

CHEMIE POLYFUNKTIONELLER MOLEKÜLE

LXXXVII *. SYNTHESE UND REAKTIONSVERHALTEN VON 4-METHYL-1,2,6-TRISTIBA-TRICYCLO[2.2.1.0^{2,6}]HEPTAN (Sb₃-NORTRICYCLAN) GEGENÜBER CHROM-, MOLYBDÄN- UND WOLFRAMHEXACARBONYL **

JOCHEN ELLERMANN* und ADOLF VEIT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. Februar 1985)

Summary

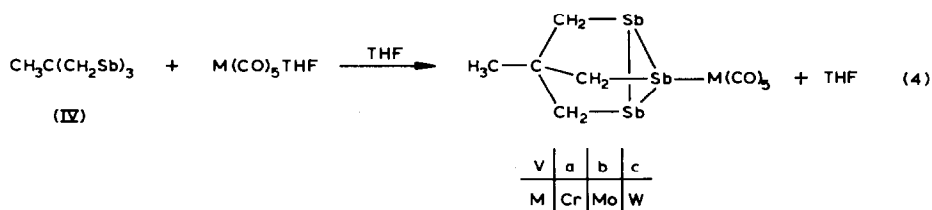
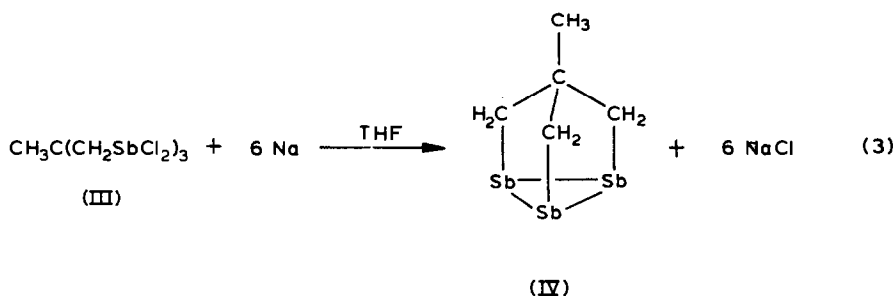
The reaction of $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ and $\text{NaSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in liquid ammonia leads to $\text{Sb}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (I). Using $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_3$ instead of $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ results in the formation of I and $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (II). Treatment of II with gaseous HCl in dry CH_2Cl_2 yields $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SbCl}_2)_3$ (III) under elimination of benzene. The reduction of III with Na in THF gives the first all-*cis*-organocyclotristibane (Sb₃-nortricyclane) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Sb})_3$ (IV) which forms the new $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Sb})_3\text{M}(\text{CO})_5$ complexes (Va–Vc) with $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ (M = Cr, Mo, W).

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ mit $\text{NaSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ in flüssigem Ammoniak führt zu $\text{Sb}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (I). Durch Verwendung von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Br})_3$ an Stelle von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$ erhält man neben I auch $\text{CH}_3\text{C}[\text{CH}_2\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (II). Die Verbindung II reagiert mit HCl-Gas in trockenem CH_2Cl_2 unter Eliminierung von Benzol zu $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SbCl}_2)_3$ (III). Dieses wird durch Na in THF zum ersten all-*cis*-Organocyclotristiban (Sb₃-Nortricyclan) $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Sb})_3$ (IV) reduziert. Mit $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ (M = Cr, Mo, W) bildet IV die neuen Komplexe $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Sb})_3\text{M}(\text{CO})_5$ (Va–Vc).

* LXXXVI. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet.



farbenen Kristallplättchen aus. Da bisher wenig über das komplexchemische Verhalten von Polystibanen [11] und Polycyclo-Stibanen [8] bekannt ist, schien es von Interesse das Donor-Acceptor-Verhalten von IV gegenüber den Metallhexacarbonylen der VI. Nebengruppe zu untersuchen. Das dabei übliche Verfahren in einer Eintopfreaktion $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit dem Liganden in THF unter UV-Bestrahlung umzusetzen, führte in allen Fällen aufgrund eintretender Zersetzung von IV nicht zum Erfolg. Setzt man jedoch zunächst $\text{M}(\text{CO})_6$ mit THF unter UV-Bestrahlung zu einer Lösung von $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ in THF um, und gibt diese anschliessend zu einer Lösung von IV in THF, so bilden sich die Pentacarbonylkomplexe Va–Vc (Gl. 4).

Nach Abziehen des THF unter vermindertem Druck erhält man Va–Vc, die nach Umkristallisation aus CH_2Cl_2 /Pentan analysenrein sind. Während Va und Vc durch langsame Kristallisation in Form grösserer Kristalle (Va: weinrot, Vc: ziegelrot) isoliert werden können, zersetzt sich Vb in CH_2Cl_2 /Pentan bei längerem Stehen. Auch im Festzustand neigt Vb zur deutlich rascheren Zersetzung als Va und Vc. So sind letztere unter N_2 und Lichtausschluss mehrere Monate haltbar, während Vb selbst unter diesen Bedingungen schon nach 1–2 Wochen eine sichtbare Zersetzung zeigt. Die Farbe ändert sich dabei von karminrot nach braun; im IR-Spektrum erkennt man deutlich das Auftreten der charakteristischen $\nu(\text{CO})$ -Bande von *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4$ -Komplexen bei 2010 cm^{-1} .

¹H-NMR-Spektren

Die ¹H-NMR-Daten von II–Vc finden sich im experimentellen Teil. Im Falle der Verbindungen II, III und IV entsprechen Signalmultiplizität und Signallagen den Erwartungen. Bei Va–Vc beobachtet man jeweils ein kompliziertes Multiplett mit etwa 11 Linien. In ihm überlagern die Signale der CH_3 - und CH_2 -Protonen. Die Kompliziertheit der Spektren ist weiterhin in der Symmetrierniedrigung des $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Sb})_3$ -Käfigs ($\text{C}_{3v} \rightarrow \text{C}_s$ bzw. C_1) durch die Metallkoordination begründet. Wegen der begrenzten Löslichkeit von Va–Vc waren Tieftemperaturmessungen nicht möglich. Ausserdem neigen die Verbindungen in CD_2Cl_2 nach einiger Zeit zur

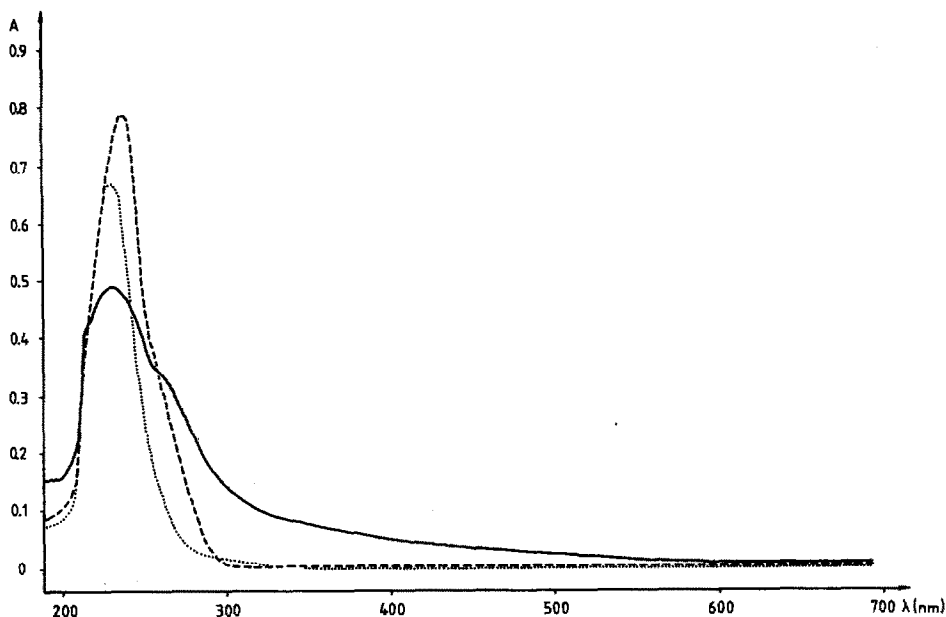


Fig. 1. VIS-UV-Spektren von $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3$ (.....), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ (- - - - -) und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Sb})_3$ (IV) (—).

Zersetzung, erkenntlich am Auftreten der hochfeldverschobenen Signale des freien Liganden IV (Temperatur am Probenort ca. 38°C).

Massenspektren

Die Molmassen von II-Vc konnten massenspektroskopisch durch die Molekülonen belegt werden. Die wichtigsten Daten der Massenspektren finden sich im experimentellen Teil.

VIS-UV-Spektren

Die ungewöhnlich starke Farbvertiefung der Kristalle von IV gegenüber deren Lösung in THF (blass-gelb-orange) deutet auf intermolekulare Sb-Sb-Wechselwirkungen von Sb_3 -Dreiringeinheiten im Kristallverband hin. Die Röntgenstrukturanalyse von IV [12] ergibt mittlere intramolekulare Sb-Sb-Abstände von 280 pm und mittlere intermolekulare Sb...Sb-Abstände von 396–400 pm. Diese Befunde stehen im Einklang mit röntgenographischen Untersuchungen von im Festkörper roten, in Lösung aber ebenfalls gelben Distibanen [13,14]. Die ungewöhnliche Farbvertiefung wird auch hier durch intermolekulare Wechselwirkungen im Kristallverband erklärt. VIS-UV-Spektren der THF-Lösungen von IV und der vergleichbaren, farblosen Homologen $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3$ [15] und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ [16] zeigen eine starke Absorption bei etwa der gleichen Wellenlänge ($\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3$: λ 232.4, $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$: 237.2, IV: 232.4 nm; c 10^{-4} mol l^{-1}) (Fig. 1). Bei $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{P})_3$ und $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{As})_3$ sind im Einklang mit der Farblosigkeit der Verbindungen oberhalb von etwa 300 nm keine Absorptionen zu beobachten, während die deutlich in den sichtbaren Bereich auslaufende rechte Flanke der UV-Bande von IV für dessen blass-gelbe Farbe in Lösung verantwortlich zu machen ist.

Schwingungsspektren

Bei den Schwingungsspektren von I und II wird auf die Wiedergabe der substituentenunabhängigen und daher lagekonstanten Phenylschwingungen [17,18] verzichtet. Die sonstigen charakteristischen IR- und Raman-Banden von I und II, sowie alle Schwingungsbanden von III werden im experimentellen Teil mitgeteilt. Die Schwingungsbanden von IV und Va–Vc sind in Tab. 1 zusammengestellt. Für die Aufnahme von Raman-Lösungsspektren waren die Löslichkeiten von IV und Va–Vc selbst in dem am besten geeigneten Lösungsmittel THF zu gering. Die Charakterisierung der Banden des $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Sb})_3$ -Gerüsts erfolgte in Anlehnung an eine Arbeit von Hildbrand und Kaufmann [19], die für ein vergleichbares Ringsystem Zuordnungen an Hand einer Normalkoordinatenanalyse trafen. Weiterhin wird bei der Zuordnung der Schwingungen auf eigene IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen [20,21] Bezug genommen. Im Festzustand besitzt IV C_s -Symmetrie [12], jedoch ist die Abweichung von der molekularen C_{3v} -Symmetrie, wie $^1\text{H-NMR}$ - (siehe experimenteller Teil) und Photoelektronenspektren [22] zeigen, geringfügig. Etwas unsicher sind die Zuordnungen zu den (SbC)-Valenzschwingungen, deren Banden im Bereich von $600\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ erwartet werden [23]. Offensichtlich überlagern sie mit einer tiefliegenden CH_2 -Rockingschwingung [24] bei etwa 630 cm^{-1} . Für den Antimondreiring werden, in Übereinstimmung mit der C_s -Symmetrie des festen IV, drei intensive $\nu(\text{Sb}_3)$ -Raman-Linien ($2A' + A''$) zwischen 210 und 150 cm^{-1} beobachtet. Ausserdem treten unterhalb 200 cm^{-1} noch zwei schwache Raman-Banden auf, die wegen der geringen Intensität Käfigdeformationschwingungen [$\delta(\text{Sb}_3)$] zugeschrieben werden.

Für die Komplexe Va–Vc muss wegen der Bandenvielzahl, sowohl im Festzustand als auch in der Lösung C_s -Symmetrie angenommen werden. Lediglich im $\nu(\text{CO})$ -Bereich weisen die IR-Lösungsspektren von Va–Vc Ähnlichkeiten mit den IR-Spektren von $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ -Komplexen (Punktgruppe C_{4v}) auf [25]. Dementsprechend kann für die $\text{SbM}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyeder ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) auch eine lokale C_{4v} -Symmetrie diskutiert werden. Die diesbezüglichen Rassenzuordnungen werden daher in Tabelle 1 mitangegeben. Auffallend ist bei Va–Vc weiterhin, dass nicht nur, wie allgemein üblich, die $\nu(\text{CO})$ -, sondern auch die $\delta(\text{MCO})$ - und die $\nu(\text{MC})$ -Banden, trotz unterschiedlicher Massen der Metalle jeweils in den gleichen Wellenzahlbereichen ($\delta(\text{MCO})$: $670\text{--}570$; $\nu(\text{MC})$: $475\text{--}375\text{ cm}^{-1}$) auftreten. Bei der Koordination von IV an die $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen tritt im Bereich der (SbM)-Valenzschwingungen erwartungsgemäss jeweils eine zusätzliche, intensive Raman-Bande bei etwa 225 cm^{-1} auf. Überraschenderweise zeigt auch sie, die wegen der grossen Raman-Intensität den (SbM)-Valenzschwingungen zuzuordnen ist, keinen massenabhängigen Gang. Es liegt die Vermutung daher nahe, dass zwischen den $\text{M}(\text{CO})_5$ -Koordinationspolyedern und dem halbmetallischen Antimondreiring elektronische Kopplungen auftreten. Auch die hohe Lage der Bande deutet auf einen derartigen Effekt hin. Rassenzuordnungen mit Hilfe von Raman-Polarisationsmessungen waren für Va–c nicht möglich, da die Löslichkeiten der Komplexe in CH_2Cl_2 für Raman-Untersuchungen zu gering waren.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren destilliert, getrocknet und

(Fortsetzung s. S. 315)

TABELLE 1

IR-, FIR- UND RAMAN-SCHÜTTUNGSBANDEN (cm^{-1}) VON $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SB})_3$ (IV), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SB})_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ (Va), $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SB})_3\text{Mo}(\text{CO})_5$ (Vb) UND $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SB})_3\text{Jr}(\text{CO})_5$ (Vc)

Zuordnung	IV			Va			Vb			Vc		
	IR/FIR	Raman		IR/FIR	Raman		IR/FIR	Raman		IR/FIR	Raman	
$\nu(\text{CH}_3)$ u. $\nu(\text{CH}_2)$												
5 A' + 4 A''												
	2935 m	2939 s		2970 s-m	2965 ss		2962 s	2969 ss		2970 s	2967 ss	
		2915 s-m, Sch	2928 s		2945 ss		2940 m	2948 s		2954 ss		
	2900 s-m	2904 Sch	2920 s-m		2925 s-m		2925 s-m	2927 s		2925 s	2938 s	
	2885 s-m	2893 s	2910 s, Sch		2913 ss		2905 s-m	2902 s		2905 s	2929 s	
	2845 s-m	2850 ss		2870 s-m	2892 s		2895 s	2890 s		2890 s	2904 s	
	2830 Sch	2835 ss		2862 s	2846 s		2862 s	2848 ss		2875 s	2892 s	
	2755 ss	2758 ss			2760 ss		2848 s-m	2850 s		2875 s	2875 ss	
							2755 ss	2850 s		2850 s	2848 ss	
$\nu(\text{CO})$ A ₁ bzw. A'	2060 st	2054 s	2060 m	2060 st	2054 s	2060 m	2070 m	2062 s-m	2067 ss	2075 st	2065 s	
B ₁ bzw. A''	1978 m	1969 s-m	1980 s, Sch	1978 m	1969 s-m	1980 s, Sch	1980 s-m, Sch	1985 Sch	1985 s	1977 m-st	1980 s-m, Sch	1973 s
E	1950 st, Sch	1927 s	1945 sst	1950 st, Sch	1927 s	1945 sst	1965 m, Sch	1980 m, Sch	1970 Sch	1950 st, Sch	1962 s	
A'	1922 sst	1912 ss	1920 m, Sch	1922 sst	1912 ss	1920 m, Sch	1925 st	1948 sst	1929 Sch	1925 sst	1945 sst	1923 ss
A''	1905 st, Sch	1442 ss, br		1905 st, Sch	1442 ss, br		1905 sst	1920 Sch	1916 s	1905 sst	1922 m-st, Sch	1908 ss
A ₁ bzw. A'	1448 s-m	1443 ss		1448 s-m	1442 ss, br		1448 s-m	1430 Sch	1442 ss, br	1450 s-m	1444 ss	
$\delta(\text{CH}_3)$ A' + A''	1427 s	1430 s		1430 s	1427 s		1430 Sch	1435 Sch	1435 Sch	1435 Sch	1440 ss	
$\delta(\text{CH}_2)$ A'	1405 s	1410 s		1410 s	1405 s		1410 s	1392 ss	1410 s	1410 s	1410 ss	
$\delta(\text{CH}_2)$ A' + A''	1377 s-m	1390 ss		1390 s-m	1390 s		1390 s-m	1392 ss	1392 ss	1390 s-m	1392 s	
$\delta(\text{CH}_3)$ A'	1350 s	1362 ss		1362 ss	1350 s		1360 s	1365 s	1365 s	1380 ss	1362 ss	
$\delta(\text{C-C-H})$ A'	1250 s	1248 s		1248 s	1246 s		1262 s	1252 ss	1252 ss	1265 ss	1248 ss	
							1252 s	1255 ss	1252 s	1255 ss		

FORTSETZUNG VON TABELLE 1

Zuordnung	IV		Va		Vb		Vc		Raman fest
	IR/FIR	Raman fest	IR/FIR	Raman fest	IR/FIR	Raman fest	IR/FIR	Raman fest	
	CsI	CH ₂ Cl ₂	CsI	CH ₂ Cl ₂	CsI	CH ₂ Cl ₂	CsI	CH ₂ Cl ₂	
$\delta(\text{C-C-H}_2)$ und $\delta(\text{C-C-H}_2)$	1200 ss	1202 ss	1185 s-m	1184 s, Sch	1185 s	1184 ss	1190 s	1184 s	1184 s
$2 \text{ A}'' + 2 \text{ A}''$	1170 st	1178 s-m	1170 s, Sch	1175 s-m	1170 s-m	1177 s	1172 s-m	1175 s-m	1175 s-m
$\delta(\text{C-C-H}) \text{ A}''$	1145 s	1150 ss	1145 ss	1145 ss	1145 ss	1145 ss	1145 ss	1142 ss	1142 ss
$\nu(\text{CC}) 3 \text{ A}'' + \text{A}''$	1113 m	1117 ss	1120 m	1123 ss	1120 m	1120 ss	1122 m	1119 ss	1119 ss
	1055 ss	1044 ss	1075 ss	1048 ss	1075 ss	1048 ss	1050 s-m	1046 ss	1046 ss
	1045 m, Sch	1044 ss	1048 s-m	1045 Sch	1045 Sch	1048 ss	1040 s-m	1040 s-m	1040 s-m
	1040 m	1044 ss	1040 s-m	1040 m	1040 m	1040 m	1040 s-m	1040 s-m	1040 s-m
	1005 s	1007 s	1010 s	1008 s	1010 s	1008 ss	1012 ss	1006 s	1006 s
	932 s	939 ss	922 s	933 ss	930 s	930 ss	932 s	932 ss	932 ss
					900 s	865 ss	895 ss	865 ss	865 ss
$\delta(\text{Sb-C-H})$ bzw. $\rho(\text{CH}_2)$	775 m	773 s	778 s-m	773 s, bt	778 m	773 ss	780 s-m	775 ss	775 ss
$2 \text{ A}'' + 3 \text{ A}''$	762 s-m	770 s-m	770 s-m	770 Sch	770 Sch	770 Sch	775 s-m	775 s-m	775 s-m
			758 s		760 s		760 ss	760 ss	
			730 ss		738 s		740 s, br	740 s, br	
			710 ss		710 ss		712 ss	712 ss	
$\delta(\text{HCO})$	715 s, br	710 ss	665 st	668 m-st	668 s-m	668 s-m	670 s, br	670 s, br	
			652 st	650 m	650 s-m	650 s-m	655 s	655 s	
			642 st		603 m-st	600 s-m	595 m	595 m	
			583 s-m		580 st	578 s-m	572 m-st	572 s-m	
$\rho(\text{CH}_2)$ und $\nu(\text{SAC})$	625 s	631 s-m	unter $\delta(\text{CrCO})$	633 s	unter	635 s	unter	633 s-m	633 s-m
	572 s-m	577 ss	572 s-m	575 ss	$\delta(\text{HCO})$	575 ss	$\delta(\text{HCO})$	575 s, br	575 s, br
			564 ss	562 s-m	550 s	542 ss	545 s		
			500 s, br	502 s, br	535 Sch	525 s			
	465 Sch		508 ss	512 s		505 s	490 s		

FORTSETZUNG VON TABELLE 1

Zuordnung	IV		Va		Vb		Vc		Raman
	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman	IR/FIR	Raman	
	CsI	fest	CsI	fest	CsI	fest	CsI	fest	CH ₂ Cl ₂
v(νC)			472 Sch 458 m	475 s-m	475 Sch 460 s 445 Sch	450 s,br	480 s 420 Sch	462 s-m 433 s-m	IR CH ₂ Cl ₂
δ(CC ₂)	410 s, Sch	406 ss	415 s	413 Sch 398 s-m	390 Sch 375 st	408 ss	410 s	392 ss	
v(νC)	395 s	388 ss	395 s	unter ν(CrC)			380 m-st	367 m	
δ(CC ₂)	382 m	366 s-m	388 s	367 s-m		369 s	365 Sch	und	
		334 ss		331 ss				v(νC)	
δ(CCSb)		295 ss		294 ss				295 s	
	251 s	253 s	250 s,br	256 s	250 ss		255 ss	254 ss	
		239 s							
v(SbM) A' und			228 s	227 m-st	225 s	225 m-st	225 s	225 m-st	
v(Sb ₃)		210 sst		208 st		210 st		206 m-st	
		191 s-m		196 sst		196 m-st		196 m-st	
δ(Sb ₃)		181 s		179 s		177 ss		181 ss	
v(Sb ₃)	145 s-m	151 m-st		151 st		153 st		150 sst	
δ(Sb ₃)		119 s		116 s		129 s		115 s	

Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter, br = breit.

mit N_2 gesättigt. Triphenylstibin wurde, analog Triphenylarsin, gemäss Ref. 26, $CH_3C(CH_2Cl)_3$ gemäss Ref. 27 und $CH_3C(CH_2Br)_3$ entsprechend Ref. 28 dargestellt. Alle Schmelzpunkte wurde in abgeschmolzenen Kapillaren (N_2) ermittelt. IR-Spektren: Zeiss IMR 16 und 25, Perkin-Elmer 580 B. Raman-Spektren: Varian Cary 82, Kryptonlaser (Erregerlinie 647.1 nm) der Fa. Spectra Physics. VIS-UV-Spektren: Shimadzu UV 260. 1H -NMR-Spektren: Jeol JNM-PMX 60. Massenspektren: Varian MAT 212 (IXE-5 Quelle, EI, FD). Leitfähigkeit: Fa. WTW, Typ LF 39.

Tetraphenyldistiban (I)

10.6 g (0.46 mol) Na werden in einem 2 l-Kolben in ca. 1.5 l flüssigem Ammoniak unter starkem Rühren gelöst. Die blaue Lösung wird mit 81.5 g (0.23 mol) Triphenylstibin bei $-77^\circ C$ zu Natriumdiphenylstibid und Phenylnatrium umgesetzt. Das aus letzterem durch Ammonolyse entstehende Natriumamid wird anschliessend mit 12.3 g (0.23 mol) NH_4Cl zersetzt. Zu der tief-roten Lösung von Natriumdiphenylstibid in flüssigem Ammoniak tropft man dann bei $-77^\circ C$ innerhalb von 3 h 16.9 g (0.077 mol) 1,1,1-Tris(chloromethyl)ethan in 150 ml THF. Nach dem Abdampfen des Ammoniaks bei Raumtemperatur gibt man 300 ml Ether zu, filtriert vom ausgefallenen Natriumhalogenid ab (G4) und zieht die Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck ab. Das zurückbleibende gelbe Öl nimmt man in 200 ml CH_2Cl_2 auf und gibt 200 ml EtOH zu. Die gelbe Verbindung I kristallisiert bei $-24^\circ C$ aus der Lösung aus, es wird abfiltriert, dreimal mit je 10 ml EtOH gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. I ist gut löslich in THF, Ether, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, mässig löslich in Petrolether und Hexan und praktisch unlöslich in EtOH und MeOH. Ausbeute: 33.3 g (52.5%). Schmp. $123-124^\circ C$, nach Ref. 10: $125^\circ C$. Analyse: Gef.: C, 52.22; H, 3.86. $C_{24}H_{20}Sb_2$ (551.92) ber.: C, 52.23; H, 3.65%. MS (EI, 70 eV, Quellentemp. $150^\circ C$, Einlasstemp. $140^\circ C$) m/z (rel. Int. %), 550 [M](15)(bez. auf ^{121}Sb). IR (KBr): $\nu(CH)[arom.]$ 3050 s-m, 3030 s-m, 3010 s, 2980 s; Sb-sens. q 1060 m; Sb-sens. y 455 m, 439 m (cm^{-1}). Raman (fest): $\nu(CH)[arom.]$ 3056 s, 3040 s-m; Sb-sens. q 1062 s; Sb-sens. r 656 m; Sb-sens. y 450 ss; Sb-sens. t 262 m, 246 m-st; Sb-sens. u 225 m, 200 s-m; Sb-sens. x 175 m-st; $\nu(SbSb)$ 145 sst cm^{-1} .

1,1,1-Tris(diphenylstibinomethyl)ethan (II)

Die Umsetzung erfolgt analog der für I beschriebenen Methode mit 9.3 g (0.4 mol) Na, 70.6 g (0.20 mol) Triphenylstibin, 10.7 g (0.20 mol) NH_4Cl und 20.6 g (0.066 mol) 1,1,1-Tris(bromomethyl)ethan. In analoger Weise wie oben erhält man nach Aufarbeitung ein gelbliches Öl, das in ca. 200 ml CH_2Cl_2 aufgenommen wird. Nach Zugabe von etwa 50 ml EtOH fällt gelbes I ($-24^\circ C$, 12 h) aus, das abfiltriert wird. Durch weiteren Zusatz von EtOH zum Filtrat und mehrmalige Wiederholung dieser Verfahrensweise wird schliesslich I von dem später in farblosen feinen Nadeln auskristallisierenden II abgetrennt. Die abgetrennten Fraktionen von I und II werden jeweils noch einmal aus CH_2Cl_2 /EtOH umkristallisiert, abfiltriert, dreimal mit je 10 ml EtOH gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Sowohl I, wie auch II, sind in THF, Ether, CH_2Cl_2 und $CHCl_3$ gut, in Petrolether und Hexan mässig und in EtOH und MeOH nahezu unlöslich.

I: Ausbeute: 20.23 g (36.6%). Schmp. $123-124^\circ C$, nach Ref. 10: $125^\circ C$. Analyse: Gef.: C, 52.21; H, 3.67. $C_{24}H_{20}Sb_2$ (551.92) ber.: C, 52.23; H, 3.65%. MS (EI, 70 eV,

Quellentemp. 150°C, Einlasstemp. 130°C) m/z (rel. Int. %) 550 [M](15)(bez. auf ^{121}Sb).

II: Ausbeute: 13.98 g (23.9%). Schmp. 120–121°C. Analyse: Gef.: C, 55.01; H, 4.48. $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{Sb}_3$ (897.01) ber.: C, 54.90; H, 4.38%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ 7.2 (m; 30 H, C_6H_5), 2.3 (s; 6 H, CH_2), 1.2 ppm (s; 3 H, CH_3). MS (EI, 70 eV, Quellentemp. 150°C, Einlasstemp. 200°C), m/z (rel. Int. %), 894 [M](< 1)(bez. auf ^{121}Sb), 817 [$M - \text{C}_6\text{H}_5$](12), 740 [$M - 2\text{C}_6\text{H}_5$](1), 663 [$M - 3\text{C}_6\text{H}_5$](3), 619 [$M - \text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$](27), 275 [$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$](100). IR(KBr): $\nu(\text{CH})$ [arom.] 3060 m, 3050 s-m, 3020 s, 2990 s; $\nu(\text{CH})$ [aliph.] 2945 s-m, 2925 s-m, 2890 s; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1448 s-m; $\delta(\text{CH}_2)$ 1405 s-m; $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1370 s-m; $\gamma(\text{CH}_2)$ und $\tau(\text{CH}_2)$ 1262 s-m, 1208 s; $\nu(\text{CC})$ [aliph.] 1095 s-m, br; Sb-sens. q 1068 m; $\nu(\text{CC})$ [aliph.] 1048 s; $\rho(\text{CH}_2)$ 803 s-m, 775 s, 755 s-m; Sb-sens. y 462 m-st, 449 m; Sb-sens. t 260 s-m, 250 s-m (cm^{-1}). Raman (fest): $\nu(\text{CH})$ [arom.] 3042 s, 3016 ss; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1448 ss; $\delta(\text{CH}_2)$ 1404 s; $\gamma(\text{CH}_2)$ und $\tau(\text{CH}_2)$ 1262 s, 1208 s, 1121 s; Sb-sens. q 1068 s; $\nu(\text{CC})$ 1048 ss; Sb-sens. r 656 m; $\nu(\text{SbC})$ [aliph.] 606 s, 570 m; Sb-sens. y 460 s; $\delta(\text{CC}_4)$ 412 ss, 344 s, 317 s; Sb-sens. t 262 m, 246 m; Sb-sens. u 225 m; Sb-sens. x 191 s, 159 s cm^{-1} .

1,1,1-Tris(dichlorstibinomethyl)ethan (III)

In eine auf 0°C gekühlte Lösung von 11.3 g (12.6 mmol) 1,1,1-Tris(diphenylstibinomethyl)ethan (II) in 200 ml CH_2Cl_2 leitet man bis zur beginnenden Trübung (ca. 1 h) trockenes Chlorwasserstoff-Gas ein. Die mit HCl gesättigte Lösung wird noch ca. 2 h bei 0°C gerührt. III fällt dabei aus der Lösung analysenrein in Form eines farblosen, mikrokristallinen Niederschlags aus, der abfiltriert, dreimal mit je 20 ml CH_2Cl_2 gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. III ist in DMSO, DMF, THF und Aceton gut, in Ether mässig und in allen anderen gängigen org. Lösungsmitteln unlöslich. Ausbeute: 7.8 g (95.7%). Schmp. (Zers.) 231–233°C. Analyse: Gef.: C, 9.49; H, 1.42; Cl, 33.65. $\text{C}_5\text{H}_9\text{Sb}_3\text{Cl}_6$ (647.09) ber.: C, 9.28; H, 1.40; Cl, 32.87%. $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6 , TMS int.): δ 2.95 (s; 6 H, CH_2), 1.65 ppm (s; 3 H, CH_3). MS (FD, THF), m/z , 642 [M](bez. auf ^{35}Cl und ^{121}Sb), (EI, 70 eV, Quellentemp. 150°C, Einlasstemp. 240°C), m/z (rel. Int. %), 607 [$M - \text{Cl}$](2)(bez. auf ^{35}Cl und ^{121}Sb), 572 [$M - 2\text{Cl}$](< 1), 537 [$M - 3\text{Cl}$](< 1), 502 [$M - 4\text{Cl}$](2), 467 [$M - 5\text{Cl}$](< 1), 432 [$M - 6\text{Cl}$](5), 189 [$\text{C}_5\text{H}_9\text{Sb}$](100). IR (KBr): $\nu(\text{CH})$ 2945 m-st, 2890 s, 2860 m; $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ 1450 st; $\delta(\text{CH}_2)$ 1430 s, 1402 s-m; $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1375 m; $\gamma(\text{CH}_2)$ und $\tau(\text{CH}_2)$ 1263 m, 1210 m, 1142 s; $\nu(\text{CC})$ 1060 m, 995 m, 945 s-m, 890 s; $\rho(\text{CH}_2)$ 762 m, 750 m, 735 m-st, 695 m, 629 m-st; $\nu(\text{SbC})$ 542 s, 450 s, 425 m; $\nu(\text{SbCl})$ 345 sst, 308 sst, 280 m-st cm^{-1} . Raman (fest): $\nu(\text{CH})$ 2944 s, 2870 s; $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ 1372 ss; $\gamma(\text{CH}_2)$ und $\tau(\text{CH}_2)$ 1212 s, 1145 s; $\nu(\text{CC})$ 1000 ss; $\rho(\text{CH}_2)$ 765 ss, 754 s, 629 s-m; $\nu(\text{SbC})$ 533 m, 450 s, 427 s; $\delta(\text{CC}_4)$ 377 s; $\nu(\text{SbCl})$ 325 st, 285 s, 271 s; $\delta(\text{CSbCl})$ 177 s; $\delta(\text{SbCl}_2)$ 150 m cm^{-1} .

4-Methyl-1,2,6-tristiba-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan (IV)

Zu 3.84 g (5.93 mmol) III in 200 ml THF werden unter Rühren 10 g (4.35 mol) granuliertes Natrium gegeben. Man erhitzt ca. 0.5 h unter Rückfluss und filtriert die erkaltende Lösung bei beginnender Orangefärbung von überschüssigem Na, ungelöstem NaCl und Zersetzungsprodukten ab. Der Rückstand wird dreimal mit je 10 ml THF gewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bis auf ca. 50 ml abgezogen. IV kristallisiert aus der gelben Lösung in Form oranger Kristallplättchen bei -24°C aus, wird abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Hexan

gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Nach Stehenlassen des Filtrats bei -24°C erhält man nochmals eine analysenreine Nachfällung von IV, die wie die 1. Fraktion behandelt wird. IV ist gut in THF, mässig in CH_2Cl_2 und CHCl_3 und in allen anderen gängigen org. Lösungsmitteln unlöslich. Ausbeute: 1.80 g (70%). Schmp. (Subl.) $216\text{--}218^{\circ}\text{C}$. Analyse: Gef.: C, 13.94; H, 2.15. $\text{C}_5\text{H}_9\text{Sb}_3$ (434.38) ber.: C, 13.82; H, 2.09%. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS int.): δ 1.65 (s; 3 H, CH_3), 1.45 ppm (s; 6 H, CH_2). MS (EI, 70 eV, Quellentemp. 150°C , Einlasstemp. 70°C), m/z (rel. Int. %), 432 [M](73)(bez. auf ^{121}Sb), 417 [$M - \text{CH}_3$](13), 377 [CH_2Sb_3](7), 363 [Sb_3](100).

4-Methyl-1,2,6-tristiba-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-pentacarbonyl-chrom(0) (Va)

55 mg (0.25 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 5 ml THF unter Rühren 2 h mit UV-Licht bestrahlt. Die Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ wird dann innerhalb von 5 min zu einer Lösung von 100 mg (0.23 mmol) IV in 10 ml THF getropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur zieht man das Solvens unter vermindertem Druck ab, nimmt das ölige Produkt in 5 ml CH_2Cl_2 auf, filtriert von Unlöslichem ab und gibt 10 ml n-Hexan hinzu. Innerhalb von 5 d bei -24°C scheidet sich analysenreines Va in Form dunkelroter Kristalle ab, die abfiltriert, dreimal mit je 3 ml n-Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Va ist gut löslich in THF, CH_2Cl_2 und CHCl_3 , mässig in Benzol und unlöslich in Petrolether und n-Hexan. Ausbeute: 110 mg (76.4%). Schmp. (Zers.) $231\text{--}234^{\circ}\text{C}$. Analyse: Gef.: C, 19.29; H, 1.67. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{Sb}_3\text{Cr}$ (626.42) ber.: C, 19.17; H, 1.45%. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , TMS int.): δ 2.0 ppm (m; CH_2 , CH_3). MS (EI, 70 eV, Quellentemp. 150°C , Einlasstemp. 120°C), m/z (rel. Int. %), 624 [M](6)(bez. auf ^{52}Cr und ^{121}Sb), 596 [$M - \text{CO}$](6), 568 [$M - 2\text{CO}$](2), 540 [$M - 3\text{CO}$](4), 512 [$M - 4\text{CO}$](4), 484 [$M - 5\text{CO}$](11), 432 [$M - \text{Cr}(\text{CO})_5$](95), 363 [Sb_3](100).

4-Methyl-1,2,6-tristiba-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-pentacarbonyl-molybdän(0) (Vb)

75 mg (0.28 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden in 10 ml THF unter Rühren 1 h mit UV-Licht bestrahlt. Die Lösung von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{THF}$ wird dann innerhalb von 5 min zu einer Lösung von 100 mg (0.23 mmol) IV in 10 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur zieht man das Solvens unter vermindertem Druck ab, nimmt das feste rotbraune Rohprodukt in 5 ml CH_2Cl_2 auf, filtriert von Unlöslichem ab und gibt 15 ml n-Pentan hinzu. Es scheidet sich dabei sofort ein braunes Produkt ab, das abfiltriert wird. Aus dem Filtrat kristallisiert Vb innerhalb von 2 h bei -24°C in feinen, karminroten Nadeln aus, die abfiltriert, dreimal mit je 3 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Vb ist gut löslich in THF, CH_2Cl_2 und CHCl_3 , mässig in Benzol und unlöslich in Petrolether, n-Hexan und n-Pentan. Ausbeute: 75 mg (48.6%). Schmp. (Zers.) $125\text{--}127^{\circ}\text{C}$. Analyse: Gef.: C, 17.97; H, 1.38. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{Sb}_3\text{Mo}$ (670.37) ber.: C, 17.92; H, 1.35%. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , TMS int.): δ 2.0 ppm (m; CH_2 , CH_3). MS (FD, CH_2Cl_2), m/z , 670 [M](bez. auf ^{98}Mo und ^{121}Sb), (EI, 70 eV, Quellentemp. 150°C , Einlasstemp. 120°C), m/z (rel. Int. %), 670 [M] (< 1)(bez. auf ^{98}Mo und ^{121}Sb), 642 [$M - \text{CO}$] (< 1), 614 [$M - 2\text{CO}$] (< 1), 599 [$M - 2\text{CO} - \text{CH}_3$] (< 1), 530 [$M - 5\text{CO}$] (< 1), 432 [$M - \text{Mo}(\text{CO})_5$](81), 363 [Sb_3](100).

4-Methyl-1,2,6-tristiba-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-pentacarbonyl-wolfram(0) (Vc)

83 mg (0.24 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden in 10 ml THF unter Rühren 2 h mit UV-Licht bestrahlt. Die Lösung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ wird dann innerhalb von 5 min

zu einer Lösung von 85 mg (0.20 mmol) IV in 10 ml THF getropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur zieht man das Solvens unter vermindertem Druck ab, nimmt das feste hellrote Produkt in 5 ml CH_2Cl_2 auf, filtriert von Unlöslichem ab und gibt 10 ml n-Pentan zu. Analysenreines Vc scheidet sich bei -24°C innerhalb von 2 d in Form karminroter Kristalle ab, die abfiltriert, dreimal mit je 3 ml n-Pentan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden. Vc ist gut löslich in THF, CH_2Cl_2 und CHCl_3 , mässig in Benzol und unlöslich in Petrolether, n-Hexan und n-Pentan. Ausbeute: 96 mg (63.3%). Schmp. (Zers.) $148-150^\circ\text{C}$. Analyse: Gef.: C, 15.83; H, 1.26. $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{Sb}_3\text{W}$ (758.28) ber.: C, 15.84; H, 1.20%. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , TMS int.): δ 2.0 ppm (m; CH_2 , CH_3). MS (EI, 70 eV, Quellentemp. 150°C , Einlasstemp. 130°C), m/z (rel. Int. %), 754 [M](< 1), (bez. auf ^{121}Sb und ^{182}W), 726 [$M - \text{CO}$](1), 698 [$M - 2\text{CO}$](< 1), 642 [$M - 4\text{CO}$](< 1), 629 [$M - 4\text{CO} - \text{CH}_3$](< 1), 614 [$M - 5\text{CO}$](1), 545 [Sb_3W](< 1), 432 [$M - \text{W}(\text{CO})_5$](95), 363 [Sb_3](100).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Verband der Chemischen Industrie und Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung und Förderung der vorliegenden Arbeit. Herrn S. Lahner gilt unser Dank für die Aufnahme der VIS-UV-Spektren.

Literatur

- 1 J. Ellermann, L. Brehm, E. Lindner, R. Fawzi, W. Hiller, F.L. Dickert und M. Waidhas, J. Chem. Soc., Dalton Trans., zur Veröffentlichung eingereicht.
- 2 Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Sb, Organoantimony Compounds Part 2, 8 th edit., S, 150, Springer Verlag, Berlin 1981.
- 3 K. Issleib und A. Balszuweit, Z. Anorg. Allg. Chem., 419 (1976) 87.
- 4 H.J. Breunig, K. Häberle, M. Dräger und T. Severengiz, Angew. Chem., 97 (1985) 62.
- 5 K. Issleib, B. Hamann und L. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem., 339 (1965) 298.
- 6 H.J. Breunig, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 242.
- 7 O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wessely, H.J. Breunig und H. Kischkel, Z. Anorg. Allg. Chem., 486 (1982) 70.
- 8 J. Ellermann und A. Veit, Angew. Chem., 94 (1982) 377; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 21 (1982) 375.
- 9 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. XII, 8, Metallorganische Verbindungen, As, Sb, Bi, H. Kropf (Hrsg.), S. Samaan (Bearbeiter), G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978.
- 10 W. Hewertson und H.R. Watson, J. Chem. Soc. (London), (1962) 1490.
- 11 W. Fichtner, Synthesen, Charakterisierung und Reaktionen von Übergangsmetallcarbonylkomplexen mit Tetraalkyl- und Tetraphenylstibanyl-Liganden, Minerva Publikation, München 1981.
- 12 J. Ellermann, E. Köck und H. Burzlaff, Acta Cryst. C, (1985) zur Veröffentlichung eingereicht.
- 13 A.J. Ashe, III, W. Butler und T.R. Diephouse, J. Am. Chem. Soc., 103 (1981) 207.
- 14 O. Mundt, H. Riffel, G. Becker und A. Simon, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 317.
- 15 J. Ellermann und A.A.M. Demuth, Angew. Chem., 96 (1984) 785; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 805.
- 16 J. Ellermann und H. Schössner, Angew. Chem., 86 (1974) 646; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 13 (1974) 601; G. Thiele, G. Zoubek, H.A. Lindner und J. Ellermann, Angew. Chem., 90 (1978) 133; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978) 135.
- 17 D.H. Whiffen, J. Chem. Soc., (1956) 1350.
- 18 K.M. Mackay, D.B. Sowerby und W.C. Young, Spectrochim. Acta A, 24 (1968) 11.
- 19 J. Hildbrand und G. Kaufmann, Spectrochim. Acta A, 26 (1970) 1407.
- 20 J. Ellermann, H.A. Lindner, H. Schössner, G. Thiele und G. Zoubek, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 1386.
- 21 J. Ellermann, H.A. Lindner und H. Gäbelein, J. Organomet. Chem., 172 (1979) 39.

- 22 R. Gleiter, H. Köppel, P. Hofmann, H.R. Schmidt und J. Ellermann, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) zur Veröffentlichung eingereicht.
- 23 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, S. 213, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1981.
- 24 F. Oswald, *Z. Analyt. Chemie*, 197 (1963) 309.
- 25 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, S. 98, Edward Arnold Publishers, London, 1966.
- 26 H. Gilman und F. Schulze, *Org. Synt. Coll.*, Vol. I, 2. Aufl., (1932) 550.
- 27 W.M. Urry und J.R. Eiszner, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 5822.
- 28 H. Stetter und W. Böckmann, *Chem. Ber.*, 84 (1951) 836.