

PENTAORGANYLE DES ANTIMONS

D. HELLWINKEL UND M. BACH

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 7. März 1969)

SUMMARY

Some new spirocycles of pentacoordinated antimony are described. By means of the temperature-dependent proton-resonance spectra of the antimony pentaorganyls (XXXV) and (XXXVI) conclusions concerning the dynamic stereochemistry of these derivatives are possible. The cyclic stibines, essential for the synthesis of the pentavalent antimony derivatives, are prepared by a new method with the aid of bidentate cadmium organyls.

ZUSAMMENFASSUNG

Einige neue Spirocyclen des pentakoordinierten Antimons werden beschrieben. Mittels der temperaturabhängigen Protonenresonanzspektren der Antimonpentaorganyle (XXXV) und (XXXVI) sind Aussagen zur dynamischen Stereochemie dieser Derivate möglich. Die zur Synthese der pentavalenten Derivate notwendigen cyclischen Stibine wurden auf einem neuen Weg über zweizählige Cadmiumorganyle hergestellt.

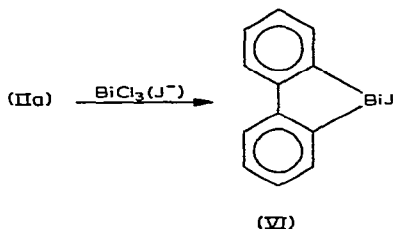
EINLEITUNG

Pentaorganyle des Antimons sind in den letzten Jahren unter den verschiedensten Gesichtspunkten untersucht worden. Während Wittigs Entdeckung der ersten Vertreter dieser Substanzklasse—Pentaphenyl¹ und Pentamethylantimon²—bereits über anderthalb Jahrzehnte zurückliegt, wurden systematische Untersuchungen zu diesem Themenkreis erst vor etwa 10 Jahren in die Wege geleitet.

Russische Autoren haben ab 1960 einige Reaktionen des Pentaphenylantimons bearbeitet³ und mehrere Pentaalkenylantimon-Derivate⁴ beschrieben. Wittig und Hellwinkel⁵ synthetisierten 1964 das spirocyclische Phenylbis-2,2'-biphenylylantimon. Takashi erhielt 1967 Pentaäthylantimon⁶. Auch zur Stereochemie des mit fünf organischen Resten koordinierten Antimons sind jüngst mehrere Beiträge⁷⁻¹¹ veröffentlicht worden.

Die vorliegende Arbeit behandelt nun einige systematische Untersuchungen zur Darstellung spirocyclischer Antimonpentaorganyle. Eine weitere Arbeit wird sich mit dem reaktiven Verhalten dieser Verbindungen beschäftigen. Da alle Synthesen derartiger Substanzen von Abkömmlingen des dreibindigen Antimons ausgehen,

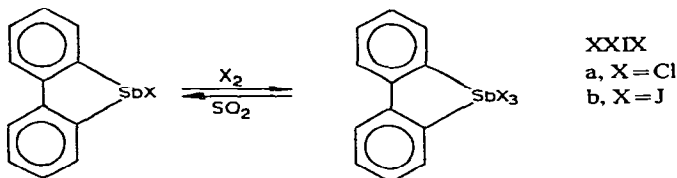
Auf analoge Weise lassen sich schliesslich noch heterocyclische Arsen-¹⁶ und Wismut-Derivate vom Typ (VI) herstellen.



Mittels der nun bequem zugänglichen Halogenstibine (II), (III) und (V) wurden durch Umsetzung mit lithiumorganischen Agentien zahlreiche teils bekannte, teils neue heterocyclische Triarylstibine synthetisiert, die in Tabelle 1 mit ihren Dichloriden zusammengefasst sind.

HALOGENADDUKTE

Als nächste Etappe auf dem Weg zu Antimon-pentaorganyle sind die aus den verschiedenen Stibinen mit überschüssigem Halogen erhältlichen Polyhalogen-Verbindungen von Bedeutung. Die aus den Triarylstibinen (VII)-(XIX) erhältlichen Dichloride sind bereits in Tabelle 1 aufgenommen. 2,2'-Biphenylylenchlorstibin (IIa) liefert mit Chlor feuchtigkeitsempfindliches, oranges Trichlorid (XXIXa), das entsprechende Jodstibin (IIIa) reagiert mit Jod zum gelben Trijodid (XXIXb).

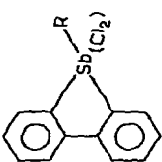

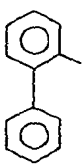
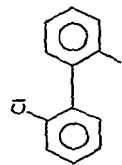
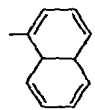
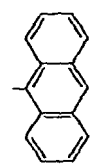
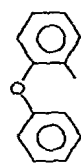


Beide Trihalogenide lassen sich leicht wieder zu Derivaten des dreibindigen Antimons abwandeln, z.B. mit Schwefeldioxyd oder mit Phenyllithium. Ob das Trijodid (XXIXb) tatsächlich pentakoordiniertes Antimon enthält oder als Molekülverbindung formuliert werden muss—wie Antimonpentajodid selbst ($\text{SbJ}_5 = \text{SbJ}_3 \cdot \text{J}_2$)¹⁹—kann nicht entschieden werden. Das Trichlorid (XXIXa) ist allerdings sicher pentakoordiniert, da es mit Metallorganyl, wie später gezeigt wird, auch ohne Reduktion zu reagieren vermag.

FÜNFGLIEDRIGE HETEROCYCLEN MIT PENTAKOORDINIERTEM ANTIMON

Bei der Umsetzung von Aryl-2,2'-biphenylylenstibin-dihalogeniden mit Lithiumorganyle erhält man schliesslich Pentaarylantimon-Derivate. So entstehen aus Phenyl-2,2'-biphenylylenstibin-dichlorid (XXI) mit 2,2'-Dilithiumbiphenyl 74% Phenylbis-2,2'-biphenylylenantimon (XXX), das mit dem früher nach der Tosyliminmethode⁵ synthetisierten Produkt identisch ist. Geht man von dem entsprechenden

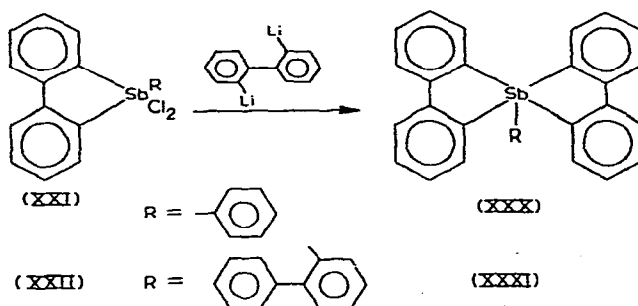
TABELLE I
SCHMELZPUNKTE, AUSBEUTEN UND ANALYSEDATEN CYCLISCHER STIBINE UND IHRER DICHLORIDE

R	Stibin			Stibin-dichlorid		
	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)	C, H-Analyse Gef. (ber.) (%)	Schmp. (°C)	Ausbeute (%)	C, H-Analyse Gef. (ber.) (%)
	(VII)	58	54.18 (54.03) 3.67 (3.84)	(XX)	43	
	(VIII)	80		(XXI)	92	
	(IX)	93	67.65 (67.48) 4.16 (4.01)	(XXII)	90	57.48 (57.87) 3.48 (3.44)
	(X)	44	62.68 (62.45) 3.50 (3.49)			
	(XI)	70	65.48 (65.84) 4.08 (3.77)			
	(XII)	53	68.80 (69.21) 3.92 (3.80)			
	(XIII)	59	65.19 (65.04) 4.09 (3.87)	(XXIII)	71	56.17 (56.08) 3.51 (3.33)

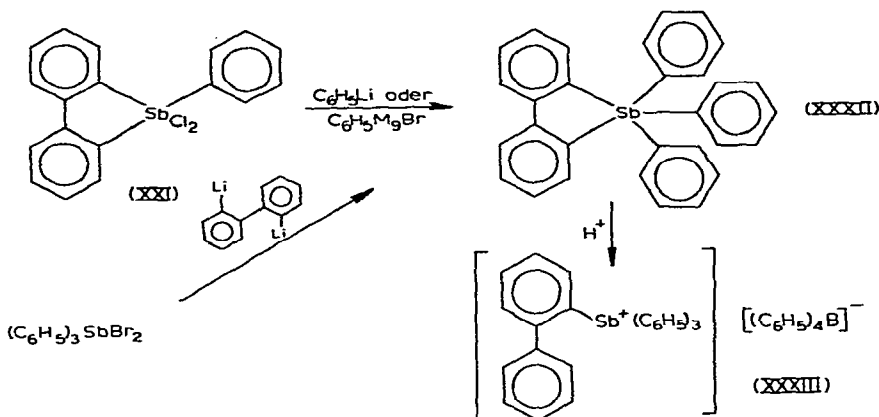
	(XIV)	96-98	80	62.59 (62.50) 4.37 (4.14)	(XXIV)	183-186	86	52.62 (52.34) 3.04 (3.47)
	(XV)	Nicht krist.			(XXV)	228-230	62 ^c	58.84 (58.63) 3.70 (3.74)
	(XVI)	82-83	87					
	(XVII)	^d	46		(XXVI)	256-258	76	58.88 (59.35) 4.27 (4.02)
	(XVIII)	98-100	40	58.98 (58.90) 3.76 (3.57)	(XXVII)	189-191	84	49.50 (49.36) 3.08 (2.99)
	(XIX)	122-128	60		(XXVIII)	183-185	50	54.45 (54.38) 3.45 (3.23)

^a Nach Subl. und Krist. aus Äther. ^b Dibromid. ^c Ausbeute auf eingesetztes Jodstibin bezogen. ^d Rohprodukt direkt chloriert. ^e Vgl. Ref. 18.

2-Biphenyl-Derivat (XXII) aus, so erhält man auf die gleiche Weise 2-Biphenyl-bis-2,2'-biphenylenantimon (XXXI).



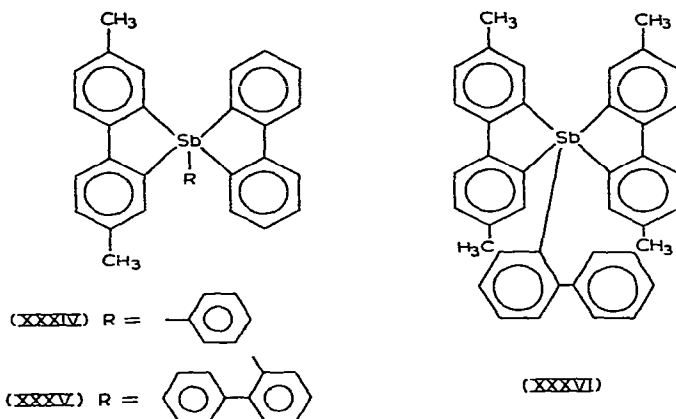
Zur Synthese von Triphenyl-2,2'-biphenylenantimon (XXXII) stehen zwei Wege zur Verfügung, man kann entweder Triphenylantimon-dibromid mit 2,2'-Dilithiumbiphenyl oder Phenyl-2,2'-biphenylenantimon-dichlorid (XXI) mit Phenyllithium (oder Phenylmagnesiumbromid) umsetzen.



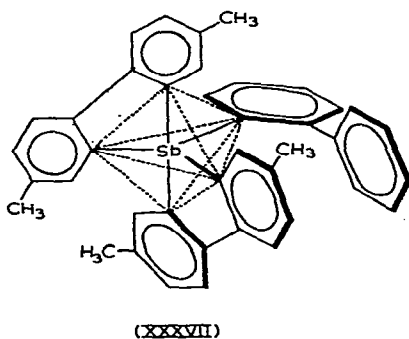
Mit ätherischer Salzsäure reagiert (XXXII) zu Triphenyl-2-biphenylstibonium-chlorid (XXXIII), das mit Kalignost ein Tetrphenylborat liefert.

Zur Klärung der stereochemischen Aspekte pentakoordinierter spirocyclischer Antimon-Verbindungen mittels der Kernresonanzspektroskopie wurden einige methylsubstituierte Derivate hergestellt. Aus Phenyl-2,2'-biphenylenstibin-dichlorid (XXI) erhält man mit 2,2'-Dilithium-4,4'-dimethylbiphenyl 47% Phenyl-2,2'-biphenylen(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylen)antimon (XXXIV). Dieses zeigt bei Raumtemperatur in CS₂/Pyridin ein scharfes Methylprotonensignal bei $\tau = 7.76$, das sich beim Abkühlen auf -60° merklich verbreitert.

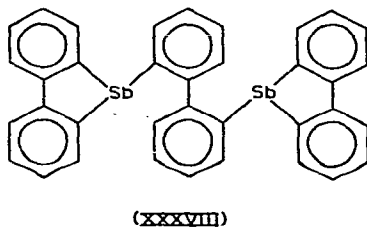
Das auf vergleichbare Weise dargestellte 2-Biphenyl-2,2'-biphenylen(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylen)antimon (XXXV) liefert bei Raumtemperatur ebenfalls ein scharfes Methylsignal bei $\tau = 7.82$, das in diesem Falle aber beim Abkühlen auf -60° in ein Dublett aufspaltet. Ob hier bei noch tieferen Temperaturen weitere Aufspaltung der Methylsignale eintritt, konnte wegen der Schwerlöslichkeit des Substrats nicht geprüft werden.



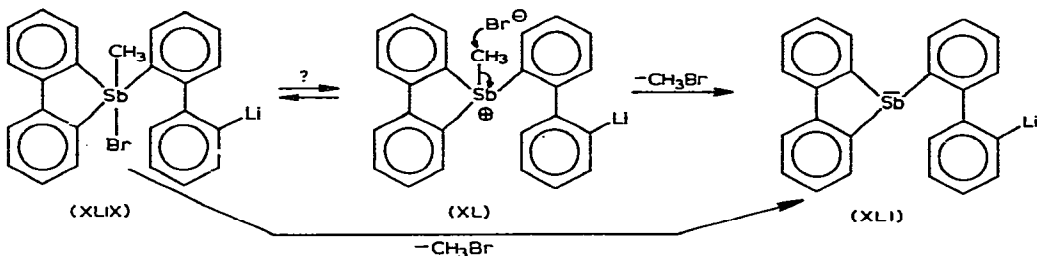
Das bei Raumtemperatur scharfe, einzelne Methylsignal des 2-Biphenylbis-(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylen)antimons (XXXVI) schliesslich lässt bei -60° beginnende *Quartettaufspaltung* erkennen. Im Einklang mit den Verhältnissen bei analogen Phosphor-^{8,20,21} und Arsen-^{22,23}-Verbindungen liegt diesen Spektraldaten offensichtlich die *trigonal-bipyramidale Konformation* (XXXVII) (plus deren Spiegelbild) zu Grunde. Einzelheiten hierzu sind bereits an anderer Stelle mitgeteilt worden⁹.



In der Phosphor-^{20,24,25} und Arsen-¹⁶-Reihe sind Alkylbis(2,2'-biphenylen)-Derivate als sehr beständige Verbindungen bekannt. Um einen analogen Antimon-Abkömmling zu synthetisieren, liess man Methyl-2,2'-biphenylenstibin-dibromid (XX) mit 2,2'-Dilithiobiphenyl reagieren, wobei ein schwer lösliches Produkt entstand. Durch ein aus 2,2'-Biphenylenjodstibin (IIIa) mit 2,2'-Dilithiobiphenyl hergestelltes Vergleichspräparat wurde bewiesen, dass es sich hierbei um das 2,2'-Bis(2,2'-biphenylenstibino)biphenyl (XXXVIII) handelte.

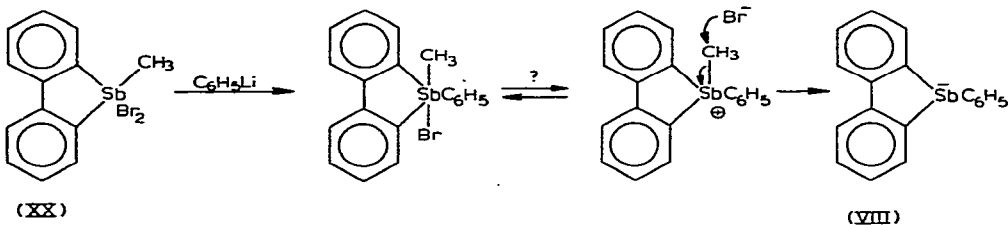


Die Bildung von (XXXVIII) bei obiger Umsetzung wird verständlich, wenn man annimmt, dass zunächst das Zwischenprodukt (XLIX) entsteht, das dann direkt oder über die Stufe eines Stibonium-Salzes (XL) Methyljodid zu (XLI) verliert. Das anionische Stibin (XLI) reagiert anschliessend mit einem zweiten Molekül Dibromid (XX) in einer gleichen Reaktionsfolge zu (XXXVIII). Dass ein hypothetisches Stiboniumsalz (XL) sehr leicht die Methylgruppe verlieren sollte, folgt aus der Tatsache, dass der für das Stibiafluoren-System energetisch günstigste CSbC-Winkel von etwa 77° ²² im tetraedrischen onium-Salz auf *ca.* 109.5° aufzuweiten ist²², wohingegen im Stibin (XLI) nur eine Aufspreizung auf $\sim 90^\circ$ notwendig wird (vorausgesetzt, dass hier mehr oder weniger reine *p*-Bindungen vorliegen).



In Übereinstimmung mit diesen Argumenten ist Triphenylmethylstiboniumjodid¹⁵, bei dem keine Ringspannungen zu befürchten sind, immerhin bis 124° beständig. Eine ähnliche Abstufung der Zersetzlichkeiten beobachtet man in der Arsenreihe, wo das Triphenylmethylarsoniumjodid bis 176° beständig ist, das 2-Biphenyl-2,2'-biphenylenmethylarsoniumjodid aber bereits bei 140° in 2,2'-Biphenylen-2-biphenylylarsin und Methyljodid zerfällt¹⁶.

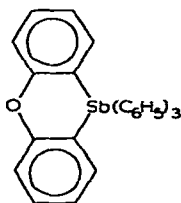
Demgemäss liefert auch Phenyllithium mit (XX) kein pentakoordiniertes Produkt, sondern 58% Phenyl-2,2'-biphenylenstibin (VIII).



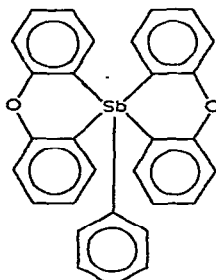
SECHSGLIEDRIGE HETEROCYCLEN MIT PENTAKOORDINIERTEM ANTIMON

Um den Einfluss der Ringgrössen auf die Eigenschaften cyclischer Antimon-pentaorganyle studieren zu können, stellte man einige Verbindungen mit Oxydi-*o*-phenylen-Liganden her.

Triphenyl(oxydi-*o*-phenylen)antimon (XLII) entsteht bei der Umsetzung von Triphenylstibin-dibromid mit 2,2'-Dilithiumdiphenyläther in 56-proz. Ausbeute. Phenylbis(oxydi-*o*-phenylen)antimon (XLIII) bildet sich mit 43-proz. Ausbeute bei der Reaktion von Phenyl(oxydi-*o*-phenylen)antimon-dichlorid (XXVII) mit dem gleichen Lithium-organyl.

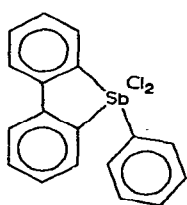


(XLII)

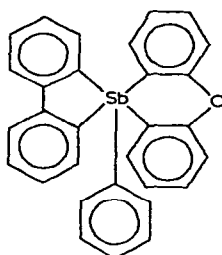
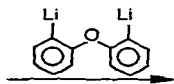


(XLIII)

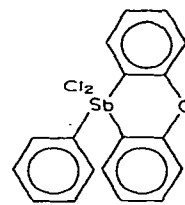
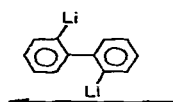
Ein gemischtcyclisches Derivat, das Phenyl-2,2'-biphenylylen(oxydi-*o*-phenylen)antimon (XLIV), erhält man auf zwei Wegen: aus Phenyl-2,2'-biphenylylenstibindichlorid (XXI) und 2,2'-Dilithiumdiphenyläther mit 13-proz. Ausbeute und aus Phenyl(oxydi-*o*-phenylen)stibindichlorid (XXVII) mit 2,2'-Dilithiumbiphenyl mit 69-proz. Ausbeute.



(XXI)



(XLIV)



(XXVII)

Dass die sechsgliedrigen Oxydi-*o*-phenylen-Ringe bei der Synthese stets mit geringerer Ausbeute als die fünfgliedrigen 2,2'-Biphenylylen-Ringe gebildet werden, hängt damit zusammen, dass 2,2'-Dilithiumdiphenyläther bzw. seine bereits mit einer Bindung an das Substrat geknüpften Reaktionszwischenstufen mehr für einen Ringschluss ungünstige Einstellungsmöglichkeiten besitzen als die entsprechenden 2,2'-Biphenylylen-Systeme.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Allgemeines

Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert und wurden im Schmelzpunktsapparat nach Dr. Tottoli der Fa. W. Büchi, Flawil/Schweiz bestimmt. Alle Umsetzungen mit metall-organischen Reagentien wurden unter Reinstickstoff vorgenommen. Die ätherischen Solventien trocknete man über Natrium und destillierte sie vor Gebrauch über Lithiumaluminiumhydrid. Die Protonenresonanzspektren wurden mit dem Gerät A 60 der Fa. Varian Associates, Palo Alto, California vermessen.

Verbindungen des dreibindigen Antimons

2,2'-Biphenylylencadmium (Ia). Zu einer Lösung von 0.11 Mol 2,2'-Dilithiumbiphenyl (44.6 g 2,2'-Dijodbiphenyl²⁶ und 0.22 Mol *n*-Butyllithium²⁷ in 400 ml absol.

Äther und 210 ml Petroläther) gibt man 36.6 g (0.1 Mol) Cadmiumjodid und rührt über Nacht. Die dabei erhaltene weisse Suspension wird unter Stickstoff abgesaugt und solange mit absol. Äther gewaschen, bis im Festkörper kein Halogen mehr nachzuweisen ist. Das getrocknete weisse Rohprodukt wiegt 25.6 g (49.7%) und enthält 90.4% des theoretischen Cadmiumgehaltes (Titration mit Komplexon III).

(Ia) ist ein weisses Pulver, das beim Stehen an der Luft langsam verschmiert und am Licht braun wird. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich.

2,2'-Biphenylylenchlorstibin (IIa). Zu 18 g (79 mMol) Antimontrichlorid in 400 ml absol. Äther gibt man unter Rühren bei -70° portionsweise 23.1 g (78 mMol) (Ia) und rührt 2 Stdn. bei -70° , dann zwei Tage bei Raumtemperatur. Nach Versetzen mit Wasser saugt man den unlöslichen Niederschlag ab, vereinigt ihn mit dem nach Abdunsten des Äthers verbleibenden Rückstand (zus. 17 g) und kristallisiert zweimal aus Chloroform um: 13 g (53%) (IIa); Schmp. $204-206^{\circ}$. Beim Kochen von (IIa) mit überschüss. Natriumjodid in Aceton entstehen 90% Jodstibin (IIIa), Mischprobe; IR-Vergleich.

2,2'-Biphenylylenjodstibin (IIIa). Zu einer Lösung von 50 mMol 2,2'-Dilithiumbiphenyl (aus 20.3 g Dijodbiphenyl und 100 mMol Butyllithium in 200 ml Äther und 41.6 ml Petroläther) gibt man 18.3 g Cadmiumjodid (50 mMol) und rührt über Nacht (KPG-Rührer). Die dabei entstandene weisse Suspension fügt man direkt zu einer auf -70° gekühlten Lösung von 11.4 g (50 mMol) Antimontrichlorid in 150 ml Äther und rührt nach dem Auftauen 5 Stdn. bei Raumtemperatur. Danach wird mit wässriger Natriumjodid-Lösung versetzt und weitere 2 Stdn. gerührt.

Nach Absaugen des zwischen wässriger und ätherischer Schicht befindlichen gelben Niederschlages wird dieser zusammen mit dem nach Eindunsten der Ätherschicht verbleibenden Rückstand in 700 ml heissem Chloroform gelöst. Nach Filtrieren und Abkühlen kristallisieren 12.4 g (IIIa). Weiteres Einengen liefert noch 3.5 g (IIIa). Gesamtausbeute: 16 g (80%). Schmp. $212-218^{\circ}$. Nochmal aus Chloroform: Schmp. $218-220^{\circ}$ (Gef.: C, 35.73; H, 2.14. $C_{12}H_8JSb$ ber.: C, 35.95; H, 2.01%.)

Umwandlung von Jodstibin (IIIa) in Chlorstibin (IIa). Zu einer heissen Suspension von 10 g (25 mMol) (IIIa) und 2.9 g (50 mMol) Natriumchlorid in 200 ml Methanol und 20 ml Wasser tropft man unter Rühren 5.1 g (30 mMol) Silbernitrat in 20 ml Wasser. Man rührt noch 1 Stunde heiss, lässt dann erkalten und saugt ab. Nach Auskochen mit 500 ml Chloroform, Filtration und Einengen erhält man insgesamt 7.5 g (97%) Chlorstibin (IIa). Schmp. $206-208^{\circ}$ (Mischprobe).

(4-Methyl-2,2'-biphenylylen)jodstibin (IIIb). Man arbeitet, wie bei der Darstellung von (IIIa) beschrieben, indem man eine 4-Methyl-2,2'-biphenylylencadmium-Suspension (Ib) [aus 12.6 g (30 mMol) 4-Methyl-2,2-dijodbiphenyl^{21b} in 100 ml Äther, 60 mMol Butyllithium in 42.5 ml Petroläther und 11 g (30 mMol) Cadmiumjodid] zu 6.84 g (30 mMol) Antimontrichlorid in 80 ml Äther gibt. Nach Hydrolyse mit Natriumjodid-Lösung und Aufarbeitung wie unter (IIIa) erhält man 9.2 g (74%) (IIIb) vom Schmp. $166-174^{\circ}$. Aus Tetrachlorkohlenstoff: 7.5 g (60%), Schmp. $169-174^{\circ}$. (Gef.: C, 37.84; H, 2.68. $C_{13}H_{10}JSb$ ber.: C, 37.63; H, 2.43%.)

(4,4'-Dimethyl-2,2'-biphenylylen)jodstibin (IIIc). Analog wie oben erhält man mit 4,4'-Dimethyl-2,2'-biphenylylencadmium (Ic) [aus 4.34 g (10 mMol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-dijodbiphenyl^{21c} in 40 ml Äther, 20 mMol Butyllithium in 14.8 ml Petroläther und 3.7 g (10.1 mMol) Cadmiumjodid] und Antimontrichlorid (2.28 g, 10 mMol in 30 ml Äther) das Jodstibin (IIIc), das nicht ganz rein dargestellt werden konnte.

Ausbeute: 3.3 g (76%). Aus Tetrachlorkohlenstoff: Schmp. 220–230°. (Gef.: C, 37.77; H, 3.09. C₁₄H₁₂JSb ber.: C, 39.20; H, 2.82%.)

(Oxydi-*o*-phenylylen)jodstibin (V). Zu einer aus 21.1 g (50 mMol) 2,2'-Dijod-diphenyläther (durch Jodolyse von 2,2'-Dilithiumdiphenyläther¹⁴ und nachfolgende Säulenchromatographie hergestellt) in 150 ml Äther mit 50 mMol Butyllithium in 44 ml Petroläther hergestellten 2,2'-Dilithiumdiphenyläther-Lösung fügt man nach 3 Stdn. 18.3 g (50 mMol) Cadmiumjodid und rührt über Nacht. Die dabei erhaltene Suspension von (Oxydi-*o*-phenylen)cadmium (IV) gibt man unter Rühren zu einer auf –70° gekühlten Lösung von 11.2 g (49 mMol) Antimontrichlorid in 150 ml Äther und rührt noch 5 Stdn. bei Raumtemperatur. Anschliessend versetzt man mit sauerstofffreiem Wasser, trennt die Schichten und schüttelt die wässr. Phase noch zweimal mit je 100 ml sauerstofffreiem Äther aus. Hierbei bleibt ein in beiden Phasen unlöslicher, farbloser Niederschlag zurück. Die vereinigten Ätherfraktionen trocknet man und dunstet sie nach Filtration vom Trockenmittel ein. Man erhält so 11 g eines gelben Produktes, das nach dem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff unter Stickstoff bei 153–156° schmilzt. Ausbeute 6.5 g (32%). (Gef.: C, 34.20, H, 1.97. C₁₂H₈JOSb ber.: C, 34.57; H, 1.93%.)

2,2'-Biphenylylenjodbismutin (VI). Man gibt 11 mMol einer wie bei der Darstellung von (IIIa) bereiteten 2,2'-Biphenylylencadmium-Suspension unter Rühren zu einer auf –70° gekühlten Lösung von 3.16 g (10 mMol) Bismuttrichlorid in 20 ml Tetrahydrofuran und 100 ml Äther, wobei sich eine orangefarbene Schmiere bildet. Man lässt über Nacht bei Raumtemperatur rühren, versetzt mit Äthanol und rührt eine weitere Stunde. Dabei wandeln sich die schmierigen Anteile in einen gelben Niederschlag um. Nach Absaugen und Einengen der äthanolisch/ätherischen Lösung fallen weitere Anteile des gelben Produktes aus. Die vereinigten gelben Feststoffe löst man in 700 ml Aceton, filtriert und engt stark ein. Das hierbei erhaltene Kristallinat wird nochmals aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute: 3.1 g (63%). Die Substanz zeigt keinen definierten Schmelzpunkt, sie zersetzt sich beim Erhitzen über 250°. Zur Identifikation wurde sie daher mit Phenyllithium in Äther umgesetzt und lieferte dabei 70% Phenyl-2,2'-biphenylylenbismutin vom Schmp. 166–168° (Mischprobe⁵).

2,2'-Biphenylylenorganylstibine bzw. (Oxydi-*o*-phenylen)organylstibine (VII)–(XIX). Allgemeine Arbeitsvorschrift: 10 mMol des entsprechenden Jodstibins (IIIa, b, c oder V) werden in 50–100 ml Äther suspendiert und mit 11–12 mMol Lithiumorganyl in 50–100 ml Äther versetzt. (Die gewünschten Lithiumorganyle stellt man im allgemeinen aus entsprechenden Brom- oder Jod-Verbindungen mittels Butyllithium her.) Hierbei entstehen meist klare Lösungen, die nach ca. 5 Stdn. hydrolysiert werden. Nach Abtrennung, Trocknen und Eindunsten der Ätherphase kristallisiert man die erhaltenen Stibine aus den folgenden Solventien um: (XII) aus Methylenchlorid, (VII) und (XVI) aus Petroläther (40/60°), alle anderen aus Äther bzw Äther/Äthanol. Die übrigen Daten sind in Tabelle 1 des allgemeinen Teils wiedergegeben. Literaturangaben für einige der hier verwendeten weniger gebräuchlichen Halogenderivate: 2-Jod-2'-chlorbiphenyl²⁸, 2-Joddiphenyläther²⁹, 9-Bromanthracen³⁰.

Darstellung der Halogenide (XX)–(XXVIII)

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Das zu chlorierende Stibin (gegebenenfalls Rohprodukt)(10 mMol) wird in ca. 100 ml über Phosphorpentoxid destilliertem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bis zur Sättigung chloriert (Schwefelsäurewaschflasche vor und

Trockenrohr hinter dem Chlorierungsgefäß). Nach Abziehen des Solvens unter Feuchtigkeitsausschluss kristallisiert man aus Benzol um. Das Dibromid (XX) erhält man analog durch Versetzen einer Lösung von (VII) in Tetrachlorkohlenstoff mit Brom in CCl_4 , Verjagen des Solvens und Umkristallisation aus Äthanol. Alle weiteren Daten finden sich in Tabelle 1.

2,2'-Biphenylylen-trijodantimon (XXIXb). Eine Suspension von 1.61 g (4 mMol) 2,2'-Biphenylylenjodstibin (IIIa) in 100 ml Chloroform wird tropfenweise mit 1.52 g Jod (6 mMol) in 50 ml Chloroform versetzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Nach weitgehendem Abziehen des Chloroforms versetzt man mit Äthanol, wobei hellbraune Kristalle ausfallen (2.14 g), Schmp. 95° . Aus Chloroform/Äthanol: Schmp. $96-98^\circ$ (dunkelrote Schmelze). Ausbeute: 1.9 g (73 %) (Gef.: C, 22.53; H, 1.24. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{J}_3\text{Sb}$ ber.: C, 22.01; H, 1.23 %)

Umsetzung von (XXIXb) mit Phenyllithium. Eine Suspension von 655 mg (1 mMol) (XXIXb) in 30 ml Äther wird mit 3 mMol Phenyllithium in 3.7 ml Äther versetzt. Nachdem alles in Lösung gegangen ist, fügt man Äthanol zu, dampft den Äther ab und kühlt. Es kristallisieren 139 mg (40 %) 2,2'-Biphenylylenphenylstibin vom Schmp. $99-101^\circ$ (Mischprobe).

2,2'-Biphenylylen-trichlorantimon (XXIXa). In eine Lösung von 5 g (16.2 mMol) 2,2'-Biphenylylenchlorstibin (IIa) in 200 ml frisch über P_2O_5 destilliertem Tetrachlorkohlenstoff leitet man bei Eis/Kochsalz-Kühlung 1/2 Stde. trockenes Chlor ein, wobei sich eine voluminöse, gelb-orange Suspension bildet. Nach dem Absaugen unter Feuchtigkeitsausschluss liegen 5 g (81 %) rohes Trichlorid (XXIXa) vor. Schmp. $127-132^\circ$ (Aufschäumen). Aus Chloroform/Tetrachlorkohlenstoff: Schmp. $117-120^\circ$ (Gef.: C, 38.12; H, 2.21. $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_3\text{Sb}$ ber.: C, 37.89; H, 2.12 %)

Kristallisiert man das Rohprodukt unter Feuchtigkeitsausschluss aus Methylchlorid um, so erhält man eine gelbliche Substanz, die bei 143° sintert und bei $148-150^\circ$ schmilzt. Das IR-Spektrum dieser Substanz ist mit dem des niedriger schmelzenden Produktes völlig identisch. Lässt man das hochschmelzende (XXIXa) offen liegen, so sinkt der Schmelzpunkt auf $117-119^\circ$ ab, ohne dass sich das IR-Spektrum verändert.

Reaktion von (XXIXa) mit Phenyllithium. Zu einer auf -70° gehaltenen Suspension von 570 mg (1.5 mMol) (XXIXa) in 30 ml Äther tropft man 3.5 mMol Phenyllithium in 4.5 ml Äther. Die dabei entstehende trübe Lösung rührt man 1 Stunde bei -70° und lässt dann langsam auf Raumtemperatur kommen, wobei ein dicker weisser Niederschlag entsteht. Man rührt über Nacht, hydrolysiert, trennt die Ätherphase ab, engt diese ein und versetzt mit Äthanol. Hierbei kristallisieren 210 mg (40 %) Phenyl-2,2'-biphenylylenstibin (VIII). Schmp. $99-102^\circ$ (Mischprobe, IR-Vergleich).

Reduktion von (XXIXa). In eine Lösung von 1.52 g (4 mMol) (XXIXa) in 10 ml Äthanol und 5 ml verdünnter Salzsäure leitet man nach Zugabe einer Spur Kaliumjodid Schwefeldioxyd ein. Nach ca. 5 Min. beginnt ein weisser Niederschlag auszufallen, der nach 30 Min abgesaugt wird; 1.0 g (81 %) 2,2'-Biphenylylenchlorstibin (IIa). Aus Chloroform, Schmp. $205-207^\circ$ (Mischprobe).

Verbindungen des pentakoordinierten Antimons

Allgemeine Arbeitsvorschrift. Eine Suspension des entsprechenden Triarylstibin-dichlorids oder -dibromids in Äther wird bei -70° mit einer ätherischen

Lösung des Lithiumorganyls versetzt (aus der Jodverbindung mit Butyllithium/Petroläther hergestellt). Man rührt über Nacht, hydrolysiert, trennt die Schichten, trocknet die organische Phase und dunstet sie zur Trockene. Hierbei hinterbleibt im allgemeinen ein öliger Rückstand, der zur Kristallisation gebracht wird.

Phenylbis-2,2'-biphenylylantimon (XXX). Man behandelt 4.22 g (10 mMol) Stibindichlorid (XXI) in 100 ml Äther mit 11 mMol 2,2'-Dilithiumbiphenyl in 40 ml Äther. Das rohe Öl wird mit Äther angerieben (3.7 g, Schmp. 202–208°) und aus Essigester umkristallisiert: 3.1 g (62%), Schmp. 203–210° (sintert ab 200°). Die Substanz ist identisch (Mischprobe, IR-Vergleich) mit einem früher nach der Tosylimin-Methode dargestellten Präparat (Gef.: C, 71.66; H, 4.23. C₃₀H₂₁Sb ber.: C, 71.60; H, 4.21%) (XXX) ist im Gegensatz zu den analogen Phosphor³¹ und Arsen-Derivaten³² thermisch erstaunlich beständig. Nach 3 Stdn. bei 250° kann man durch Umkristallisieren der erkalteten Schmelze aus Äther 30% Ausgangsprodukt zurückgewinnen!

2-Biphenyl-bis-2,2'-biphenylylantimon (XXXI). Aus 1 g (2 mMol) Dichlorid (XXII) in 100 ml Äther und 2.2 mMol 2,2'-Dilithiumbiphenyl in 30 ml Äther erhält man 700 mg (60%) rohes (XXXI), Schmp. 209–215°. Zur Analyse wird aus Äther und dann aus Essigester umkristallisiert: Schmp. 214–217°. (Gef.: C, 74.31; H, 4.68. C₃₆H₂₅Sb ber.: C, 74.63; H, 4.35%.)

Phenyl(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)-2,2'-biphenylylantimon (XXXIV). Dichlorid (XXI) (2.11 g, 5 mMol) in 100 ml Äther und 5.5 mMol 4,4'-Dimethyl-2,2'-dilithiumbiphenyl in 80 ml Äther liefern 1.25 g (47%) rohes (XXXIV) vom Schmp. 171–178°. Aus Essigester kristallisieren 770 mg (29%), Schmp. 183–185° (am Licht Braunfärbung). (Gef.: C, 72.39; H, 4.98. C₃₂H₂₅Sb ber.: C, 72.34; H, 4.74%) ¹H-NMR-Spektrum: τ(CH₃) 7.76 (CS₂/Py), bei –60° Verbreiterung des Signals: τ(CH₃) ≈ 7.84.

2-Biphenyl(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)-2,2'-biphenylylantimon (XXXV). Dichlorid (XXII) (2.49 g, 5 mMol) in 100 ml Äther und 5.5 mMol 4,4'-Dimethyl-2,2'-dilithiumbiphenyl in 70 ml Äther geben 1.3 g (43%) rohes (XXXV), Schmp. 202–205° (sintert ab 195°). Aus Essigester: 0.9 g (30%), Schmp. 208–210° (Gef. C, 75.38; H, 5.14. C₃₈H₂₉Sb ber.: C, 75.14; H, 4.81%) ¹H-NMR-Spektrum: τ(CH₃) 7.82 (CS₂/Py). Bei –70° Dublett bei τ 7.98, 7.82 (±0.02 ppm).

2-Biphenylbis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylyl)antimon (XXXVI). Dichlorid (XXVI) (1.05 g, 2 mMol) in 50 ml Äther und 2.2 mMol 2,2'-Dilithium-4,4'-dimethylbiphenyl in 30 ml Äther liefern nach Umkristallisation aus Essigester 480 mg (38%) (XXXVI), Schmp. 220–226°. Zur Analyse wird zweimal aus Essigester umkristallisiert: Schmp. 226–230°, nach Sintern ab 218°. (Gef.: C, 74.99; H, 5.28. C₄₀H₃₃Sb ber.: C, 75.60; H, 5.23%) ¹H-NMR-Spektrum: Bei Raumtemperatur τ(CH₃) 7.82, (CS₂/Py = 3/2). Bei –60° beginnende Quartetaufspaltung bei τ 7.80, 7.84, 7.93, 7.96 (±0.02 ppm).

2,2'-Biphenylentriphenylantimon (XXXII). Triphenylstibin-dibromid (3.84 g, 7.5 mMol) in 50 ml Äther gibt mit 8 mMol 2,2'-Dilithiumbiphenyl in 40 ml Äther 3 g (79%) rohes (XXXII), Schmp. 140–145°. Aus Äther, dann aus Essigester: 2.1 g (55%) reines Produkt mit Schmp. 175–177°. (Gef.: C, 71.31; H, 4.81. C₃₀H₂₃Sb ber.: C, 71.31; H, 4.59%.)

Das gleiche Produkt entsteht bei der Umsetzung von 2.11 g (5 mMol) Dichlorid (XXI) in 25 ml Äther bzw. 25 ml Benzol mit 10 mMol Phenyllithium bzw. 10 mMol Phenylmagnesiumbromid in 15 ml Äther in 72- bzw. 53-proz. Ausbeute (Mischprobe,

IR-Vergleich). Bei dem Grignard-Ansatz wurden noch 20% Ausgangschlorid (XXI) zurückgewonnen.

(XXXII) (505 mg, 1 mMol) in 70 ml Äther reagiert mit 10 ml 2 N ätherischer Salzsäure im Verlauf von 38 Stdn. zu einem weissen Niederschlag, der in Äthanol gelöst und mit Natrium-tetraphenylborat gefällt 760 mg (92%) Triphenyl-2-biphenylylstibonium-tetraphenylborat (XXXIII) liefert. Einmal wird aus Aceton umkristallisiert: 620 mg (75%), Schmp. 217–227°, nach Sintern bei 213°. (Gef.: C, 78.22; H, 5.08. $C_{54}H_{44}BSb$ ber.: C, 78.57; H, 5.37%.)

Triphenyl(oxydi-o-phenylen)antimon (XLII). Triphenylantimondibromid (2.05 g, 4 mMol) in 30 ml Äther und 5 mMol 2,2'-Dilithiumdiphenyläther in 30 ml Äther liefern nach Umkristallisation aus Benzol/Äthanol 700 mg (34%) (XLII) vom Schmp. 162–168°. Aus Äther: Schmp. 166–168°. (Gef.: C, 68.95; H, 4.50. $C_{30}H_{23}OSb$ ber.: C, 69.12; H, 4.45%.)

Phenylbis(oxydi-o-phenylen)antimon (XLIII). Dichlorid (XXVII) (1.31 g, 3 mMol) in 50 ml Äther und 3.3 mMol 2,2'-Dilithiumdiphenyläther in 50 ml Äther liefern nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther 700 mg (44%) (XLIII) vom Schmp. 198–200°. (Gef.: C, 67.34; H, 3.93. $C_{30}H_{21}O_2Sb$ ber.: C, 67.32; H, 3.95%.)

Phenyl-2,2'-biphenylylen(oxydi-o-phenylen)antimon (XLIV). Aus 1.69 g (4 mMol) Dichlorid (XXI) in 50 ml Äther und 4.5 mMol 2,2'-Dilithiumdiphenyläther in 40 ml Äther erhält man nach Umkristallisation aus Äther, dann aus Essigester bis zu 270 mg (13%) (XLIV), Schmp. 195–197°. (Gef.: C, 69.39; H, 4.35. $C_{30}H_{21}OSb$ ber.: C, 69.39; H, 4.08%.)

Die gleiche Verbindung erhält man bei der Umsetzung von 2.19 g (5 mMol) Dichlorid (XXVII) in 60 ml Äther und 5.5 mMol 2,2'-Dilithiumbiphenyl in 40 ml Äther. Ausbeute: bis zu 1.8 g (69%). Aus Essigester: Schmp. 197–198° (Mischprobe, IR-Vergleich).

Versuch zur Darstellung von Methylbis-2,2'-biphenylylenantimon. 2,2'-Biphenylylenmethylantimon-dibromid (XX) (2.24 g, 5 mMol) in 50 ml Äther rührt man mit 5.5 mMol 2,2'-Dilithiumbiphenyl in 80 ml Äther über Nacht. Nach der Hydrolyse bildet sich ein in beiden Phasen unlöslicher Niederschlag. Aus Methylenchlorid/-Äther: 1.3 g (74%) 2,2'-Bis(2,2'-biphenylylenstibino)biphenyl (XXXVIII), Schmp. 196–197°, nach Sintern bei 194°. (Gef. C, 61.77; H, 3.58. $C_{36}H_{24}Sb_2$ ber.: C, 61.76; H, 3.46%.)

Ein aus 2 g (5 mMol) 2,2'-Biphenylylenjodstibin (IIIa) in 30 ml Äther und 2.5 mMol 2,2'-Dilithiumbiphenyl in 40 ml Äther hergestelltes Vergleichspräparat (48% Ausbeute) erwies sich als identisch mit obigem Produkt (Mischprobe, IR-Vergleich).

Methyl-2,2'-biphenylylenstibin-dibromid (XX) und Phenyllithium. (XX) (449 mg, 1 mMol) in 20 ml Äther liefert mit 2 mMol Phenyllithium eine klare, gelbe Lösung. Nach 15 Stdn. Rühren, Hydrolyse, Trennung der Phasen, Abdunsten des Äthers kristallisiert man aus Äther/Äthanol um und erhält 210 mg (60%) Phenyl-2,2-biphenylylen-stibin vom Schmp. 99–100° (Mischprobe, IR-Vergleich).

DANK

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

LITERATUR

- 1 G. WITTIG UND K. CLAUSS, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 577 (1952) 26.
- 2 G. WITTIG UND K. TORSSELL, *Acta Chem. Scand.*, 7 (1953) 1293.
- 3 G. A. RAZUVAEV, N. A. OSANOVA, N. P. SHULAEV UND B. M. TSIGIN, *Zh. Obsh. Khim.*, 30 (1960) 3234; *Chem. Abstr.*, 55 (1961) 21010c; G. A. RAZUVAEV, N. A. OSANOVA UND YU. S. SANGALOV, *Zh. Obsh. Khim.*, 37 (1967) 216.
- 4 A. N. NESMEYANOV, A. E. BORISOV UND N. V. NOVIKOVA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, (1960) 147, 952; (1961) 612, 730, 1578; *Chem. Abstr.*, 54 (1960) 20853d, 24351a; 55 (1961) 22100c; 22101e; 56 (1962) 4792d.
- 5 G. WITTIG UND D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 789.
- 6 Y. TAKASHI, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 225.
- 7 P. J. WHEATLY, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3718; A. L. BEAUCHAMP, M. J. BENNETT UND F. A. COTTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 6675.
- 8 D. HELLWINKEL, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 725.
- 9 D. HELLWINKEL UND M. BACH, *Naturwissenschaften*, 56 (1969) 214.
- 10 K. W. SHEN, W. E. MCEWEN, S. J. LAPLACA, W. C. HAMILTON UND A. P. WOLF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 1718.
- 11 A. J. DOWNS, R. SCHMUTZLER UND I. A. STEER, *Chem. Commun.*, (1966) 221.
- 12 G. T. MORGAN UND G. R. DAVIES, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A, 127 (1930) 1.
- 13 G. WITTIG UND W. HERWIG, *Chem. Ber.*, 87 (1954) 1511; G. WITTIG UND G. LEHMANN, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 875.
- 14 H. GILMAN UND K. OITA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 339.
- 15 M. C. HENRY UND G. WITTIG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 563.
- 16 D. HELLWINKEL UND G. KILTHAU, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 121.
- 17 D. M. HEINEKEY UND J. T. MILLAR, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3101.
- 18 J. G. M. CAMPBELL, *J. Chem. Soc.*, (1947) 4.
- 19 E. MONTIGNIE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, [5] 8 (1941) 544.
- 20 D. HELLWINKEL, *Chimia*, 22 (1968) 488.
- 21 (a) D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3628;
(b) D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3642;
(c) D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3660.
- 22 D. HELLWINKEL UND G. KILTHAU, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 705 (1967) 66.
- 23 D. HELLWINKEL UND B. KNABE, unveröffentlicht; D. HELLWINKEL, Diskussionsvortrag auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung, Hamburg, 1968.
- 24 D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 576.
- 25 D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 528, 548.
- 26 W. C. LOTHROP, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1190; J. COLETTE, D. MCGREER, R. CRAWFORD, F. CHUBB UND R. B. SANDIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 3819.
- 27 G. WITTIG UND G. GEISSLER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 580 (1953) 44.
- 28 V. FRANZEN UND H. J. JOSCHEK, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 703 (1967) 90.
- 29 R. Q. BREWSTER UND F. STRAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56 (1934) 117.
- 30 HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, Band V/4, Thieme, Stuttgart, 1960, S. 254.
- 31 G. WITTIG UND A. MAERCKER, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 747.
- 32 G. WITTIG UND D. HELLWINKEL, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 769.