wie (MeAs)₅ und (EtAs)₅ wurden ebenfalls Ring-Ketten-Gleichgewichte beobachtet¹³⁾. Im Fall von Mesitylantimon **4** ist der Vierring gegenüber einem Drei- oder Fünfring durch die *all-trans*-Anordnung der sperrigen Substituenten thermodynamisch und gegenüber der Kette kinetisch stabilisiert.

Versuche zur Kristallisation der Polymeren **1c–3c** waren bisher nicht erfolgreich, daher ist ihre Struktur noch unbe-

kannt. Es handelt sich entweder um lange Ketten oder um sehr große Ringe, denn Endgruppen konnten analytisch nicht nachgewiesen werden. Ein strukturelles Vorbild ist das polymere (MeAs)_x mit Leiterstruktur¹⁴.

Die Farbe der Verbindungen **1–4** steht in Beziehung zu den Strukturen. Ebenso wie Distibane sind die Oligomeren in Lösung gelb. Mit wachsender Kettenlänge sollte wegen der σ -Konjugation der Sb–Sb-Bindungen eine bathochrome Verschiebung auftreten, bis der gesamte sichtbare Bereich absorbiert wird. Dies erklärt die schwarze Farbe der Kettenverbindungen **1c–3c**. Hierzu passen die Berichte über grünes und purpurfarbenedes (MeSb)_x^{15,16} mit vermutlich kürzeren Kettenlängen. Unsere Versuche, diese Methylverbindung durch Enthaloxygenierung von MeSbBr₂ mit Mg herzustellen, führten zu keinem einheitlichen Produkt. Es entstand Me₃Sb und ein schwarzes Gemisch aus dem Polymer und Sb. Im Massenspektrum erschien ein Signal für (MeSb)_x.

Wir danken Frau I. Erxleben und Herrn Dr. P. Schulze für die Massenspektren, Herrn J. Stelten für die NMR-Spektren, der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der chemischen Industrie* für finanzielle Förderung.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter gereinigtem Argon durchgeführt. – NMR-Spektren: Bruker WH 360 (360 MHz). – Massenspektren: Finnigan MAT 8222, EI-Quelle. Die Isotopenmuster aller Massenspektren stimmen mit den Berechnungen überein. Angegeben ist jeweils das intensivste Signal einer Schar. – Elektrische Leitfähigkeit: Messung an Pulverpreßlingen bei einem Stempeldruck von 10⁸ Pa und einer Hilfsspannung von 85 V Gleichspannung in einer beschriebenen²⁰ Anordnung.

Pentaethylcyclopentastiban (1a), Tetraethylcyclohexastiban (1b), Polyethyl-catena-polystiban (1c): Eine Lösung von 10.0 g (0.032 mol) Ethylantimontribromid in 50 ml THF wird bei 35°C rasch zu 1.0 g (0.04 mol) Magnesiumspänen gegeben. Nach Beginn der Reaktion wird noch zusätzlich mit 150 ml THF verdünnt. Die Mischung wird 20 h gerührt. Es bildet sich eine orange Lösung über schwarzen Bodenkörpern. Danach wird das THF abgedampft und der schwarze Rückstand mehrmals mit Petrolether ausgewaschen. Die Farbe der Petroletherlösung ist orangegelb. Beim Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. fällt **1c** in einer Ausbeute von 2.9 g (60%) als glänzender schwarzer Film am Kolbenrand aus. Weiteres Produkt **1c** verbleibt im Rückstand des Petroletherauszugs und wird durch mehrmaliges Auswaschen mit THF gereinigt. Beim Erwärmen von **1c** in Benzol bei 60–70°C entstehen die Ringe **1a** und **1b** als gelbe luftempfindliche Lösungen.

MS (150°C, 70 eV): m/z (%) = 754 (2) Et₅Sb₃, 725 (4) Et₄Sb₃, 667 (4) Et₂Sb₃, 638 (1) EtSb₃H₂, 609 (4) Sb₅; 604 (13) Et₄Sb₄, 575 (8) Et₃Sb₄, 546 (4) Et₂Sb₄, 517 (7) EtSb₄, 489 (14) Sb₄H, 488 (25) Sb₄; 452 (50) Et₁Sb₃, 423 (40) Et₂Sb₃, 395 (10) EtSb₃H, 394 (10) EtSb₃, 365 (100) Sb₃, 29 (25) Et.

(C₂H₅Sb)_x (150.8)_x Ber. C 15.92 H 3.34
Gef. C 16.75 H 3.50

Pentapropylcyclopentastiban (2a), Tetrapropylcyclohexastiban (2b), Polypropyl-catena-polystiban (2c): 13.0 g (0.04 mol) PrSbBr₂ in 120 ml THF werden bei 40°C zu 1.2 g (0.049 mol) Mg-Spänen in 140 ml THF getropft. Danach wird 20 h bei 25°C gerührt und das THF i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit 220 ml Petrolether ausgewaschen. Es entsteht eine gelbe Lösung. Nach Entfernen des

Lösungsmittels bei 40°C i. Vak. bleiben **2a** und **2b** als gelbes Öl zurück, das bei 25°C nach wenigen min zu **2c** erstarrt. Das Polymer wird mehrmals mit kaltem THF gewaschen, Ausb. 3.9 g (60%). Beim Erwärmen von **2c** in Benzol auf 60–80°C entstehen wieder die Ringe.

2c, MS (150°C, 70 eV): m/z (%) = 824 (2) Pr₅Sb₃, 781 (5) Pr₄Sb₃, 695 (4) Pr₂Sb₃, 653 (2) PrSb₃H, 609 (4) Sb₅; 660 (4) Pr₄Sb₄, 617 (5) Pr₃Sb₄, 575 (1) Pr₂Sb₄H, 574 (1) Pr₂Sb₄, 531 (8) PrSb₄, 488 (55) Sb₄; 494 (25) Pr₃Sb₃, 451 (20) Pr₂Sb₃, 409 (20) PrSb₃H, 365 (78) Sb₃, 43 (100) Pr. Gleiches MS bei 90°C von einer Lösung der Ringverbindungen in Benzol.

(C₃H₇Sb)_x (164.8)_x Ber. C 21.86 H 4.28
Gef. C 21.53 H 4.13

Pentabutylcyclopentastiban (3a), Tetrabutylcyclohexastiban (3b), Polybutyl-catena-polystiban (3c): 10.0 g (0.029 mol) BuSbBr₂ in 120 ml THF werden zu 0.8 g (0.033 mol) Mg-Spänen in 200 ml THF getropft. Danach wird 16 h bei 25°C gerührt und das THF aus der gelbgrünen Lösung i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mehrmals mit Petrolether ausgewaschen. Es entsteht eine gelbe Lösung. Wenn daraus das Lösungsmittel i. Vak. entfernt wird, bleibt **3c** in einer Ausb. von 3.6 g (70%) als schwarzglänzender Feststoff zurück. Beim Erwärmen von **3c** in Benzol auf 60–80°C bilden sich wieder die Ringe. – MS (150°C, 70 eV): m/z (%) = 894 (2) Bu₅Sb₃, 837 (5) Bu₄Sb₃, 723 (2) Bu₂Sb₃, 609 (4) Sb₅; 716 (8) Bu₄Sb₄, 659 (10) Bu₃Sb₄, 545 (15) BuSb₄, 488 (20) Sb₄; 536 (60) Bu₃Sb₃, 479 (40) Bu₂Sb₃, 423 (50) PrSb₃H, 365 (95) Sb₃, 57 (100) Bu.

(C₄H₉Sb)_x (178.8)_x Ber. C 26.86 H 5.07
Gef. C 26.43 H 5.03

Tetramesitylcyclohexastiban – Benzol (4): Die Herstellung ist in Lit.⁴) beschrieben. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.28 (s, *p*-CH₃), 2.57 (s, *o*-CH₃), 6.88 (s, C₆H₂), 7.38 (s, C₆H₆) (Lit.⁴): δ = 2.4, 2.6, 6.9). – MS (200°C, 70 eV): m/z (%) = 964 (0.1) [M⁺], 845 (0.1) [M⁺ – Mes], 726 (0.1) [M⁺ – 2 Mes], 119 (100) [Mes].

Kristallstrukturanalyse: Tab. 3 faßt die Daten zur Strukturanalyse von **4** zusammen. Das Kristallbenzol-Molekül ist fehlgeordnet und bildet zwei um 30° verdrehte coplanare Sechsringe mit ge-

Tab. 3. Daten zur Strukturanalyse von **4**

Summenformel: C₃₆H₄₄Sb₄·C₆H₆. – Molmasse: 1041.87. – Kristallsystem: triklin. – Raumgruppe: P $\bar{1}$ (Nr. 2). – Gitterkonstanten [λ (Mo-K α_1) = 0.70926 Å; Zentrierung von 75 Reflexen mit Θ = 26–28°]: a = 12.349(2), b = 12.637(2), c = 14.778(2) Å, α = 91.63(1), β = 95.72(1), γ = 114.70(1)°. – V = 2079(1) Å³, Z = 2. – $F(000)$ = 1012. – $d(\text{rönt})$ = 1.66, $d(\text{exp})$ = 1.62 g/cm³, Schwebemethode in Thouletscher Lösung. – CAD4-Diffraktometer (Enraf-Nonius), Graphitmonochromator: $\lambda(\text{Mo-K}\alpha) = 0.71069$ Å, Kristall: orangefarbener Quader 0.85 × 0.45 × 0.14 mm. – Meßmethode: $\omega/2\Theta$ -scan, Meßbereich Θ = 1.0–27.5°, $(\sin \Theta/\lambda)_{\text{max}}$ = 0.65 Å⁻¹, h = 0 bis 16, k = –16 bis 16, l = –20 bis 20; 2 Referenzreflexe (alle 100 min): 2%-Intensitätsverlust (10 d), Korrektur durch Direktanpassung. – 9985 gemessene Reflexe, 9540 unabhängige Reflexe (internes R = 0.014), 8116 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. – Absorption: μ = 25.9 cm⁻¹, Korrektur nach Kristallabmessungen und Flächenindizes, Transmissionsbereich 0.32–0.71. – Lösung: Sb durch direkte Methoden (MULTAN-78¹⁹), C durch Differenz-Fourier-Synthesen (SHELX-76¹⁸). Verfeinerung: full matrix (SHELX-76¹⁸), Sb und Mesityl-C mit anisotropen Temperaturfaktoren, Benzol-C in zwei Lagen mit Besetzungsfaktor 0.5 und gemeinsamem isotropen U (vgl. Text), H der Mesitylgruppen „riding“ mit festem isotropen U = 0.08. Letzter Cyclus: 400 Parameter, maximale Änderungen um 0.5 σ , Reflex/Parameter-Verhältnis = 20.3, R = 0.039, R_w = 0.062, w = $1/(\sigma^2(F) + 0.0057 \cdot F^2)$, höchste Differenz-Fourier-Maxima 0.85–0.65 e⁻/Å³ nahe Sb. – Zeichnungen: PLUTO-78¹⁹.

meinsamem Schwerpunkt; die Verfeinerung der zweimal sechs C-Atome erfolgte mit konstantem Besetzungsfaktor 0.5 und einem gemeinsamen isotropen U . Tab. 4 enthält Lageparameter und äquivalente isotrope $U(\text{eq})$ der Einzelatome dcr (McsSb)₄-Einheit und des Benzolschwerpunktes²¹⁾.

Tab. 4. Lageparameter und äquivalente isotrope $U(\text{eq})^{\text{a}}$ von **4** (mit Standardabweichungen in Klammern)

Gruppe	Atom	x	y	z	$U(\text{eq})^{\text{a}}$
	Sb(1)	0.58090(2)	0.34469(2)	0.77004(2)	0.0418(1)
	Sb(2)	0.49485(2)	0.42910(2)	0.61453(2)	0.0413(1)
	Sb(3)	0.28956(2)	0.33105(2)	0.70998(2)	0.0406(1)
	Sb(4)	0.44611(2)	0.42610(2)	0.87596(2)	0.0446(1)
Mesityl(1)	C(11)	0.7645(3)	0.4754(3)	0.8111(2)	0.045(1)
	C(12)	0.8014(4)	0.5980(4)	0.8167(2)	0.051(2)
	C(13)	0.9210(4)	0.6694(4)	0.8440(3)	0.060(2)
	C(14)	1.0053(4)	0.6273(6)	0.8701(3)	0.074(3)
	C(15)	0.9673(4)	0.5082(5)	0.8642(3)	0.068(3)
	C(16)	0.8489(4)	0.4324(4)	0.8367(2)	0.054(2)
	C(17)	0.7178(4)	0.6537(4)	0.7904(3)	0.062(2)
	C(18)	1.1339(5)	0.7077(7)	0.9040(5)	0.103(4)
	C(19)	0.8182(5)	0.3005(5)	0.8275(4)	0.077(3)
Mesityl(2)	C(21)	0.4566(3)	0.2811(3)	0.5186(2)	0.039(1)
	C(22)	0.3444(3)	0.2260(3)	0.4629(2)	0.046(2)
	C(23)	0.3248(4)	0.1314(4)	0.4040(2)	0.053(2)
	C(24)	0.4088(4)	0.0879(4)	0.3957(3)	0.059(2)
	C(25)	0.5210(4)	0.1475(4)	0.4440(3)	0.058(2)
	C(26)	0.5467(3)	0.2436(4)	0.5060(2)	0.049(2)
	C(27)	0.2478(4)	0.2675(4)	0.4651(3)	0.057(2)
	C(28)	0.3820(6)	-0.0194(6)	0.3313(4)	0.085(3)
	C(29)	0.6768(4)	0.3112(5)	0.5484(3)	0.064(2)
Mesityl(3)	C(31)	0.2015(3)	0.4465(3)	0.6830(2)	0.043(1)
	C(32)	0.2576(4)	0.5691(3)	0.6917(2)	0.060(2)
	C(33)	0.1872(5)	0.6306(4)	0.8700(3)	0.060(2)
	C(34)	0.0697(5)	0.5786(5)	0.8384(3)	0.067(3)
	C(35)	0.0135(4)	0.4546(5)	0.6301(3)	0.067(3)
	C(36)	0.0790(4)	0.3905(4)	0.6529(3)	0.054(2)
	C(37)	0.3879(5)	0.6376(4)	0.7245(3)	0.065(2)
	C(38)	-0.0079(6)	0.6431(6)	0.6141(4)	0.088(4)
	C(39)	0.0085(4)	0.2593(5)	0.6429(4)	0.071(3)
Mesityl(4)	C(41)	0.3576(3)	0.2760(3)	0.9536(2)	0.044(1)
	C(42)	0.2353(3)	0.2407(4)	0.9643(2)	0.049(2)
	C(43)	0.1761(4)	0.1443(4)	1.0119(3)	0.055(2)
	C(44)	0.2374(4)	0.0845(4)	1.0542(3)	0.061(2)
	C(45)	0.3566(5)	0.1241(4)	1.0477(3)	0.066(3)
	C(46)	0.4198(4)	0.2196(4)	0.9993(2)	0.054(2)
	C(47)	0.1635(4)	0.3051(5)	0.9263(3)	0.067(3)
	C(48)	0.1701(7)	-0.0175(6)	1.1089(5)	0.099(4)
	C(49)	0.5535(5)	0.2610(7)	1.0019(4)	0.085(4)
Schwerpunkt ^{b)}					
Benzol	SP(Bz)	0.187(3)	-0.001(2)	0.6930(5)	0.088(1)*

^{a)} $U(\text{eq}) = 1/3$ der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors, * isotropes U . — ^{b)} Mittelwert aus den sechs Einzelwerten mit Standardabweichungen.

CAS-Registry-Nummern

1a: 118399-63-6 / **1b**: 118399-64-7 / **1c**: 68781-08-8 / **2a**: 118399-67-0 / **2b**: 118399-68-1 / **2c**: 118399-71-6 / **3a**: 118399-69-2 / **3b**: 118399-70-5 / **3c**: 68781-10-2 / **4**: 118490-33-8 / **4** ohne C_6H_6 : 118456-82-9 / EtSbBr_2 : 118399-65-8 / PrSbBr_2 : 118399-66-9 / BuSbBr_2 : 19629-20-0

- ¹⁾ M. Wieber in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. Sb Organometallic Compounds*, Part 2, p. 150, Springer Verlag, Berlin 1981.
- ²⁾ H. J. Breunig, A. Soltani-Neshan, K. Häberle, M. Dräger, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 327.
- ³⁾ H. J. Breunig, W. Kanig, *J. Organomet. Chem.* **186** (1980) C5.
- ⁴⁾ M. Ates, H. J. Breunig, A. Soltani-Neshan, M. Tegeler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 321.
- ⁵⁾ O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wessely, H. J. Breunig, H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **486** (1982) 70.
- ⁶⁾ T. F. Berlitz, H. Sinning, J. Lorberth, U. Müller, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 744.
- ⁷⁾ H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Organometallics* **6** (1987) 2266.
- ⁸⁾ H. Schmidbaur, J. M. Wallis, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1837.
- ⁹⁾ S. Roller, M. Dräger, H. J. Breunig, M. Ates, S. Gülec, *J. Organomet. Chem.* **329** (1987) 319.
- ¹⁰⁾ M. Ates, H. J. Breunig, S. Gülec, *Polyhedron*, im Druck.
- ¹¹⁾ J. L. Mills in *Homoatomic Rings, Chains, and Macromolecules of Main-Group Elements* (A. L. Rheingold, Ed.), Elsevier, Amsterdam 1977.
- ¹²⁾ M. Baudler, J. Hahn, E. Clef, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 438.
- ¹³⁾ L. R. Smith, J. L. Mills, *J. Organomet. Chem.* **84** (1975) 1.
- ¹⁴⁾ P. Choudhury, A. L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* **28** (1978) L 127.
- ¹⁵⁾ A. L. Rheingold, J. M. Bellama, J. E. Lewis, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 2845.
- ¹⁶⁾ A. L. Rheingold, P. Choudhury, *J. Organomet. Chem.* **128** (1977) 155.
- ¹⁷⁾ P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq, M. M. Woolfson, Universities of York, England, and Louvain, Belgium, 1978.
- ¹⁸⁾ G. M. Sheldrick, University of Cambridge, England, 1976.
- ¹⁹⁾ S. Motherwell, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, England, 1978.
- ²⁰⁾ D. Wöhrle, G. Kossmehl, G. Manecke, *Makromol. Chem.* **154** (1972) 111.
- ²¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53522, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[288/88]