

## NOTE

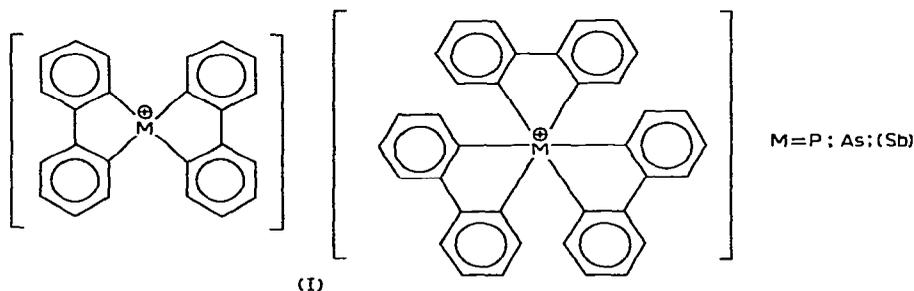
### VERSUCHE ZUR DARSTELLUNG SPIROCYCLISCHER STIBONIUM-SALZE UND ANTIMONAT-KOMPLEXE

D. HELLWINKEL UND M. BACH

*Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg (Deutschland)*

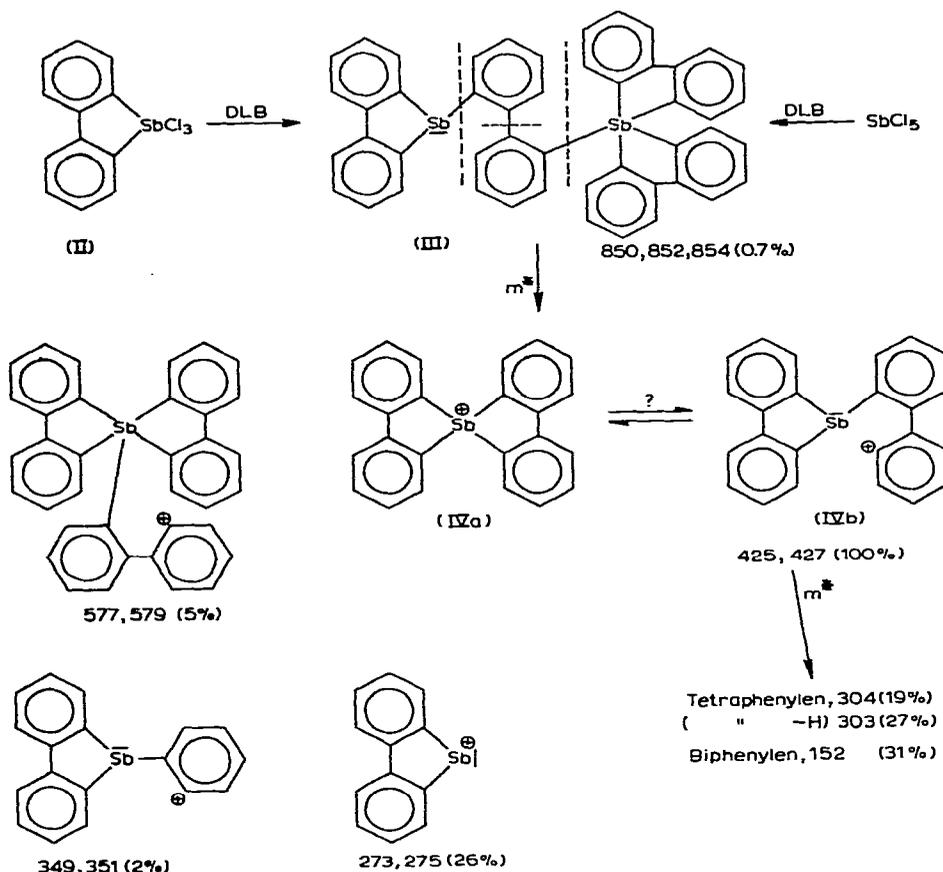
(Eingegangen am 23. Juli 1969)

Bei der Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit 2,2'-Dilithiobiphenyl in Äther erhält man Bis(2,2'-biphenylylen)phosphonium-tris(2,2'-biphenylylen)phosphat (I) ( $M=P$ )<sup>1</sup>, das auch aus Bis(2,2'-biphenylylen)phosphonium-jodid und 2,2'-Dilithiobiphenyl (DLB) zugänglich ist<sup>1,2</sup>. Letztere Reaktion lässt sich entsprechend zur Darstellung der analogen Arsenverbindung (I) ( $M=As$ )<sup>3</sup> nutzbar machen.



Um einen gleichstrukturierten Antimon-Komplex zu synthetisieren, setzte man Antimonpentachlorid mit wechselnden Mengen 2,2'-Dilithiobiphenyl in Äther um. Hierbei entstand aber nicht das gewünschte Bis(2,2'-biphenylylen)stibonium-tris(2,2'-biphenylylen)antimonat (I) ( $M=Sb$ ), sondern ein Produkt (III), das laut Massenspektrum zwei Antimonatome enthält. Die gleiche Substanz erhält man mit besseren Ausbeuten bei der Reaktion von 2,2'-Biphenylylentrichlorantimon (II) mit 2,2'-Dilithiobiphenyl.

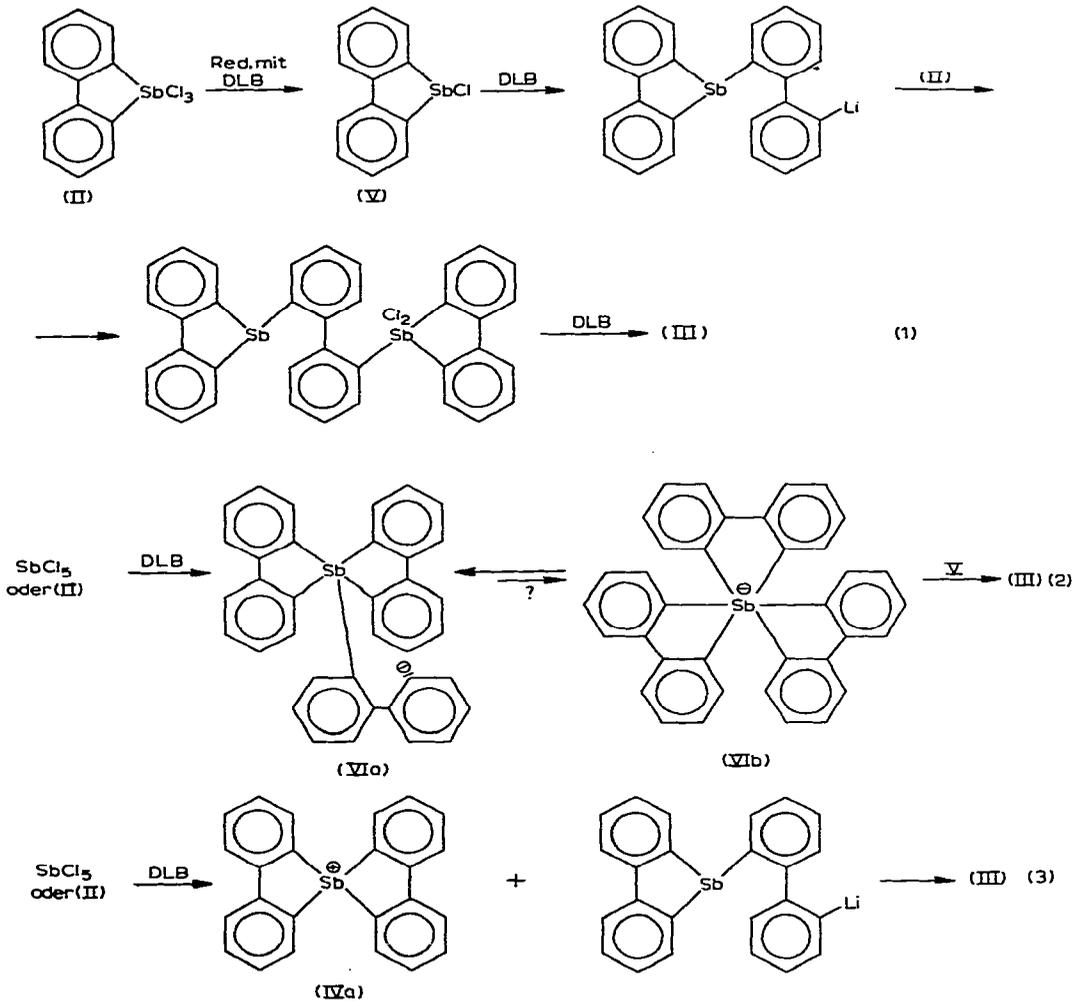
Die Konstitution von (III) konnte an Hand der im Massenspektrum (70 eV) registrierten Fragmentierungen ermittelt werden. Wegen der beiden natürlichen Antimonisotope <sup>121</sup>Sb (57.25%) und <sup>123</sup>Sb (42.75%) zeigt der Molekülpeak von (III) eine charakteristische Multiplettstruktur: P/P + 2/P + 4 = 1.85/2.78/1 (theoretisch: 1.79/2.68/1). Die Fragmentierungen und ihr ungefähres Ausmass (relative Intensitäten) gehen aus dem folgenden Schema hervor, in dem die durch metastabile Peaks belegten Übergänge mit m\* bezeichnet sind.



Für die Bildung von (III) können mehrere Reaktionsfolgen verantwortlich gemacht werden, zwischen denen noch keine Unterscheidung möglich ist.

Für alle Reaktionsfolge ist charakteristisch, dass auf irgendeiner Stufe eine Reduktion eines pentavalenten Antimons zu einem Trivalenten [z.B. (V)] eintreten muss, was nur mittels des metallorganischen Reagenzes möglich ist. Eine Stütze für diesen Reduktionsvorgang liefert der Befund, dass sowohl Antimonpentachlorid<sup>4</sup> als auch das Trichlorid (II)<sup>5</sup> mit Phenyllithium unter anderem beträchtliche Mengen Stibin liefern, was auf ähnliche intermediäre metallorganische Reduktionen zurückzuführen ist.

Diese Versuche lehren, dass die Zwischenprodukte (IV) und (VI), wenn sie überhaupt durchlaufen werden, so instabil sind, dass sie nicht als solche isolierbar sind, sondern mit geeigneten Partnern sofort zu (III) kombinieren. Inwieweit ein potentiell Zwischenprodukt (VI) als hexakoordinierter Komplex (VIb) zu formulieren ist, muss dahingestellt bleiben. Die Tatsache aber, dass bereits beim Übergang vom (VIb) entsprechenden Tris(2,2'-biphenylyl)phosphat<sup>1,2</sup> zur analogen Arsenverbindung<sup>3</sup> ein grosser Stabilitätsabfall zu beobachten ist, spricht dafür, dass in dem hier diskutierten Falle mit der Formulierung (VIa) zu rechnen ist, da für die Tris(2,2'-



biphenylylen)antimonat-Gruppierung (VIb) erhebliche Ringspannungen zu erwarten sind<sup>3</sup>.

Auch Versuchen, das Bis(2,2'-biphenylylen)stibonium-Kation (IVa) auf Wegen, wie sie für die entsprechende Phosphor-<sup>6</sup> und Arsenverbindung<sup>7</sup> gangbar sind, dar-

zustellen, war bislang kein Erfolg beschieden<sup>8</sup>. Es ist daher fraglich, ob dem im Massenspektrum von (III) beobachteten Fragment mit der (IVa) entsprechenden Massenzahl wirklich die spirocyclische Struktur (IVa) zukommt oder ob hier nicht vielmehr ein ringoffenes System (IVb) vorliegt.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### *Antimonpentachlorid und 2,2'-Dilithiobiphenyl*

Man gibt 3 g (10 mMol)  $\text{SbCl}_5$  zu 50 ml auf  $-70^\circ$  gekühltem Äther, wobei das kristalline Ätherat des  $\text{SbCl}_5$  entsteht. Zu dieser Suspension fügt man eine aus 10.5 g (26 mMol) 2,2'-Dijodbiphenyl in 120 ml Äther und 52 mMol Butyllithium in 22 ml Petroläther hergestellte 2,2'-Dilithiobiphenyl-Lösung, wobei momentan eine Orange-färbung auftritt. Beim Auftauen auf Raumtemperatur wird die Suspension farblos, wonach man noch 16 Stdn. rührt. Bei der Hydrolyse erhält man 2 g eines hoch schmelzenden Produktes, das in 200 ml Methylenchlorid gelöst, filtriert und nach dem Einengen auf ca. 10 ml mit Äther versetzt wird. Hierbei kristallisieren 1.15 g (27%) (III) vom Schmp.  $230-238^\circ$  aus. Aus Essigester: Schmp.  $244-248^\circ$  (IR-Vergleich, Mischprobe). Die Ausbeuten sind bei diesen Ansätzen nicht gut reproduzierbar, gelegentlich wurden nur 2-4% (III) erhalten!

##### *2,2'-Biphenylylentrichlorantimon (II) und 2,2'-Dilithiobiphenyl*

Zu einer auf  $-70^\circ$  gekühlten Suspension von 760 mg (2 mMol) Trichlorid (II)<sup>5</sup> in 40 ml Äther tropft man 2.2 mMol Dilithiobiphenyl in 25 ml Äther, wobei eine orange Färbung auftritt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur liegt eine farblose Suspension vor, die weitere 16 Stdn. gerührt wird. Bei der Hydrolyse erhält man 400 mg eines farblosen Produktes, das aus Methylenchlorid/Äther umkristallisiert 260 mg (15%) reines (III) vom Schmp.  $243-246^\circ$  liefert (Mischprobe und IR-Vergleich mit obigem Produkt beweisen die Identität beider Substanzen). (III) ist in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Methylenchlorid gut, in Äthanol, Essigester und Äther schlecht löslich. (Gef.: C, 67.52; H, 4.03.  $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{Sb}_2$  ber.: C, 67.71; H, 3.79%.) Das Massenspektrum wurde mit dem Gerät Atlas-CH 4 aufgenommen.

#### DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ein Stipendium sowie für grosszügige Unterstützung mit Sachmitteln.

#### LITERATUR

- 1 D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 576.
- 2 D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3628.
- 3 D. HELLWINKEL UND G. KILTHAU, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 705 (1967) 66.
- 4 G. WITTIG UND K. CLAUSS, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 577 (1952) 26.
- 5 D. HELLWINKEL UND M. BACH, *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 389.
- 6 D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 548.
- 7 G. WITTIG UND D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 769.
- 8 M. BACH, Dissertation Universität Heidelberg, 1968.