Synthese und Kristallstruktur von *meso*-R(Ph)Sb-Sb(Ph)R [R = $(Me_3Si)_2CH$]

Synthesis and Crystal Structure of *meso*-R(Ph)Sb-Sb(Ph)R [R = $(Me_3Si)_2CH$]

Lucia Balázs[a], Hans Joachim Breunig[a], Cristian Silvestru[b], and Richard Varga[b]

[a] Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Universität Bremen, D-28334 Bremen, Germany
[b] Facultatea de Chimie si Inginiere Chimica, Universitatea Babes-Bolyai, RO-400028 Cluj-Napoca, Romania

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. J. Breunig.
Fax: 0049-421-218-4042.
E-mail: breunig@chemie.uni-bremen.de

Z. Naturforsch. **60b,** 1321 – 1323 (2005); eingegangen am 16. September 2005

R(Ph)Sb-Sb(Ph)R (**1**) [R = $(Me_3Si)_2CH$] is formed by reduction of Ph(R)SbCl with Mg. The *meso*-diastereomer of **1** has been characterised by X-ray crystallography. It adopts an antiperiplanar conformation in the solid state.

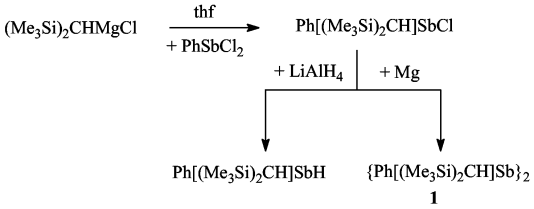
Key words: Antimony, Group 15 Element, Sb-Sb Bond, Organoantimony Compound

Einleitung

Asymmetrische Distibane des Typs RR'Sb-SbR'R können als *meso*- und *d,l*-Diastereomere vorliegen [1, 2]. Im Fall des disekundären Distibans R(H)Sb-Sb(H)R [R = $(Me_3Si)_2CH$] wurden in Lösung die *meso*- und die *d,l*-Form im Molverhältnis 1:1, im Kristall nur die *meso*-Form gefunden [1]. In Lösung reagiert R(H)Sb-Sb(H)R mit MeI zu R(Me)Sb-Sb(Me)R, einem asymmetrischen Tetraalkyldistiban, das ebenfalls als Isomerengemisch (*meso*-Form/*d,l*-Form = 1/1.4) erhalten wurde [2]. Die Trennung der Diastereomeren gelang im Fall der Distibankomplexe [R(H)Sb-Sb(H)R][$W(CO)_5]_2$ durch fraktionierte Kristallisation [2]. Wir berichten hier über Untersuchungen zu Synthese und Struktur von R(Ph)Sb-Sb(Ph)R (**1**) [R = $(Me_3Si)_2CH$], einer Verbindung bei der im Kristall und in Lösung die *meso*-Form dominiert. *meso*-**1** ist das erste asymmetrische Tetraorganodistiban, das kristallographisch charakterisiert wurde. Analoge Diphosphane und Diarsane sind schon länger bekannt [3 – 6].

Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese von **1** erfolgte entsprechend dem Reaktionsschema (1) durch Umsetzung von $PhSbCl_2$ mit RMgCl [R = $(Me_3Si)_2CH$] im Molverhältnis 1:1 und Reduktion des so gebildeten asymmetrischen Chlorids Ph(R)SbCl mit Mg in Tetrahydrofuran. Die Ausbeuten der beiden Reaktionsschritte betragen 72 bzw. 64 %. Alternativ wurde auch die Reduktion von Ph(R)SbCl mit $LiAlH_4$ untersucht. Dabei entstand das thermisch stabile Stiban Ph(R)SbH [7]. Ph(R)SbH ist eine farblose, bei Raumtemperatur stabile, lichtempfindliche Verbindung, die sich in organischen Solventien gut löst und sich durch Destillation reinigen lässt. Erst kürzlich wurde erstmals über analoge asymmetrische Verbindungen, wie R'[$(Me_3Si)_2CH$]SbCl und R'[$(Me_3Si)_2CH$]SbH [R' = 2–$(Me_2NCH_2)C_6H_4$] berichtet [11].



(1)

Das Distiban **1** ist eine luftempfindliche Verbindung, die sich in Kohlenwasserstoffen gut löst und durch Umkristallisation aus Petrolether in Form gelber Kristalle (Fp. = 86 – 88 °C) erhalten lässt. **1** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Molekülstruktur im Kristall ist in Abb. 1 dargestellt.

Es liegt ein Distiban in der antiperiplanaren (*trans*) Konformation vor. Der Diederwinkel ϕ =lp-Sb-Sb-lp (lp = angenommene Orientierung des einsamen Elektronenpaars am Antimon) weicht mit 137.42(2)° erheblich vom idealen Wert von 180° ab, der bei Ph_4Sb_2 [8], Me_4Sb_2 [9, 10] und *meso*-R(H)Sb-Sb(H)R [R = $(Me_3Si)_2CH$] [1, 2] gefunden wurde. Die Sb-Sb Bindungslänge von **1** ist mit 2.844(1) Å kaum länger als bei Ph_4Sb_2 [2.837(1) Å], *meso*-R(H)Sb-Sb(H)R [2.830(1) Å] oder Mes_4Sb_2 [2.849(1) Å]. Die SbC_2 und SbSbC Bindungswinkel variieren im Bereich 90 – 102°. Wie Abb. 2 zeigt, sind die Moleküle im Kristall stapelförmig angeordnet. Es liegen keine besonders engen zwischenmolekularen Kontakte vor.

0932–0776 / 05 / 1200–1321 $ 06.00 © 2005 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

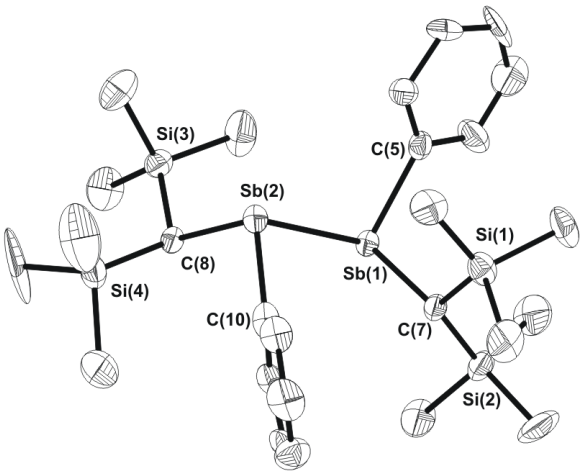


Abb. 1. Molekülstruktur von *meso*-**1**. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sb(1)-Sb(2) 2.854(1), Sb(1)-C(5) 2.166(14), Sb(1)-C(7) 2.201(12), Sb(2)-C(10) 2.126(16), Sb(2)-C(8) 2.183(11); C(5)-Sb(1)-C(7) 101.1(5), C(5)-Sb(1)-Sb(2) 101.2(4), C(7)-Sb(1)-Sb(2) 101.6(3), C(10)-Sb(2)-C(8) 97.5(5), C(10)-Sb(2)-Sb(1) 89.8(3), C(8)-Sb(2)-Sb(1) 97.7(3).

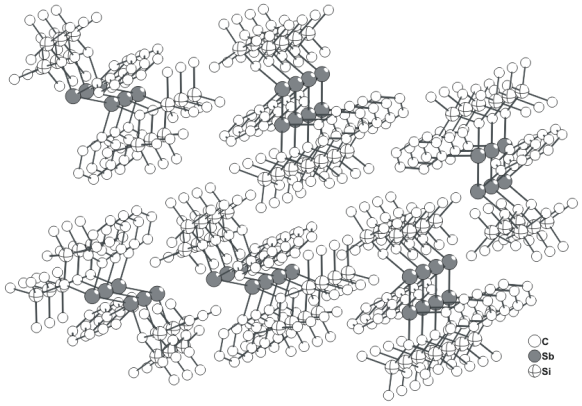


Abb. 2. Orientierung der Moleküle von *meso*-**1** entlang der *x*-Achse.

Das ^{1}H-NMR Spektrum von **1** in C_6D_6 enthält zwei intensive Signale für die diastereotopen Me_3Si-Gruppen, ein Singulett für die CH-Gruppen und zwei Multiplett-Signale für die Protonen der Phenylgruppen. Daneben sind noch Signale geringer Intensität im Bereich der Methyl- und Methin-Protonen zu erkennen. Entsprechend dem kristallographischen Befund ordnen wir die intensiven Signale der *meso*-Form von **1** zu. Die kleinen Signale könnten von der *d,l*-Form von **1** stammen. Der Intensitätsvergleich führt in diesem Fall zu einem Molverhältnis von *meso*-**1**/*d,l*-**1** von 12/1.

Ähnliche Verhältnisse wie bei **1** liegen auch beim Diphosphan R(Ar)P-P(Ar) [R = $(Me_3Si)_2CH$, Ar = 2-$Me_2NCH_2C_6H_4$] vor. In Lösung überwiegt das *meso*-Isomere und im Kristall wurde die *meso*-Form charakterisiert [3].

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Argonatmosphäre durchgeführt.

Ph(R)SbCl [R = $(Me_3Si)_2CH$]

Zu einer eisgekühlten Lösung von 3,70 g (13,7 mmol) $PhSbCl_2$ in 20 ml THF (THF = Tetrahydrofuran) wird eine aus 2,67 g (13.7 mmol) $(Me_3Si)_2CHCl$ und 0,33 g (13,7 mmol) Mg in 50 ml THF bereitete Grignard-Lösung zugetropft. Danach wird das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluss erwärmt und 20 h bei R.T. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck wird der Rückstand mit 100 ml Diethylether aufgenommen und auf einem Eisbad mit 35 ml mit Argon gesättigtem Wasser versetzt. Die Etherphase wird abgetrennt und die wässerige Phase mit weiteren 2×20 ml Et_2O extrahiert. Die Etherextrakte werden vereinigt und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösung wird über Kieselgur filtriert. Das Entfernen des Lösungsmittels ergibt 6,5 g (71,7 %) Ph(R)SbCl als farblose ölige Flüssigkeit (Sdp. 53 °C / 10^{-3} mbar). -^{1}H-NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = -0{,}08$ (s, 9 H; CH_3), 0,26 (s, 9 H; CH_3), 1,04 (s, 1 H; CH_3); 7,00 – 7,18 (m, 3 H), 7,60 – 7,65 (m, 2 H C_6H_5). -^{13}C-NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 2{,}39$ (CH_3Si), 3,52 (CH_3Si), 21,31 (CH), 129,19 129,81, 134,38, 145,5 (C_6H_5). MS (EI, 70 eV): m/z (%) 394 (15) [M^+], 379 (100) [M^+–Me], 207 (35), 129 (45), 73 (90).

*R(Ph)Sb-Sb(Ph)R [R = $(Me_3Si)_2CH$] (**1**)*

Zu 0,34 g (14,1 mmol) mit 0.25 ml 1,2-Dibromethan aktivierten und mit 20 ml THF bedeckten Mg-Spänen wird bei −10 °C unter Rühren eine Lösung von 6,5 g (16,5 mmol) Ph(R)SbCl in 70 ml THF gegeben. Das Kältebad wird entfernt und die entstandene Reaktionsmischung über Nacht bei R.T. gerührt. Das THF wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 100 ml Petrolether aufgenommen. Die Petrolether-Lösung wird auf 20 ml konzentriert. Bei −28 °C kristallisiert 3,75 g (64 %) **1** in Form gelber Nadeln (Schmp. 86 – 88 °C). -^{1}H-NMR (200 MHz, C_6D_6): $\delta = 0{,}02$ (s, 18 H; CH_3), 0,18 (s, 18 H; CH_3), 0,37 (s, 2 H; CH), 6,91 – 7,08 (m, 6 H; *m*-,*p*-C_6H_5), 7.83 – 7.87 (m, 4 H; *o*-C_6H_5). -^{13}C-NMR (50 MHz, C_6D_6): $\delta = 3{,}43$ (s, $(CH_3)_3Si$), 3,38 (s, $(CH_3)_3Si$), 2,06 (s, CH), 129,18, 136,65, 139,18, 134,30 (C_6H_5).

Ein Einkristall von **1** wurde mit einem Bruker Smart Diffraktometer vermessen. Kristalldaten: $C_{26}H_{48}Sb_2Si_4$, $M_r = 716{,}50$, Kristallgröße $0{,}26 \times 0{,}37 \times 0{,}18$ mm^3, monoklin, $a =$

9,374(3), $b = 29{,}243(8)$, $c = 13{,}748(4)$ Å, $\beta = 109{,}377(6)^\circ$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $V = 3{,}555(2)$ nm^3, berechnete Dichte 1,339 g/cm^3, $F(000) = 1448$, $T = 297(2)$ K. Anzahl der gemessenen Reflexe 26861, unabhängige Reflexe 6681 [R(int) = 0,1889]. Eine Absorptionskorrektur wurde mit dem Programm DIFABS durchgeführt. Absorptionskoeffizient 1,666 mm^{-1}, $T_{\min} = 0{,}566$, $T_{\max} = 0{,}738$, endgültige R-Werte $[I > 2\sigma(I)]$ $R1 = 0{,}0836$, $wR2 = 0{,}1427$, R-Werte (alle Daten) $R1 = 0{,}2184$, $wR2 = 0{,}1835$, Größtes Max. und Min. 0,612 bzw. $-0{,}902$ e·Å^{-3}. Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können als CIF-File beim Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: int. Code +(1223)336-003; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk)) unter Angabe der Hinterlegungsnumer CCDC-279554 angefordert werden.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung.

[1] G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, W. Offermann, Organometallics **20**, 2666 (2001).
[2] G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, S. Mason, Organometallics **22**, 576 (2003).
[3] S. Blair, K. Izod, R. Taylor, W. Clegg, J. Organomet. Chem. **656**, 43 (2002).
[4] X.-W. Li, J. Lorberth, K. Harms, J. Organomet. Chem. **483**, 229 (1994).
[5] S. Loss, C. Widauer, H. Grützmacher, Angew. Chem. **111**, 3546 (1999), Angew. Chem. Int. Ed. **38**, 3329 (1999).
[6] F. Knoch, R. Appel, B. Bruck, Z. Kristallogr. **210**, 314 (1995).
[7] L. Balázs, Dissertation, Bremen (2003).
[8] K. von Deuten, D. Rehder, Cryst. Struct. Comm. **9**, 167 (1980).
[9] A. J. Ashe III, E. G. Ludwig, J. Oleksyszyn, J. C. Huffman, Organometallics **3**, 337 (1984).
[10] O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, Z. Naturforsch. **39b**, 317 (1984).
[11] H. J. Breunig, I. Ghesner, M. E. Ghesner, E. Lork, Inorg. Chem. **42**, 1751 (2003).