

**SYNTHESE, STRUKTUR UND REAKTIVITÄT
METALLOORGANISCHER VERBINDUNGEN DES
ANTIMONS MIT Sb-Sb UND Sb-H BINDUNGEN UND
EINES DIBISMUTANS**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat -

dem Fachbereich 2 (Chemie / Biologie) der
Universität Bremen vorgelegt

von

Gábor Balázs

Bremen

2002

1. Gutachter: Prof. Dr. H. J. Breunig
2. Gutachter: Prof. Dr. G. -V. Rösenthaler

Tag des Promotionskolloquiums: 30 August 2002

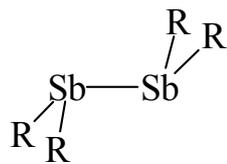
INHALTSVERZEICHNIS

I. EINFÜHRUNG UND AUFGABENSTELLUNG.....	1
II. DISKUSSION DER ERGEBNISSE	4
1. Zwei stabile Hydride des Antimons: RSbH ₂ und R(H)Sb-Sb(H)R, R = (Me ₃ Si) ₂ CH.....	4
2. Reaktionen von R(H)Sb-Sb(H)R und RSbH ₂ [R = (Me ₃ Si) ₂ CH]; Bildung einiger Wolframcarbonyl-Komplexe, Methylstibane und Antimon-Homocyclen	14
3. Synthese und Charakterisierung von R ₂ SbH, R ₂ BiH und R ₂ Bi-BiR ₂ , [R = (Me ₃ Si) ₂ CH]	33
4. μ-(Me ₃ SiCH ₂ Sb) ₅ -Sb ¹ ,Sb ³ -[W(CO) ₅] ₂ , [(Me ₃ Si) ₂ CHSb] ₃ W(CO) ₅ und [(Me ₃ Si) ₂ CHSb] ₃ Fe(CO) ₄ , drei cyclische Komplexe mit Antimon-Liganden	40
5. Synthese und Struktur des ungewöhnlichen Hexastibans R ₅ Sb ₆ Cl, [R = (Me ₃ Si) ₂ CH]	51
6. Synthese und Struktur von <i>cyclo</i> -(Me ₃ CCH ₂ Sb) ₅	57
III. EXPERIMENTELLER TEIL	63
1. Allgemeines	63
2. Beschreibung der Versuche	65
2. 1. Darstellung von (Me ₃ Si) ₂ CHSbH ₂	65
2. 2. Darstellung von (Me ₃ Si) ₂ CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe ₃) ₂	65
2. 3. Darstellung von (OC) ₅ W[(Me ₃ Si) ₂ CH(H)Sb- Sb(H)CH(SiMe ₃) ₂]W(CO) ₅	66
2. 4. Darstellung von (Me ₃ Si) ₂ CH(H) ₂ SbW(CO) ₅	67
2. 5. Darstellung von [(Me ₃ Si) ₂ CHSb=SbCH(SiMe ₃) ₃]W(CO) ₅	68
2. 6. Darstellung von (Me ₃ Si) ₂ CH(Me)Sb-Sb(Me)CH(SiMe ₃) ₂	69
2. 7. Darstellung von (Me ₃ Si) ₂ CH(Me)SbH	71
2. 8. Darstellung von [(Me ₃ Si) ₂ CH] ₄ Sb ₈	71

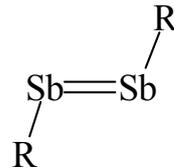
2. 9. Darstellung von <i>cis-trans</i> -[(Me ₃ Si) ₂ CHSb] ₄	72
2. 10. Darstellung von [(Me ₃ Si) ₂ CH] ₂ SbH	73
2. 11. Darstellung von [(Me ₃ Si) ₂ CH] ₂ BiH und [(Me ₃ Si) ₂ CH] ₂ Bi-Bi[CH(SiMe ₃) ₂] ₂	74
2. 12. Darstellung von μ-(Me ₃ SiCH ₂ Sb) ₅ -Sb ¹ ,Sb ³ -[W(CO) ₅] ₂	75
2. 13. Darstellung von [(Me ₃ Si) ₂ CHSb] ₃ W(CO) ₅	76
2. 14. Darstellung von [(Me ₃ Si) ₂ CHSb] ₃ Fe(CO) ₄	77
2. 15. Darstellung von [(Me ₃ Si) ₂ CH] ₅ Sb ₆ Cl	78
2. 16. Darstellung von <i>cyclo</i> -(Me ₃ CCH ₂ Sb) ₅	79
IV. ZUSAMMENFASSUNG	81
V. LITERATURVERZEICHNIS	87
VI. ANHANG	93
1. Abkürzungsverzeichnis	93
2. Angaben zu den Kristallstrukturen	95
3. Lebenslauf	133
4. Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen	134
5. Beiträge zu wissenschaftlichen Tagungen	136
6. Danksagung	137

I. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

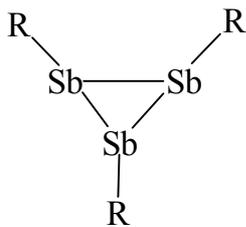
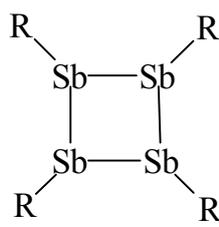
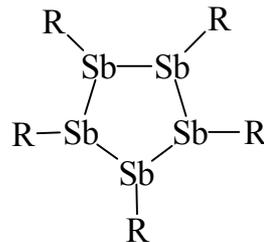
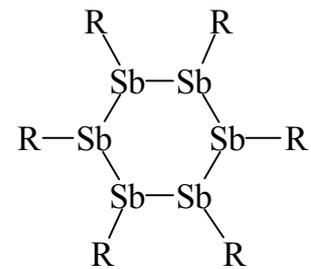
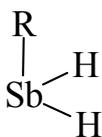
Bekannte Beispiele für metallorganische Verbindungen mit Sb-Sb oder Sb-H Bindungen sind Distibane, Cyclostibane und Distibene oder primäre und sekundäre Stibane.



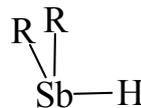
Tetraorganodistiban



Diorganodistiben

*cyclo*-Tristiban
(Tristibiran)*cyclo*-Tetrastiban
(Tetrastibetan)*cyclo*-Pentastiban
(Pentastibolan)*cyclo*-Hexastiban
(Hexastibinan)

primäres Stiban



sekundäres Stiban

Als erstes Distiban wurde in den 1930^{er} Jahren die Verbindung Me_4Sb_2 ^[1] von Paneth durch Einwirkung von Methyl-Radikalen auf Antimonspiegel hergestellt. Seitdem nimmt die Zahl der bekannten Distibane ständig zu.^[2] Über ein gesichertes Cyclostiban wurde am Beispiel von $(^t\text{BuSb})_4$ ^[3] erstmals 1965 berichtet. Gegenwärtig sind metallorganische Antimon-Monocyclen als Drei-, Vier-, Fünf- und Sechs-Ringe mit Aryl- oder Alkyl- Substituenten bekannt. Es wurde auch über

zwei Antimon-Polycyclen, R_4Sb_8 und R_5Sb_7 [$R = (Me_3Si)_2CH$] berichtet. Kristallographisch wurden R_3Sb_3 [$R = (Me_3Si)_2CH^{[4]}$], R_4Sb_4 [$R = {}^tBu^{[5]}$, $(Me_3Si)_2CH^{[6]}$, $Mes^{[7]}$, $Cp^{*[8]}$ ($Cp^* = Me_5C_5$)], R_6Sb_6 [$R = Ph^{[9, 10]}$, $Tol^{[10, 11]}$] und ein Polycyclus R_4Sb_8 [$R = (Me_3Si)_2CH^{[12]}$] charakterisiert. Die Struktur von Antimon-Fünfringen (Pentastibolanen) konnte bisher nicht durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. In dieser Arbeit sollten neue Methoden für die Herstellung von Cyclostibanen und Antimon-Polycyclen gesucht werden. Ferner sollte ein Antimon-Fünfring kristallographisch charakterisiert werden.

Distibene müssen durch Koordination zu einem Übergangsmetall oder durch sperrige Substituenten kinetisch stabilisiert werden. Distibenkomplexe sind seit 1984 bekannt, als Huttner über $({}^tBuSb)_2[Cr(CO)_5]_2^{[13]}$ berichtete. Seitdem sind nur wenige weitere Beispiele beschrieben worden. Unter dem Schutz der sehr sperrigen $2,4,6-[(Me_3Si)_2CH]_3C_6H_4^{[14]}$, $2,6-(2,4,6-{}^iPr_3C_6H_2)_2C_6H_3^{[15]}$ und $2,6-(2,4,6-Me_3C_6H_2)_2C_6H_3^{[15]}$ Reste wurden vor kurzer Zeit auch nicht koordinierte Distibene realisiert.

Stiban SbH_3 und viele organische Derivate von Typ $RSbH_2$, R_2SbH zersetzen sich bei Raumtemperatur oder bei tieferen Temperaturen unter Bildung von H_2 und organischen Verbindungen mit Sb-Sb Bindung. Stabile Organoantimon-Hydride sind: $RSbH_2$, $R = 2,6-(2,4,6-{}^iPr_3C_6H_2)_2C_6H_2^{[16]}$, $Me_3SiCH_2^{[17]}$, $Me_3CCH_2^{[18]}$, ${}^iBu^{[19]}$, $Ph^{[20]}$, $p-Tol^{[21]}$; R_2SbH , $R = Mes^{[22]}$, $Me_3SiCH_2^{[17]}$, $Me_3CCH_2^{[18]}$, ${}^iBu^{[19]}$, $Ph^{[20]}$, ${}^tBu^{[3]}$. Die Reaktivität der Stibane wird von sperrigen Substituenten stark beeinflusst.

Die Geschichte der Dibismutane fing 1934 an, als Paneth über die Bildung von Me_4Bi_2 berichtete.^[1] Seit dem wurde eine Reihe von Dibismutanen hergestellt. Deren Chemie ist in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.^[2, 23] Nur drei Dibismutane ($R_2Bi-BiR_2$ $R = Ph^{[24, 25]}$, $Me_3Si^{[26]}$, $R_2 = (CMe=CH)_2^{[27]}$) wurden röntgenographisch vollständig charakterisiert. Vorläufige röntgenographische Daten wurden für $Me_2Bi-BiMe_2^{[28]}$ berichtet.

Bismuth-Hydride sind noch viel instabiler als Antimon-Hydride. Es sind nur wenige Vertreter bekannt.^[29] Für die Stabilisierung der Bi-H-Einheit werden sehr sperrige Substituenten benötigt. Das erste bis ca. 135 °C stabile Bismut-Hydrid Ar_2BiH ($\text{Ar} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$)^[30] wurde im Jahr 2000 von Power synthetisiert und kristallographisch charakterisiert.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Darstellung neuer Antimon-Hydride, die für die Synthese neuer Verbindungen mit Sb-Sb-Bindung geeignet sind. Auch der Zerfall eines sekundären Bismutans zum entsprechenden Dibismutan sollte untersucht werden. Als organischer Rest wurde der Bis(trimethylsilyl)methyl Rest ausgesucht. Dieser sperrige Substituent sollte die Verbindungen sterisch schützen aber nicht in der Reaktivität beschränken.

II. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

II. 1. Zwei stabile Hydride des Antimons: RSbH_2 und R(H)Sb-Sb(H)R , $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$

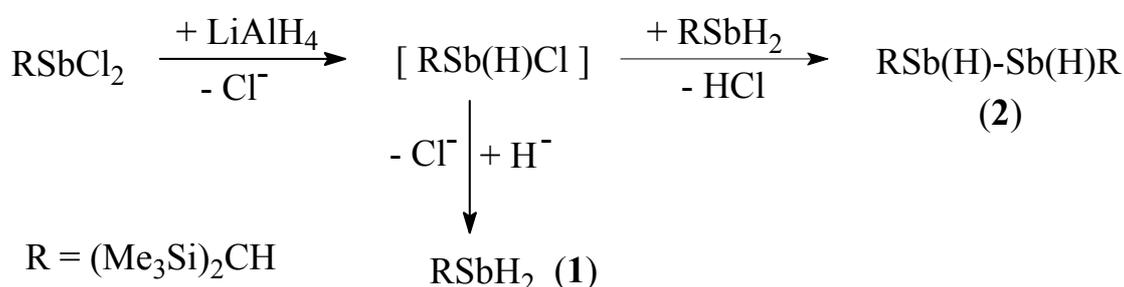
Hydride der Hauptgruppenelemente sind wichtige Verbindungen, die häufig als Reduktionsmittel oder als Vorläufer für Halbleitermaterialien eingesetzt werden. Im Fall der Hydride der schwereren Elemente sind der Charakterisierung und Anwendung der Verbindungen jedoch durch die geringe thermische Stabilität enge Grenzen gesetzt. Viele Hydride des Antimons, beispielsweise die Monostibane SbH_3 ^[31], RSbH_2 ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$), R_2SbH ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$)^[32] oder das noch kaum untersuchte Distiban, Sb_2H_4 ^[33], zerfallen im Verlauf von Minuten oder Stunden bei Raumtemperatur unter Autokatalyse zu Wasserstoff und Antimon, bzw. organischen Verbindungen mit Sb-Sb-Bindung. Diese Unbeständigkeit ist vermutlich nicht die Folge einer besonders schwachen Antimon-Wasserstoff-Bindung ($E_{\text{Sb-H}} = 255 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[34], $E_{\text{Sb-C}} = 215 \text{ kJ mol}^{-1}$ ^[35]), sondern einer unzureichenden Abschirmung der Moleküle. Es ist daher verständlich, dass sekundäre Stibane (R_2SbH , $\text{R} = \text{Mes}$ ^[22], Me_3SiCH_2 ^[17], Me_3CCH_2 ^[18], $i\text{Bu}$ ^[19], Ph ^[20], $t\text{Bu}$ ^[3]) in der Regel stabiler sind, als entsprechende primäre Stibane (RSbH_2 , $\text{R} = 2,6-(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2$ ^[16], Me_3SiCH_2 ^[17], Me_3CCH_2 ^[18], $i\text{Bu}$ ^[19], Ph ^[20], $p\text{-Tol}$ ^[21]) und dass die Stabilität durch sperrige Substituenten erhöht wird. Im Schutz der Isobutyl-Gruppe ist beispielsweise das sekundäre Stiban, R_2SbH , einige Wochen, das primäre Stiban, RSbH_2 [$\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$] einige Tage bei Raumtemperatur stabil.^[18] Auch das erste kristallographisch charakterisierte sekundäre Stiban, Mes_2SbH ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$) ist über Wochen beständig und sogar oxidationsstabil.^[22] Vor kurzem wurde am Beispiel der besonders gut abgeschirmten, bis fast 200 °C stabilen Verbindung ArSbH_2 [$\text{Ar} = 2,6-(2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}_3$] erstmals ein primäres Stiban kristallographisch charakterisiert.^[16] Die Reaktivität der sehr stark abgeschirmten

Stibane ist von den sperrigen Substituenten stark beeinflusst. Um das chemische Verhalten der Antimon-Hydride studieren zu können, haben wir das primäre Stiban RSbH_2 (**1**) sowie das erste Dihydroorganodistiban R(H)Sb-Sb(H)R (**2**) hergestellt und vollständig charakterisiert. Beide Antimonhydride sind durch den Bis(trimethylsilyl)methyl-Rest [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$] geschützt.

Das Monostiban **1** wird in einer Ausbeute von 69.2 % gebildet, wenn eine Lösung von RSbCl_2 in Et_2O bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ zu LiAlH_4 getropft wird. **1** ist eine farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, stabil bis $100\text{ }^\circ\text{C}$, die bei vermindertem Druck unzersetzt destilliert. Im geschlossenen Glasgefäß ist die Verbindung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ unbegrenzt, bei Raumtemperatur über einige Wochen beständig. An der Luft bildet sich RH . Beim Erhitzen auf $110\text{-}120\text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt die Zersetzung unter Bildung von *cyclo*- R_4Sb_4 . Die Identität von **1** ist durch das Auftreten des Molekülions im Massenspektrum gesichert. Im IR-Spektrum erscheint das Signal der Sb-H-Valenzschwingungen bei 1860 cm^{-1} . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Singulett-Signal für die Methyl-Gruppen, ein Triplett-Signal für die Methin-Protonen und ein Dublett-Signal für die SbH_2 -Gruppe. RSbD_2 (*deutero-1*) [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$] wurde aus LiAlD_4 und RSbCl_2 unter den selben Bedingungen wie für **1** hergestellt. RSbD_2 wurde spektroskopisch durch ^1H -, ^2H -, $^{13}\text{C-NMR}$, IR und massenspektrometrisch charakterisiert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *deutero-1* erscheint für die CH-Gruppe ein Quintett als Folge der Kopplung mit den Deuterium-Atomen, obwohl die Kopplungskonstante klein ($^3J_{\text{DH}} = 1.1\text{ Hz}$) ist. Im IR-Spektrum ist die Sb-D-Valenzschwingung bei 1335 cm^{-1} zu beobachten. Das Verhältnis zwischen den Sb-H- und Sb-D-Schwingungsfrequenzen stimmt mit dem erwarteten Wert ($\nu_{(\text{Sb-H})} / \nu_{(\text{Sb-D})} = \sqrt{2}$)^[36] überein.

Das neuartige Distiban **2** entsteht aus den gleichen Edukten wie **1**; die Zugabe erfolgt jedoch umgekehrt. Gibt man LiAlH_4 zu RSbCl_2 in Et_2O bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$, so bildet sich **2** in 93.3 % Ausbeute. **2** ist eine gelbe kristalline Verbindung. Sie ist sehr gut löslich in Kohlenwasserstoffen. In einer Argonatmosphäre ist die gelbe

Lösung einige Tage bei Raumtemperatur stabil, sodass auch chromatographische Trennverfahren an Al_2O_3 eingesetzt werden können. Kristalle von **2** sind bei Raumtemperatur lange Zeit beständig. Es ist nicht bekannt, über welche Zwischenstufen sich **2** bildet. Es liegt jedoch nahe, anzunehmen, dass sich in Gegenwart von überschüssigem RSbCl_2 intermediär die gemischte Verbindung RSb(H)Cl bildet, welche mit RSbH_2 unter HCl-Eliminierung zu **2** reagiert. HCl kann durch LiAlH_4 unter Bildung von H_2 abgefangen werden (Schema 1).



Schema 1.

Auch **2** wurde durch die Beobachtung des Molekülions im Massenspektrum und der Sb-H-Streckschwingung ($\nu_{\text{Sb-H}} = 1849 \text{ cm}^{-1}$) im IR-Spektrum charakterisiert. Die $\nu_{\text{Sb-Sb}}$ -Schwingung ist im Raman-Spektrum von **2** in Form einer starken Emissionsbande bei 184 cm^{-1} zu beobachten. Der Wert ist vergleichbar mit $\nu_{\text{Sb-Sb}}$ in Me_4Sb_2 ($175, 145 \text{ cm}^{-1}$), Et_4Sb_2 (163 cm^{-1}) oder Ph_4Sb_2 (141 cm^{-1}).^[37] Das Raman-Spektrum des kristallinen *meso*-**2** ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Banden bei 498 und 1839 cm^{-1} wurden den $\nu_{\text{Sb-C}}$ - und $\nu_{\text{Sb-H}}$ -Schwingungen zugeordnet. Die schwachen Signale bei $601, 955 \text{ cm}^{-1}$ und $686, 670 \text{ cm}^{-1}$ wurden der $\nu_{\text{Si}_2\text{C}}$ - bzw. der ν_{SiC_3} -Schwingung zugeordnet. Das Raman-Spektrum von kristallinem *meso*-**2** bestätigt, dass im festen Zustand nur ein einziges Konformer vorhanden ist. Ein Gemisch von *gauche*- und *trans*-Konformeren wurde für Me_4Sb_2 in flüssiger und auch in fester Phase beobachtet.^[37] Andere Tetraorganodistibane wie Ph_4Sb_2 und Et_4Sb_2 , liegen in festem Zustand nur in Form eines Konformers vor.^[37] Bei Ph_4Sb_2 ist es das *trans*-Konformer.

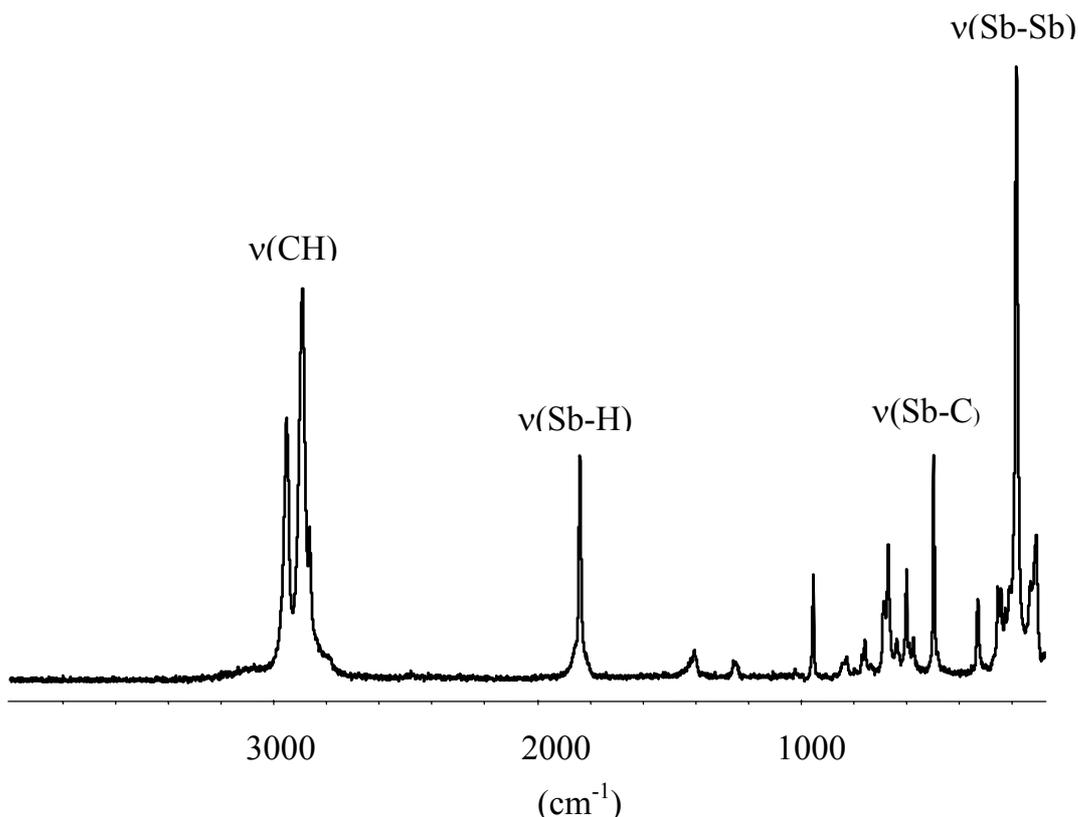


Abb. 1. Raman-Spektrum von *meso*-R(H)Sb-Sb(H)R [R = (Me₃Si)₂CH] (*meso*-2). Ausgewählte Schwingungen (cm⁻¹): 184 (νSb-Sb), 498 (νSb-C), 601 (ν_{sym}Si₂C), 670, 686 (ν_{asym}SiC₃), 955 (ν_{sym}Si₂C), 1839 (νSb-H), 2891, 2951(νC-H).

Besonders aufschlussreich sind die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in C₆D₆ bzw. C₆D₅CD₃. Wegen der Chiralität der Antimonzentren liegt **2** in Form zweier NMR-spektroskopisch unterscheidbarer Isomere, der *meso*- und der *d,l*-Form, vor. Im ¹H-NMR-Spektrum sind für die Trimethylsilyl-Gruppen beider Formen wegen des Diastereotopie-Effektes je zwei Singulett-Signale, für die CH- und SbH-Protonen die Signale von AA'XX' Spinsystemen zu erwarten. Das ¹H-NMR-Spektrum, das erhalten wird, wenn man reine Kristalle von **2** bei Raumtemperatur in C₆D₆ löst, ist sehr linienreich. Signalbereiche für die Me₃Si-, CH- und SbH-Gruppen sind deutlich unterscheidbar. Die intensivsten Signale des Spektrums können durch Korrelation der Signale der CH₃-, CH- und SbH-Gruppen mit Hilfe von H,H-COSY-Experimenten und durch Tieftemperatur-Messungen den beiden

Isomeren von **2** zugeordnet werden. Die Protonen der diastereotopen Me₃Si-Gruppen der *meso*-Form sind bei Raumtemperatur zufällig isochron. Diese zufällige Isochronie wird beim Abkühlen auf 0 °C aufgehoben und es erscheinen auch für die Me₃Si-Gruppen der *meso*-Form die zwei erwarteten Singulett-Signale. Aus den Signalintensitäten folgt dann, dass die *d,l*- und die *meso*-Form in Lösung im Molverhältnis 2:1 vorliegen. Dieser Befund wird durch die Beobachtung der Signale der AA'XX' Spin-Systeme der CH- und SbH-Gruppen bestätigt. Der geringere Anteil der *meso*-Form kann mit einer höheren Reaktivität dieser Spezies erklärt werden, denn neben den Signalen von **2** finden sich im Spektrum der Lösungen auch Signale von **1** sowie weitere Linien, die den oligomeren Stibanen R(H)Sb-Sb(R)-Sb(H)R und R(H)Sb-Sb(R)-Sb(R)-Sb(H)R zugeordnet werden können, da die CH₃-Signale im COSY-Experiment wohl in den C-H-Bereich, nicht aber in den Sb-H-Bereich korrelieren. Diese zusätzlichen Signale treten auch auf, wenn die Kristalle von **2** bei -80 °C in C₆D₅CD₃ gelöst werden und bei dieser Temperatur die NMR-Messung durchgeführt wird. Signale von R(H)Sb-Sb(R)-Sb(H)R sind auch in den Massenspektren von **2** zu erkennen. Die Befunde aus der ¹³C-Spektroskopie stimmen mit denen der ¹H-NMR-Spektren überein.

Ersetzt man das LiAlH₄ durch LiAlD₄, so bildet sich R(D)Sb-Sb(D)R (*deutero-2*) in guter Ausbeute. *deutero-2* wurde durch ¹H-, ²H-, ¹³C-NMR, IR und Massenspektren charakterisiert. Durch Austausch des an Antimon gebundenen H-Atoms mit Deuterium, verschiebt sich die Antimon-Wasserstoff-Schwingung im IR-Spektrum deutlich von 1849 cm⁻¹ in **2** zu 1329 cm⁻¹ in *deutero-2*. Die entsprechende Schwingung ist in RSbD₂ im IR-Spektrum bei 1329 cm⁻¹ (νSb-H 1860 cm⁻¹ in RSbH₂) zu beobachten. Das ¹³C-NMR-Spektrum von *deutero-2* ist sehr ähnlich mit dem von **1**. Im ²H-NMR Spektrum von *deutero-2* wurden zwei Singulett-Signale im Intensitätsverhältnis 1:2 zu *meso*- und *d,l*-R(D)Sb-Sb(D)R zugeordnet. Zusätzliche Signale gehören zum Monostiban RSbD₂ und den Oligostibanen R(D)Sb(SbR)_nSb(D)R [R = (Me₃Si)₂CH; n = 1, 2]. Das ²H-NMR-

Spektrum von *deutero-2* in C_6D_6 bei Raumtemperatur ist in Abbildung 2 dargestellt.

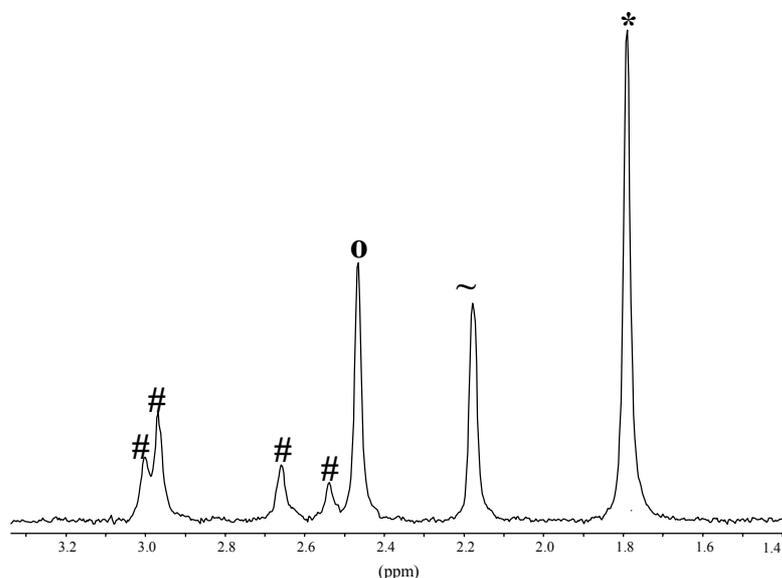


Abb. 2. 2H -NMR-Spektrum (81.92 MHz) von $R(D)Sb-Sb(D)R$ [$R = (Me_3Si)_2CH$] (*deutero-2*) in C_6D_6 bei Raumtemperatur. * = *d,l*- $R(D)Sb-Sb(D)R$; o = *meso*- $R(D)Sb-Sb(D)R$; ~ = $RSbH_2$; # = $R(D)Sb(SbR)_nSb(D)R$ ($n = 2, 3$); $R = (Me_3Si)_2CH$.

Die Struktur von **2** im Kristall wurde durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall untersucht. Es liegen Distiban-Moleküle vor, die im Kristall teilweise fehlgeordnet sind. Die Struktur von 90 % der Moleküle wurde vollständig als *meso*-Form in antiperiplanarer Konformation (Abbildung 3) bestimmt. Bei den übrigen Molekülen konnten die H-Atome nicht lokalisiert werden. Der Differenz-Fourier-Synthese entnommene Elektronendichten im Abstand von ca. 1.6 Å zu den Antimonatomen ließen sich mit einem isotropen Temperaturfaktor $U(eq)$ von $0.33 \text{ \AA}^2 \cdot 10^{-1}$ als Wasserstoffatome verfeinern. Die Sb-H-Abstände der *meso*-Form von **2** wurden zu 1.58(3) Å bestimmt. Die Sb-H-Abstände in $ArSbH_2$ [$Ar = 2,6-(2,4,6-^iPr_3C_6H_5)_2C_6H_3$] betragen im Mittel 1.67 Å.^[16] Die Moleküle von **2** liegen auf einem kristallographisch wirksamen Inversionszentrum, daher ist trotz der Fehlordnung nur jeweils ein unabhängiger Sb-C- und Sb-H-Abstand vorhanden.

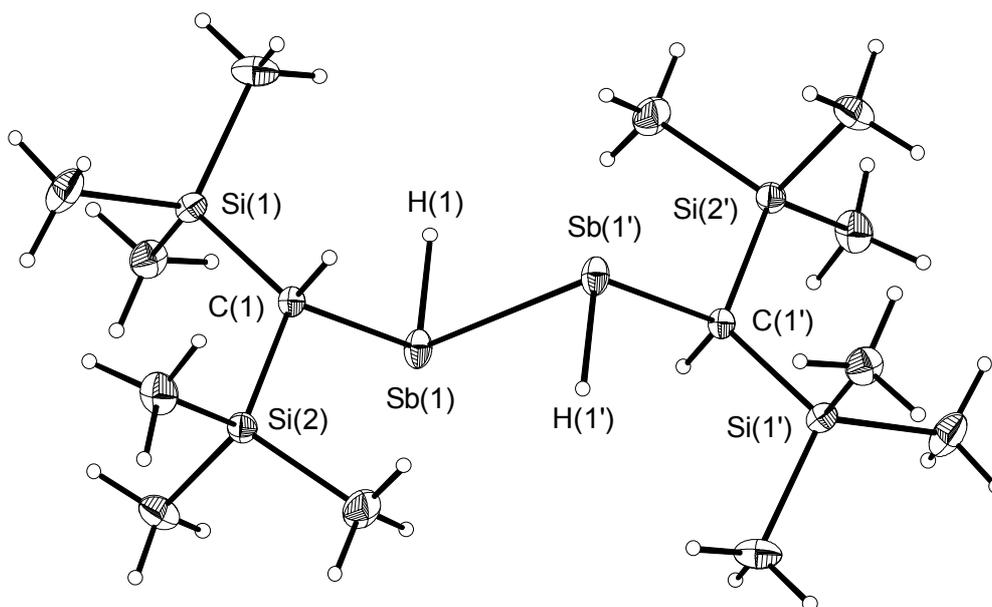


Abb. 3. Darstellung der Struktur von *meso*-R(H)Sb-Sb(H)R [R = (Me₃Si)₂CH] (*meso*-**2**) (Hauptkomponente) im Kristall, ermittelt durch Röntgenstrukturanalyse. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sb(1)-Sb(1') 2.8304(8), Sb(1)-C(1) 2.195(2), Sb(1)-H(1) 1.58(3), C(1)-Sb(1)-Sb(1') 95.42(6), C(1)-Sb(1)-H(1) 102.1(13), Sb(1')-Sb(1)-H(1) 88.8(12), C(1)-Sb(1)-Sb(1')-C(1') 180.00(1).

Die Sb-Sb-Bindungslänge in **2** beträgt 2.8304(8) Å. Sie ist erwartungsgemäß etwas kürzer als bei Tetraorganodistibanen (Me₄Sb₂ 2.84 Å^[38], 2.86 Å^[39], Ph₄Sb₂ 2.837 Å^[40]) und liegt im üblichen Bereich für Sb-Sb-Einfachbindungen (R₄Sb₈, R = (Me₃Si)₂CH, Sb-Sb 2.784(4)-2.852(5) Å^[12]). Die Sb-Sb-Doppelbindungen in Distibenen, RSb=SbR (R = 2,4,6-[(Me₃Si)₂CH]₃C₆H₂, 2.642(1) Å^[14]; R = 2,6-Mes₂C₆H₃ 2.6558(5) Å^[15]) sind erheblich kürzer. Die Sb-Sb-C-Winkel in **2** betragen 95.42(6)°, die Sb-C-Bindungslängen betragen 2.195(2) Å. Diese Werte sind ebenfalls unspektakulär. Eine Restelektronendichte im Abstand von 0.54 Å zum Sb-Atom wurde als 10%-ige Fehlordnung der Antimonatome verfeinert. Die

restlichen 10 % der Distibanzmoleküle konnten nicht vollständig durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden, und es war unklar, ob es sich um das *d,l*- oder um das *meso*-Isomer handelt.

Die Struktur von **2** wurde daher auch durch Neutronenbeugung am Einkristall ($5 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$) bei 20 K bestimmt. Grosse Einkristalle wurden aus einer Et₂O-Lösung von **2** beim Abkühlen auf -28 °C erhalten. Die Ergebnisse der Neutronenbeugung bestätigen, dass **2** im Kristall zu 92 % (bei -253 °C) als *meso*-Isomer in antiperiplanarer Konformation vorliegt.

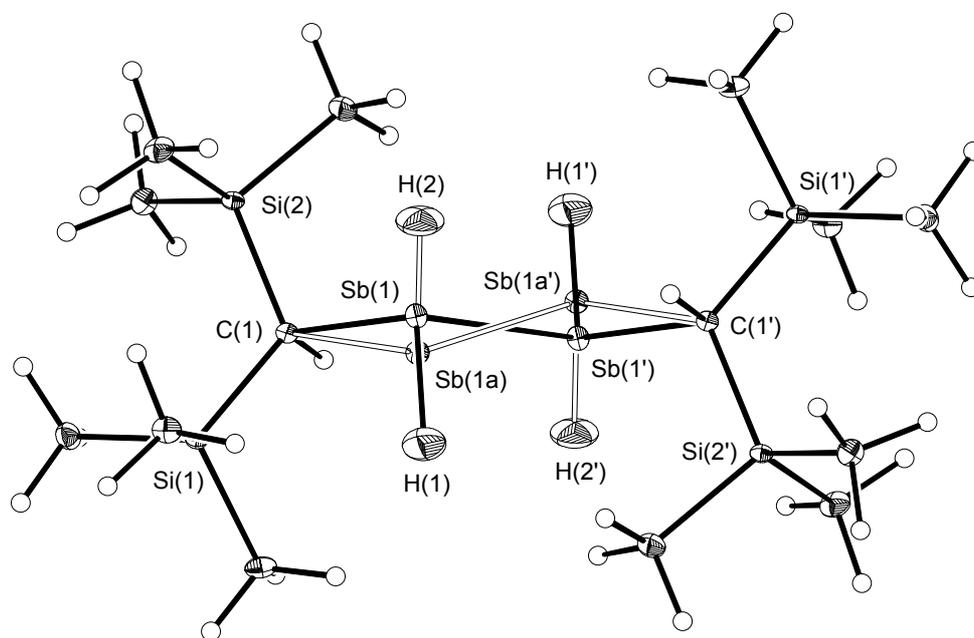


Abb. 4. Struktur von R(H)Sb-Sb(H)R [$R = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$] (*meso*-**2**) im Kristall, ermittelt durch Neutronenbeugung. Die Schwingungsellipsoide sind mit 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sb(1)-Sb(1a') 2.827(4), Sb(1a)-Sb(1a') 2.85(3), Sb(1)-C(1) 2.198(4), Sb(1a)-C(1) 2.21(2), Sb(1)-H(1) 1.70(1), Sb(1a)-H(2) 1.765(5), C(1)-Sb(1)-Sb(1a') 95.37(14), C(1)-Sb(1a)-Sb(1a') 94.6(7), C(1)-Sb(1)-H(1) 95.44(1), C(1)-Sb(1a)-H(2) 93.47(1), Sb(1a')-Sb(1)-H(1) 90.59(1), Sb(1a')-Sb(1a)-H(2) 85.61(1).

Durch die Neutronenbeugung konnte auch die 8%-ige (bei -253 °C) Komponente vollständig als *meso-2* charakterisiert werden. Die Sb-H-Bindungen in der Hauptkomponente liegen entgegengesetzt zu den Sb-H-Bindungen in der Nebenkomponekte. Die Lage der Antimonatome in beiden Komponenten unterscheidet sich wenig. Die mit Neutronenbeugung ermittelte vollständige Struktur von *meso-2* ist in Abbildung 4 abgebildet. Die mit Neutronenbeugung ermittelten Sb-H-Bindungslängen betragen 1.70(1) Å für die Hauptkomponente und 1.765(5) Å für die Nebenkomponekte. Sie sind vergleichbar mit der Summe der kovalenten Radien von Antimon und Wasserstoff ($\Sigma_{r. \text{kov.}} \text{Sb,H} = 1.730 \text{ Å}$). Die röntgenographisch bestimmten Sb-H-Bindungslängen betragen 1.58 Å in *meso-2* und 1.67 Å^[16] (im Durchschnitt) in ArSbH₂ [Ar = 2,6-(2,4,6-ⁱPr₃C₆H₅)₂C₆H₃]. In *meso-2* sind die durch Neutronenbeugung bestimmte Bindungswinkel C(1)-Sb(1)-H(1) 95.44(1)°, Sb(1')-Sb(1)-H(1) 90.59(1)° (Hauptkomponente) und C(1)-Sb(1a)-H(2) 94.6(7)° Sb(1a')-Sb(1a)-H(2) 85.61(1)° (Nebenkomponekte) vergleichbar mit denen die durch Röntgenbeugung bestimmt worden sind C(1)-Sb(1)-H(1) (102.12(1)°) und Sb(1')-Sb(1)-H(1) (88.88(1)°). Die anderen Bindungslängen und Winkel in *meso-2* unterscheiden sich in den beiden Studien wenig voneinander. Im Kristall sind die Moleküle von *meso-2* über schwache intermolekulare Kontakte zwischen den Antimonatomen (intermolekularer Sb...Sb-Abstand 4.209(14) Å) zu zick-zack-förmigen Ketten verbunden (Abbildung 5). Der intermolekulare Kontaktabstand ist nur wenig kürzer als die Summe der van-der-Waals Radien von zwei Antimonatomen ($\Sigma_{r. \text{vdw.}} \text{Sb,Sb} = 4.40 \text{ Å}$). Die Sb-Sb...Sb Winkel betragen 135.51°. Eine fast lineare Kette (Sb-Sb...Sb 178.80°) mit kurzem intermolekularem Abstand (Sb...Sb 3.709(1) Å^[39]) wurde im Fall der roten Kristalle von Me₂Sb-SbMe₂ gefunden. Zick-Zack-Ketten ähnlich wie bei **2** liegen in den Kristallen von Ph₄Sb₂ (Sb...Sb 4.289(18) Å; Sb-Sb...Sb 108.21(1)°^[40]) vor. Beide Distibane sind gelb.

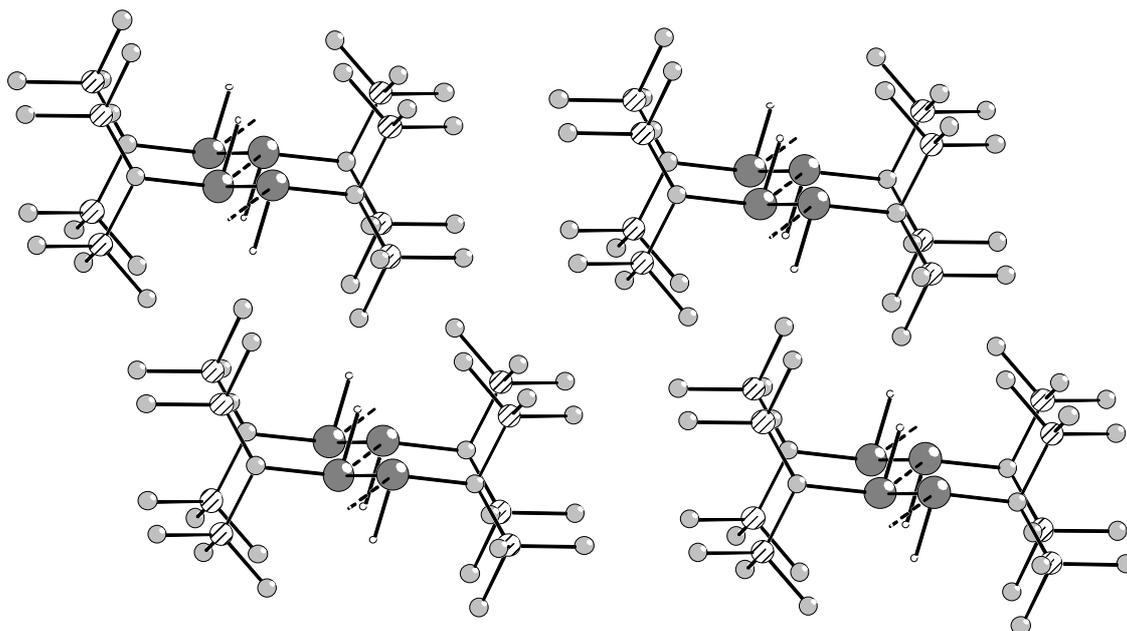
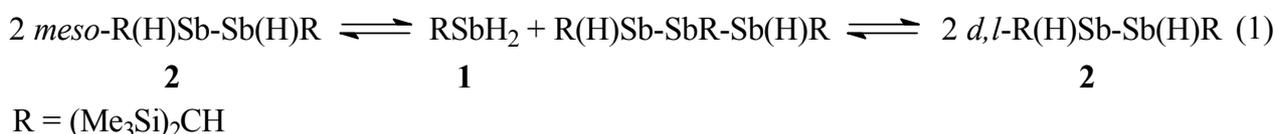


Abb. 5. Orientierung der Moleküle von *meso*-R(H)Sb-Sb(H)R [R = (Me₃Si)₂CH] (*meso*-2) im Kristall, ermittelt durch Röntgenbeugung. Intermolekularer Kontaktabstand Sb⋯Sb 4.209(13) Å; Sb-Sb⋯Sb Winkel 135.51°.

Beim Auflösen bleibt *meso*-2 nicht unverändert. In den ¹H-NMR-Spektren in Benzol oder Toluol zwischen 25 °C und -80 °C sind Signale für die beiden Isomere *d,l*- und *meso*-2 im Molverhältnis 2:1 zu beobachten. Zusätzliche Komponenten des Gleichgewichtsgemisches sind RSbH₂ (**1**) und die Oligo-Stibane R(H)Sb(SbR)_n-Sb(H)R (n = 1, 2). Ein möglicher Weg für die Isomerisierung von *meso*-2 ist in Gleichung 1 abgebildet.



Die Tatsache, dass aus dem Gleichgewichtsgemisch ausschließlich *meso*-2 kristallisiert, macht eine kristallographische Charakterisierung von *d,l*-2 unmöglich. Die Einstellung des Gleichgewichts zwischen *meso*- und *d,l*-2 kann durch Koordinierung an Metallcarbonyl-Fragmente oder Austausch der Wasserstoffatome durch Methyl-Gruppen verhindert werden.

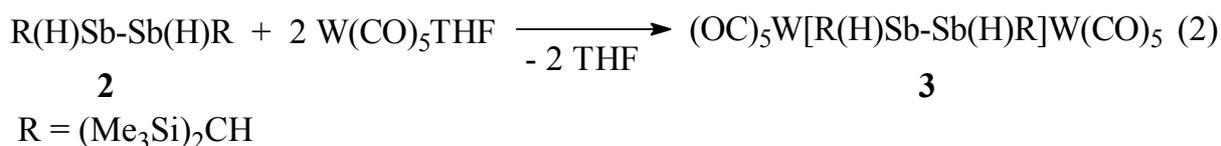
II. 2. Reaktionen von R(H)Sb-Sb(H)R und RSbH₂ [R = (Me₃Si)₂CH]; Bildung einiger Wolframcarbonyl-Komplexe, Methylstibane und Antimon-Homocyclen

Die Reaktionen von R(H)Sb-Sb(H)R (**2**) und RSbH₂ (**1**) [R = (Me₃Si)₂CH] unter Bildung der Wolframcarbonyl-Komplexe: *meso*-, *d,l*-(OC)₅W[R(H)Sb-Sb(H)R]W(CO)₅ (**3**), [R(H)₂Sb]W(CO)₅ (**4**), [RSb=SbR]W(CO)₅ (**5**), RSb[W(CO)₅]₂ (**6**), der Methylstibane: R(Me)Sb-Sb(Me)R (**7**), R(Me)SbH (**8**) und der Cyclostibane: R₄Sb₈ (**9**), R₃Sb₃ (**10**), *cis-trans*-R₄Sb₄ (**11**) werden in diesem Kapitel beschrieben.

Metallkomplexe der Organoantimon-Hydride wurden in der Literatur bisher nicht beschrieben. Komplexe des Stibans, SbH₃ sind bekannt: (H₃Sb)M(CO)₅^[41] (M = Cr, Mo, W). Triorganostibane, R₃Sb und Tetraorganodistibane R₂Sb-SbR₂ (R = Alkyl, Aryl)^[31] sind bewährte Liganden. Bekannte Komplexe mit Organo-Phosphor- oder Organo-Arsen-Liganden sind [R(H)₂P]M(CO)₅ (R = Me, ^tBu; M = Mo, W)^[42], [Ph(H)₂P]W(CO)₅^[43], *meso*-(OC)₅Cr[Mes(H)P-P(H)Mes]Cr(CO)₅ (Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂)^[44], *meso*-C₅H₅(OC)₂Mn[Ph(H)P-P(H)Ph]Mn(CO)₂C₅H₅^[45], [Me(H)₂As]W(CO)₅^[46], [Ph(H)₂As]M(CO)₅ (M = Cr, Mo, W)^[47], *meso*-C₅H₅(OC)₂Mn[Ph(H)As-As(H)Ph]Mn(CO)₂C₅H₅^[47]. Mit **5** eng verwandt sind die Distiben-Komplexe [RSb=SbR]Fe(CO)₄ [R = (Me₃Si)₂CH]^[48] und [RSb=SbR][W(CO)₅]₃ (R = ^tBu^[49], Ph^[50]). Die für die Synthese der Verbindungen **7** und **8** verwendete Methode, HI-Eliminierung aus Elementhydrid und Alkyliodid, ist neu in der Pnikogen-Chemie. Intermolekulare HX-Eliminierungen (X = Cl, Br) in Gegenwart einer Base wurden bei der Bildung von P=P- oder As=As-Zweifachbindungen eingesetzt.^[51, 52] Der Polycyclus **9**^[12] wurde schon früher in kleinen Mengen als Nebenprodukt bei der Enthalogenerung von RSbCl₂ mit Mg erhalten. Bekannte anorganische Antimon-Polycyclen sind die Zintl-Anionen: Sb₇³⁻, Sb₁₁³⁻.^[53-55] Organo-Antimon-Monocyclen, **10**^[4] und *all-trans*-**11**^[6] sind gut

bekannt. In der Cyclostiban- oder in die Cycloarsan-Chemie wurde bisher über keine *cis-trans*-Isomerie berichtet. Der engste Verwandte von *cis-trans-11* ist *cis-trans-R₄P₄[Cr(CO)₅]₂* (R = Me₃SiCH₂).^[44]

Das Gleichgewichtsgemisch von *meso-2* in Tetrahydrofuran (THF) reagiert mit W(CO)₅THF unter Bildung der beiden Isomere: *meso*- und *d,l*-(OC)₅W[R(H)Sb-Sb(H)R]W(CO)₅ (**3**) (Gleichung 2).



Die Trennung der Isomere gelingt durch selektive Kristallisation aus einer Petrolether-Lösung. Beim Abkühlen kristallisiert erst das *d,l*-Isomer von **3** und später, aus der restlichen Lösung, kristallisiert das *meso*-Isomer. Beide Komplexe sind orange-braune kristalline Feststoffe, stabil in festem Zustand bei Raumtemperatur. Das ¹H-NMR-Spektrum der beiden Isomere in C₆D₆ enthält Singulett-Signale für die SbH- und für die CH-Gruppen, im Gegensatz zum bei **2** beobachteten AA'XX' Spin-System. Die Abwesenheit der ³J_{HH} Kopplung zwischen den SbH- und CH-Gruppen liegt vielleicht an der Orthogonalität der beteiligten Bindungen (Bindungswinkel und Diederwinkel nahe bei 90°). Die H(1A)-C(1)-Sb(1)-H(1) und H(1)-Sb(1)-Sb(1')-H(1') Torsionswinkel in *d,l-3* betragen 71.50(1)° und 89.61(1)°. Die entsprechenden Torsionswinkel in *meso-3* betragen 78.61(1)°, 79.42(2)° und 157.31(1)°. Als Folge der Chiralität der beiden Antimonatome sind die Me₃Si-Gruppen diastereotop, und im ¹H-NMR-Spektrum erscheinen für jedes Isomer zwei Singulett-Signale der Me₃Si-Protonen. Im IR-Spektrum von **3** sind die charakteristischen Signale für die W(CO)₅-Fragmente zu beobachten. Die Sb-H-Schwingungen sind von den Schwingungen der CO-Gruppen überdeckt. Auf Grund der starken Zersetzung und Fragmentierung wurden die Molekülonen im Massenspektrum von **3** nicht beobachtet.

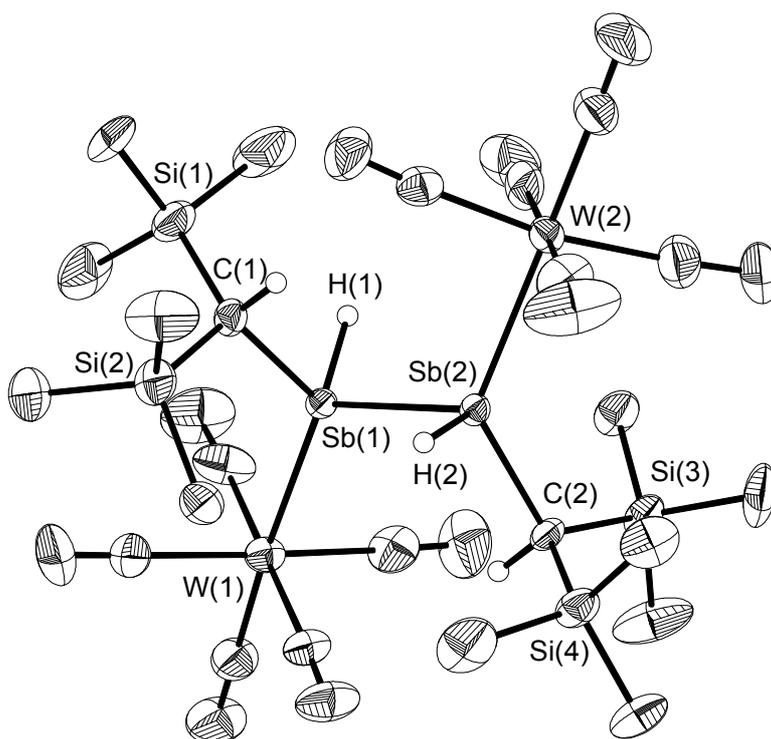


Abb. 6. Darstellung der Struktur von *meso*-(OC)₅W[R(H)Sb-Sb(H)R]W(CO)₅ [R = (Me₃Si)₂CH] (*meso*-**3**). Die Schwingungsellipsoide sind mit 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome der CH₃-Gruppen wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sb(1)-Sb(2) 2.8325(14), W(1)-Sb(1) 2.7918(14), W(2)-Sb(2) 2.7754(8), Sb(1)-C(1) 2.155(9), Sb(2)-C(2) 2.148(9); C(1)-Sb(1)-W(1) 129.9(3), C(2)-Sb(2)-W(2) 125.7(3), C(1)-Sb(1)-Sb(2) 102.1(3), C(2)-Sb(2)-Sb(1) 97.2(3), W(1)-Sb(1)-Sb(2) 114.01(4), W(2)-Sb(2)-Sb(1) 123.33(4), W(1)-Sb(1)-Sb(2)-W(2) 160.29 (4), C(1)-Sb(1)-Sb(2)-C(2) 157.8(4), H(1)-Sb(1)-Sb(2)-H(2) 156.29(1), W(2)-Sb(2)-Sb(1)-C(1) 15.9(3), W(1)-Sb(1)-Sb(2)-C(2) -57.8(3), W(1)-Sb(1)-Sb(2)-H(2) 46.50(1), W(2)-Sb(2)-Sb(1)-H(1) -89.92(1).

meso-**3** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur ist in Abbildung 6 abgebildet. Die Lage der an Antimon gebundenen Wasserstoffatome wurden mit der

Voraussetzung berechnet, dass die Antimonatome eine verzerrte tetraedrische Umgebung haben. Die Sb-H-Abstand wurde bei 1.70 Å festgehalten. Die Antimonatome und ein Wolframatom wurden in je zwei verschiedenen Positionen lokalisiert: mit 90 % bzw. 10 % Besetzungsfaktor. Im Kristall hat *meso-3* eine nahezu periplanare (trans) Konformation [C(1)-Sb(1)-Sb(2)-C(2) 157.8(4)°, W(1)-Sb(1)-Sb(2)-W(2) 160.30(4)°, H(1)-Sb(1)-Sb(2)-H(2) 157.31(1)°]. Der freie Ligand, *meso-2* [C(1)-Sb(1)-Sb(1')-C(1') 180.0°] hat im Kristall eine ideale antiperiplanare Konformation. Andere, durch die Koordination verursachte strukturelle Veränderungen, sind nicht bedeutend.

d,l-3 kristallisiert in der Raumgruppe C2/c mit einem halben Molekül in asymmetrischen Einheit. Die Lage des an Antimon gebundenen Wasserstoffatoms wurde mit einer Sb-H-Bindungslänge von 1.70 Å berechnet. Eine Elektrondichte, 0.965 Å entfernt vom Antimon, wurde als 5%-ige Fehlordnung der Antimonatome interpretiert. Für die anderen Atome wurde keine Fehlordnung beobachtet. Im Molekül von *d,l-3* sind beide Antimonatome chiral. Dementsprechend sind zwei Enantiomere (*S,S* und *R,R*), möglich. Die Struktur des *S,S*-Enantiomers von *d,l-3* ist in Abbildung 7 dargestellt. Kristalle von *d,l-3* enthalten auch das *R,R*-Enantiomer. Dieses ist zusammen mit den übrigen möglichen und gefundenen Isomeren in der Abbildung 8 gegenübergestellt.

Die Antimonatome liegen in einer verzerrten tetraedrischen Umgebung mit folgenden Bindungswinkeln vor: C-Sb-W 131.6(4), W(1)-Sb(1)-Sb(1') 123.72(2), C(1)-Sb(1)-Sb(1') 94.1(3), C(1)-Sb(1)-H(1) 89.0(5), W(1)-Sb(1)-H(1) 116.0(5), Sb(1')-Sb(1)-H(1) 92.0(5)°. Die Moleküle von *d,l-3* haben eine nahezu *syn*-Konformation. Die organischen Reste, die W(CO)₅-Gruppen und die H-Atome, sind in ekliptischen Stellungen. Die Diederwinkel betragen: W(1)-Sb(1)-Sb(1')-W(1') 23.74(1), H(1)-Sb(1)-Sb(1')-C(1') 0.95(1), C(1)-Sb(1)-Sb(1')-C(1') 87.7(1)°. Die Sb-Sb-Bindungslängen 2.841(1) Å in *meso-3* und 2.8325(14) Å in *d,l-3* sind charakteristisch für Sb-Sb-Einfachbindungen (zu vergleichen mit 2.84 Å^[38];

2.86 Å^[39] in Me₄Sb₂, 2.84 Å^[40] in Ph₄Sb₂ oder 2.861(1) Å^[56] in [Ph₄Sb₂][W(CO)₅]₂). Die Sb=Sb-Doppelbindungen in Komplexen sind deutlich kürzer z.B. [Ph₂Sb₂][W(CO)₅]₃ (2.7052 Å)^[50], [^tBu₂Sb₂][Cr(CO)₅]₃ (2.720(3) Å)^[49].

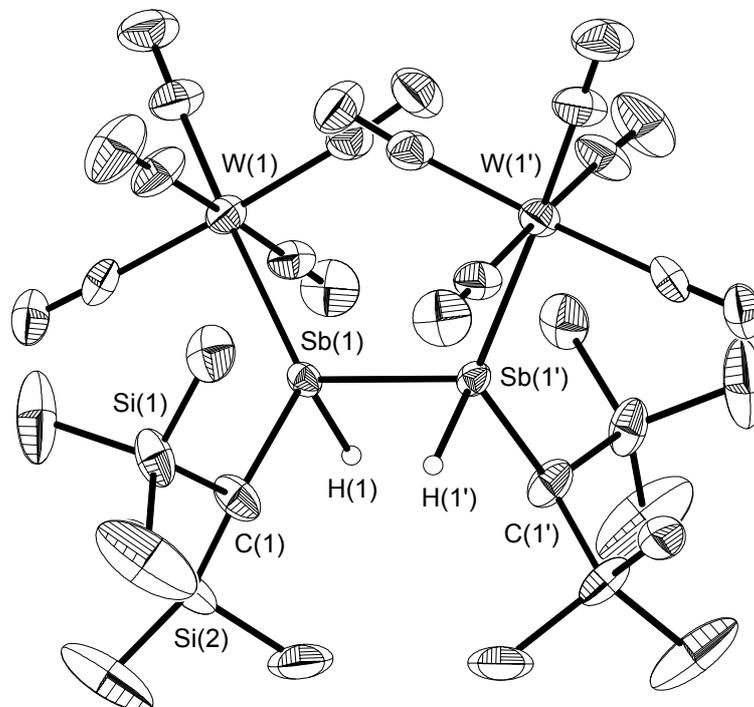


Abb. 7. Darstellung der Struktur von (OC)₅W[R(H)Sb-Sb(H)R]W(CO)₅ [R = (Me₃Si)₂CH] (*d,l*-**3**). Die Kristalle enthalten beide Isomere. Hier abgebildet ist das *l*-Isomer (*S,S*-Isomer). Die Schwingungsellipsoide sind mit 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome der CH₃- und CH-Gruppen wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sb(1)-Sb(1') 2.8417(13), W(1)-Sb(1) 2.7766(8), Sb(1)-C(1) 2.158(10); C(1)-Sb(1)-W(1) 131.6(4), C(1)-Sb(1)-Sb(1') 94.1(3), W(1)-Sb(1)-Sb(1') 123.724(16), C(1)-Sb(1)-Sb(1')-C(1') 87.69(1), W(1)-Sb(1)-Sb(1')-W(1') 23.74(1), H(1)-Sb(1)-Sb(1')-C(1') -1.03(1), H(1)-Sb(1)-Sb(1')-H(1') 89.74(1), H(1)-Sb(1)-Sb(1')-W(1') 147.0(1).

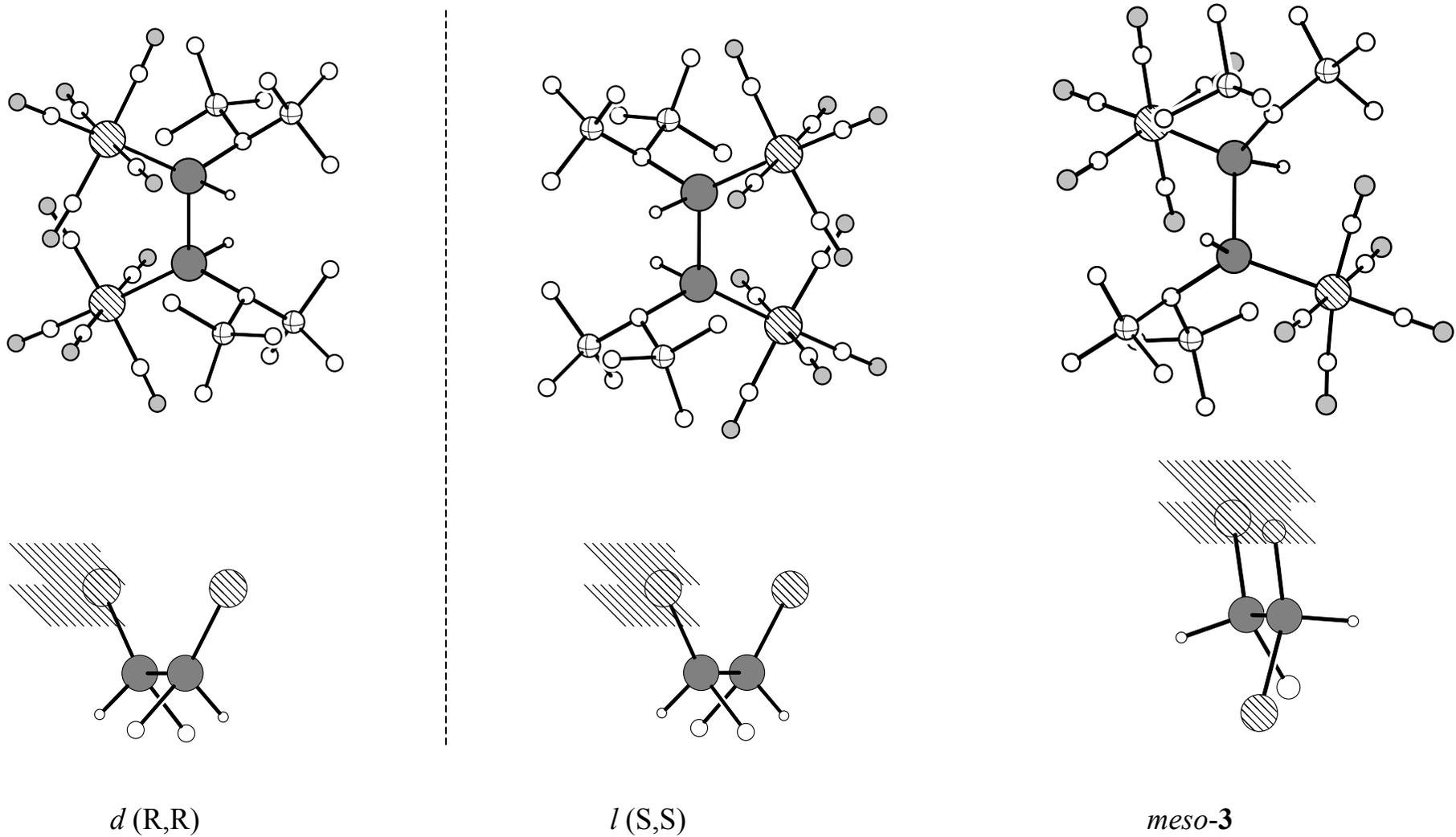
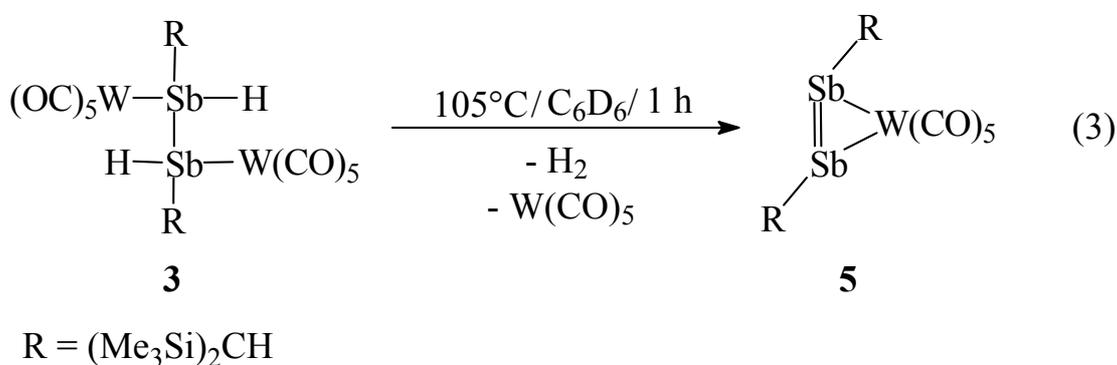


Abb. 8. Isomere von $(OC)_5W[(Me_3Si)_2CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe_3)_2]W(CO)_5$ (**3**) und deren Konfigurationen.

Die Sb-W-Bindungslängen 2.777(1) Å in *meso*-**3** und 2.775(1), 2.792(1) Å in *d,l*-**3** entsprechen der Summe der kovalenten Radien von Antimon und Wolfram ($\Sigma_{r. \text{ kov. Sb, W}} = 2.780 \text{ Å}$) und liegen im üblichen Bereich (Sb-W, [^tBu₄Sb₄]-1,3-[W(CO)₅]₂^[56], 2.847(3), 2.822(2) Å; [Ph₄Sb₂][W(CO)₅]₂^[56] 2.749(1) Å; [Ph₂Sb₂][W(CO)₅]₃^[50] 2.7647, 2.7559 Å; [Me₃SiCH₂Sb]₅-1,3-[W(CO)₅]₂^[57] 2.800(1), 2.807(1) Å).

In Lösung ist **3** nur für relativ kurze Zeit stabil. Die Reaktivität in einer C₆D₆-Lösung wurde mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Bei Raumtemperatur isomerisiert *d,l*-**3** in einigen Stunden teilweise zu *meso*-**3** und [RSb]₂[W(CO)₅] (**5**). Ein quantitativer Abbau von **3** in C₆D₆ erfolgt innerhalb einer Stunde bei 105 °C (Gleichung 3). Das Signal im SbH-Bereich verschwindet, und zwei neue Signale erscheinen für die Me₃Si-Gruppen und ein neues Singulett-Signal für die CH-Protonen.



Ein andere Methode für die Darstellung von **5** ist die direkte Reaktion zwischen **2** und W(CO)₅THF im Toluol. **5** ist ein orange-roter kristalliner Feststoff, der in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist. Im ¹H-NMR-Spektrum von **5** in C₆D₆ sind die erwarteten Signale, nämlich zwei Singulett-Signale für die diastereotopen Me₃Si-Gruppen und ein Singulett-Signal für die CH-Gruppen zu beobachten. Für die CO-Gruppen sind im ¹³C-NMR-Spektrum an Stelle der erwarteten drei Signale nur zwei Singulett-Signale zu beobachten, vermutlich auf Grund der Rotation der W(CO)₅-Einheit bzw. des Sb-Liganden um die Achse, die

durch das Wolframatom und die Mitte der Sb-Sb-Bindung geht. Im IR-Spektrum erscheinen die für das $W(CO)_5$ -Fragment charakteristischen Signale. Das Massenspektrum von **5** enthält das Molekülion als Signal höchste Masse. Umkristallisation aus Diethylether liefert für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. **5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Struktur besteht aus einem nicht planaren Distiben-Molekül in *trans*-Konfiguration ($C(1)-Sb(1)-Sb(2)-C(2)$ $-158.2(2)^\circ$) "side on" koordiniert an ein $W(CO)_5$ -Fragment (Abbildung 9).

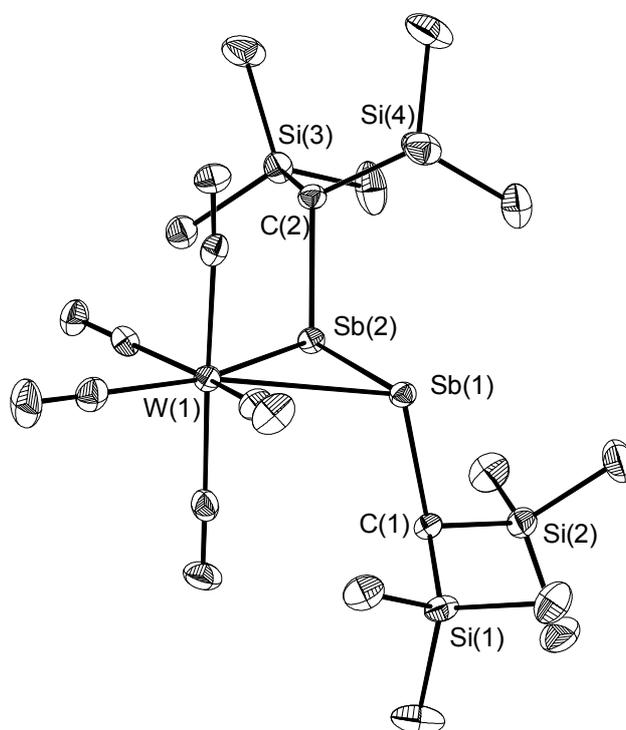
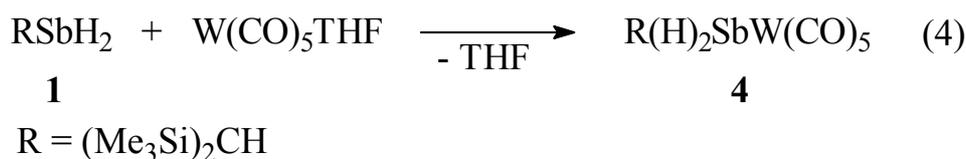


Abb. 9. Darstellung der Struktur von $[RSb=SbR]_2W(CO)_5$ [$R = (Me_3Si)_2CH$] (**5**). Die Schwingungsellipsoide sind mit 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome der Methyl-Gruppen sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): Sb(1)-Sb(2) 2.7412(10), Sb(1)-W(1) 2.9913(11), Sb(2)-W(1) 2.9494(11), Sb(1)-C(1) 2.224(4), Sb(2)-C(2) 2.220(4), C(1)-Sb(1)-Sb(2) 94.43(13), C(2)-Sb(2)-Sb(1) 109.79(12), C(1)-Sb(1)-W(1) 106.01(11), C(2)-Sb(2)-W(1) 103.87(12), C(1)-Sb(1)-Sb(2)-C(2) $-158.21(16)$.

Die organischen Reste sind von dem Wolfram-Atom (C(1)-Sb(1)-W(1) $106.01(10)^\circ$ und C(2)-Sb(2)-W(1) $103.73(10)^\circ$) weggeneigt. Andere Beispiele für Komplexe "side on" koordinierter Distibene sind $[\text{RSb}=\text{SbR}][\text{Fe}(\text{CO})_4]$ $[\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]^{[48]}$ und $[\text{RSb}=\text{SbR}][\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ $[\text{R} = {}^t\text{BuC}(\text{O})]^{[58]}$. Sowohl "side on" als auch "end on" Koordination wurde in $[\text{Ph}_2\text{Sb}_2][\text{W}(\text{CO})_5]_3^{[50]}$ und $[{}^t\text{Bu}_2\text{Sb}_2][\text{Cr}(\text{CO})_5]_3^{[49]}$ beobachtet. Die Sb-Sb-Bindungslänge (2.7413(9) Å) in **5** liegt zwischen den Abständen für Sb-Sb-Einfachbindungen (2.830(1) Å^[39] in Me_4Sb_2 oder 2.84(3) Å^[40] in Ph_4Sb_2) und Sb-Sb-Doppelbindungen (2.642(1) Å in R_2Sb_2 ; $\text{R} = 2,4,6\text{-}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_2^{[14]}$ und 2.6558(5) Å in R_2Sb_2 ; 2,6-Mes₂C₆H₃^[15]). Andere Distibenkomplexe haben mit **5** vergleichbare Sb-Sb-Abstände (Sb-Sb: 2.774(1) Å in $[\text{RSb}=\text{SbR}][\text{Fe}(\text{CO})_4]$ $[\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]^{[48]}$, 2.7551(12) Å in $[\text{RSb}=\text{SbR}][\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2]$ $[\text{R} = {}^t\text{BuC}(\text{O})]^{[58]}$, 2.706 Å in $[\text{Ph}_2\text{Sb}_2][\text{W}(\text{CO})_5]_3^{[50]}$ und 2.720(3) Å in $[{}^t\text{Bu}_2\text{Sb}_2][\text{Cr}(\text{CO})_5]_3^{[49]}$). Die Sb-W-Abstände unterscheiden sich wenig: Sb(1)-W(1) 2.9912(11) Å und Sb(2)-W(1) 2.9495(11) Å. Sie sind länger als die Summe der kovalenten Radien von Antimon und Wolfram ($\Sigma_{\text{r. kov. Sb, W}} = 2.780$ Å). In $[\text{Ph}_2\text{Sb}_2][\text{W}(\text{CO})_5]_3^{[50]}$ betragen die Sb-W-Abstände für das "side on" koordinierte $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment 2.8699 und 2.9050 Å. In der Struktur von **5** liegen zwei unterschiedliche C-Sb-Sb-Winkel (C(1)-Sb(1)-Sb(2) $94.41(11)^\circ$ und C(2)-Sb(2)-Sb(1) $109.56(10)^\circ$) vor.

Die Reaktion zwischen RSbH_2 (**1**) und $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ in THF im Dunkeln liefert $[\text{R}(\text{H})_2\text{Sb}]\text{W}(\text{CO})_5$ (**4**) (Gleichung 4) (87 %) und den bekannten Stibinidenkomplex $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (**6**) (13 %).



Die blaue Komponente **6** ist $\text{RSb}[\text{W}(\text{CO})_5]_2$, ein schon bekannter Stibinidenkomplex. Diese Verbindung wurde früher durch die Reaktion von

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$ mit $\text{Na}_2\text{W}_2(\text{CO})_{10}$ hergestellt und kristallographisch charakterisiert.^[59] **6** wurde mittels $^1\text{H-NMR}$, IR, Massenspektrometrie und durch Vergleich mit den publizierten Daten^[59] identifiziert.

4 wurde durch Kristallisation aus einer Petrolether-Lösung des Reaktionsgemisches bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ in Form farbloser Kristalle erhalten. Unter diesen Bedingungen fiel **6** als blauer Feststoff aus. **4** ist sehr gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Kristalle und Lösungen sind luftempfindlich, aber in einer Argon-Atmosphäre bei Raumtemperatur einige Tage stabil. Die Identität von **4** wurde durch die Beobachtung des Molekülions und charakteristischer Fragmente im Massenspektrum sowie durch Röntgenstrukturanalyse und andere Methoden gesichert. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen die Signale der SbH_2 -Gruppe von **4** bei 2.097 ppm als ein breites Dublett mit der $^3J_{\text{HH}}$ Kopplungskonstante von 3.92 Hz, was einer relativ schwachen Kopplung der SbH_2 - und CH-Gruppen entspricht. Die $^3J_{\text{HH}}$ Kopplungskonstante im freien Ligand (**1**) beträgt 5.86 Hz^[57]. Lösungen von **4** zersetzen sich beim Erhitzen zu **6**, **5** und nicht identifizierten Produkten. Bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich aus einer C_6D_6 -Lösung von **4** nach 14 Stunden ein Gemisch von **4**, **6** und **5** im Molverhältnis 1:2.4:2.4.

4 kristallisiert in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Lage der an Antimon gebundenen Wasserstoffatome wurde berechnet. Die Sb-H-Abstände wurden auf 1.70 Å festgehalten. Die Molekülstruktur von **4** ist in Abbildung 10 abgebildet. Die Sb-W-Bindungslängen 2.755(2), 2.757(2) Å und die C-Sb-W-Winkel 121.40(1), 121.67(1)° in **4** sind vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in *d,l*-**3** (Sb-W 2.771(1) Å, C-Sb-W 131.6(4)°), *meso*-**3** (Sb-W 2.775(1), 2.792(1) Å; C-Sb-W 126.0(3), 130.3(3)°), $[\text{Ph}_3\text{Sb}]\text{W}(\text{CO})_5$ ^[60] (Sb-W 2.753(1)Å, C-Sb-W 117.96° (mittel)) oder $[\text{Ph}_2\text{Sb}]_2[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ ^[56] (Sb-W 2.749(1) Å, C-Sb-W 116.85° (mittel)).

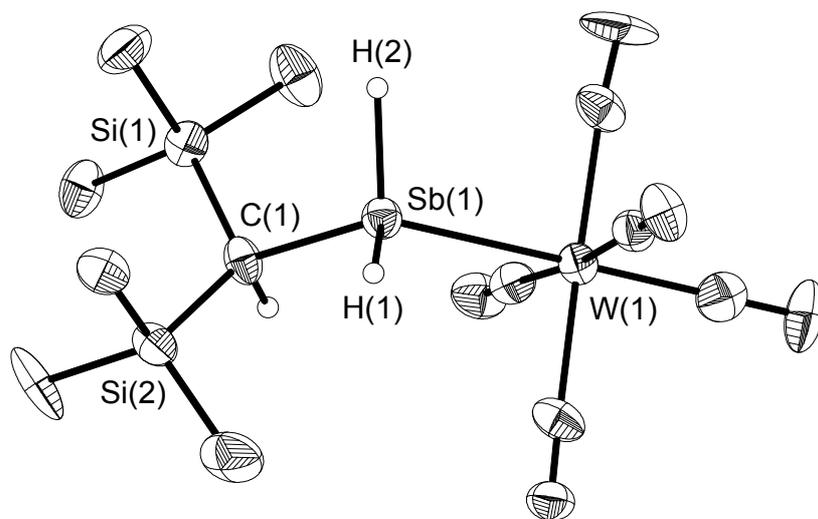
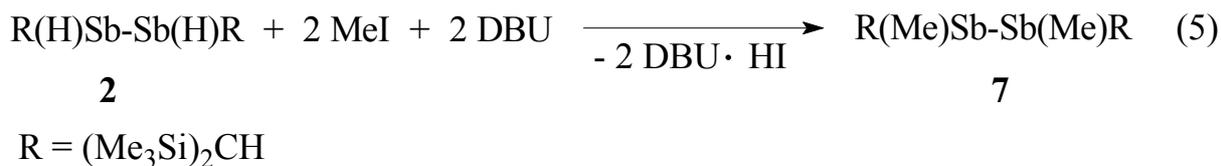


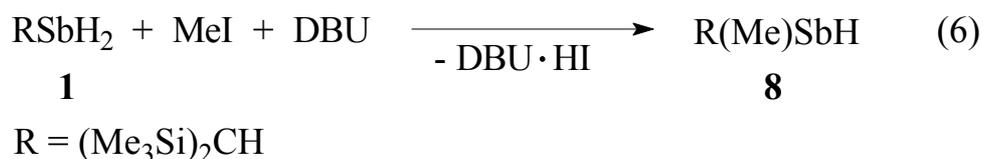
Abb. 10. Darstellung der Struktur von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{H})_2\text{Sb}]\text{W}(\text{CO})_5$ (**4**). Die Schwingungsellipsoide sind mit 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): Sb(1)-W(1) 2.7568(17), Sb(2)-W(2) 2.7564(18), Sb(1)-C(1) 2.14(2), Sb(2)-C(2) 2.20(2); C(1)-Sb(1)-W(1) 121.0(6), C(2)-Sb(2)-W(2) 121.9(5).

Der Austausch eines Wasserstoffatoms von **2** ist durch die Umsetzung von **2** mit MeI und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en(1,5-5) (DBU) in einem Molverhältnis von 1:2:2 in Diethylether einfach zu realisieren. R(Me)Sb-Sb(Me)R (**7**) bildet sich in 68 % Ausbeute als ein Gemisch der beiden Isomere (*meso* und *d,l*) in einem Verhältnis von 1:1.4 (Gleichung 5). **7** ist ein sehr luftempfindliches gelbes Öl, welches sich beim Versuch zu destillieren zersetzt.



Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **7** in C_6D_6 sind zwei Singulett-Signale für die diastereotopie Me_3Si -Gruppen und je ein Singulett-Signal für die CH - und SbCH_3 -Gruppen zu beobachten. Die Identität von **7** wurde durch die Beobachtung des Molekülions und die charakteristische Fragmentierung im Massenspektrum bestätigt. Der Mechanismus für die Bildung von **7** ist nicht bekannt. Die Addition von MeI zu **2** könnten zur Bildung des Distiboniumiodids $[\text{R}(\text{H})\text{Sb-Sb}(\text{H})\text{RMe}]^+ \text{I}^-$ führen. Die Deprotonierung dieses Kations mit DBU führt zu **7**.

Das Monostiban RSbH_2 (**1**) reagiert auch mit MeI / DBU unter Austausch eines Wasserstoffatoms gegen eine Methyl-Gruppe. Wenn die Reagenzien in Molverhältnis 1:1:1 eingesetzt werden, bildet sich selektiv in einer 82%-igen Ausbeute $\text{R}(\text{Me})\text{SbH}$ (**8**), ein chirales sekundäres Stiban (Gleichung 6). **8** liegt in Form eines Racemats der beiden Enantiomere vor.



8 ist ein farbloses sehr luftempfindliches Öl. In einer Argonatmosphäre ist die Verbindung **8** bis über $100\text{ }^\circ\text{C}$ und sogar unter UV-Bestrahlung stabil. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind zwei Singulett-Signale für die diastereotopen Me_3Si -Gruppen, je ein Dublett für die CH - und MeSb -Gruppen und ein Dublett von Quartetts für die SbH -Protonen zu beobachten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** in C_6D_6 ist in Abbildung 11 dargestellt. Die Untersuchung der Kopplungskonstanten enthüllt interessante Unterschiede. Die Kopplung zwischen den Sb-H - und Sb-CH_3 -Gruppen ist viel stärker ($^3J_{\text{HH}} = 5.98\text{ Hz}$), als die zwischen den CH - und Sb-H -Gruppen ($^3J_{\text{HH}} = 2.22\text{ Hz}$). Das Überwiegen eines Konformeren, mit H-C-Sb-H Diederwinkeln nahe bei 90° , ist vermutlich verantwortlich für diese schwache Kopplung. Im IR-Spektrum ist bei 1846 cm^{-1} eine Sb-H -Valenzschwingung zu beobachten. Die Sb-D -Schwingung in $\text{R}(\text{Me})\text{SbD}$

(*deutero-8*) ist bei 1326 cm^{-1} in Form einer intensiven Absorptionsbande zu beobachten.

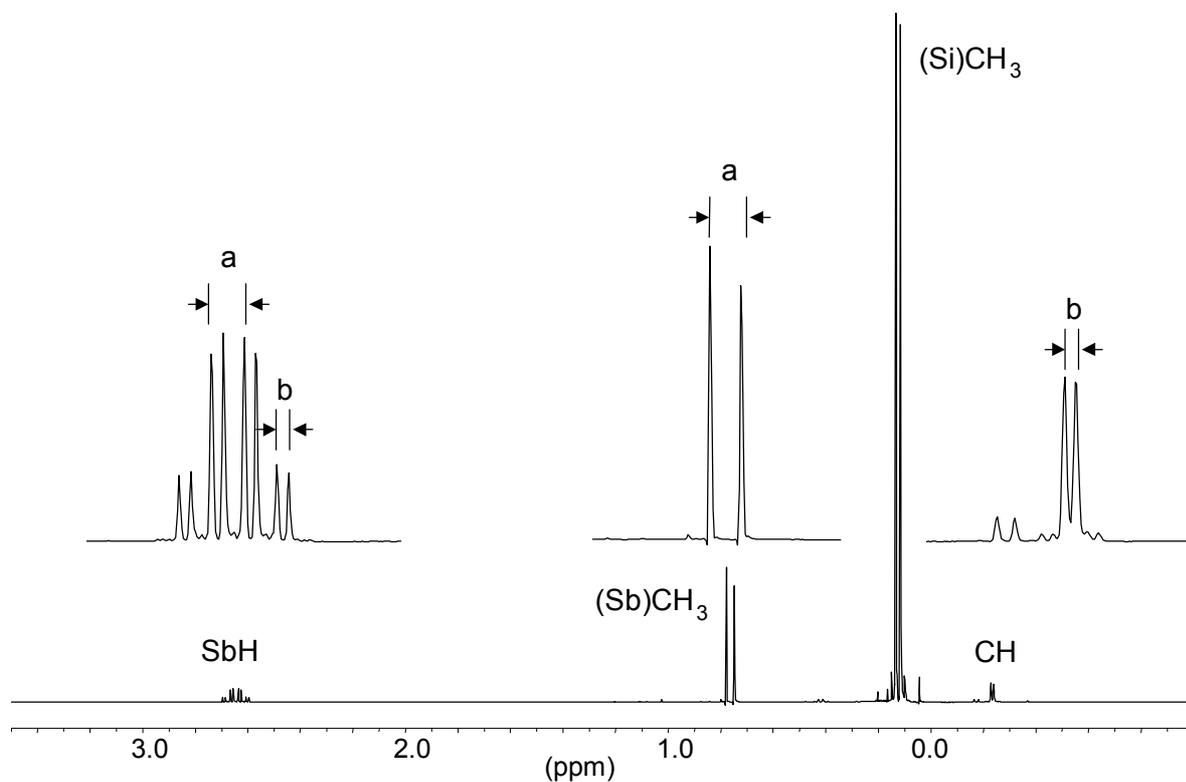
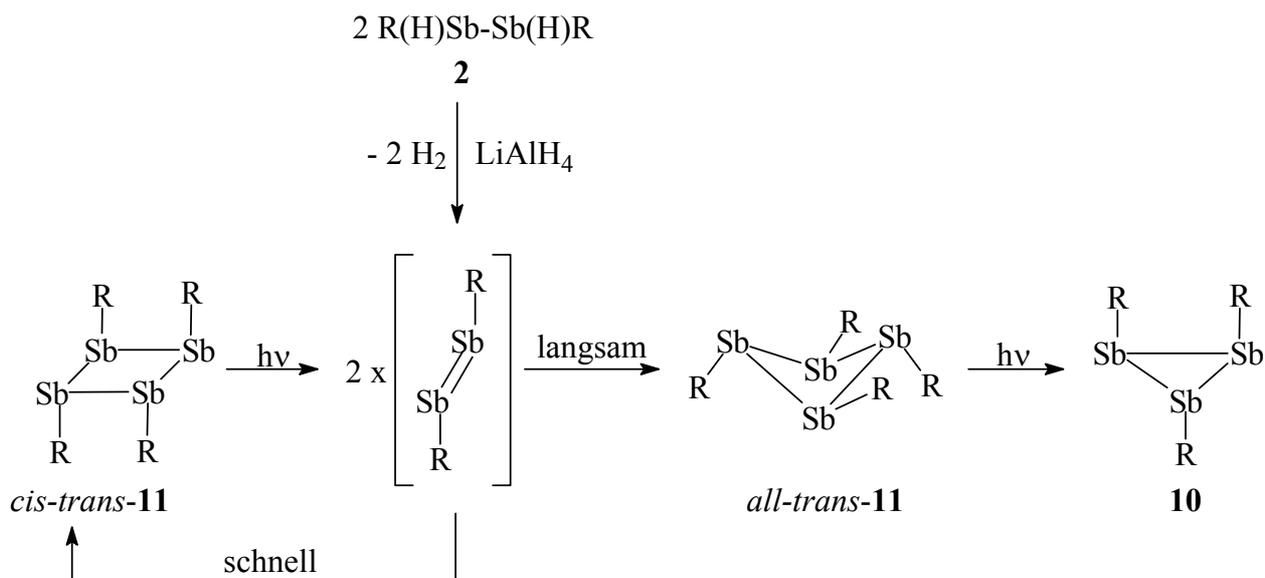


Abb. 11. ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{Me})\text{SbH}$ (**8**) in C_6D_6 .
a) $^3J_{\text{HH}} = 5.98\text{ Hz}$; b) $^3J_{\text{HH}} = 2.22\text{ Hz}$.

deutero-8 wurde aus RSbD_2 (*deutero-1*) und Me / DBU unter den gleichen Bedingungen wie bei der Synthese von **8** hergestellt. $\text{R}(\text{Me})\text{SbD}$ wurde durch ^1H -, ^2H -, ^{13}C -NMR, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Im ^1H -NMR-Spektrum von *deutero-1* ist keine Kopplung zwischen den CH- und SbD-Gruppen, und nur eine schwache Kopplung zwischen den SbCH_3 - und SbD-Gruppen ($^3J_{\text{HD}} = 0.96\text{ Hz}$) zu beobachten. In den ^2H - und ^{13}C -NMR-Spektren erscheinen die erwarteten Signale.

Dehydrierungsreaktionen der Verbindungen **1** und **2** sind interessant für die Herstellung von Organoantimon-Homocyclen. Bei der Zugabe von LiAlH_4 zu einer Lösung von **2** in Diethylether wird das Wasserstoffatom kontrolliert entfernt. Nach der chromatographischen Reinigung des Reaktionsgemisches wurde das bekannte Tristibiran R_3Sb_3 [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$] (**10**) (72 %) und ein neuer *cis-trans*- R_4Sb_4 -Ring (**11**) (8.3 %) erhalten. *cis-trans-11* ist, ebenso wie das bekannte *all-trans*-Isomer, ein oranger kristalliner luftempfindlicher Feststoff, der in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Die Isomere unterscheiden sich in der Lösungsgeschwindigkeit (in organischen Solventien löst sich das *cis-trans*-Isomer langsamer als das *all-trans*-Isomer) und in der Höhe des Schmelzpunktes (130-133 °C^[6] für *all-trans-11* und 143 °C für *cis-trans-11*). Ein mögliches Intermediat bei der Entstehung von *cis-trans-11* ist *trans*- $\text{RSb}=\text{SbR}$. Ein ähnlicher Mechanismus, Dimerisierung eines koordinierten Diphosphens, wurde auch für die Entstehung von *cis-trans*- $[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{P}]_4[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2$ vermutet.^[44]

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *cis-trans-11* sind zwei Singulett-Signale für die diastereotopen Me_3Si -Gruppen und ein Singulett-Signal für die CH-Protonen zu beobachten. Eine C_6D_6 -Lösung von *cis-trans-11* isomerisiert in Sonnenlicht schnell ($\tau_{1/2} \approx 2$ h) zu *all-trans-11*.^[6] Danach wird *all-trans-11* photochemisch zu **10**^[4] abgebaut. Diese Umwandlungen konnten einfach mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie verfolgt werden. Im Massenspektrum von *cis-trans-11* wurde das Molekülion als Basispeak beobachtet. Der Mechanismus für die Bildung oder für die Dimerisierung von *cis-trans-11* ist nicht bekannt. Ein möglicher Mechanismus beinhaltet *trans*- $\text{RSb}=\text{SbR}$ als Vorläufer für beide Isomere der Verbindung **11** (Schema 2). Andere Mechanismen benötigen eine pyramidale Inversion am Antimonatom, die auf Grund der hohen Energiebarriere dieser Prozesse weniger wahrscheinlich sind.^[2]



Schema 2

Kristalle von *cis-trans*-**11** wurden aus einer THF-Lösung gezüchtet. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit zwei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle. Auf Grund des Inversionszentrums befinden sich zwei unabhängige RSb-SbR-Fragmente in der asymmetrischen Einheit. Die Fragmente gehören zu zwei unterschiedlichen Molekülen. Auf Grund einer starken Fehlordnung sind die R-Werte nicht befriedigend, und die geometrischen Parameter konnten nicht mit großer Sicherheit bestimmt werden. Die Struktur von *cis-trans*-**11** besteht aus einem planaren Sb₄-Viereck mit zwei Paaren organischer Reste in cis Position oberhalb und unterhalb der Ebene der Antimonatome. Die Struktur von *cis-trans*-**11** ist in Abbildung 12 wiedergegeben. Die Sb-Sb-Bindungslängen (2.86(3)-2.893(4) Å) sind vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in *all-trans*-**11**^[6] (2.826(1)-2.878(2) Å) oder **10** [R = (Me₃Si)₂CH]^[4] (2.8188(6)-2.8453(6) Å). Die Sb-C-Abstände und die C-Sb-Sb-Winkel liegen auch im üblichen Bereich (104.3(12) und 105.7(13)°). Die Sb-Sb-Sb-Winkel variieren zwischen 87.9(1) und 92.1(1)°. Ein planarer Pnikogenring wurde auch in *cis-trans*-R₄P₄[Cr(CO)₅]₂ (R = Me₃SiCH₂)^[44]

beobachtet. Im Kristall bildet *cis-trans-11* abwechselnde Schichten von Antimonatomen und organischen Resten.

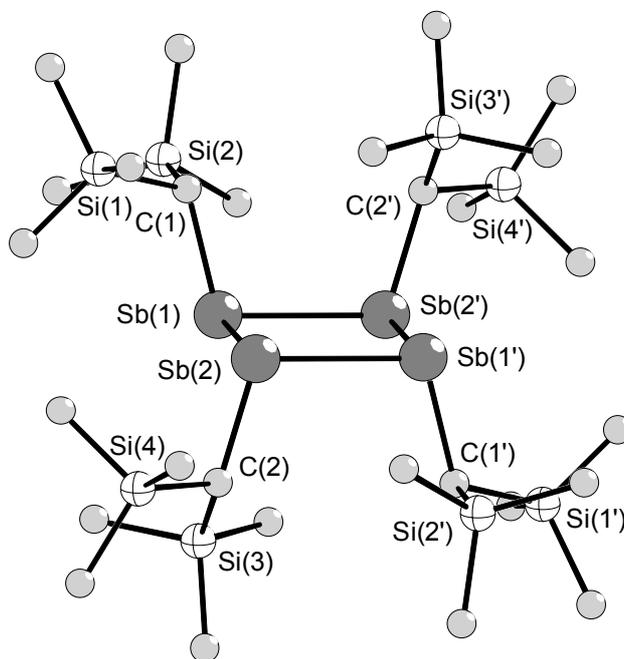
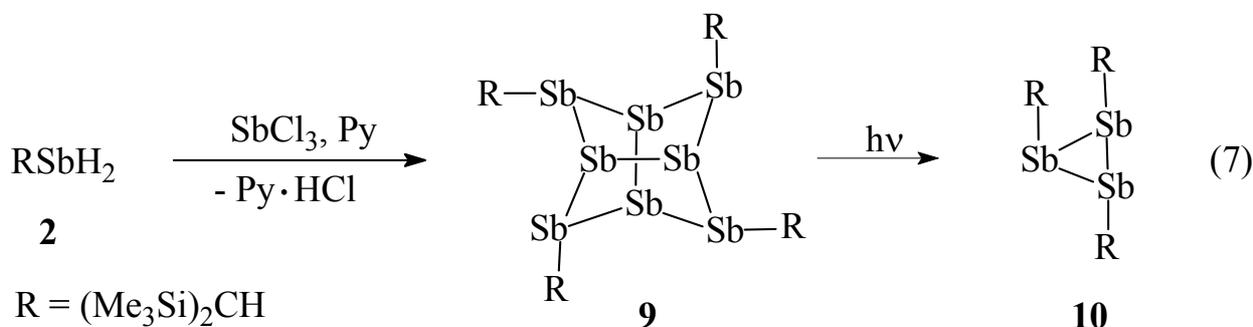


Abb. 12. Darstellung der Struktur von *cis-trans*-[(Me₃Si)₂CH]₄Sb₄ (*cis-trans-11*). Die Wasserstoffatome wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sb(1)-Sb(2) 2.860(3), Sb(1)-Sb(2') 2.893(4), Sb(1)-C(1) 2.21(5), Sb(2)-C(2) 2.19(5), Sb(2)-Sb(1)-Sb(2') 87.88(11), Sb(1)-Sb(2)-Sb(1') 92.12(11), Sb(2)-Sb(1)-C(1) 104.3(12), Sb(2')-Sb(1)-C(1) 105.7(13), Sb(1)-Sb(2)-C(2) 108.2(12), Sb(1')-Sb(2)-C(2) 100.4(13), Sb(2')-Sb(1)-Sb(2)-Sb(1') 0.00(10), C(1)-Sb(1)-Sb(2')-C(2') 4.0(19), C(1)-Sb(1)-Sb(2)-C(2) 146.8(18).



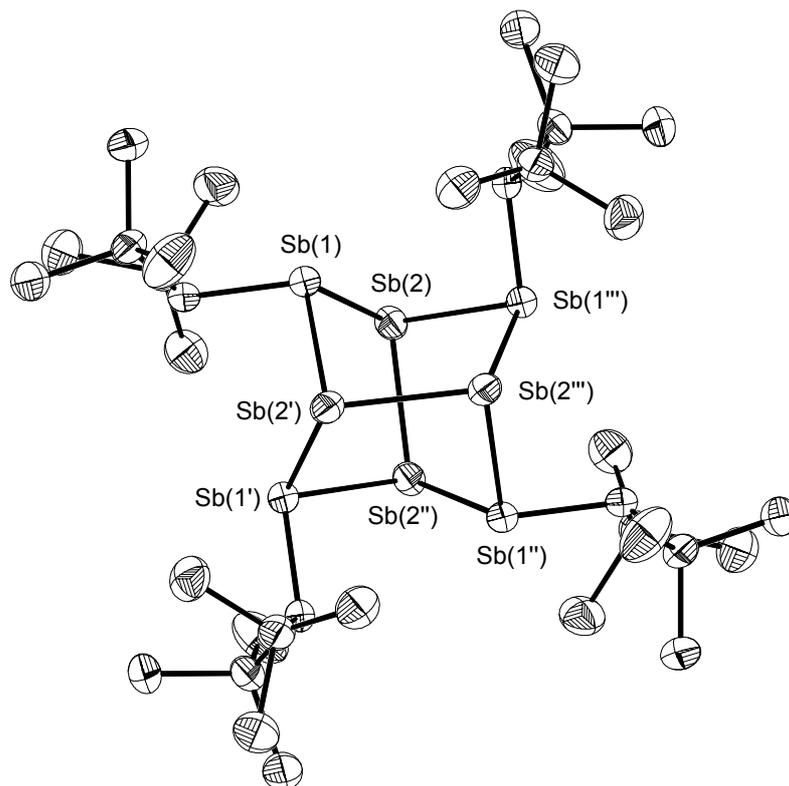


Abb. 13. Struktur von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Sb}_8$ (**9**) in **9**·2THF. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome wurden weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$): Sb(1)-Sb(2) 2.8592(8), Sb(1)-Sb(2') 2.7972(8), Sb(2)-Sb(2'') 2.8230(8), Sb(1)-C(1) 2.216(6); Sb(2)-Sb(1)-C(1) 108.89(14), Sb(2')-Sb(1)-C(1) 98.74(14), Sb(2)-Sb(1)-Sb(2') 99.62(1), Sb(1)-Sb(2)-Sb(2'') 108.32(1), Sb(1)-Sb(2)-Sb(1''') 88.85(1), Sb(1''')-Sb(2)-Sb(2'') 91.94(1); C(1)-Sb(1)-Sb(2)-Sb(2'') -82.56(15), C(1)-Sb(1)-Sb(2)-Sb(1''') -174.23(15), C(1)-Sb(1)-Sb(2')-Sb(1) 60.00(14), C(1)-Sb(1)-Sb(2')-Sb(2'') 168.29(14), Sb(2')-Sb(1)-Sb(2)-Sb(2'') 20.20(2), Sb(2')-Sb(1)-Sb(2)-Sb(1''') -71.46(2), Sb(2)-Sb(1)-Sb(2')-Sb(1') -51.00(1), Sb(2)-Sb(1)-Sb(2')-Sb(2'') 57.29(2), Sb(1)-Sb(2)-Sb(2'')-Sb(1'') -67.41(2), Sb(1)-Sb(2)-Sb(2'')-Sb(1') 22.02(2).

Bei der Suche nach einer Methode für die Herstellung von Polycyclen haben wir die Reaktion zwischen RSbH_2 (**1**) und SbCl_3 in Gegenwart von Pyridin

untersucht. Bei dieser Reaktion bildet sich der bekannte Polycyclus R_4Sb_8 (**9**)^[12] in 32 % Ausbeute. Als Nebenprodukte bildet sich **10**^[4]. **10** bildet sich auch beim photochemischen Zerfall von **9** (Gleichung 7).

Die Verbindung **9**·2THF kristallisiert aus einer THF-Lösung in Form würfelförmiger tief orange-farbener Kristalle aus. Das **9**:THF Verhältnis wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie auf 1:0.7 bestimmt. Die Ergebnisse der C,H-Analyse spricht für ein 1:1.3 Verhältnis. Das röntgenographisch bestimmte **9**:THF Verhältnis ist 1:2. Die THF Moleküle wechselwirken nur schwach mit dem Rest der Kristall und dementsprechend ist leicht zu verstehen, dass während der Trocknung der Kristalle eine gewisse Menge von dem THF herausdiffundiert.

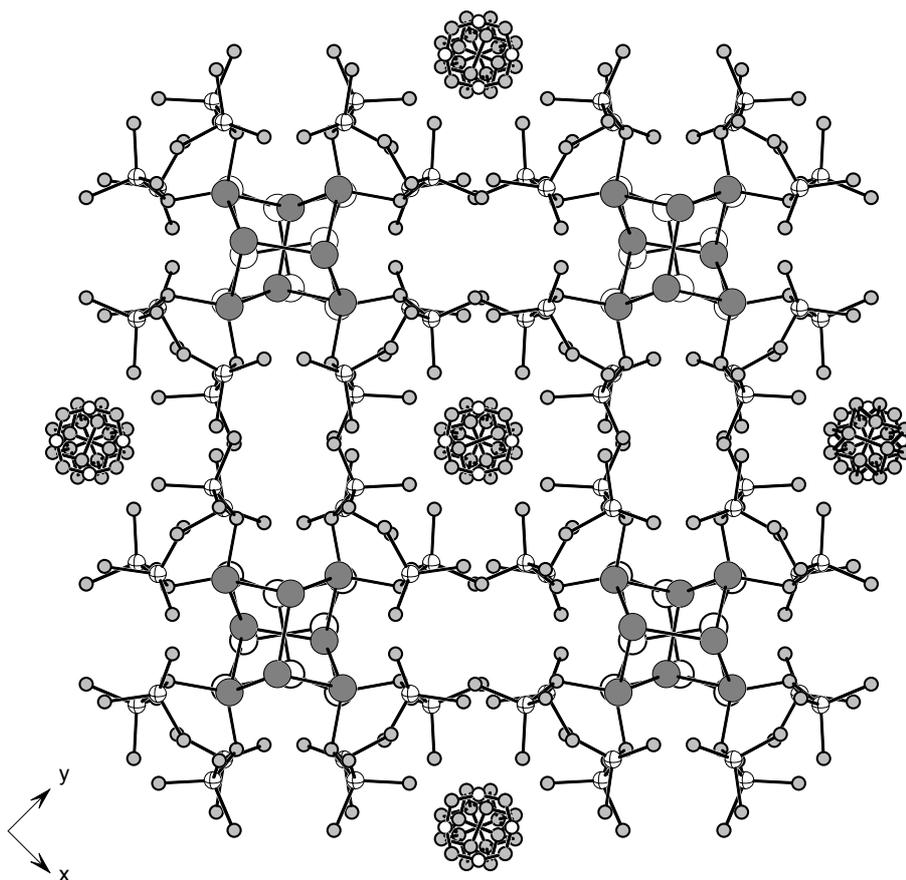


Abb. 14. Anordnung der R_4Sb_8 Moleküle aus **9**·2THF im Kristall. Sicht entlang der z-Achse.

Das nichtsolvatisierte **9** kristallisiert in dem weniger symmetrischen triclinen Kristallsystem mit ein R_4Sb_8 Molekül in die asymmetrische Einheit.^[12] **9**·2THF gehört zur hoch symmetrischen tetragonalen Raumgruppe $P4/nnc$. Auf Grund der hohen Symmetrie befinden sich in der asymmetrischen Einheit nur zwei Antimonatome: ein alkyliertes und ein nicht alkyliertes Antimon. Der Rest des Moleküls wird auf Grund der Symmetrieelemente aufgebaut. Die Struktur eines R_4Sb_8 -Moleküls von **9**·2THF ist in Abbildung 13 dargestellt. Das Molekül von **9**·2THF besitzt nur eine Sb-C-Bindung, drei unabhängige Sb-Sb-, zwei unabhängige Sb-Sb-C- und vier Sb-Sb-Sb-Winkel. Die Bindungslängen und Bindungswinkel der freien R_4Sb_8 Moleküle im nicht solvatisierten **9**^[12] und im Solvat **9**·2THF sind ähnlich. Trotzdem ist die Anordnung der R_4Sb_8 Moleküle im Kristall verschieden. Im Kristall von **9**·2THF bilden die R_4Sb_8 Moleküle Stapel, wobei die Lücken zwischen den Stapeln mit fehlgeordneten THF Molekülen gefüllt sind. Abwechselnde Positionen von R_4Sb_8 Einheiten führen zu einer ABAB Anordnung (Abbildung 14) in z-Richtung.

Das Verhalten der Verbindung **9** in Lösung wurde bislang noch nicht untersucht. Der Polycyclus ist luftempfindlich. Er ist löslich in Benzol, Petrolether und anderen organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind orange. Im 1H -NMR-Spektrum von **9** sind zwei Singulett-Signale für die diastereotopen Me_3Si -Gruppen und ein Singulett-Signal für die CH-Gruppen zu beobachten. Ein ähnliches Muster wurde im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet. Anscheinend ist die Struktur von **9** in Lösung unverändert. Die Kinetik des photochemischen Abbaus von **9** unter Bildung von R_3Sb_3 (**10**) wurde in einer C_6D_6 -Lösung mittels 1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Ein NMR-Röhrchen mit Lösung von **9** in C_6D_6 oder C_6H_6 wurde mit sichtbarem Licht, mittels einer Halogenlampe mit 16 mW/cm^2 Intensität, bestrahlt. Der Abbau von **9** ($\tau_{1/2} = 2 \text{ h}$) folgt einer Kinetik erster Ordnung. Wie erwartet, ist die photochemische Reaktion der langsame Schritt. Es ist bemerkenswert, dass sich dabei aus der Lösung kein Antimon absetzt. Es wurde auch keine Reaktion mit Lösungsmitteln beobachtet.

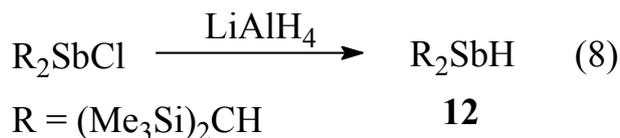
II. 3. Synthese und Charakterisierung von R_2SbH , R_2BiH und $R_2Bi-BiR_2$ [R = $(Me_3Si)_2CH$]

Stiban, Bismutan und viele organische Derivate vom Typ REH_2 , R_2EH zersetzen sich bei Raumtemperatur oder bei tieferen Temperaturen unter Bildung von H_2 , E, R_3E oder Verbindungen mit E-E-Bindungen (E = Sb, Bi).^[31] Ein stabiles Organobismut-Hydrid R_2BiH (R = 2,6-Mes₂C₆H₃)^[30] wurde durch Abschirmen der Bi-H-Funktionen mit sperrigen Substituenten erhalten.

In diesem Kapitel wird das sekundäre Stiban R_2SbH (**12**), das entsprechende Bismutan R_2BiH (**13**) und das Tetraalkyldibismutan $R_2Bi-BiR_2$ (**14**), ein Zerfallsprodukt von **13**, vorgestellt [R = $(Me_3Si)_2CH$].

Die Geschichte der Dibismutane fing 1934 an, als Paneth über die Bildung von $Me_2Bi-BiMe_2$ berichtete.^[1] Seitdem wurde eine Reihe von Dibismutanen hergestellt. Deren Chemie wurde in Übersichtsartikeln zusammengefasst.^[23, 2] Nur drei Dibismutane $R_2Bi-BiR_2$ R = Ph^[24, 25], Me_3Si ^[26] $R_2 = (CMe=CH)_2$ ^[27] wurden röntgenographisch vollständig charakterisiert. Vorläufige röntgenographische Daten wurden für $Me_2Bi-BiMe_2$ ^[28] berichtet. Das Phosphoranalogue^[61] von **14** ist bemerkenswert wegen der Dissoziation zu persistenten $[(Me_3Si)_2CH]_2P$ -Radikalen, die sowohl in Lösung als auch in Gasphase stattfindet. Auch die entsprechende R_2As -Radikale sind bekannt.^[62] Die Dissoziation von **14** unter Bildung von $[(Me_3Si)_2CH]_2Bi$ -Radikalen wurde nicht beobachtet. Anscheinend ist die sterische Abschirmung durch die $(Me_3Si)_2CH$ -Gruppen unzureichend, um diese Spezies zu stabilisieren. Die Darstellung von $[(Me_3Si)_2CH]_3Bi$ ^[63] zeigt, dass auch drei $(Me_3Si)_2CH$ -Gruppen am Bismutatatom gebunden werden können.

Das Stiban **12** bildet sich mit 66 % Ausbeute bei der Umsetzung von R_2SbCl mit $LiAlH_4$ in Et_2O bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$. **12** ist ein farbloses luftempfindliches Öl, welches bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) unzersetzt destilliert (Gleichung 8).

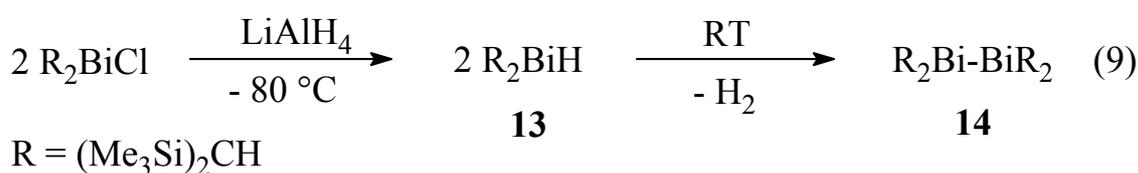


Die Bildung des Distibans $\text{R}_2\text{Sb-SbR}_2$ oder des Radikals $\text{R}_2\text{Sb}\cdot$ konnte weder durch Erhitzen einer C_6D_6 -Lösung von **12** im geschlossenen NMR-Röhrchen auf $105\text{ }^\circ\text{C}$, noch durch Bestrahlung mit UV-Licht beobachtet werden. Unter diesen Bedingungen wurde kein Zeichen einer Zersetzung von **12** beobachtet. Die Identität von **12** wurde durch Elementaranalyse, durch Beobachtung des Molekülions im Massenspektrum und durch NMR-Spektroskopie gesichert. Im ^1H -NMR-Spektrum von **12** in C_6D_6 sind zwei Singulett-Signale für die diastereotopen Me_3Si -Gruppen, ein Dublett-Signal für die CH- und ein Dublett von Quartetts für die SbH-Gruppen zu beobachten. Die Kopplung zwischen den CH- und SbH-Protonen ($^3J_{\text{HH}} = 4.0\text{ Hz}$) ist kleiner als in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbH}_2$ (**1**) ($^3J_{\text{HH}} = 5.86\text{ Hz}$)^[57]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden die erwarteten Signale beobachtet. Im IR-Spektrum einer Diethylether-Lösung von **12** erscheint die Sb-H-Schwingung bei 1840 cm^{-1} . Vergleichbare Werte wurden in $(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_2\text{SbH}$ ^[18] (1840 cm^{-1}) oder in $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SbH}$ ^[17] (1835 cm^{-1}) gefunden.

R_2BiH [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$] (**13**) wurde bei der Reaktion von R_2BiCl mit LiAlH_4 bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in Et_2O hergestellt. **13** ist eine farblose Verbindung stabil in Et_2O oder in Benzol nur unterhalb von $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Lösungen von **13** sind für kurze Zeit bei Raumtemperatur stabil, so dass spektroskopische Charakterisierung möglich ist. Das Aufwärmen einer Lösung von **13** in Diethylether bei Raumtemperatur führt zu einer Farbänderung von farblos nach rot, was für die Bildung von $\text{R}_2\text{Bi-BiR}_2$ **14** spricht. Das ^1H -NMR-Spektrum von **13** wurde bei Raumtemperatur aufgenommen. Das Spektrum enthält zwei Singulett-Signale für die diastereotopen Me_3Si -Gruppen, ein Dublett-Signal für die CH- und ein breites Signal für die BiH-Gruppen. Auf Grund der starken Quadrupol-Kopplung ist das Signal für die BiH-Protonen stark verbreitert. Die Tatsache, dass für die Me_3Si -

Gruppen in **12** und **13** zwei Singulett-Signale zu beobachten sind, bestätigt, dass die Moleküle in Lösung eine stabile pyramidale Konfiguration haben und eine pyramidale Inversion nicht stattfindet. Im IR-Spektrum von **13** ist die Bi-H-Schwingung bei 1690 cm^{-1} zu beobachten. Für Ar_2BiH ($\text{Ar} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_3$)^[30] erscheint die Bi-H-Schwingung bei 1759 cm^{-1} .

14 wurde in 73 % Ausbeute durch Aufwärmen einer Lösung von **13** auf Raumtemperatur, bis die H_2 -Entwicklung beendet ist, hergestellt (Gleichung 9).



14 ist ein dunkelroter kristalliner Feststoff, löslich in organischen Solventien und für lange Zeit im festen Zustand stabil. Lösungen von **14** zersetzen sich jedoch bei Raumtemperatur unter Bildung von R_3Bi und Bi. Während der Zersetzung von **14** wurden die Cyclobismutane $(\text{RBi})_n$ [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$; $n = 3, 4$]^[64] im NMR-Spektrum als Intermediate beobachtet.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **14** in C_6D_6 bei Raumtemperatur sind die erwarteten zwei Singulett-Signale für die diastereotopen Me_3Si - und das Singulett-Signal für die CH-Gruppen nur bei sehr verdünnten ($c = 6.97 \cdot 10^{-7}\text{ mol L}^{-1}$) Lösungen zu beobachten. Wenn die Konzentration von **14** kontinuierlich erhöht wird, verlieren die zwei Singulett-Signale für die Me_3Si -Gruppen an Intensität und ein neues breites Signal im Bereich der Methyl-Gruppen erscheint. Wenn die konzentrierte Lösung abgekühlt wird, spaltet sich das breite Signal in zwei Singulett-Signale auf. Diese haben jedoch eine andere chemische Verschiebung, als die in der verdünnten Lösung beobachteten Signale. Wenn eine verdünnte Lösung abgekühlt wird, sind im ^1H -NMR-Spektrum vier Singulett-Signale zu beobachten. Der Einfluss der Temperatur und der Konzentration auf das ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 15 dargestellt. Die Koaleszenztemperatur wurde in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ bei $c = 3.3 \cdot 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$

auf $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt. Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^{\ddagger} wurde auf $14.66\text{ Kcal mol}^{-1}$ berechnet. Viel größere Energien werden benötigt für die Inversions-Rotations-Prozesse in Tetraorganodiphosphanen ($\Delta G^{\ddagger}\text{ }22.5\text{-}24\text{ Kcal mol}^{-1}$).^[65] Diese Beobachtung bestätigt, dass bei höherer Temperatur und Konzentration ein dynamischer Prozess stattfindet, was zu äquivalenten Me_3Si -Gruppen führt, welche in den isolierten Molekülen diastereotop sind.

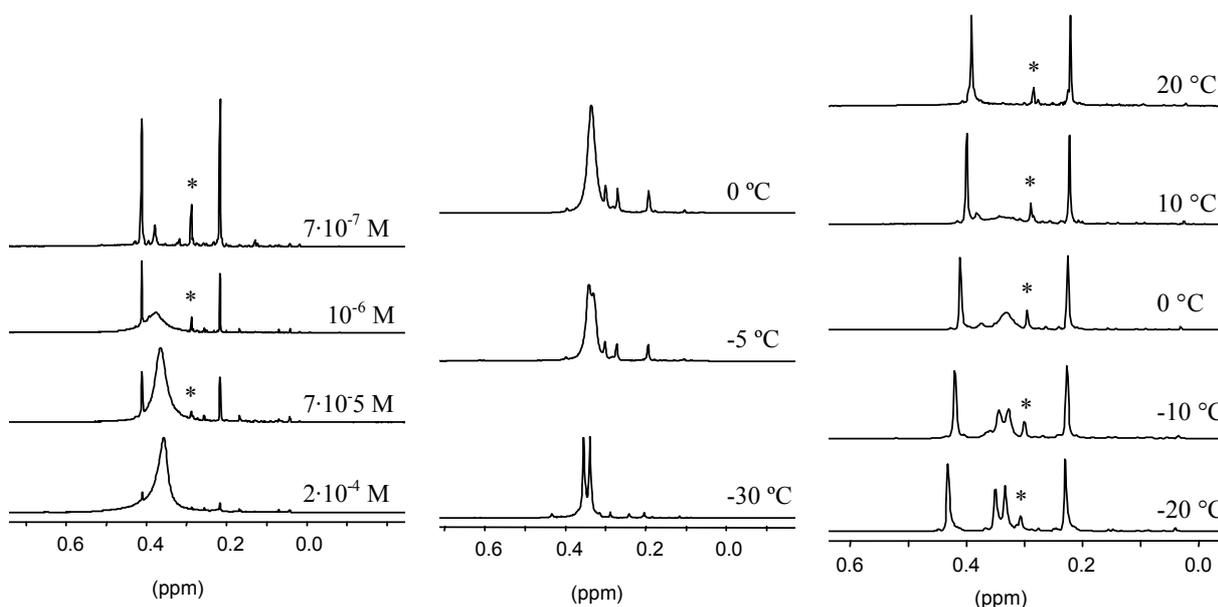
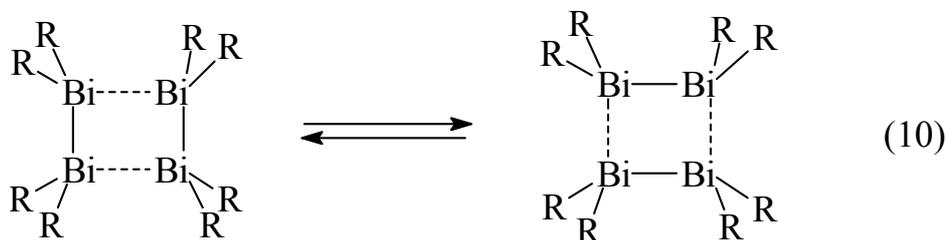


Abb. 15. ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von $\text{R}_2\text{Bi-BiR}_2$ [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$] **14**. Links: in C_6D_6 bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Konzentrationsänderung. Mitte: in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $c = 3.3 \cdot 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen. Rechts: in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, $c = 8.35 \cdot 10^{-6}\text{ mol L}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen. Mit * gezeichnete Signale gehören zu R_3Bi [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$].

Eine mögliche mechanistische Interpretation ist ein Austausch der R_2Bi -Einheiten zwischen den Molekülassoziaten, was zu einer Inversion der pyramidalen Konfiguration an Bismut führt. Diese Inversion ist vergleichbar mit der Walden Inversion im $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus.^[66] Die bei tieferen Temperaturen beobachtete

diastereotopie Spezies ist vermutlich ein schwach assoziiertes Dimer mit eingefrorener Inversion (Gleichung 10).



Intermolekulare Assoziation zu Dimeren oder Trimeren wurde auch in Lösungen von Me_4P_2 und $\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P}_2$ ^[67] beobachtet. Assoziation in Lösung^[68] und Bildung unendlicher Ketten^[69, 70] in kristalliner Form ist nicht ungewöhnlich in der Chemie der Distibane und Dibismutane. Eine mögliche reversible Dissoziation von **14** würde unter Bildung von $\text{R}_2\text{Bi}\cdot$ zu äquivalenten Me_3Si -Gruppen führen. Dieser Prozess sollte in verdünnten Lösungen überwiegen, was im Gegensatz zu unseren Beobachtungen steht. Eine Dissoziation ist trotzdem in Gasphase möglich. Das EI-Massenspektrum von **14** enthält das R_2Bi^+ Ion als Signal höchster Masse.

Einkristalle von **14** wurden durch Abkühlung einer Petrolether-Lösung auf $-28\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. **14** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ (Nr. 2) mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, liegt **14** im Kristall in einer nahezu *trans*-Konformation vor (C(1)-Bi(1)-Bi(2)-C(4) $67.38(2)^\circ$; C(2)-Bi(1)-Bi(2)-C(3) $89.20(3)^\circ$; Lp-Bi-Bi-Lp $164.30(3)^\circ$ (Lp = lone pair)). Die Struktur von **14** ist in Abbildung 16 dargestellt. Der Lp-P-P-Lp Torsionswinkel in R_4P_2 [R = $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$] beträgt $142.60(1)^\circ$.^[61] Die organischen Reste in **14** sind zueinander in eine *syn-anti*-Konformation mit folgenden Torsionswinkeln angeordnet: H(1)-C(1)-Bi(1)-Bi(2) $22.12(4)^\circ$, H(2)-C(2)-Bi(1)-Bi(2) $93.14(4)^\circ$, H(3)-C(3)-Bi(2)-Bi(1) $95.92(4)^\circ$, H(4)-C(4)-Bi(2)-Bi(1) $21.54(4)^\circ$. Die entsprechenden Torsionswinkel des Phosphoranalogen betragen $54.56(1)$, $120.84(1)$, $107.35(1)$ und $38.71(1)^\circ$.^[61] Die H(1)-C(1)-Bi(1)-C(2) und die H(2)-C(2)-Bi(1)-C(1) Torsionswinkel betragen $133.65(4)$ und bzw. $0.19(4)^\circ$. Die entsprechenden Torsionswinkel an Bi(2) sind $4.75(4)$ und $130.01(4)^\circ$.

weit und damit vergleichbar mit denen des Diphosphans (124.6, 7.8, -4.6 und 122.9°)^[61].

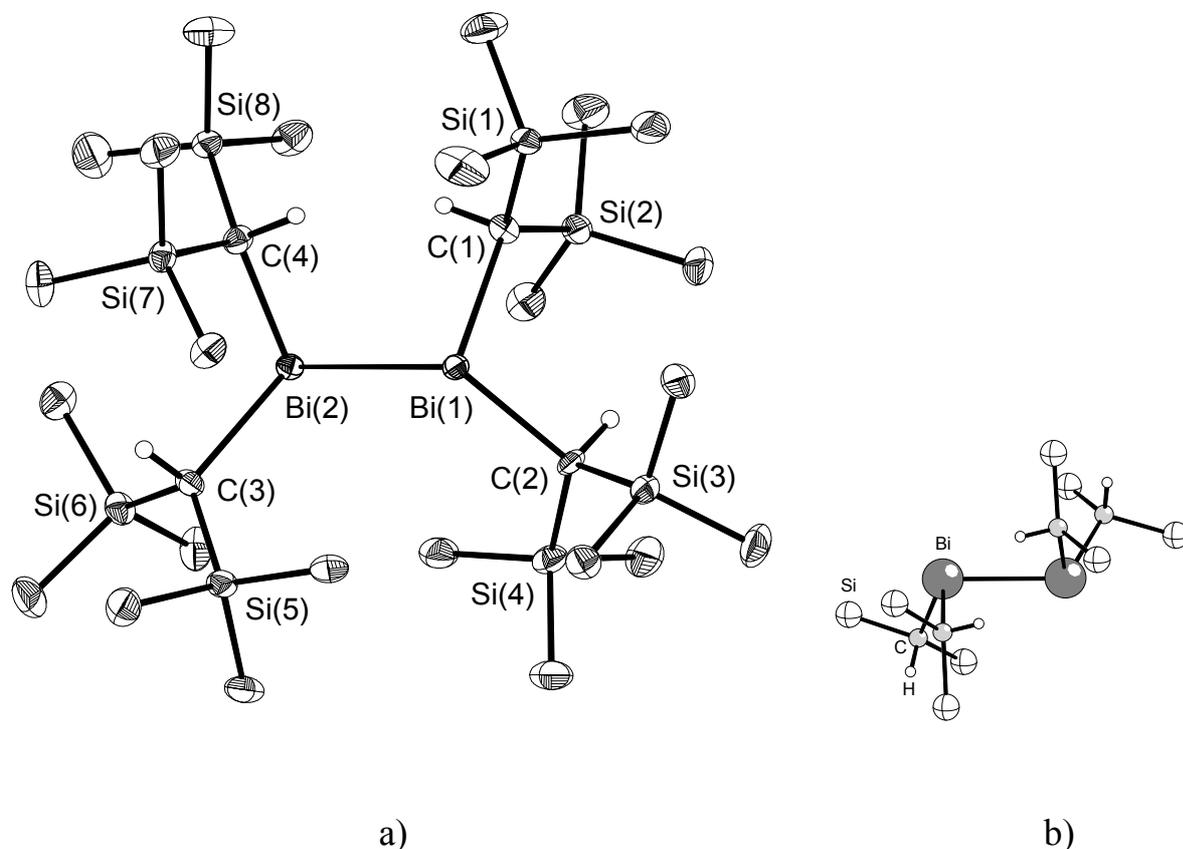


Abb. 16. a) Darstellung der Struktur von $R_2Bi-BiR_2$ [$R = (Me_3Si)_2CH$] (**14**). Die Schwingungsellipsoide sind mit 30 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome der CH_3 -Gruppen sind weggelassen. b) Konformation von **14**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Bi(1)-Bi(2) 3.0527(17), Bi(1)-C(1) 2.348(11), Bi(1)-C(2) 2.322(13), Bi(2)-C(3) 2.338(11), Bi(2)-C(4) 2.343(13), Bi(2)-Bi(1)-C(1) 89.2(3), Bi(2)-Bi(1)-C(2) 111.4(3), Bi(1)-Bi(2)-C(3) 108.7(3), Bi(1)-Bi(2)-C(4) 86.7(3), C(1)-Bi(1)-C(2) 99.6(4), C(3)-Bi(2)-C(4) 103.7(4), C(1)-Bi(1)-Bi(2)-C(3) -170.8(4), C(1)-Bi(1)-Bi(2)-C(4) -67.4(4), C(2)-Bi(1)-Bi(2)-C(3) 89.2(4), C(2)-Bi(1)-Bi(2)-C(4) -167.4(4), H(1)-C(1)-Bi(1)-Bi(2) 22.12(4), H(2)-C(2)-Bi(1)-Bi(2) 93.14(4), H(3)-C(3)-Bi(2)-Bi(1) 95.92(4), H(4)-C(4)-Bi(2)-Bi(1) 21.54(4), H(1)-C(1)-Bi(1)-C(2) 133.65(4), H(2)-C(2)-Bi(1)-C(1) 0.19(4), H(3)-C(3)-Bi(2)-C(4) 4.75(4), H(4)-C(4)-Bi(2)-C(3) 130.01(4).

Die Bi-Bi-Bindungslänge (3.053(2) Å) ist vergleichbar mit den entsprechenden Abständen gefunden in Ph_4Bi_2 (2.990(2) Å^[24]; 2.988(1) Å^[25]) und $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Bi}_2$ (3.035(3) Å^[26]). Die Bi-Bi-Bindungslängen in R_4Bi_4 [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$]^[64] betragen 3.005 Å im Durchschnitt. Die Bi=Bi-Doppelbindungen in Dibismutenen, $\text{RBi}=\text{BiR}$ sind erheblich kürzer (2.8206(8) Å, $\text{R} = 2,4,6-[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{C}_6\text{H}_2$ ^[71]; 2.8327(14) Å, $\text{R} = 2,6\text{-Mes}_2\text{C}_6\text{H}_2$ ^[15]). An den beiden Bi-Atomen in **14** sind die C-Bi-Bi-Winkel unterschiedlich; zwei kleine (C(1)-Bi(1)-Bi(2) 89.2(3)°, C(4)-Bi(2)-Bi(1) 86.7(3)°) und zwei größere (C(2)-Bi(1)-Bi(2) 111.4(3)°, C(3)-Bi(2)-Bi(1) 108.7(3)°). Die kleineren Winkeln sind auf der einen Seite, die größeren auf der anderen Seite des Bi-Bi-Vektors angeordnet. Diese Unterschiede können auf sterische Gründe zurückgeführt werden. Die an das selbe Bi gebundenen organische Reste stehen fast senkrecht aufeinander. Der Diederwinkel zwischen den Si(1)Si(2)Bi(1)- und Si(3)Si(4)Bi(1)-Ebenen beträgt 84.7°. Der entsprechende Diederwinkel an Bi(2) ist 80.8°. Im Kristall wurden keine ungewöhnlichen intermolekularen Wechselwirkungen beobachtet.

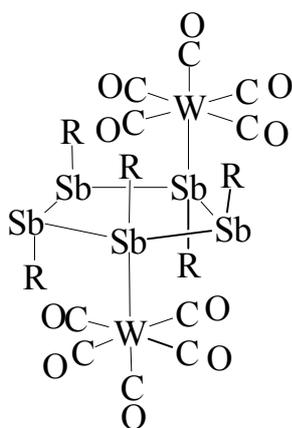
II. 4. μ -($\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sb}$)₅- Sb^1, Sb^3 -[$\text{W}(\text{CO})_5$]₂, [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}$]₃ $\text{W}(\text{CO})_5$ und [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}$]₃ $\text{Fe}(\text{CO})_4$, drei cyclische Komplexe mit Antimon-Liganden

In der Reihe der monocyclischen Organostibane, *cyclo*-(RSb)_n (n = 3-6; R = Alkyl, Aryl) konnten bisher Drei-, Vier- und Sechs-Ringe durch Röntgenstrukturanalysen und andere Methoden vollständig charakterisiert werden^[4, 72]. Über Organoantimon-Fünfringe (Pentastibolanen) ist weniger bekannt. Sie wurden durch NMR-Untersuchungen in Lösung^[6], als Komponenten von Gleichgewichtsmischungen mit Vierringen, und kristallographisch als Bestandteil des Polycyclus (RSb)₄ Sb_4 [R = (Me_3Si)₂CH]^[12] nachgewiesen. Organophosphor- und Organoarsen-Fünfringe sind schon vor längerer Zeit kristallographisch charakterisiert worden.^[73-75] Eine Schwierigkeit bei den Pentastibolen besteht darin, dass sich die Ringgröße bei Kristallisationsversuchen in der Regel verändert. Nur im Fall von (RSb)₅ (R = Me_3SiCH_2) wurden Einkristalle erhalten. Infolge massiver Fehlordnungen konnte durch Röntgenbeugung jedoch lediglich die Ringgröße bestätigt, nicht aber die Struktur bestimmt werden.^[76] Durch Fixierung als Ligand in einem Wolframpentacarbonyl-Komplex gelang es dem Fehlordnungsproblem zu begegnen, und hier wird **15**, der erste Komplex mit einem Cyclopentastiban-Liganden beschrieben.^[77]

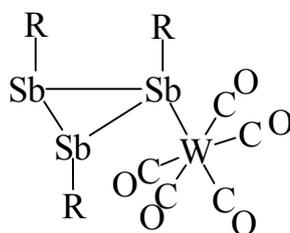
In der Reihe der Cyclostiban-Komplexe sind bisher nur Vertreter mit dem Liganden *cyclo*-(^tBuSb)₄ bekannt. Dieser Vierring reagiert mit geeigneten Übergangsmetallverbindungen als Lewis Base^[56] jedoch auch unter Substitution oder Eliminierung der organischen Reste^[78, 79]. Komplexe des Dreirings [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}$]₃ sind bis jetzt nicht bekannt. In dieser Arbeit wurde der erste Dreiring-Komplex [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}$]₃ $\text{W}(\text{CO})_5$ (**16**) isoliert und vollständig charakterisiert. Repräsentative Beispiele für kristallographisch charakterisierte Cyclotriphosphan-Komplexe sind: (RP)₃ $\text{M}(\text{CO})_5$ (R = ^tBu^[80, 81], Mes^[44], M = Cr;

$R = {}^i\text{Pr}^{[82]}$, $M = \text{W}$, $(\text{CyP})_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_2^{[83]}$ (Cy = Cyclohexil) oder $\text{MeC}(\text{CH}_2)_3\text{P}_3[\text{Cr}(\text{CO})_5]_3^{[84]}$.

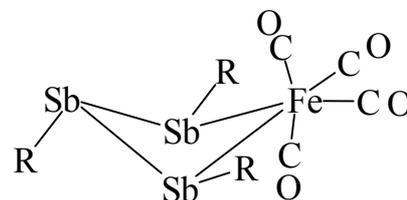
Insertionen eines Komplexfragments in die Sb-Sb-Bindung von Cyclostibanen sind bisher noch unbekannt. Das erste Beispiel ist die Insertionsreaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in *cyclo*-(RSb)₃ [R = (Me₃Si)₂CH], die zur Bildung der Vierring-Verbindung **17** führt. Entsprechende Reaktionen sind in der Komplexchemie von Cyclo-phosphanen und -arsanen wohlbekannt.^[85]



15



16



17

Die Synthese von **15** erfolgt in einer Ausbeute von 70 % durch Reaktion von $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sb})_5^{[86]}$ mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ in Tetrahydrofuran in einem Molverhältnis von 1:3. Die Wolfram-Komponente wird also im Überschuss eingesetzt. Der Komplex **15** bildet gelbe Kristalle, die an der Luft für kurze Zeit stabil sind und sich in Petrolether nur wenig, in aromatischen Lösungsmitteln besser lösen. Die Lösungen sind luftempfindlich und auch thermisch labil. Die Struktur von **15** im Kristall wurde durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen, die durch Kristallisation aus Petrolether erhalten wurden, bestimmt. Infolge der Koordination der beiden $\text{W}(\text{CO})_5$ -Gruppen ist die Fehlordnung des Antimon-Rings aufgehoben. Eine Sicht auf die Molekülstruktur zeigt die Abbildung 17. Der fünfgliedrige Ring hat eine leicht verzerrte Briefumschlag-Konformation, wobei das Sb(3)-Atom

0.366 Å über der besten Ebene der übrigen Antimonatome (Abweichung 0.0324 Å) liegt.

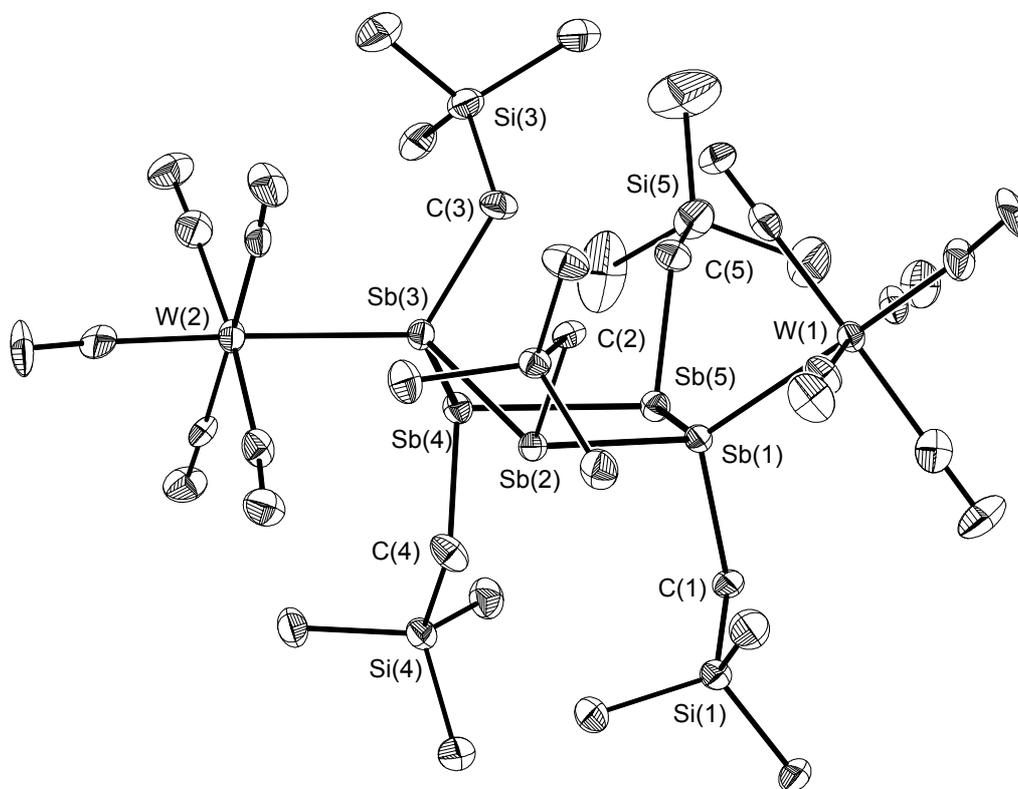


Abb. 17. Struktur von *cyclo-μ*-(Me₃SiCH₂Sb)₅-Sb¹,Sb³-[W(CO)₅]₂ (**15**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sb(1)-Sb(5) 2.8257(15), Sb(1)-Sb(2) 2.8417(14), Sb(2)-Sb(3) 2.8258(14), Sb(3)-Sb(4) 2.8185(17), Sb(4)-Sb(5) 2.8182(15), W(1)-Sb(1) 2.8000(12), W(2)-Sb(3) 2.8066(12), Sb(1)-C(1) 2.162(13), Sb(2)-C(2) 2.191(13), Sb(3)-C(3) 2.172(13), Sb(4)-C(4) 2.188(15), Sb(5)-C(5) 2.190(14); W(1)-Sb(1)-Sb(5) 114.73(4), W(1)-Sb(1)-Sb(2) 118.30(5), Sb(5)-Sb(1)-Sb(2) 111.00(5), Sb(3)-Sb(2)-Sb(1) 96.69(4), Sb(4)-Sb(3)-Sb(2) 102.82(5), Sb(5)-Sb(4)-Sb(3) 101.45(4), Sb(4)-Sb(5)-Sb(1) 101.53(4), W(2)-Sb(3)-Sb(2) 112.37(4), W(2)-Sb(3)-Sb(4) 114.72(4), C(1)-Sb(1)-Sb(2) 102.2(3), C(2)-Sb(2)-Sb(3) 95.2(3), C(2)-Sb(2)-Sb(1) 97.2(4), C(3)-Sb(3)-W(2) 119.3(5), C(3)-Sb(3)-Sb(4) 105.1(4), C(3)-Sb(3)-Sb(2) 100.4(4), C(4)-Sb(4)-Sb(5) 93.9(4), C(4)-Sb(4)-Sb(3) 94.7(4), C(5)-Sb(5)-Sb(4) 97.2(4), C(5)-Sb(5)-Sb(1) 102.3(4).

Der Diederwinkel zwischen dieser und der Sb(2), Sb(3), Sb(4)-Ebene beträgt 50.9° . Die Trimethylsilylmethyl-Gruppen nehmen erwartungsgemäß die größtmögliche Zahl von *trans*-Positionen ein. Aufgrund der ungeraden Ringgröße müssen mindestens zwei Gruppen *cis*-ständig sein. Diese befinden sich an den Sb(3)- und Sb(2)-Atomen und sind durch Drehung um die Sb-C-Achsen so angeordnet, dass sich die voluminösen Me₃Si-Gruppen ausweichen. Die W(CO)₅-Gruppen befinden sich in 1, 3-Stellung *trans*-ständig zueinander. Sie sind an das exponierte Atom Sb(3) und an Sb(1) gebunden. In diesen Positionen haben sie den größtmöglichen Abstand voneinander. Die Sb-Sb-Bindungslängen liegen zwischen 2.8182(15) und 2.8417(14) Å im üblichen Bereich für Einfachbindungen zwischen Sb-Atomen. Die Sb-W-Bindungslängen (**15**: 2.8000(12); 2.8066(12) Å) sind etwas größer als die Summe der kovalenten Radien von Sb und W ($\sum_{r. \text{ kov.}} \text{Sb, W} = 2.78 \text{ Å}$). Längere Sb-W-Bindungen (2.847(3); 2.822(2) Å) gibt es im Komplex *cyclo*-(^tBuSb)₄-Sb¹,Sb³-[W(CO)₅]₂^[56]. Die Bindungswinkel an den Antimonatomen variieren zwischen $92.9(4)$ und $119.3(5)^\circ$, wobei die Winkel zu den Wolframatomaten im oberen Bereich liegen. Die Struktur von **15** enthält drei- und vierfach-koordinierte Antimonatome. Die Erhöhung der Koordination sollte wegen des Übergangs von der bei Sb(III) üblichen p³-Konfiguration der Valenzorbitale zu einer sp³-Hybridisierung von einer Vergrößerung der Bindungswinkel begleitet werden. Die bei **15** beobachteten Werte entsprechen tendenziell dieser Erwartung, und die Umgebung der höher koordinierten Antimonatome kann als verzerrt tetraedrisch bezeichnet werden. Dennoch ist zu vermuten, dass die Struktur des Antimonrings bei der Komplexierung im wesentlichen erhalten bleibt. Eine sehr ähnliche Ring-Konformation wurde im Fall von (Me₃SiCH₂As)₅^[75] beobachtet. Der Torsionswinkel Sb(4)-Sb(5)-Sb(1)-Sb(2) in **15** beträgt $-3.69(2)^\circ$. Der entsprechende Winkel beim Arsen-Ring liegt bei 6.2° .

Die Struktur von **15** in Lösung wurde mit Hilfe der NMR-Spektren untersucht. Erwartungsgemäß ändert sich die Konstitution beim Lösen nicht; daher befinden sich alle Antimonatome in einer chiralen Umgebung. Es sind folglich im

^1H -NMR-Spektrum fünf Singulett-Signale für die Methyl-Gruppen und zehn Dublett-Signale für die diastereotopen Methylen-Gruppen zu erwarten. Bei Raumtemperatur in C_6D_6 werden fünf Methyl-Signale, acht Dublett-Signale und ein vermutlich zufällig isochrones Signal für die CH_2 -Gruppen beobachtet. Die Zuordnung wurde mit Hilfe von H,H-COSY -Spektren bestätigt. Wegen der zu geringen Löslichkeit im Benzol konnten im ^{13}C -NMR-Spektrum nur die Signale der Kohlenstoff-Atome der Methylgruppen und die Signale der zu Antimon *cis*-ständigen CO-Gruppen beobachtet werden.

Die Umsetzung von *cyclo*- $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_3$ mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ liefert der Komplex $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_3\text{W}(\text{CO})_5$ (**16**) in 53% Ausbeute. **16** ist ein stabiler gelber Feststoff, gut löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösungen von **16** sind luftempfindlich. Im festen Zustand ist **16** für kurze Zeit an der Luft stabil. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer Petrolether-Lösung von **16** auf $-14\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. **16** kristallisiert als würfelförmige braune Kristalle, in der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit. In **16** ist das Cyclostiban $(\text{RSb})_3$ in *cis-trans*-Konfiguration als η^1 -Ligand an ein $\text{W}(\text{CO})_5$ -Fragment koordiniert. **16** ist ein chirales Molekül. Es kristallisiert als 1:1 Gemisch der beiden Enantiomeren. Die Struktur von **16** ist in Abbildung 18 dargestellt. In der Struktur von **16** sind zwei kürzere (2.8233(9), 2.8287(10) Å) und eine deutlich längere (2.8704(7) Å) Sb-Sb-Bindung zu beobachten. Die längere Sb-Sb-Bindung liegt der $\text{SbW}(\text{CO})_5$ -Einheit gegenüber. Die Unterschiede der Bindungslängen sind eher auf elektronische, statt als auf sterische Gründe zurückzuführen. Im freien Ligand $(\text{RSb})_3$ ist die Sb-Sb-Bindung zwischen den *cis*-ständigen organischen Resten länger (2.8453(6) Å), als die anderen beiden Sb-Sb-Bindungen (2.8320(5), 2.8188(6) Å)^[4]. In **16** ist die entsprechende Bindung die kürzeste Sb-Sb-Bindung (2.8233(9) Å). Ähnliche Sb-Sb-Bindungslängen wurden in $(\text{RSb})_4$ ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$, 2.822(1)-2.878(1) Å)^[6], in **15** (2.8182(15)-2.8417(14) Å) oder in $(^t\text{BuSb})_4\text{Mo}(\text{CO})_5$ (2.8169(6)-2.8374(6) Å)^[78] beobachtet.

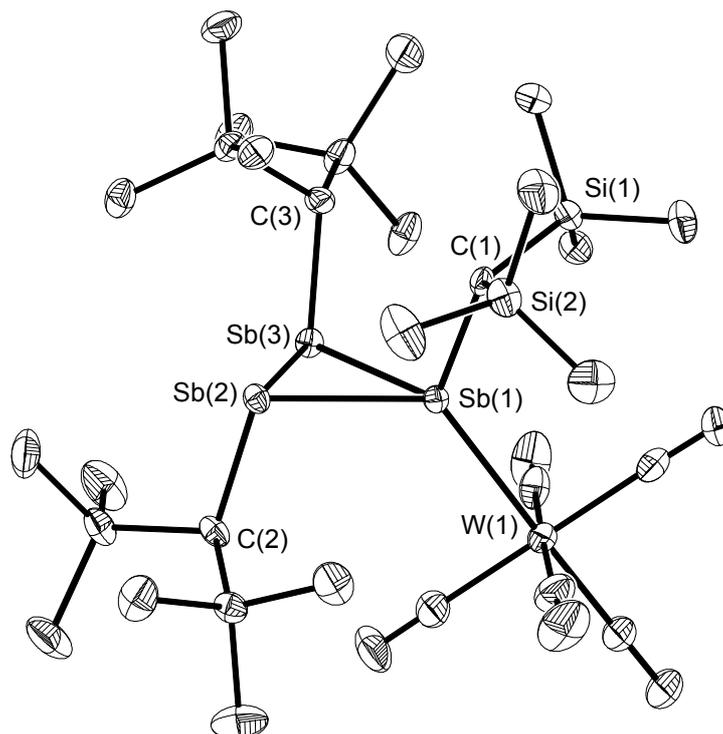
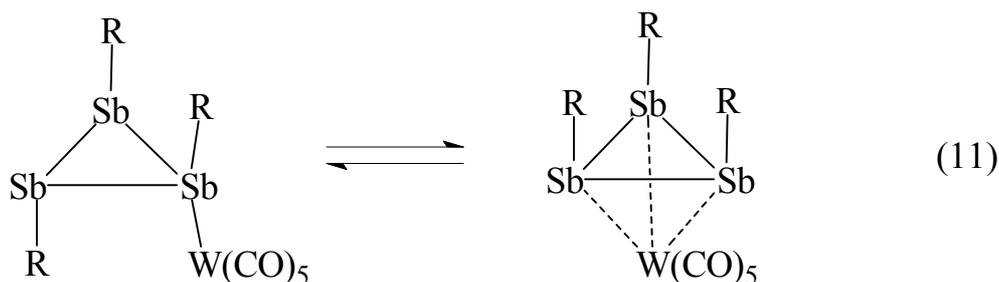


Abb. 18. Struktur von *cyclo*-[(Me₃Si)₂CHSb]₃W(CO)₅ (**16**). Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Sb(1)-Sb(2) 2.8287(10), Sb(1)-Sb(3) 2.8233(9), Sb(2)-Sb(3) 2.8704(7), W(1)-Sb(1) 2.8041(8), Sb(1)-C(1) 2.184(5), Sb(2)-C(2) 2.207(5), Sb(3)-C(3) 2.191(5); Sb(3)-Sb(1)-Sb(2) 61.041(19), Sb(1)-Sb(2)-Sb(3) 59.39(3), Sb(1)-Sb(3)-Sb(2) 59.57(3), W(1)-Sb(1)-Sb(3) 114.96(2), W(1)-Sb(1)-Sb(2) 129.61(2), C(1)-Sb(1)-W(1) 125.81(13), C(1)-Sb(1)-Sb(3) 105.45(14), C(1)-Sb(1)-Sb(2) 100.77(13), C(2)-Sb(2)-Sb(1) 102.20(13), C(2)-Sb(2)-Sb(3) 97.55(12), C(3)-Sb(3)-Sb(1) 102.89(15), C(3)-Sb(3)-Sb(2) 105.78(12), W(1)-Sb(1)-Sb(2)-C(2) -8.07(14), W(1)-Sb(1)-Sb(3)-C(3) -135.99(12), C(1)-Sb(1)-Sb(2)-C(2) -166.57(19), C(1)-Sb(1)-Sb(3)-C(3) 6.97(17), C(2)-Sb(2)-Sb(3)-C(3) 164.3(2).

Der Sb-W-Abstand (2.8041(8) Å) ist vergleichbar mit den entsprechenden Abständen in **15** (2.8000(12), 2.8066(12) Å). Er liegt knapp über der Summe der kovalenten Radien von Sb und W ($\sum_{r. \text{ kov.}} \text{Sb, W} = 2.78 \text{ Å}$). Der grosse

W(1)-Sb(1)-Sb(2) ($129.61(2)^\circ$) Winkel (zum Vergleich: W(1)-Sb(1)-Sb(3) ($114.96(2)^\circ$) zeigt die sterische Abstoßung zwischen dem zu W(1) *cis*-ständigen organischen Rest und der W(CO)₅-Gruppe. Das Sb(1)-Atom hat eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Die Abweichungen vom idealen Tetraeder, bestimmte durch die Ringgröße, ist auf den kleinen Sb-Sb-Sb-Winkel zurückzuführen. Sb(2) und Sb(3) haben eine pyramidale Geometrie. Die Sb-C-Abstände (2.184(5)-2.207(5) Å) und die C-Sb-Sb-Winkel ($97.55(12)$ - $105.78(12)^\circ$) liegen im üblichen Bereich.

16 wurde in Lösung spektroskopisch durch ¹H-, ¹³C-NMR und IR charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum von **16** sind sechs Singulett-Signale für die diastereotopen Me₃Si-Gruppen, und drei Singulett-Signale für die CH-Gruppen zu erwarten. Im gemessenen Spektrum in C₆D₆ bei Raumtemperatur werden fünf Signale für die Me₃Si-Gruppen, davon eines mit doppelter Intensität und drei Singulett-Signale für die CH-Gruppen beobachtet. In C₆D₅CD₃ werden alle sechs Me₃Si-Signale beobachtet. Die Linienbreite in den ¹H-NMR-Spektren ist relativ gross (2-3 Hz), was für einen möglichen dynamischen Prozess in Lösung spricht. Das ¹H-NMR-Spektrum von **16** koalesziert bei 50 °C zu einem Singulett-Signal für die Me₃Si-Gruppen (Abbildung 19). Der Prozess ist reversibel; nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das bekannte Muster beobachtet. Möglicherweise ist eine Änderung in der Koordination des Dreiringes von η^1 zu η^3 verantwortlich für diesen Prozess (Gleichung 11). Die längere Sb-Sb-Bindung kann bei höher Temperatur gespalten werden. Ein Drehung um 180° entlang einer Sb-Sb-Achse führt dann zur Bildung von *all-cis*-(RSb)₃W(CO)₅.



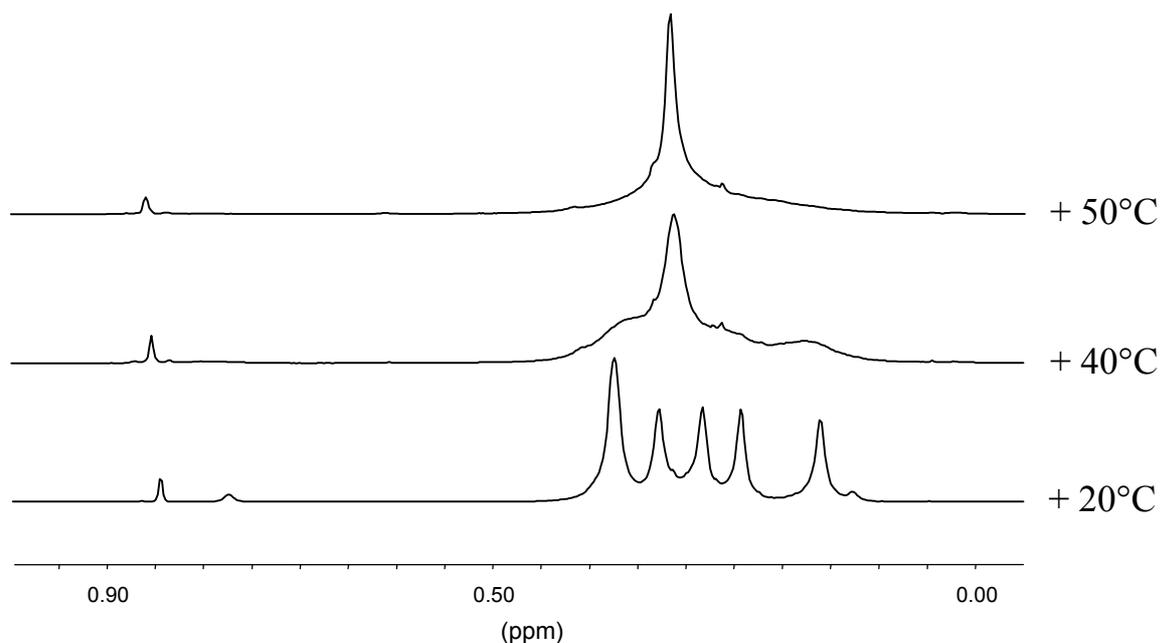


Abb. 19. ¹H-NMR-Spektrum (200 MHz) von *cyclo*-[(Me₃Si)₂CHSb]₃W(CO)₅ (**16**) in C₆D₆ bei verschiedenen Temperaturen.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **16** erscheint die erwartete Signalschar. Im IR-Spektrum wurden die charakteristischen Signale für die W(CO)₅-Einheit beobachtet. Die Identität von **16** wurde durch die Beobachtung des Molekülions im Massenspektrum bestätigt.

Die Umsetzung von *cyclo*-[(Me₃Si)₂CHSb]₃ mit Fe₂(CO)₉ wurde ebenfalls in THF bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei wurde die Eisen-Komponente in einem leichten Überschuss, bezogen auf das Molverhältnis von 1:1, eingesetzt. Der 1:1-Stöchiometrie entsprechend bildete sich in ca. 70 % Ausbeute der Komplex **17**, eine rotbraune, überraschend stabile Verbindung, die sich in organischen Solventien gut löst und erst bei 159 °C unter Zersetzung (Gasentwicklung) schmilzt. Die Struktur von **17** im Kristall wurde durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen bestimmt, die bei -28 °C aus Petrolether erhalten wurden. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 20 dargestellt. Der Ligand ist über zwei Antimonatome an das Eisenzentrum gebunden. Es liegt also ein gefalteter Sb₃Fe-Vierring und nicht der in Analogie zu **15**, **16** und *cyclo*-(^tBu₄Sb₄)Fe(CO)₄^[78] zu erwartende Komplex mit einem η¹-koordinierten Dreiring-Liganden vor.

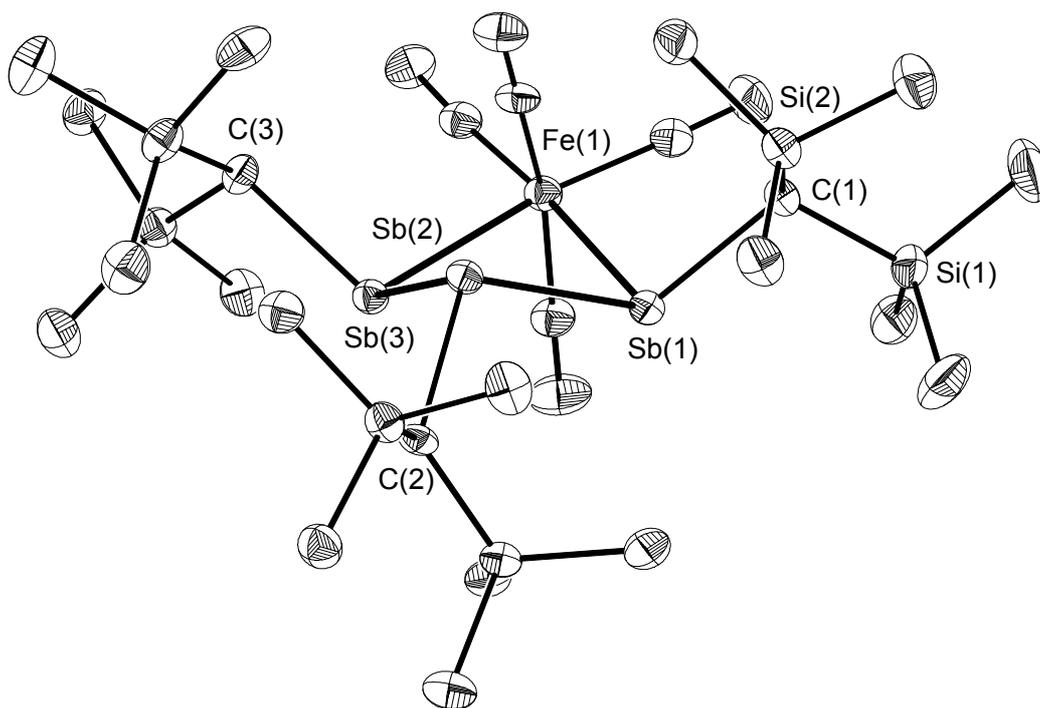


Abb. 20. Struktur von *cyclo*-[(Me₃Si)₂CHSb]₃Fe(CO)₄ (**17**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Sb(1)-Fe(1) 2.7092(11), Sb(3)-Fe(1) 2.7059(11), Sb(1)-Sb(2) 2.8736(11), Sb(2)-Sb(3) 2.8581(9), Sb(1)-C(1) 2.235(6), Sb(2)-C(2) 2.222(5), Sb(3)-C(3) 2.222(6), Fe(1)-C(4) 1.791(8), Fe(1)-C(7) 1.793(7), Fe(1)-C(6) 1.805(7), Fe(1)-C(5) 1.808(7); Fe(1)-Sb(1)-Sb(2) 90.36(4), Sb(3)-Sb(2)-Sb(1) 74.95(3), Fe(1)-Sb(3)-Sb(2) 90.76(4), Sb(3)-Fe(1)-Sb(1) 80.18(4), C(4)-Fe(1)-C(5) 162.4(3), C(1)-Sb(1)-Fe(1) 102.67(17), C(1)-Sb(1)-Sb(2) 108.97(18), C(2)-Sb(2)-Sb(3) 97.24(16), C(2)-Sb(2)-Sb(1) 106.51(17), C(3)-Sb(3)-Fe(1) 100.42(17), C(3)-Sb(3)-Sb(2) 110.95(18), C(4)-Fe(1)-C(7) 96.7(3), C(4)-Fe(1)-C(6) 92.9(3), C(7)-Fe(1)-C(6) 96.1(3), C(7)-Fe(1)-C(5) 96.6(3), C(6)-Fe(1)-C(5) 97.0(3), C(4)-Fe(1)-Sb(3) 83.0(2), C(7)-Fe(1)-Sb(3) 170.3(2), C(6)-Fe(1)-Sb(3) 93.6(2), C(5)-Fe(1)-Sb(3) 81.9(2), C(4)-Fe(1)-Sb(1) 84.5(2), C(7)-Fe(1)-Sb(1) 90.2(2), C(6)-Fe(1)-Sb(1), 173.5(2), C(5)-Fe(1)-Sb(1) 84.1(2).

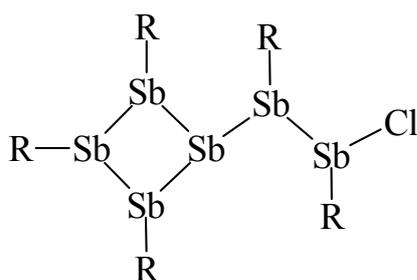
Man kann **17** vielmehr als Produkt der Insertion eines $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragments in die Bindung zwischen den *cis*-RSb-Gruppen des Tristibirans betrachten. Es gibt eine enge strukturelle Verwandtschaft zum isolobalen *cyclo*- R_4Sb_4 . Die Sb-Fe-Bindungslängen sind bei **17** mit 2.7092(11) und 2.7059(11) Å fast gleich. Sie sind größer als die entsprechenden Abstände in *cyclo*-(^tBu₄Sb₄)Fe(CO)₄ (Sb-Fe 2.5422(8) Å^[78] oder RSb[Fe(CO)₄]₂ (Sb-Fe 2.663(1), 2.641(1) Å; R = (Me₃Si)₂CH)^[87] und ähnlich wie bei *cyclo*-(RSb)₂Fe(CO)₄ (Sb-Fe 2.719(1), 2.711(1) Å; R = (Me₃Si)₂CH)^[48]. Die Sb-Sb-Bindungslängen von **17** (2.8736(11), 2.8581(9) Å) unterscheiden sich nur wenig von den Werten bei *cyclo*- R_4Sb_4 (Sb-Sb, 2.826(1)-2.878(1) Å; R = (Me₃Si)₂CH)^[6]. Mit 74.95(3)° ist jedoch der Sb-Sb-Sb-Bindungswinkel deutlich kleiner als die entsprechenden Winkel bei *cyclo*- R_4Sb_4 (80.27(2)-80.75(1)°; R = (Me₃Si)₂CH)^[6]. Die Sb-Sb-Fe Winkel von **17** liegen nahe bei 90°; der Sb-Fe-Sb-Winkel beträgt 80.18(4)°. Die Geometrie der Umgebung des Eisenatoms ist verzerrt oktaedrisch. Überraschenderweise sind die zu den Sb-Atomen *cis*-ständigen CO-Liganden zur Ringmitte hingeneigt (C(4)-Fe(1)-C(5) 162.4(3)°), was zu einer verzerrt tetraedrischen Struktur der Fe(CO)₄-Einheit führt. Die (Me₃Si)₂CH-Reste sind zur Peripherie des Sb₃Fe-Ringes ausgerichtet und, wie an den paarweise ungleichen Si-C-Sb-Winkeln abzulesen ist, zur Seite abgeknickt. Der Sb(1)⋯Sb(3) Abstand beträgt 3.4873(11) Å. Dieser Wert ist wesentlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von zwei Sb-Atomen ($\sum_{r, \text{vdW}} \text{Sb, Sb} = 4.40 \text{ Å}$) und liegt auch deutlich unter den bei *cyclo*- R_4Sb_4 [R = (Me₃Si)₂CH] beobachteten transannularen Abständen (3.685(17), 3.670(26) Å)^[6]. Der Sb⋯Fe-Abstand beträgt 3.9616(16) Å. Die Faltungswinkel zwischen der Sb₃-Ebene und der FeSb₂-Ebene betragen 131.4°, zwischen den FeSb₂-Ebenen 125.8°. Im Vergleich zu *cyclo*- R_4Sb_4 (Faltungswinkel: 115.5, 115.3°) ist **17** also weniger gefaltet.

Die NMR-Daten von Lösungen von **17** reflektieren auch im Detail die im Kristall gefundene Struktur. Im ¹H-NMR-Spektrum gibt es drei Signale gleicher Intensität für die Methyl-Protonen und zwei Signale in einem Verhältnis von 2:1

für die CH-Gruppen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint, für die zu den Sb-Atomen *trans*-ständigen CO-Gruppen, ein Singulett-Signal. Die *cis*-ständigen CO-Gruppen sind nicht äquivalent, daher findet man zwei getrennte ^{13}C -Signale. Im IR-Spektrum werden wie erwartet vier CO-Valenzschwingungsbanden beobachtet.

II. 5. Synthese und Struktur des ungewöhnlichen Hexastibans R_5Sb_6Cl [$R = (Me_3Si)_2CH$]

Verbindungen mit Sb-Sb-Bindungen können durch den Bis(trimethylsilyl)methylrest sehr effektiv geschützt werden. Durch Umsetzung von $RSbCl_2$ mit Magnesiumspänen in Tetrahydrofuran entstehen $(RSb)_3$, $(RSb)_4$, R_4Sb_8 und R_5Sb_7 .^[88] Um zu prüfen, ob die Reduktion vorteilhaft auch mit Alkalimetallen durchgeführt werden kann, setzten wir $RSbCl_2$ mit Na-K-Legierung um. Neben den bekannten Monocyclen wurde das neuartige Hexastiban, R_5Sb_6Cl (**18**) [$R = (Me_3Si)_2CH$] erhalten. **18** besteht aus einer monocyclischen R_3Sb_4 -Einheit und einer R_2Sb_2Cl -Einheit.

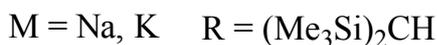
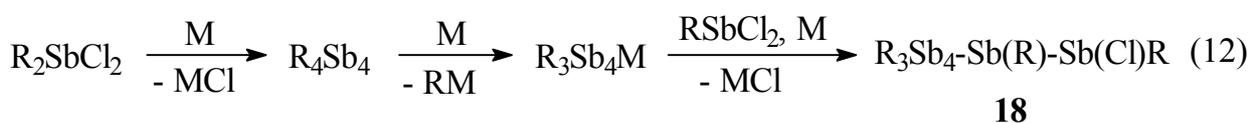


18 $R = (Me_3Si)_2CH$

Hexastibane sind bisher nur als Sechsring-Verbindungen $cyclo-R_6Sb_6$ ($R = Ph$, Tol)^[9-11] hergestellt und strukturell charakterisiert worden. Antimon-Vierringe mit bekannten Strukturen sind $cyclo-R_4Sb_4$ ($R = ^tBu$ ^[5], Mes^[7], Cp^{*[8]}, $(Me_3Si)_2CH$ ^[6]), R_3Sb_4R' ($R = ^tBu$, $R' = Mo(CO)_2Cp$)^[78]. Verbindungen mit einer Sb-Sb-X-Gruppierung ($X = Halogen$) sind $[2,6-Trip_2H_3C_6(Cl)Sb]_2$ (Trip = 2,4,6-ⁱPr₃H₄C₆)^[15], $[^tBu(Cl)Sb]_2[Cr(CO)_5]_2$ ^[89], $[CpFe(CO)_2BrSb]_2[M(CO)_5]_2$, ($M = Cr$, W)^[89]. Auch in der Phosphor- oder in der Arsen-Chemie ist die Kombination der bei **18** angetroffenen Struktur motive ohne Beispiel.

R_5Sb_6Cl (**18**) [$R = (Me_3Si)_2CH$] bildet sich in kleinen aber gut reproduzierbaren Ausbeuten (ca. 5%), wenn eine Lösung von $(Me_3Si)_2CHSbCl_2$ in THF zu Na-K-Legierung (Molverhältnis ca 2:1) zugetropft wird. Das

Hauptprodukt ist *cyclo*-R₃Sb₃. Manchmal wurde *cyclo*-R₄Sb₄ isoliert und RSbCl₂ bleibt übrig. Immer entsteht RH. Der Mechanismus für die Bildung von **18** ist nicht bekannt. Es liegt nahe, anzunehmen dass sich aus RSbCl₂ und Alkalimetall zunächst *cyclo*-R₄Sb₄ und dann R₃Sb₄M bildet, welches mit RSbCl₂ und weiterer Legierung zu **18** reagiert (Gleichung 12). Auch angesichts der geringen Ausbeute ist es erstaunlich, dass sich **18** bei derart unspezifischen Reaktionsbedingungen reproduzierbar bildet. Vermutlich ist die beobachtete intramolekulare Sb⋯Sb-Wechselwirkung für die Bevorzugung von **18** verantwortlich.



18 ist ein kristalliner Feststoff der sich in gängigen organische Lösungsmitteln löst. Im festen Zustand ist **18** bei Raumtemperatur stabil. Lösungen zersetzen sich im Verlauf von Stunden unter Bildung von *cyclo*-R₃Sb₃ und anderen Verbindungen. Wegen der intramolekularen Fixierung der Seitenkette sind alle Antimonatome von **18** chiral. Daher sind die Trimethylsilyl-Gruppen diastereotop, und im ¹H-NMR-Spektrum sind zehn Singulett-Signale im Bereich der Methylprotonen und fünf Signale für die CH-Gruppen zu erwarten. Einen Ausschnitt des bei 600 MHz in C₆D₆ aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrums im Bereich der Methylprotonen zeigt die Abbildung 21. Für **18** werden zwei Sätze von je zehn gleich großen Signalen für die Methylprotonen beobachtet. Auch für die CH-Gruppen erscheinen zwei Sätze von je fünf Singulett-Signalen. Das Intensitätsverhältnis zwischen den Signalsätzen beträgt 4:1. Diese Befunde zeigen an, dass **18** in Lösung vermutlich in Form zweier Rotamerer **18a** und **18b**, die beide durch intramolekulare Sb⋯Sb-Wechselwirkungen trans zur Sb-Cl Einheit fixiert sind, vorliegt. Es liegt nahe, anzunehmen, dass die intensiveren Signale von dem auch im Kristall angetroffenen **18a** stammen. **18b** ist vermutlich wegen sterischer Wechselwirkungen der Alkylgruppen am Sb(2) Atom benachteiligt. Im Spektrum können auch die

Zerfallsprodukte $cyclo-R_3Sb_3$ und $cyclo-R_4Sb_4$ sicher identifiziert werden. Der Anteil des Vierrings ist relativ gering. Für die Zuordnung von zwei weiteren Signalen kommt das Umlagerungsprodukt $cyclo-R_2Sb_3Cl$ in Frage. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint die erwartete Signalschar.

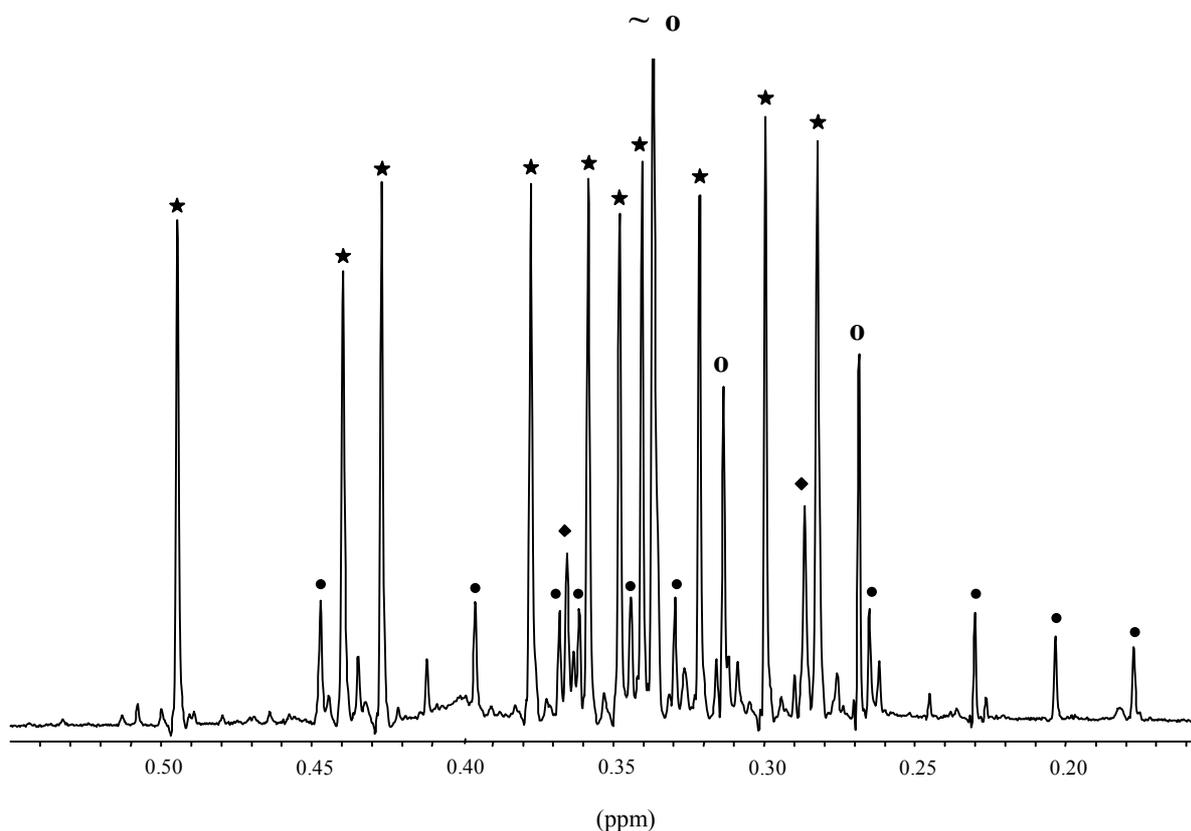
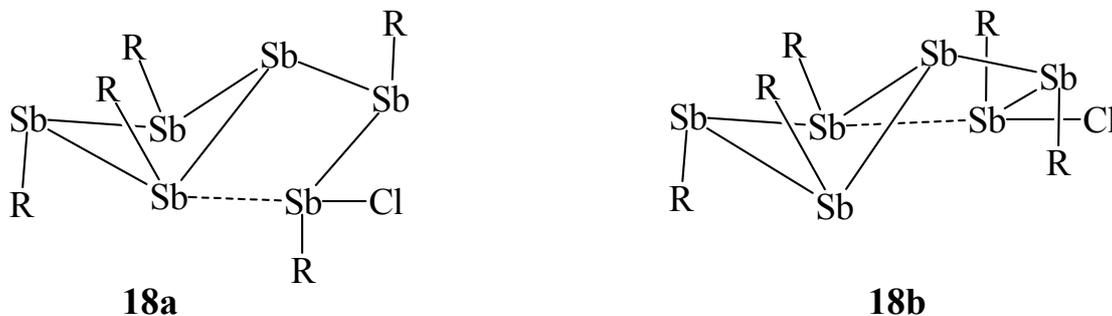


Abb. 21. Ausschnitt des 1H -NMR-Spektrums (600 MHz) von **18** in C_6D_6 .
 ★ = R_5Sb_6Cl (Konformer **18a**), • = R_5Sb_6Cl (Konformer **18b**), ~ = R_4Sb_4 ,
 o = R_3Sb_3 , ◆ = R_2Sb_3Cl ; [R = $(Me_3Si)_2CH$].

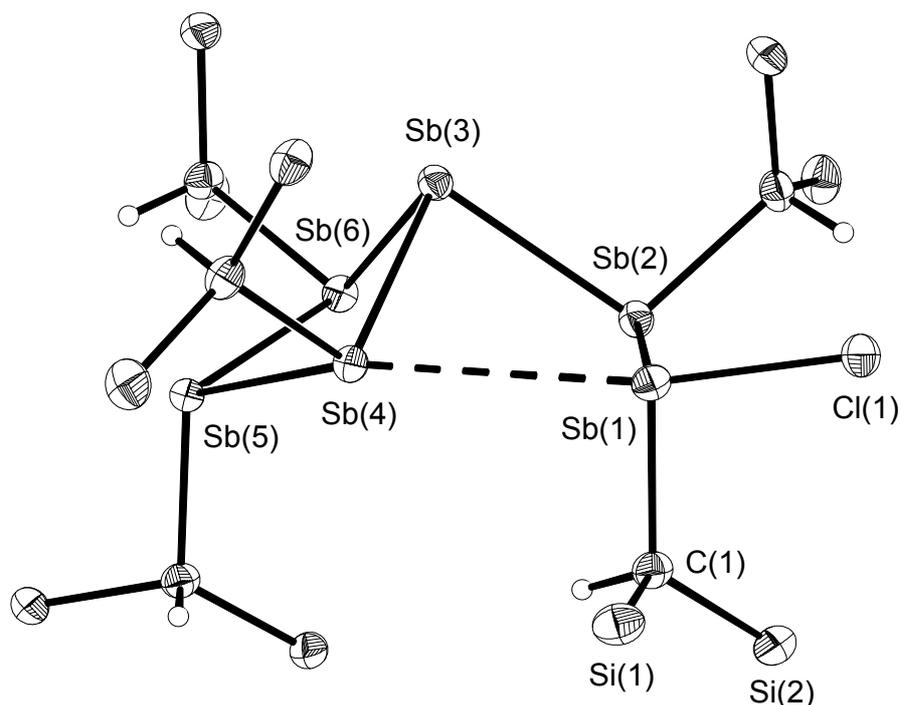


Abb. 22. Struktur von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_5\text{Sb}_6\text{Cl}$ (**18**). Die Schwingungselipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt. Die CH_3 -Gruppen sind weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$): Sb(1)-Sb(2) 2.8705(12), Sb(2)-Sb(3) 2.8434(13), Sb(3)-Sb(4) 2.8618(12), Sb(3)-Sb(6) 2.8718(12), Sb(4)-Sb(5) 2.8457(13), Sb(5)-Sb(6) 2.8367(12), Sb(1)-Cl(1) 2.444(2), Sb(1)-C(1) 2.194(7), Sb(2)-C(2) 2.210(8), Sb(4)-C(4) 2.218(7), Sb(5)-C(5) 2.205(7), Sb(6)-C(6) 2.223(8), Sb(4) \cdots Sb(1) 3.554(2); Sb(2)-Sb(1)-Cl(1) 94.54(6), Sb(1)-Sb(2)-Sb(3) 93.32(4), Sb(2)-Sb(3)-Sb(4) 86.97(4), Sb(2)-Sb(3)-Sb(6) 86.90(4), Sb(4)-Sb(3)-Sb(6) 89.97(3), Sb(3)-Sb(4)-Sb(5) 84.14(3), Sb(4)-Sb(5)-Sb(6) 91.01(4), Sb(3)-Sb(6)-Sb(5) 84.12(3), Sb(2)-Sb(1)-C(1) 101.3(2), Sb(1)-Sb(2)-C(2) 98.34(17), Sb(3)-Sb(2)-C(2) 102.8(2), Sb(3)-Sb(4)-C(4) 103.7(2), Sb(5)-Sb(4)-C(4) 94.1(2), Sb(4)-Sb(5)-C(5) 107.0(2), Sb(6)-Sb(5)-C(5) 107.8(2), Sb(3)-Sb(6)-C(6) 107.83(17), Sb(5)-Sb(6)-C(6) 93.29(17), Sb(4) \cdots Sb(1)-Cl(1) 166.17(2).

Die Struktur von **18** im Kristall wurde durch Röntgenbeugung bestimmt. Geeignete Einkristalle wurden beim Abkühlen einer Aceton-Lösung auf $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewonnen. **18** kristallisiert als Solvat $\mathbf{18}\cdot 0.5\text{Me}_2\text{CO}$ in Form rot-oranger Kristalle. Die Raumgruppe ist triklin $P\bar{1}$ (Nr. 2) mit einem Molekül **18** und ein Molekül Aceton in der asymmetrischen Einheit. Die Struktur von **18** besteht aus einem gefalteten Sb_4 -Ring in der *all-trans*-Konfiguration mit drei Alkylresten und einer $\text{Sb}(\text{R})\text{-Sb}(\text{R})\text{Cl}$ Einheit als Substituenten am Antimon (Abbildung 22). Im Vierring betragen die Faltungswinkel zwischen den Sb_3 -Ebenen 144.2 und 146.1° . Er ist also weniger gefaltet, als in *all-trans*- R_4Sb_4 (Faltungswinkel 115.5 und 115.3°). Die Konformation der $\text{Sb}(\text{R})\text{-Sb}(\text{R})\text{Cl}$ Einheit ist mit einem Torsionswinkel $\text{Lp-Sb}(1)\text{-Sb}(2)\text{-Lp}$ (Lp = vermutete Position der freien Elektronpaare) von $139.13(3)^{\circ}$ näher einer *trans*-, als einer *gauche*-Anordnung. Die Sb-Sb -Bindungslängen variieren zwischen $2.8367(12)$ und $2.8718(12)$ Å. Vergleichbare Abstände wurden auch in $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_4$ ($2.822(1)\text{-}2.878(1)$ Å)^[6], $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_3$ ($2.8188(6)\text{-}2.8453(6)$ Å)^[4] oder in $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Sb}_8$ ($2.810(4)\text{-}2.852(4)$ Å)^[12] gefunden. Die Sb-Cl -Bindungslänge ($2.444(2)$ Å) ist etwas größer als entsprechende Abstände in $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SbCl}$ ($2.3979(12)$ Å)^[90] oder in $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$ ($2.358(2)$, $2.375(1)$ Å,^[48] $2.369(1)$, $2.388(1)$ ^[91] Å). Die Sb-C -Bindungslängen variieren zwischen $2.194(7)$ und $2.223(8)$ Å und liegen damit im üblichen Bereich. Alle Antimonatome haben eine pyramidale Umgebung. Im Fall des nicht alkylierten Antimonatoms (3) ist die Pyramide besonders steil (Sb-Sb-Sb $86.90(4)\text{-}89.97(3)^{\circ}$, Summe der Winkel 263.84°). Die Summe der Winkel an den übrigen Antimonatomen variiert von 285.27° bis zu 305.74° . Die anderen Sb-Sb-Sb -Bindungswinkel liegen zwischen $84.12(3)$ und $93.32(4)^{\circ}$. Die Winkel bei $\text{Sb}(4)$ und $\text{Sb}(6)$ befinden sich im unteren Bereich. Besonders bemerkenswert ist der verhältnismäßig kurze Abstand zwischen $\text{Sb}(4)$ und $\text{Sb}(1)$ ($3.554(2)$ Å), der auf eine starke sekundäre Bindung mit einer Donorfunktion von $\text{Sb}(4)$ und einer Akzeptorfunktion von $\text{Sb}(1)$ zurückzuführen ist. Der Winkel $\text{Sb}(4)\cdots\text{Sb}(1)\text{-Cl}(1)$ beträgt $166.17(2)^{\circ}$). Im Ring nähern sich die Antimonatome bis auf transannuläre

Abstände von 3.825(4) Å für Sb(3)⋯Sb(5) und 4.053(5) Å für Sb(4)⋯Sb(6) an. Im Kristall sind die Moleküle von **18** stapelförmig angeordnet. Der Raum zwischen den Stapeln ist mit Aceton-Molekülen ausgefüllt. Besonders enge intermolekulare Wechselwirkungen wurden nicht beobachtet.

II. 6. Synthese und Struktur von *cyclo*-(Me₃CCH₂Sb)₅

Cyclostibane (RSb)_n (n = 3-6; R = Alkyl, Aryl)^[4, 72] sind bisher nur für n = 3, 4 und 6 kristallographisch charakterisiert worden. Nur für R = Me₃SiCH₂ wurde überhaupt ein Antimon-Fünfring im festen Zustand isoliert. Fünfringe wurden jedoch mehrmals in Lösung als Komponenten von Gleichgewichten zwischen Cyclostibanen verschiedener Ringgröße beobachtet.^[6] Es sind auch große Ringe (RSb)_x (x >> 5) als schwarze Festkörper unbekannter Struktur beschrieben worden. Versuche, (Me₃SiCH₂Sb)₅ röntgenographisch zu charakterisieren wurden, durch eine massive Fehlordnung erschwert.^[76] Die Struktur besteht aus fehlgeordneten Sb₅-Ringen in Briefumschlag-Konformation. Im Kristall sind die Sb₅-Ringe stapelförmig angeordnet. Vermutlich ist die Fehlordnung jedoch nicht auf eine unregelmäßige Anordnung der Ringe im Stapel, sondern auf die unterschiedliche Orientierung der Stapel zurückzuführen. Eine ähnliche Fehlordnung wurde auch im Fall von (Me₃CCH₂Bi)₅ beobachtet.^[92] Anscheinend ist die Neigung zur fehlgeordneten Kristallisation ein gemeinsames Merkmal von Organo-Antimon- und -Bismut-Fünfringen. Nun gelang es im Fall von *cyclo*-(Me₃CCH₂Sb)₅ (**19**) die Struktur kristallographisch zu bestimmen. Die Synthese und Struktur von **19** werden in diesem Kapitel beschrieben.

Die Reduktion von Me₃CCH₂SbBr₂ mit Mg in THF gibt (Me₃CCH₂Sb)₅ (**19**) in 70 % Ausbeute. **19** ist ein gelb-brauner Feststoff, der in organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist. Der Feststoff und Lösungen sind luftempfindlich. In einer Argon-Atmosphäre ist der Ring für lange Zeit stabil. Seine Identität wurde durch Beobachtung der Molekülionen im Massenspektrum, durch Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse gesichert. In Lösung wurde **19** durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum von **19** in C₆D₆ sind drei Singulett-Signale im Intensitätsverhältnis 2:1:2 für die CH₃-Gruppen, zwei AB-Spin-Systeme und ein Singulett-Signal für die CH₂-Gruppen zu beobachten. Zwei zusätzliche Signale, eines im Methyl- und das andere im

$2.22 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ auf $K = [\text{R}_5\text{Sb}_5]^4 / [\text{R}_4\text{Sb}_4]^5 = 1.38 \cdot 10^{11} \text{ L mol}^{-1}$ berechnet. Ein Dreiring wurde auch bei sehr niedrigen Konzentrationen nicht beobachtet.

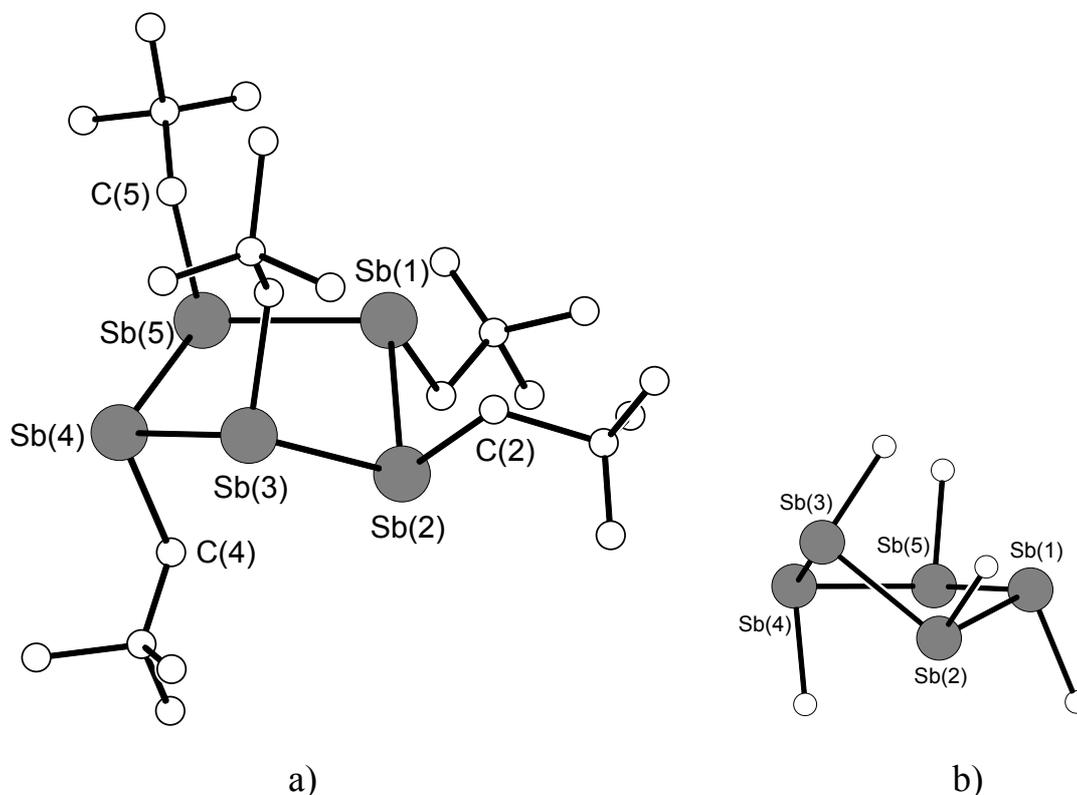


Abb. 24. a) Struktur von $(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Sb})_5$ (**19**). b) Konformation des Fünfringes. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$): Sb(1)-Sb(2) 2.818(3), Sb(2)-Sb(3) 2.820(3), Sb(3)-Sb(4) 2.817(3), Sb(4)-Sb(5) 2.812(3), Sb(1)-Sb(5) 2.816(3), Sb(1)-C(1) 2.28(3), Sb(2)-C(2) 2.16(3), Sb(3)-C(3) 2.15(4), Sb(4)-C(4) 2.23(3), Sb(5)-C(5) 2.18(2); Sb(2)-Sb(1)-Sb(5) 102.42(8), Sb(1)-Sb(2)-Sb(3) 97.28(8), Sb(2)-Sb(3)-Sb(4) 95.93(8), Sb(3)-Sb(4)-Sb(5) 103.28(8), Sb(1)-Sb(5)-Sb(4) 103.85(8), Sb(2)-Sb(1)-C(1) 93.3(9), Sb(5)-Sb(1)-C(1) 96.7(8), Sb(1)-Sb(2)-C(2) 94.1(9), Sb(3)-Sb(2)-C(2) 91.2(9), Sb(2)-Sb(3)-C(3) 98.9(11), Sb(4)-Sb(3)-C(3) 99.1(10), Sb(3)-Sb(4)-C(4) 97.6(9), Sb(5)-Sb(4)-C(4) 89.1(9), Sb(1)-Sb(5)-C(5) 94.8(7), Sb(4)-Sb(5)-C(5) 97.2(7); Sb(5)-Sb(1)-Sb(2)-Sb(3) -48.44(9), Sb(2)-Sb(1)-Sb(5)-Sb(4) 18.18(10), Sb(1)-Sb(2)-Sb(3)-Sb(4) 59.03(9), Sb(2)-Sb(3)-Sb(4)-Sb(5) -48.57(10), Sb(3)-Sb(4)-Sb(5)-Sb(1) 19.08(10).

Die Struktur von **19** wurde durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall ermittelt. **19** kristallisiert aus einer Petrolether-Lösung bei -28 °C in Form gelber stäbchenförmiger Kristalle, in der orthorombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Um eine Fehlordnung zu verhindern, wurden die Kristalle sehr langsam gezüchtet. **19** liegt im Kristall in Form von Antimon-Fünfringen in der *twist*-Konformation vor. Sb(1), Sb(5) und Sb(4) bilden eine Ebene; Sb(2) liegt 0.8584 Å oberhalb und Sb(3) 0.8963 Å unterhalb dieser Ebene. Die Sb(4)-Sb(5)-Sb(1)-Sb(2) und Sb(1)-Sb(5)-Sb(4)-Sb(3) Torsionswinkel betragen $18.17(1)$ bzw. $19.08(1)^\circ$. Der Arsen-Fünfring in $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{As})_5^{[75]}$ besitzt eine leicht verzerrte Briefumschlag-Konformation. Auch im Komplex $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sb})_5[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (**12**) liegt der Fünfring in der Briefumschlag-Konformation vor. Die organischen Reste nehmen in **19** die maximal möglichen *trans*-Positionen ein. Wegen der ungeraden Ringgröße befinden sich zwei Reste in *cis*-Position zueinander. Die Sb-Sb-Bindungslängen in **19** sind sehr homogen ($2.812(3)$ - $2.820(3)\text{ Å}$), was auf eine geringe sterische Hinderung zurückzuführen ist. Die entsprechende Bindungslängen im Komplex $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sb})_5[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (**12**) variieren von $2.8182(15)$ bis $2.8417(14)\text{ Å}$. Die Sb-Sb-Bindungslängen in den Cyclostibanen liegen im Bereich $2.822(1)$ - $2.878(1)\text{ Å}^{[6]}$ in R_4Sb_4 , $2.8188(6)$ - $2.8453(6)\text{ Å}^{[4]}$ in R_3Sb_3 $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ und 2.836 - 2.839 Å in $\text{Ph}_6\text{Sb}_6^{[9]}$. In **19** gibt es zwei unterschiedliche Sb-Sb-Sb-Winkel, zwei kleinere ($97.28(8)$ und $95.93(8)^\circ$ an Sb(2) bzw. an Sb(3)) und drei grössere ($102.42(8)$, $103.28(8)$ und $103.85(8)^\circ$ an Sb(1), Sb(4) und Sb(5)). Die Sb-C-Bindungslängen ($2.15(4)$ - $2.28(3)\text{ Å}$) und Sb-Sb-C-Winkel ($89.1(9)$ - $99.1(10)^\circ$) sind nicht ungewöhnlich. Die kürzesten beobachteten transannularen Abstände ($4.186(1)\text{ Å}$ für Sb(2)⋯Sb(4) und $4.232(1)\text{ Å}$ für Sb(1)⋯Sb(3)) sind länger als die entsprechenden Distanzen in R_4Sb_4 ($3.685(17)$, $3.670(26)\text{ Å}^{[6]}$) oder in $\text{R}_5\text{Sb}_6\text{Cl}$ [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$] (**18**) ($3.825(4)$, $4.053(5)\text{ Å}$).

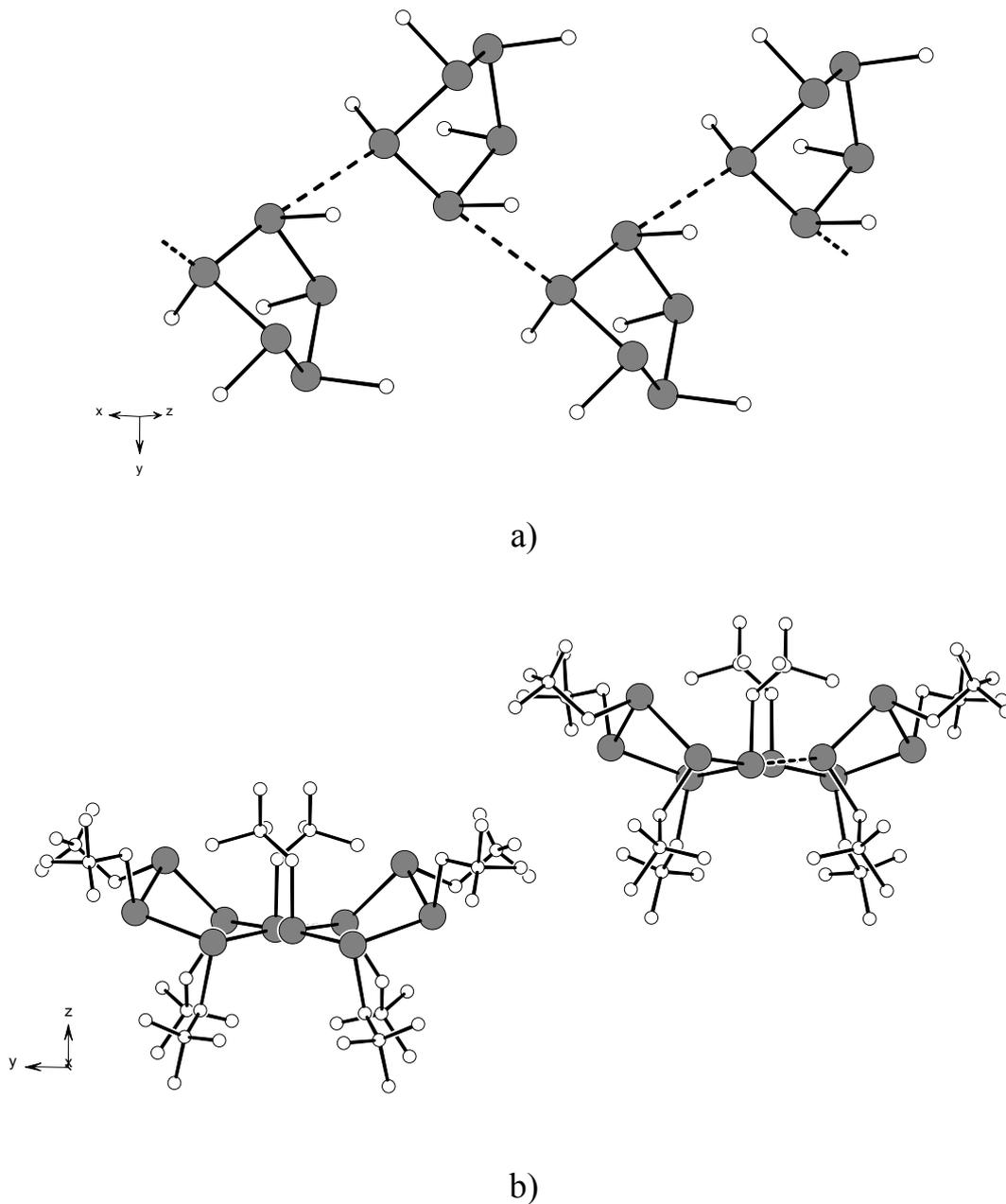


Abb. 25. a) Zick-Zack förmige Assoziation der Moleküle von **19** innerhalb eines Stapels. b) Anordnung der Stapel in Kristall; Sicht entlang der x-Achse. Intermolekulare Abstände und Winkel; Sb(3)⋯Sb(4) 4.2208 Å, Sb(3)-Sb(4)⋯Sb(3) 171.61(1)°.

In Kristall sind die Moleküle von **19** stapelförmig angeordnet. Innerhalb eines Stapels sind die Moleküle durch schwache intermolekulare Wechselwirkungen (Sb(3)⋯Sb(4) 4.2208 Å) zu Zick-Zack-Ketten geordnet. Kürzere intermolekulare

Abstände (Sb...Sb 3.88 Å) und Bildung von Ketten im Kristall wurden im Fall von (MesSb)₄·η⁶-Benzol^[7] beobachtet. Auch in (PhSb)₆·Dioxan (4.23 Å) und (PhSb)₆·Toluol (4.19 Å) wurden mit **19** vergleichbare Sb...Sb-Kontaktabstände beobachtet.^[10] Eine Sicht auf die Ketten und die Anordnung der Stapel im Kristall ist in Abbildung 25 gegeben. Möglicherweise ist die Ausbildung der Zick-Zack-Ketten, welche durch die *twist*-Konformation der Moleküle begünstigt wird, für das Ausbleiben der Fehlordnung bei **19** verantwortlich.

III. EXPERIMENTELLER TEIL

III. 1. Allgemeines

Die Umsetzungen und alle Arbeiten mit Zwischen- und Endprodukten wurden, soweit nicht anders vermerkt, unter strengem Luftausschluß in einer Argonatmosphäre durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden zehn Stunden in einer Argonatmosphäre mit dem entsprechenden Trocknungsmittel^[93-95] unter Rückfluß gekocht und kurz vor ihrer Verwendung unter Luftausschluß abdestilliert. Als Trocknungsmittel wurde Kalium für Tetrahydrofuran, Natrium für Toluol, Natrium / Kalium 20/80 Legierung für Petrolether, Natriumdraht / Benzophenon für Diethylether und P_4O_{10} für Chloroform verwendet. Tetrahydrofuran, Diethylether und Petrolether wurden über Kaliumhydroxid vorgetrocknet.

Für die UV-Bestrahlung wurde eine TQ 150 Quecksilberlampe der Firma Hanau verwendet.

Das als feste Phase für die präparative Säulenchromatographie verwendete Al_2O_3 wurde 48 Std. im Vakuum ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei ~ 300 °C ausgeheizt und mit Argon begast. Dem abgekühlten Material wurde 2 % entionisiertes Wasser zugegeben, es wurde bis zur Klumpenfreiheit geschüttelt und 24 Std. zum Homogenisieren stehen gelassen.

Die NMR-Spektren wurden an Geräten des Typs DRX 600 und DPX 200 der Firma Bruker vermessen. Die ^{13}C -Spektren wurden $\{^1H\}$ -breitbandenkoppelt gemessen. Die chemische Verschiebung ist als δ -Wert in ppm relativ zu TMS angegeben. Die Signale sind angegeben unter Verwendung der gängigen Abkürzungen: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), br (breit). Als interner Standard dient C_6D_5H , mit $\delta = 7.15$ ppm im 1H - und 128.00 ppm im ^{13}C -Spektrum, beziehungsweise $C_6D_5CD_2H$ mit $\delta = 2.09$ ppm im 1H -Spektrum. Das Programm 1D-Win-NMR wurde verwendet für die Bearbeitung der

NMR-Spektren.^[96] Die H,H Korrelationen wurden anhand der zweidimensionalen H,H-COSY Spektren durchgeführt.

Die Massenspektren wurden an Geräten vom Typ Finnigan MAT CH 7A und Finnigan MAT - 8222 aufgenommen. Für die Aufnahme der CI-Spektren wurde Ammoniak als Reaktantgas verwendet. Die Zuordnung der Signale erfolgte anhand der Masse (m/z) und des spezifischen Isotopenmusters durch Vergleich mit simulierten Spektren. Zur Simulation wurde das Programm MASPEC verwendet.^[97] Für jede Isotopenschar ist das Signal mit der größten Intensität angegeben.

Die Infrarotspektren wurden an einem Gerät des Typs FT-IR SPEKTRUM 1000 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Wenn die Proben in Lösung vermessen wurden, wurde das Spektrum des reinen Lösungsmittels vom gesamten Spektrum abgezogen. Die Intensität der Banden ist in der üblichen Art angegeben: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, sh = Schulter.

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Beller in Göttingen durchgeführt.

Die Daten für die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Siemens P4 - Vierkreisdiffraktometer und auf einem STOE-IPDS Diffraktometer gesammelt. Dafür wurde ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und bei tiefer Temperatur vermessen. Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte mit dem SHELX-97 Programmpaket.^[98, 99] Die Erstellung der Zeichnungen erfolgte mit dem Programm DIAMOND^[100]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der beschriebenen Strukturen wurden unter der jeweiligen CCDC-Nummer beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

III. 2. Beschreibung der Versuche

2.1. Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbH}_2$ (1):

Zu 0.52 g (13.75 mmol) LiAlH_4 in 50 mL Diethylether bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ tropft man langsam 4.35 g (12.37 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$ in 50 mL Diethylether. Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und durch eine mit Kieselguhr überdeckte D4 Fritte filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 20 mbar entfernt. Aus dem Rückstand destilliert $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbH}_2$ (1) bei $39\text{-}41\text{ }^\circ\text{C}$ 1 mbar als farblose Flüssigkeit ab. Ausbeute 2.42 g, 69.2 %. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{21}\text{SbSi}_2$ (283.16): 29.69 % C, 7.48 % H; gefunden 29.70 % C, 7.40 % H.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz, TMS): $\delta = -0.21$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 5.86$ Hz, $^2J_{\text{SiH}} = 8.7$ Hz, 1H; CH), 0.097 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 6.3$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 118.6$ Hz, 18H; CH_3), 2.12 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.86$ Hz, $^3J_{\text{SiH}} = 4.7$ Hz, 2H; SbH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz, TMS): $\delta = -8.52$ (s; CH), 1.6 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 50.9$ Hz; CH_3).

IR (Et_2O): $\nu = 1860\text{s cm}^{-1}$ (Sb-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 282 (25) [M^+], 267 (55) [$\text{M}^+ - \text{Me}$].

2.2. Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{H})\text{Sb-Sb}(\text{H})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (2):

Zu einer Lösung von 5.655 g (16.077 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$ in 50 mL Diethylether bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gibt man 0.67 g (17.67 mmol) LiAlH_4 . Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, bei dieser Temperatur eine Stunde gerührt und durch eine mit Kieselguhr überdeckte D4 Fritte filtriert. Die gelbe Lösung wird bei vermindertem Druck bis ca. 10 mL eingengt. Nach einigen Stunden bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert **2** in Form gelber Kristalle aus. Ausbeute 4.226 g, 93.3 %. Schmelzpunkt $69\text{-}70\text{ }^\circ\text{C}$. Elementaranalyse berechnet

für C₁₄H₄₀Sb₂Si₄ (564.31): 29.80 % C, 7.14 % H; gefunden 29.52 % C, 6.56 % H.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz, TMS): δ = 0.176 (s, ²J_{SiH} = 6.3 Hz, ¹J_{CH} = 119.2 Hz, 18H; CH₃-*d,l*), 0.185 (s, ²J_{SiH} = 6.3 Hz, ¹J_{CH} = 119.6 Hz, 18H; CH₃-*meso*), 0.191 (s, ²J_{SiH} = 6.7 Hz, ¹J_{CH} = 119.7 Hz, 18H; CH₃-*d,l*), 0.47 (m, 2H; CH-*d,l*), 0.494 (m, 1H; CH-*meso*), 1.676 (m, 2H; SbH-*d,l*), 2.357 (m, 1H; SbH-*meso*).

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz, TMS): δ = -5.49 (s; CH-*meso*), -5.34 (s; CH-*d,l*), 2.02 (s; CH₃-*meso*), 2.05 (s; CH₃-*d,l*).

IR (Nujol): ν = 1849s cm⁻¹ (Sb-H).

Raman (Feststoff): ν = 184vs (Sb-Sb), 498m (Sb-C), 601m (Si₂C_{sym}), 670m, 686m (SiC₃_{asym}), 955m (Si₂C_{sym}), 1839s (Sb-H), 2891s, 2951s (C-H) cm⁻¹.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 564 (23) [M⁺], 549 (8) [M⁺ - Me], 282 (45) [M⁺ - RSb], 280 (40) [RSb⁺].

2.3. Darstellung von (OC)₅W[(Me₃Si)₂CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe₃)₂]W(CO)₅ (**3**):

0.34 g (0.97 mmol) W(CO)₆ wird in 120 ml THF gelöst und 2 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Die entstehende gelbe Lösung wird zu einer Lösung von 0.52 g (0.92 mmol) (Me₃Si)₂CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe₃)₂ (**2**) in 30 mL THF gegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Petrolether extrahiert. Von einer konzentrierten Lösung bei -28 °C kristallisiert *d,l*-(OC)₅W[(Me₃Si)₂CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe₃)₂]W(CO)₅ (*d,l*-**3**) als braun-orange Kristalle aus. Ausbeute 0.03 g, 4.79 % bezogen auf W(CO)₆. Schmelzpunkt 126-128 °C. Von der restlichen Lösung bei -28 °C kristallisiert *meso*-(OC)₅W[(Me₃Si)₂CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe₃)₂]W(CO)₅ (*meso*-**3**) als

braun-orange Nadeln aus. Ausbeute 0.087 g, 14.87 % bezogen auf $W(CO)_6$. 122-123 °C Zersetzung. Elementaranalyse berechnet für $C_{24}H_{40}O_{10}Sb_2Si_4W_2$ (1212. 12): 23.78 % C, 3.33 % H; gefunden 24.74 % C, 3.66 % H.

***d,l*-(OC)₅W[(Me₃Si)₂CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe₃)₂]W(CO)₅ (*d,l*-3):**

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz, TMS): δ = 0.095 (s, ²J_{SiH} = 6.40 Hz, ¹J_{CH} = 120.0 Hz, 9H; CH₃), 0.186 (s, ²J_{SiH} = 6.38 Hz, ¹J_{CH} = 120.0 Hz, 9H; CH₃), 1.423 (s, ²J_{SiH} = 7.32 Hz, 1H; CH), 3.935 (s, 1H; SbH).

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz, TMS): δ = 1.59 (s; CH₃), 2.39 (s; CH₃), 196.95 (s; CO).

IR (Petrolether): ν = 1943vs, 2078s cm⁻¹ (CO).

***meso*-(OC)₅W[(Me₃Si)₂CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe₃)₂]W(CO)₅ (*meso*-3):**

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz, TMS): δ = 0.137 (s, ²J_{SiH} = 6.56 Hz, ¹J_{CH} = 120.2 Hz, 9H; CH₃), 0.210 (s, ²J_{SiH} = 6.08 Hz, ¹J_{CH} = 119.38 Hz, 9H; CH₃), 1.502 (s, ²J_{SiH} = 7.72 Hz, 1H; CH), 3.576 (s, 1H; SbH).

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz, TMS): δ = 1.39 (s; CH₃), 2.57 (s; CH₃), 197.17 (s; CO).

IR (Petrolether): ν = 1952vs, 1983vs, 2068s cm⁻¹ (CO).

2.4. Darstellung von [(Me₃Si)₂CH(H)₂Sb]W(CO)₅ (4):

1.30 g (3.71 mmol) $W(CO)_6$ wird in 120 ml THF gelöst und 2 Stunden mit UV-Licht belichtet. Die entstehende gelbe Lösung wurde zu einer Lösung von 0.95 g (3.37 mmol) $(Me_3Si)_2CHSbH_2$ (1) in 30 mL THF gegeben und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei verminderten Druck entfernt und der blaue Rückstand mit 50 mL Petrolether extrahiert. Die Petrolether-Lösung wird auf ca. 10 mL konzentriert. Nach 2 Wochen bei -28 °C kristallisiert 1.86 g (91 %) (Schmelzpunkt 40-42 °C) $[(Me_3Si)_2CH(H)_2Sb]W(CO)_5$ (4) in Form

kleiner farbloser Kristalle aus und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}][\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (**6**) entsteht als blauer Feststoff. HRMS $[\text{M}^+]$ berechnet 603.94482; gefunden 603.94677 ($R = 10000$).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz, TMS): $\delta = -0.05$ (s, $^2J_{\text{SiH}} = 6.46$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 119.24$ Hz, 18H; CH_3), 0.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 3.92$ Hz, 1H; CH), 2.09 (d, $^3J_{\text{HH}} = 3.92$ Hz, 2H; SbH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz, TMS): $\delta = 0.86$ (s, $^1J_{\text{SiC}} = 52.67$ Hz; CH_3), 0.45 (s; CH), 196.61 (s; CO-*cis*), 198.37 (s; CO-*trans*).

IR (Petrolether): $\nu = 1950\text{vs}$, 2074s cm^{-1} (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 608 (20) $[\text{M}^+]$, 578 (22) $[\text{M}^+ - \text{CO}, - 2\text{H}]$, 563 (5) $[\text{M}^+ - \text{CO}, - 2\text{H}, - \text{Me}]$, 550 (10) $[\text{M}^+ - 2\text{CO}, - 2\text{H}]$, 535 (4) $[\text{M}^+ - 2\text{CO}, - 2\text{H}, - \text{Me}]$, 522 (18) $[\text{M}^+ - 3\text{CO}, - 2\text{H}]$, 507 (8) $[\text{M}^+ - 3\text{CO}, - 2\text{H}, - \text{Me}]$, 494 (45) $[\text{M}^+ - 4\text{CO}, - 2\text{H}]$, 478 (15) $[\text{M}^+ - 4\text{CO}, - 2\text{H}, - \text{Me}]$, 466 (4) $[\text{M}^+ - 5\text{CO}, - 2\text{H}]$, 450 (40) $[\text{M}^+ - 5\text{CO}, - 2\text{H}, - \text{Me}]$, 433 (20) $[\text{M}^+ - 5\text{CO}, - 2\text{H}, - 2\text{Me}]$, 418 (18) $[\text{M}^+ - 5\text{CO}, - 2\text{H}, - 3\text{Me}]$, 403 (5) $[\text{M}^+ - 5\text{CO}, - 2\text{H}, - 4\text{Me}]$, 280 (30) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}^+]$, 73 (100) $[\text{Me}_3\text{Si}^+]$.

2.5. Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}=\text{SbCH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{W}(\text{CO})_5$ (**5**):

a) Eine aus 1.47 g (4.18 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ hergestellte $\text{W}(\text{CO})_5$ THF-Lösung wird zu einer Lösung von 1.07 g (1.90 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{H})\text{Sb}-\text{Sb}(\text{H})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**) in 20 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 100 mL Toluol extrahiert. Die Toluol-Lösung wird 1.5 Stunden unter Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen durch eine mit Kieselgur überdeckte Fritte filtriert. Die Lösung wird auf 10 mL eingeeengt und auf eine Chromatographiesäule (Al_2O_3 , 14 x 2.2 cm) aufgetragen. Mit Petrolether eluiert

man eine breite gelbe Fraktion. Durch Einengen und Kühlen bei $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisiert $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}=\text{SbCH}(\text{SiMe}_3)_2][\text{W}(\text{CO})_5]$ (**5**) in Form rot-oranger Kristalle aus. Ausbeute 0.18 g, 7.84 % bezogen auf $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{H})\text{Sb}-\text{Sb}(\text{H})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$. Schmelzpunkt $99\text{ }^{\circ}\text{C}$. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{O}_5\text{Sb}_2\text{Si}_4\text{W}$ (886.20): 25.75 % C, 4.32% H; gefunden 26.04 % C, 4.49 % H.

b) ca. 30 mg $d,l\text{-}(\text{OC})_5\text{W}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{H})\text{Sb}-\text{Sb}(\text{H})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]\text{W}(\text{CO})_5$ ($d,l\text{-}3$) wurde in 0.35 mL C_6D_6 gelöst und in einem unter Argon versiegelten NMR Rohr für eine Stunde auf $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}=\text{SbCH}(\text{SiMe}_3)_2][\text{W}(\text{CO})_5]$ (**5**) bildet sich in quantitativer Ausbeute.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz, TMS): $\delta = 0.22$ (s, $^2\text{J}_{\text{SiH}} = 6.2$ Hz, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 118.6$ Hz, 9H; CH_3), 0.30 (s, $^2\text{J}_{\text{SiH}} = 6.2$ Hz, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 118.9$ Hz, 9H; CH_3), 1.00 (s, $^2\text{J}_{\text{SiH}} = 8.1$ Hz, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 115.5$ Hz, 1H; CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz, TMS): $\delta = 2.43$ (s, $^1\text{J}_{\text{SiC}} = 57.1$ Hz; CH), 3.01 (s, $^1\text{J}_{\text{SiC}} = 50.9$ Hz; CH_3), 4.03 (s, $^1\text{J}_{\text{SiC}} = 50.8$ Hz; CH_3), 196.94 (s, $^1\text{J}_{\text{WC}} = 118.7$ Hz; CO-*cis*), 201.85 (s; CO-*trans*).

IR (Nujol): $\nu = 1962\text{vs}, 1976\text{vs}, 2066\text{s cm}^{-1}$ (CO).

MS (EI, 70eV): m/z (%): 885 (65) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 871 (5) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 856 (5) [$\text{M}^+ - 2\text{Me}$], 841 (10) [$\text{M}^+ - 3\text{Me}$], 699 (25) [$\text{M}^+ - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}, - \text{CO}$], 671 (12) [$\text{M}^+ - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}, - 2\text{CO}$], 643 (15) [$\text{M}^+ - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}, - 3\text{CO}$], 615 (20) [$\text{M}^+ - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}, - 4\text{CO}$], 587 (15) [$\text{M}^+ - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}, - 5\text{CO}$], 73 (100) [Me_3Si^+].

2.6. Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{Me})\text{Sb}-\text{Sb}(\text{Me})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (**7**):

Zu einer Lösung von 0.69 g (1.23 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{H})\text{Sb}-\text{Sb}(\text{H})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**) in 30 mL Et_2O tropft man eine Lösung von 0.42 g

(2.95 mmol) MeI in 30 mL Et₂O. Gleichzeitig wird durch ein Septum 0.45 g (2.95 mmol) DBU mit einer Spritze zugegeben. Nach der Zugabe der ersten Tropfen fällt ein weißer Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird durch eine mit Kieselguhr überdeckte Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand chromatographiert (Al₂O₃, 15 x 2.2 cm). Mit Petrolether eluiert man eine gelbe Fraktion. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt (Me₃Si)₂CH(Me)Sb-Sb(Me)CH(SiMe₃)₂ (**7**) als gelbes Öl zurück. Ausbeute 0.497 g, 68.46 %. Elementaranalyse berechnet für C₁₆H₄₄Sb₂Si₄ (592.38): 32.44 % C, 7.49 % H, gefunden 32.33 % C, 7.43 % H.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz, TMS): δ = 0.12 (s, ²J_{SiH} = 7.6 Hz, 1H; CH-*d,l*), 0.14 (s, ²J_{SiH} = 7.6 Hz, 1H; CH-*meso*), 0.18 (s, ²J_{SiH} = 6.06 Hz, ¹J_{CH} = 118.4 Hz, 9H; SiCH₃-*d,l*), 0.19 (s, ²J_{SiH} = 6.5 Hz, ¹J_{CH} = 118.4 Hz, 9H; SiCH₃-*meso*), 0.22 (s, ²J_{SiH} = 6.28 Hz, ¹J_{CH} = 118.64 Hz, 9H; SiCH₃-*d,l*), 0.24 (s, ²J_{SiH} = 6.28 Hz, ¹J_{CH} = 118.64 Hz, 9H; SiCH₃-*meso*), 1.07 (s, 3H; SbCH₃-*meso*), 1.19 (s, 3H; SbCH₃-*d,l*).

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz, TMS): δ = -8.38 (s; SbCH₃-*meso*), -8.29 (s; SbCH₃-*d,l*), -2.95 (s, ¹J_{SiC} = 40.89 Hz; CH-*d,l*), -2.66 (s, ¹J_{SiC} = 40.9 Hz; CH-*meso*), 3.02 (s, ¹J_{SiC} = 50.87 Hz; SiCH₃-*d,l*), 3.06 (s, ¹J_{SiC} = 50.87 Hz; SiCH₃-*meso*), 3.52 (s, ¹J_{SiC} = 49.87 Hz; SiCH₃-*meso*), 3.76 (s, ¹J_{SiC} = 49.88 Hz; SiCH₃-*d,l*).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 592 (15) [M⁺], 577 (10) [M⁺ - Me], 295 (60) [(Me₃Si)₂CH(Me)Sb⁺], 207 (20) [Me₃SiCHSb⁺], 73 (100) [Me₃Si⁺].

2.7. Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{Me})\text{SbH}$ (**8**):

Zu einer Lösung von 3.70 g (13.1 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbH}_2$ (**1**) in 30 mL Et_2O tropft man eine Lösung von 1.86 g (13.08 mmol) MeI in 30 mL Et_2O . Gleichzeitig wird durch ein Septum 1.99 g (13.085 mmol) DBU mit einer Spritze dazugegeben. Nach der Zugabe der ersten Tropfen fällt ein weißer Feststoff aus. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch durch eine mit Kieselguhr überdeckte Fritte filtriert und das Lösungsmittel bei 20 mbar entfernt. Bei 45 °C, 0.8 mbar destilliert $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{Me})\text{SbH}$ (**8**) als farbloses Öl. Ausbeute 3.17 g, 81.64 %. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{23}\text{SbSi}_2$ (297.20): 32.33 % C, 7.80 % H, gefunden 32.41 % C, 7.70 % H.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz, TMS): $\delta = -0.24$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.22$ Hz, $^2J_{\text{SiH}} = 8.62$ Hz, 1H; CH), 0.12 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 6.68$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 118.54$ Hz, 9H; SiCH_3), 0.14 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 6.40$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 118.40$ Hz, 9H; SiCH_3), 0.75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.00$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 126.34$ Hz, 3H; SbCH_3), 2.64 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 5.98$ Hz (CH_3), $^3J_{\text{HH}} = 2.22$ Hz (CH), 1H; SbH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz, TMS): $\delta = -9.53$ (s; SbCH_3), -1.34 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 43.62$ Hz; CH), 2.04 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 51.22$ Hz; SiCH_3), 2.12 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 50.70$ Hz; SiCH_3).

IR (Petrolether): $\nu = 1846\text{s cm}^{-1}$ (Sb-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 296 (30) [M^+], 295 (30) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 281 (30) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 207 (45) [$\text{M}^+ - \text{Me}_4\text{Si}$], 73 (100) [Me_3Si^+].

2.8. Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Sb}_8$ (**9**):

Zu einer Lösung von 1.42 g (5.025 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbH}_2$ (**1**) und 0.87 g (11.06 mmol) Pyridin in 30 ml Et_2O bei -70 °C tropft man eine Lösung von 0.76 g (3.350 mmol) SbCl_3 in 20 ml Et_2O . Ein Viertel von der SbCl_3 -Lösung wird bei

-70 °C zugetropft, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Das Kältebad wird herausgenommen, und die restliche Lösung wird schnell zugetropft. Die Lösung wird orange, und ein weißer Feststoff fällt aus. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und durch eine mit Kieselguhr überdeckte Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und auf eine Chromatographiesäule (Al₂O₃, 14 x 2.2 cm) aufgetragen. Mit Petrolether eluiert man eine breite gelbe Fraktion. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand in 10 mL THF gelöst. Nach drei Wochen bei -28 °C kristallisiert [(Me₃Si)₂CH]₄Sb₈·2THF als würfelförmige orange-rote Kristalle. Ausbeute 0.434 g, 32.19 %. 160-180 °C Zersetzung. Elementaranalyse berechnet für C₃₆H₉₂O₂Sb₈Si₈ (1755.81): 24.63 % C, 5.28 % H; gefunden 23.37 % C, 5.15 % H.

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz, TMS): δ = 0.256 (s, ²J_{SiH} = 6.18 Hz, ¹J_{CH} = 118.76 Hz, 9H; CH₃), 0.296 (s, ²J_{SiH} = 6.70 Hz, ¹J_{CH} = 118.24 Hz, 9H; CH₃), 2.095 (s, ²J_{SiH} = 7.74 Hz, 1H; CH).

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz, TMS): δ = 2.99 (s; CH₃), 3.93 (s; CH₃), 10.28 (s; CH).

MS (CI_{positiv}, NH₃): *m/z* (%): 1648 (4) [M⁺ + 2 NH₄], 1528 (2) [M⁺ + 2 NH₄ - Sb], 1489 (6) [M⁺ + 2 NH₄ - (Me₃Si)₂CH], 1406 (5) [M⁺ + 2 NH₄ - 2Sb], 1248 (15) [M⁺ + 2 NH₄ - (Me₃Si)₂CH - 2Sb]; (CI_{negativ}, NH₃): 1454 (20) [M⁻ - 3Me - Sb], 966 (15) [{(Me₃Si)₂CH}₃Sb₄⁻], 683 (100) [{(Me₃Si)₂CH}₂Sb₃⁻].

2.9. Darstellung von *cis-trans*-[(Me₃Si)₂CHSb]₄ (*cis-trans*-11):

Zu einer Lösung von 2.43 g (4.31 mmol) (Me₃Si)₂CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe₃)₂ (**2**) in 20 mL Et₂O gibt man 0.33 g (8.62 mmol) LiAlH₄. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel

wird entfernt und der Rückstand auf eine Chromatographiesäule (Al_2O_3 , 12 x 2.2 cm) aufgetragen. Mit Petrolether eluiert man eine breite gelbe Fraktion. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in Et_2O gelöst. Bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_3$ (**10**) aus. Aus der restlichen Lösung kristallisiert *cis-trans*- $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_4$ (*cis-trans*-**11**) in Form kleiner oranger Kristalle. Ausbeute 0.197 g, 8.13 %. Schmelzpunkt $143\text{ }^\circ\text{C}$. *cis-trans*- $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_4$ (*cis-trans*-**11**) kann aus THF oder Toluol umkristallisiert werden. HRMS ($\text{Cl}_{\text{negativ}}$, NH_3): $[\text{M}^+]$ 1120.02539 ± 10 ppm; $R = 5000$.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz, TMS): $\delta = 0.29$ (s, $^2\text{J}_{\text{SiH}} = 6.04$ Hz, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 118.08$ Hz, 9H; CH_3), 0.40 (s, $^2\text{J}_{\text{SiH}} = 6.52$ Hz, $^1\text{J}_{\text{CH}} = 117.6$ Hz, 9H; CH_3), 1.35 (s, $^2\text{J}_{\text{SiH}} = 7.4$ Hz, 1H; CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz, TMS): $\delta = -0.06$ (s; CH), 2.81 (s; CH_3), 4.61 (s; CH_3).

MS ($\text{Cl}_{\text{positiv}}$, NH_3): m/z (%): 1125 (100) $[\text{M}^+ + \text{H}]$, 966 (30) $[\text{M}^+ - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]$, 845 (60) $[\text{M}^+ - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH} - \text{Sb}]$; ($\text{Cl}_{\text{negativ}}$, NH_3): 1124 (8) $[\text{M}^-]$, 965 (85) $[\text{M}^- - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]$, 685 (100) $[\text{M}^- - 2 (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH} - \text{Sb}]$.

2.10. Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SbH}$ (**12**):

Zu einer Suspension von 0.11 g (2.85 mmol) LiAlH_4 in 15 mL Et_2O tropft man bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 1.23 g (2.59 mmol) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{SbCl}$ in 30 mL Et_2O . Das Reaktionsgemisch wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und eine Stunde gerührt. Anschließend wird es durch eine mit Kieselguhr überdeckte Fritte filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das farblose Öl bei $105\text{ }^\circ\text{C}$, $6 \cdot 10^{-3}$ mbar destilliert. Ausbeute 0.752 g, 65.96 %. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{39}\text{Sb}_1\text{Si}_4$ (441.56): 38.08 % C, 8.90 % H; gefunden 38.10 % C, 8.80 % H.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz, TMS): $\delta = 0.19$ (s, $^2J_{\text{SiH}} = 5.6$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 118.47$ Hz, 18H; CH_3), 0.21 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 6.08$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 118.44$ Hz, 18H; CH_3), 0.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, $^2J_{\text{SiH}} = 8.12$ Hz, 1H; CH), 3.11 (t, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$ Hz, 1H; SbH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = -1.30$ (s; CH), 2.31 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 50.84$ Hz; CH_3), 2.61 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 50.38$ Hz; CH_3).

IR (Et_2O): $\nu = 1840\text{s cm}^{-1}$ (Sb-H).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 440 (30) [M^+], 425 (20) [$\text{M}^+ - \text{Me}$], 280 (50) [$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}^+$], 73 (100) [Me_3Si^+].

2.11. Darstellung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2\text{BiH}$ (**13**) und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2\text{Bi-Bi}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**14**):

Zu einer auf -80 °C vorgekühlten Suspension von 0.16 g (4.29 mmol) LiAlH_4 in 20 mL Et_2O tropft man langsam eine Lösung von 2.20 g (3.91 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2\text{BiCl}$ in 80 mL Et_2O . Die Temperatur während der Reaktion wird zwischen -80 und -70 °C gehalten. Nach der Zugabe des $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2\text{BiCl}$ wird das Reaktionsgemisch langsam auf -20 °C erwärmt. Die farblose Lösung wird durch eine mit Kieselguhr überdeckte D4 Fritte filtriert, wobei die Lösung die Farbe nach rot ändert. Eine IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Probe von dieser Lösung bestätigt $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2\text{BiH}$ (**13**) als Produkt. Die klare rote Lösung wird auf ca. 10 mL konzentriert und bei -28 °C gelagert, wobei große rote Kristalle von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2\text{Bi-Bi}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ (**14**) entstehen. Ausbeute 1.51 g, 73.24 %. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{76}\text{Bi}_2\text{Si}_4$ (1055.55): 31.86 % C, 7.26 % H; gefunden 31.30 % C, 6.96 % H.

[(Me₃Si)₂CH]₂BiH (13):

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz, TMS): δ = 0.17 (s, ²J_{SiH} = 6.32 Hz, ¹J_{CH} = 118.32 Hz, 18H; CH₃), 0.26 (s, ²J_{SiH} = 6.58 Hz, ¹J_{CH} = 118.3 Hz, 18H; CH₃), 0.87 (d, ³J_{HH} = 4.2 Hz, 2H; CH), 3.24 (s breit, 1H; BiH).

IR (Petrolether): ν = 1690s cm⁻¹ (Bi-H).

[(Me₃Si)₂CH]₂Bi-Bi[CH(SiMe₃)₂]₂ (14):

¹H-NMR (C₆D₆, 200 MHz, TMS): δ = 0.22 (s, ²J_{SiH} = 6.14 Hz, ¹J_{CH} = 118.32 Hz, 18H; CH₃), 0.42 (s, ²J_{SiH} = 6.48 Hz, ¹J_{CH} = 118.28 Hz, 18H; CH₃), 1.18 (s, ²J_{SiH} = 7.74 Hz, 1H; CH).

Bei höheren Konzentrationen: 0.36 (s, breit; CH₃).

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz, TMS): δ = 3.18 (s; CH₃), 3.55 (s; CH₃).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%): 527 (30) [{(Me₃Si)₂CH}₂Bi⁺], 368 (15) [(Me₃Si)₂CHBi⁺], 353 (15) [(Me₃Si)(Me₂Si)CHBi⁺].

2.12. Darstellung von μ-(Me₃SiCH₂Sb)₅-Sb¹,Sb³-[W(CO)₅]₂ (15):

0.95 g (2.70 mmol) W(CO)₆ werden in 120 mL THF gelöst und 2 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Die so erhaltene W(CO)₅THF-Lösung wird zu 0.70 g (0.67 mmol) (Me₃SiCH₂Sb)₅ in 30 mL THF gegeben. Das Gemisch wird weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit je 50 mL Toluol extrahiert. Bei -28 °C fällt μ-(Me₃SiCH₂Sb)₅-Sb¹,Sb³-[W(CO)₅]₂ (15) als gelber Feststoff aus. Ausbeute 0.80 g, 70.17 %. Schmelzpunkt 138 °C. Elementaranalyse berechnet für C₃₀H₅₅O₁₀Sb₅Si₅W₂ (1692.64): 21.29 % C, 3.28 % H; gefunden: 20.99 % C, 2.96 % H.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz, TMS): 0.08 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 7.12$ Hz, 9H; CH_3), 0.12 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 6.84$ Hz, 9H; CH_3), 0.18 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 7.8$ Hz, 9H; CH_3), 0.20 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 7.8$ Hz, 9H; CH_3), 0.24 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 7.84$ Hz, 9H; CH_3), 4 AB Spin Systeme mit: A = 1.18, B = 1.4 ($^2J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz, 2H; CH_2), A = 1.26, B = 1.87 ($^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, 2H, CH_2), A = 1.32, B = 1.49 ($^2J_{\text{HH}} = 13.2$ Hz, 2H; CH_2), 1.76 (s, 2H; CH_2), A = 1.74, B = 1.95 ($^2J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz, 2H; CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 50 MHz, TMS): 0.085 (s; CH_3), 0.14 (s; CH_3), 1.08 (s; CH_3), 1.44 (s; CH_3), 1.72 (s; CH_3), 197.30 (s; CO), 198.16 (s; CO).

IR (C_6D_6): $\nu = 1942\text{vs}, 2064\text{vs cm}^{-1}$ (CO).

MS ($\text{Cl}_{\text{negativ}}, \text{NH}_3$): m/z (%): 1583 (20) [$\text{M}^- - 4\text{CO}, + 3\text{H}$], 1400 (25) [$\text{M}^- - \text{RSb}, -3\text{CO}$], 1067 (25) [$\text{RSb}_5\text{W}_2\text{H}_3^-$], 856 (100) [$\text{H}_2\text{Sb}_4\text{W}_2^-$].

2.13. Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_3\text{W}(\text{CO})_5$ (**16**):

0.155 g (0.44 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 120 mL THF werden 2 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Die so erhaltene $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ -Lösung wird zu 0.37 g (0.44 mmol) $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_3$ (**10**) in 30 mL THF zugegeben. Die Reaktionslösung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das THF entfernt und der Rückstand mit Petrolether extrahiert. Aus der konzentrierten Petrolether-Lösung fällt bei -28 °C $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_3\text{W}(\text{CO})_5$ (**16**) als gelber Feststoff aus. Ausbeute 0.273 g, 53.15 %. Schmelzpunkt $112\text{-}113$ °C. Elementaranalyse berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{57}\text{O}_5\text{Sb}_3\text{Si}_6\text{W}_1$ (1167.35): 26.75 % C, 4.92 % H; gefunden 26.49 % C, 4.89 % H.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 200 MHz, TMS): $\delta = 0.12$ (s, 1H; CH), 0.16 (s, $^1J_{\text{CH}} = 118.46$ Hz, 18H; CH_3), 0.24 (s, $^1J_{\text{CH}} = 118.48$ Hz, 18H; CH_3), 0.28 (s, $^1J_{\text{CH}} = 119.10\text{Hz}$, 18H; CH_3), 0.33 (s, $^1J_{\text{CH}} = 118.74$ Hz, 18H; CH_3), 0.37

(s, $^1J_{\text{CH}} = 119.6$ Hz, 36H; CH₃), 0.77 (s, 1H; CH), 0.84 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 7.84$ Hz, 1H; CH).

^{13}C -NMR (C₆D₆, 50 MHz, TMS): $\delta = -4.32$ (s, $^1J_{\text{SiC}} = 40.57$ Hz; CH), -0.74 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 41.42$ Hz; CH), 0.32 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 36.15$ Hz; CH), 2.68 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 50.66$ Hz; CH₃), 3.10 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 52.04$ Hz; CH₃), 3.28 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 51.54$ Hz; CH₃), 3.58 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 51.52$ Hz; CH₃), 4.48 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 52.40$ Hz; CH₃), 191.12 (s, $^1J_{\text{WC}} = 125.42$ Hz; CO-*trans*), 198.25 (s, $^1J_{\text{WC}} = 124.68$ Hz; CO-*cis*).

IR (Nujol): $\nu = 1936\text{s}, 1948\text{vs}, 1981\text{vs}$ cm⁻¹ (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 1168 (5) [M⁺], 1140 (3) [M⁺ - CO], 1009 (8) [M⁺ - (Me₃Si)₂CH], 980 (3) [M⁺ - (Me₃Si)₂CH, - CO], 952 (3) [M⁺ - (Me₃Si)₂CH, - 2CO], 842 (40) [{(Me₃Si)₂CH}₃Sb₃⁺], 683 (30) [{(Me₃Si)₂CH}₂Sb₃⁺], 73 (100) [Me₃Si⁺].

2.14. Darstellung von [(Me₃Si)₂CHSb]₃Fe(CO)₄ (17):

Zu einer Lösung von 0.49 g (5.78 mmol) [(Me₃Si)₂CHSb]₃ (**10**) in 50 mL THF werden 0.19 g (6.34 mmol) Fe₂(CO)₉ gegeben, und die Mischung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung der flüchtigen Komponenten unter vermindertem Druck wird der Rückstand mit Petrolether extrahiert. Aus den Extrakten kristallisiert [(Me₃Si)₂CHSb]₃Fe(CO)₄ (**17**) bei -28 °C als rot-brauner kristalliner Feststoff aus. Ausbeute 0.405 g, 69.35 %. 159 °C Zersetzung. Elementaranalyse berechnet für C₂₅H₅₇FeO₄Sb₃Si₆ (1011.35): 29.69 % C, 5.68 % H; gefunden 30.02 % C; 5.78 % H.

^1H -NMR (C₆D₆, 200 MHz, TMS): $\delta = 0.28$ (s, $^2J_{\text{SiH}} = 6.28$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 117.9$ Hz, 18H; CH₃), 0.30 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 6.28$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 118.7$ Hz, 18H; CH₃), 0.35 (s,

$^2J_{\text{SiH}} = 6.76$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 118.8$ Hz, 18H; CH₃), 0.46 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 8.52$ Hz, 1H; CHSbSb), 1.08 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 8.06$ Hz, 2H; CHSbFe).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C₆D₆, 50 MHz, TMS): $\delta = -1.02$ (s; CHSbFe), 2.13 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 52.3$ Hz; CH₃), 2.60 (s; CHSbSb), 4.05 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 50.9$ Hz; CH₃), 4.32 (s, $^1J_{\text{SiC}} = 50.9$ Hz; CH₃), 205.34 (s; CO-*cis*), 209.56 (s; CO-*trans*), 212.28 (s; CO-*cis*).

IR (Toluol): $\nu = 1982\text{s}, 1996\text{s}, 2008\text{s}, 2058\text{vs cm}^{-1}$ (CO).

MS (EI, 70 eV): m/z (%): 982 (5) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 965 (5) [$\text{M}^+ - 3 \text{ Me}$], 898 (15) [$\text{M}^+ - 4 \text{ CO}$], 881 (4) [$\text{M}^+ - 4 \text{ CO}, - \text{Me}$], 842 (8) [R_3Sb_3^+], 441 (20) [R_2Sb^+], 73 (100) [Me_3Si^+].

2.15. Darstellung von [(Me₃Si)₂CH]₅Sb₆Cl (**18**):

Zu einer mit 20 mL THF überdeckten (Na, K) Legierung [0.14 g (5.96 mmol) Na; 0.55 g (14.0 mmol) K] tropft man eine Lösung von 3.50 g (9.96 mmol) (Me₃Si)₂CHSbCl₂ in 80 mL THF. Das Reaktionsgemisch wird 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird das THF bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Petrolether (2 x 80 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Petrolethers wird das orange-rote Öl in Aceton gelöst. Bei -28 °C fällt 1.178 g [(Me₃Si)₂CHSb]₃ (**10**) aus. Aus der restlichen Lösung kristallisiert [(Me₃Si)₂CH]₅Sb₆Cl·0.5Me₂CO (**18**·0.5C₃H₆O) in Form oranger Kristalle aus. Ausbeute 0.1 g, 3.72 %. Schmelzpunkt 124-125 °C. Elementaranalyse berechnet für C₃₅H₉₅ClSb₆Si₁₀ (1562.95): 26.90 % C, 6.13 % H; gefunden 25.68 % C, 6.06 % H.

$^1\text{H-NMR}$ (C₆D₆, 600 MHz, TMS): $\delta = 0.282$ (s, $^2J_{\text{SiH}} = 7.0$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 120.5$ Hz, 9H; CH₃), 0.299 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 6.3$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 122.0$ Hz, 9H; CH₃), 0.321 (s, $^2J_{\text{SiH}} = 7.0$ Hz, $^1J_{\text{CH}} = 120.7$ Hz, 9H; CH₃), 0.340 (s, $^1J_{\text{CH}} = 114.4$ Hz, 9H;

CH₃), 0.347 (s, ²J_{SiH} = 6.2 Hz, ¹J_{CH} = 115.3 Hz, 9H; CH₃), 0.360 (s, ²J_{SiH} = 6.4 Hz, ¹J_{CH} = 117.0 Hz, 9H; CH₃), 0.377 (s, ²J_{SiH} = 6.2 Hz, ¹J_{CH} = 116.5 Hz, 9H; CH₃), 0.426 (s, ²J_{SiH} = 6.5 Hz, ¹J_{CH} = 116.9 Hz, 9H; CH₃), 0.439 (s, ²J_{SiH} = 5.8 Hz, ¹J_{CH} = 116.4 Hz, 9H; CH₃), 0.494 (s, ²J_{SiH} = 6.4 Hz, ¹J_{CH} = 117.5 Hz, 9H; CH₃), 0.925 (s, ²J_{SiH} = 8.5 Hz, 1H; CH), 0.996 (s, ²J_{SiH} = 7.4 Hz, 1H; CH), 1.072 (s, ²J_{SiH} = 8.5 Hz, 1H; CH), 1.102 (s, ²J_{SiH} = 6.9 Hz, 1H; CH), 1.314 (s, ²J_{SiH} = 8.8 Hz, 1H; CH).

¹³C-NMR (C₆D₆, 50 MHz, TMS): δ = 3.377 (s; CH₃) 3.465 (s; CH₃), 3.516 (s; CH₃), 3.731 (s; CH₃), 4.085 (s; CH₃), 4.135 (s; CH₃), 4.350 (s; CH₃), 4.666 (s; CH₃), 4.805 (s; CH₃), 5.260 (s; CH₃).

MS (CI_{positiv}, NH₃): *m/z* (%): 1648 (3) [M⁺ + Sb, - Cl], 1527 (3) [M⁺ - Cl], 1488 (8) [R₄Sb₇⁺], 1243 (7) [R₄Sb₅⁺], 1157 (16) [R₄Sb₄⁺ + 2 NH₃], 1122 (20) [R₄Sb₄⁺], 1084 (2) [R₃Sb₅⁺], 963 (3) [R₃Sb₄⁺], 842 (60) [R₃Sb₃⁺], 828 (35) [R₃Sb₃⁺ - Me], 456 (60) [R₂SbCl⁺ + NH₃], 438 (70) [R₂SbCl⁺]; (CI_{negativ}, NH₃): 1245 (3) [R₄Sb₅⁻], 965 (35) [R₃Sb₄⁺], 682 (100) [R₂Sb₃⁺].

2.16. Darstellung von (Me₃CCH₂Sb)₅ (19):

Zu 1.37 g (56.91 mmol) mit 20 mL THF überdeckte Mg tropft man eine Lösung von 18.25 g (51.77 mmol) Me₃CCH₂SbBr₂ in 80 mL THF. Das Reaktionsgemisch wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das THF wird bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Petrolether (4 x 80 mL) extrahiert. Aus der konzentrierten Lösung fällt bei -28 °C (Me₃CCH₂Sb)₅ als gelber kristalliner Feststoff aus. Ausbeute 6.07 g, 60.87 %. Schmelzpunkt 128-129 °C. Elementaranalyse berechnet für C₂₅H₅₅Sb₅ (964.50): 31.13 % C, 5.75 % H; gefunden 30.89 % C, 5.66 % H.

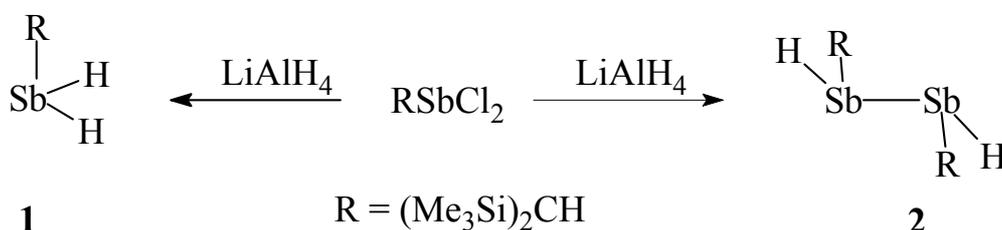
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 1.07$ (s, $^1J_{\text{CH}} = 124.54$ Hz, 18H; CH_3), 1.08 (s, $^1J_{\text{CH}} = 124.3$ Hz, 9H; CH_3), 1.10 (s, $^1J_{\text{CH}} = 123.62$ Hz, 18H; CH_3), AB Spin System mit $A = 2.596$, $B = 2.762$ ($^2J_{\text{HH}} = 12.38$ Hz, 4H; CH_2), 2.68 (s, 2H; CH_2), AB Spin System mit $A = 2.66$, $B = 2.73$ ($^2J_{\text{HH}} = 10.72$ Hz, 4H; CH_2).

$^{13}\text{C NMR}$ (50 MHz, C_6D_6 , TMS): $\delta = 29.60$ (s; CH_2), 29.61 (s; CH_2), 31.17 (s; CH_2), 31.66 (s; CH_3), 31.87 (s; CH_3), 32.04 (s; CH_3), 32.35 (s; C), 32.46 (s; C), 32.52 (s; C).

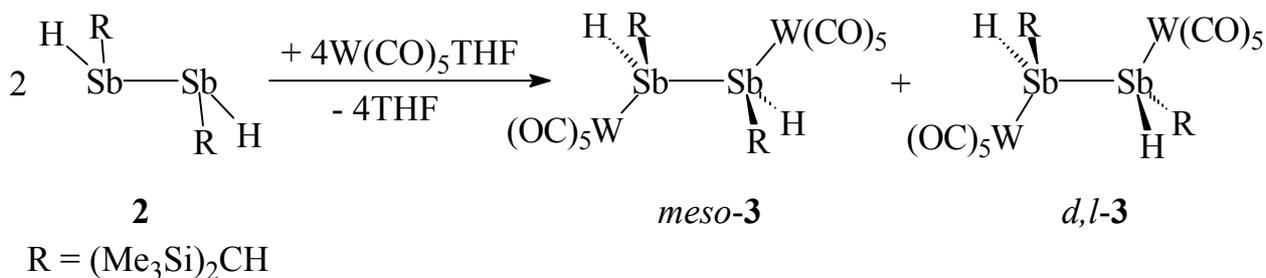
MS (EI, 70 eV): m/z (%): 964 (6) [M^+], 893 (18) [$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{CCH}_2$], 768 (6) [$\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Sb}$], 701 (9) [$\text{M}^+ - 2 \text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Sb}$], 71 (100) [$\text{Me}_3\text{CCH}_2^+$].

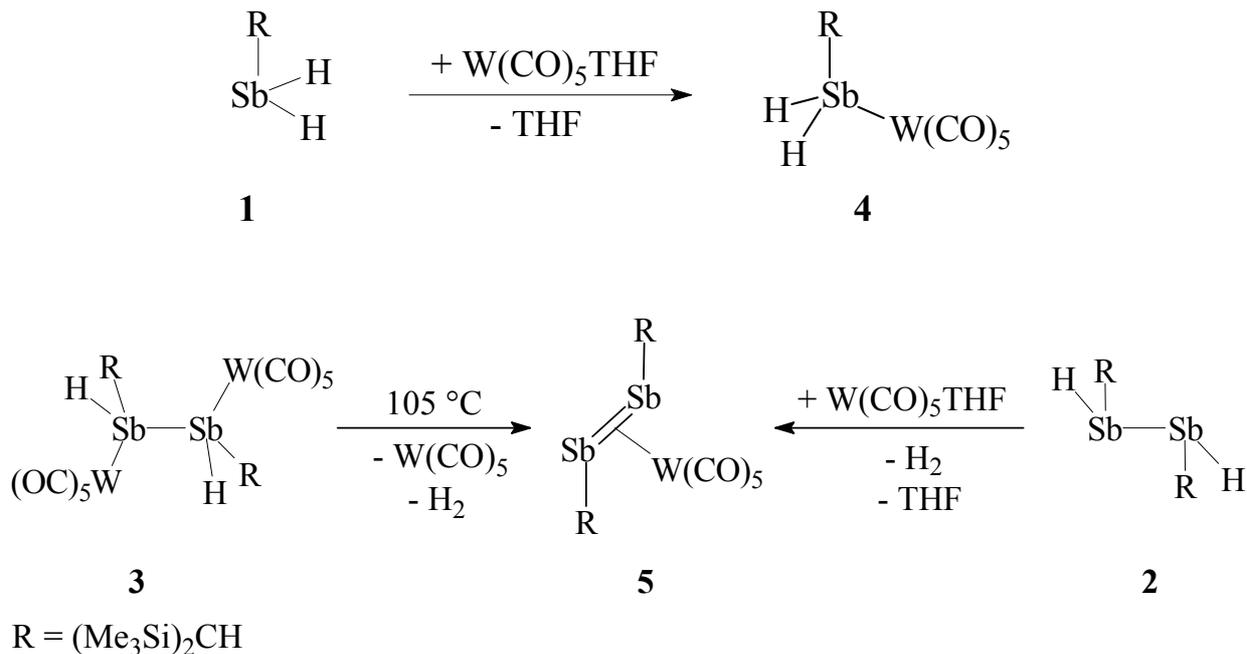
IV. ZUSAMMENFASSUNG

Durch Umsetzung von RSbCl_2 [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$] mit LiAlH_4 wurden RSbH_2 (**1**) und R(H)Sb-Sb(H)R (**2**) in guter Ausbeute hergestellt. Die neuen Hydride wurden in Lösung mittels IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Struktur von **2** wurde durch Röntgen- und Neutronen-Beugung am Einkristall bestimmt. **2** liegt in Kristall ausschließlich als *meso*-Isomer vor.

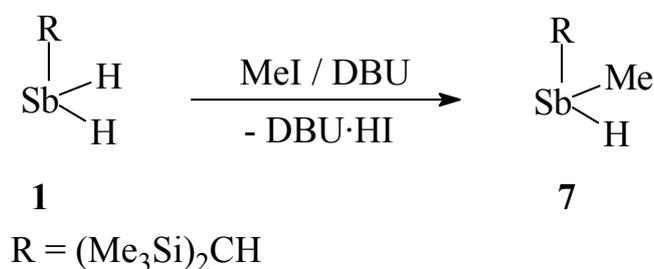
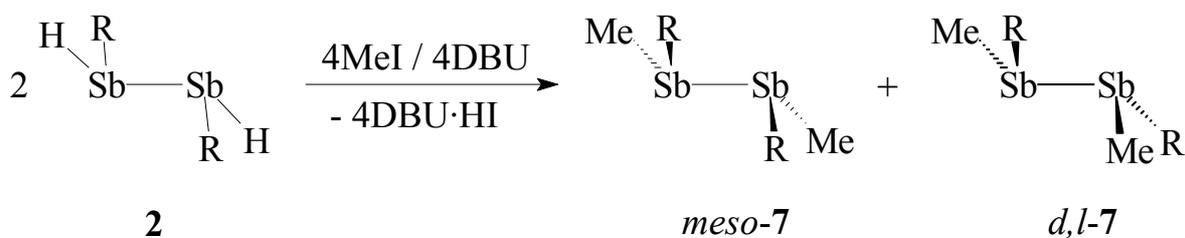


Die Reaktion von R(H)Sb-Sb(H)R (**2**) und RSbH_2 (**1**) mit $\text{W(CO)}_5\text{THF}$ liefert die entsprechenden Komplexe: *meso*-, *d,l*-(OC)₅W[R(H)Sb-Sb(H)R]W(CO)₅ (**3**), [$\text{R(H)}_2\text{Sb}$]W(CO)₅ (**4**) und [$\text{RSb}=\text{SbR}$]W(CO)₅ (**5**). Es ist gelungen, die Isomeren *meso*- und *d,l*-**3** zu isolieren und getrennt zu charakterisieren. Die Komplexe wurden spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert. Der Distibenkomplex **5** bildet sich beim Erhitzen von *d,l*-**3** bei 105 °C in C_6D_6 in quantitativer Ausbeute. **5** kann auch aus **2** und $\text{W(CO)}_5\text{THF}$ hergestellt werden. In Kristallen von **5** ist das Distiben „side on“ an die W(CO)_5 Einheit koordiniert.



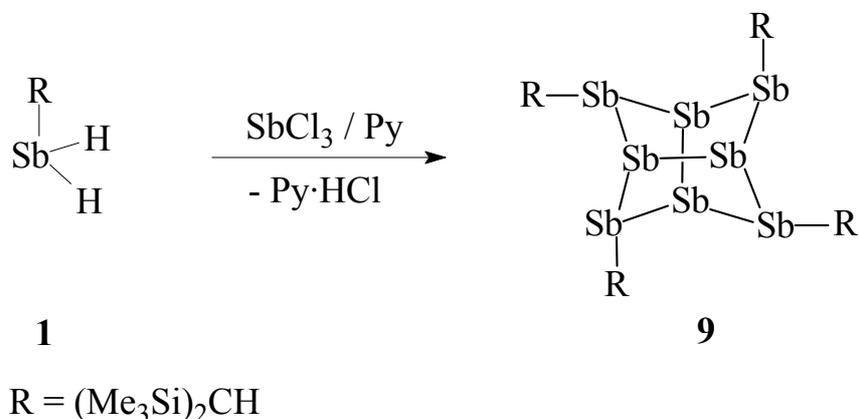


Durch Methylierung von **2** mit MeI / DBU entsteht R(Me)Sb-Sb(Me)R (**7**) als ein Gemisch der beiden Isomeren (*meso* und *d,l*). Auch das Monostiban **1** reagiert mit MeI / DBU. Wenn ein Molverhältnis 1:1:1 eingesetzt wird, bildet sich in guten Ausbeuten das chirale sekundäre Stiban RMeSbH (**8**).

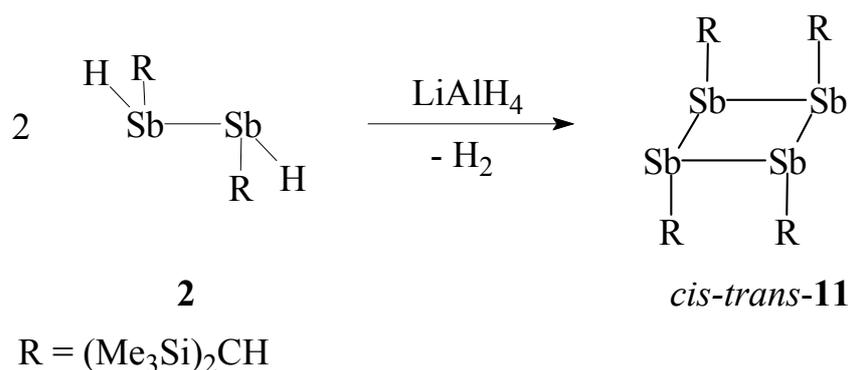


Durch HCl-Eliminierung aus RSbH₂ (**1**) und SbCl₃ in Gegenwart von Pyridin bildet sich der früher nur in Form einzelner Kristalle zugängliche Polycyclus

R_4Sb_8 (**9**) in 33 % Ausbeute. In Lösung wird **9** photochemisch zu $(RSb)_3$ abgebaut. Die Struktur von **9**·2THF wurde röntgenographisch bestimmt.

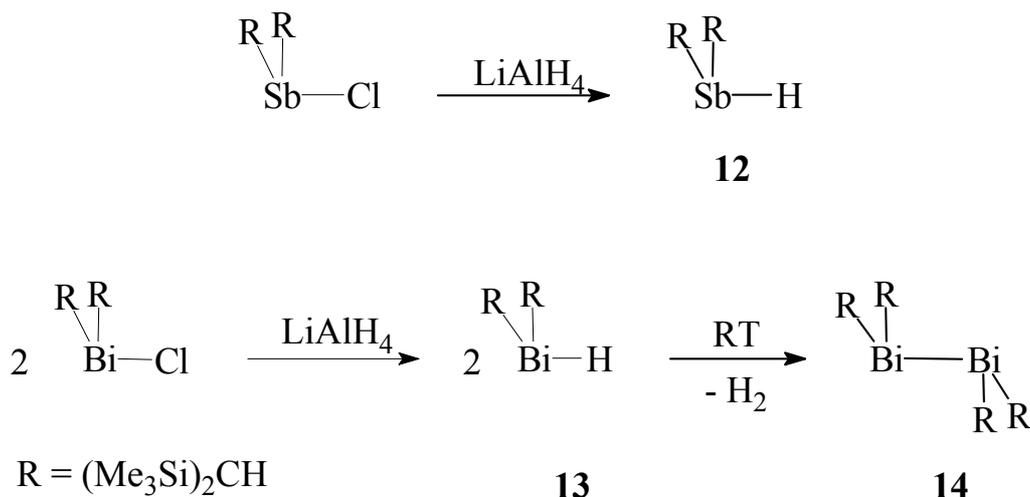


Bei der Dehydrierung von $R(H)Sb-Sb(H)R$ (**2**) mit $LiAlH_4$ werden die bekannten Cyclostibane $(RSb)_3$, *all-trans*- $(RSb)_4$ und ein neues Cyclostiban, das *cis-trans*- $(RSb)_4$ (*cis-trans*-**11**), gebildet. *Cis-trans* Isomerie wurde in der Cyclostiban- oder in der Cycloarsan-Chemie noch nicht beobachtet. *cis-trans*-**11** wurde spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert. Im Kristall liegt ein ebener Sb_4 -Ring mit einer *cis-trans* Anordnung der organischen Reste vor.

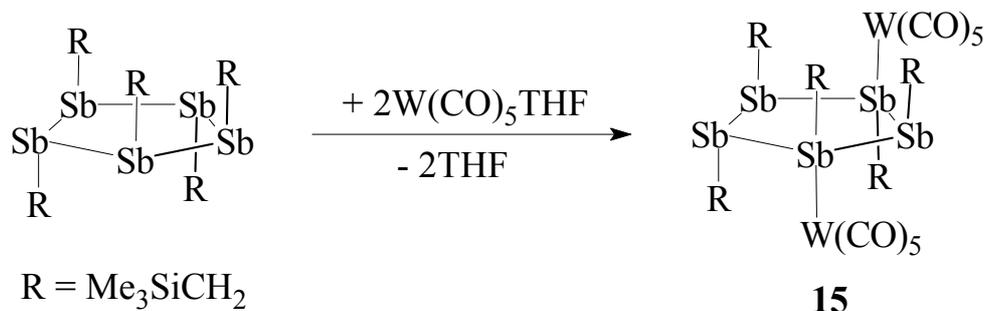


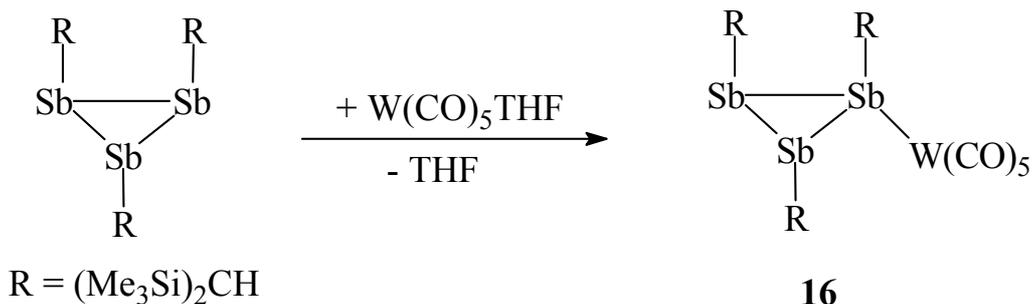
R_2SbH (**12**) und R_2BiH (**13**) [$R = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$] bilden sich aus den entsprechenden Chloriden durch Reaktion mit $LiAlH_4$. **12** ist eine bis über 100 °C stabile Verbindung, während sich **13** oberhalb von -20 °C unter Bildung von $R_2Bi-BiR_2$ (**14**) zersetzt. Das Dibismutan (**14**) wurde so in 70 % Ausbeute erhalten. In

Lösungen von **14** wurde eine Tendenz zur Dimerisierung beobachtet. Der Einfluss von Konzentration und Temperatur auf das Monomer-Dimer-Gleichgewicht wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Eine Dissoziation in Lösung unter Bildung von $\text{R}_2\text{Bi}\cdot$ -Radikalen wurde nicht beobachtet. Im Kristall liegt **14** in Form eines Dibismutans in nahezu *trans*-Konformation vor.

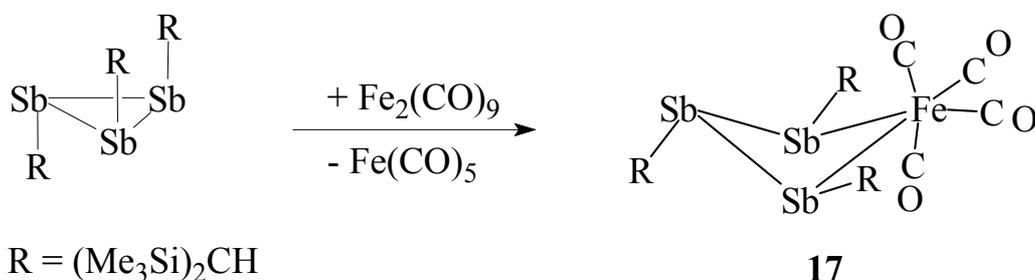


$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sb})_5$ und $(\text{RSb})_3$ [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$] reagieren mit $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ unter Bildung von $\mu\text{-(Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sb)}_5\text{-Sb}^1, \text{Sb}^3\text{-[W}(\text{CO})_5\text{]}_2$ (**15**) und $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_3\text{W}(\text{CO})_5$ (**16**). Beide Komplexe wurden in Lösung spektroskopisch und im Kristall durch Röntgenbeugung charakterisiert. In Lösungen von **16** ändert der Ligand bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ die Koordinationsart von $^1\eta$ zu ein $^3\eta$. Dieser Prozess wurde mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht.

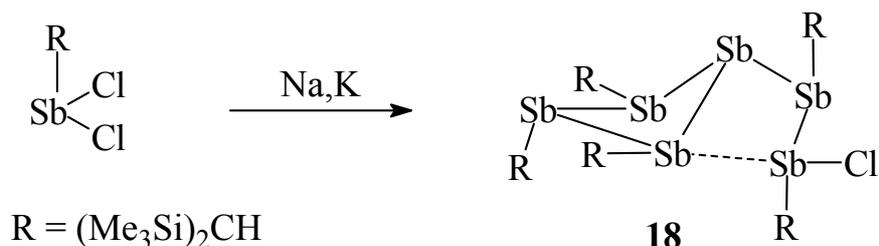




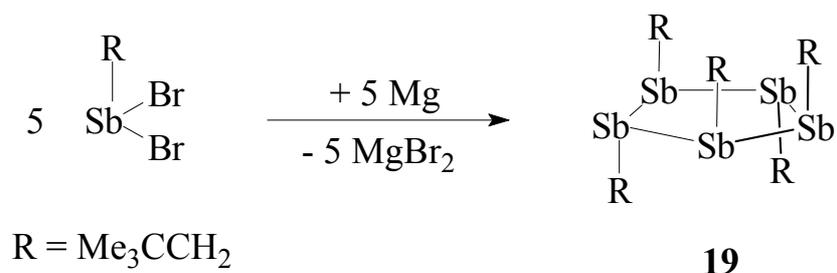
(RSb)₃ [R = (Me₃Si)₂CH] reagiert mit Fe₂(CO)₉ unter Insertion eines Fe(CO)₄-Fragmentes in die Sb-Sb-Bindung zu R₃Sb₃Fe(CO)₄ (**17**). **17** wurde spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert.



Die Reduktion von RSbCl₂ [R = (Me₃Si)₂CH] mit Na-K-Legierung ergab neben den bekannten Cyclostibanen (RSb)_n (n = 3, 4) auch ein neuartiges Hexastiban: R₅Sb₆Cl (**18**). Die Struktur von **18** besteht aus einem gefalteten Antimon-Vierring in der *all-trans*-Konfiguration und aus einer RSb-SbRCl-Einheit. Diese Struktur-Motive wurden in der Phosphor- oder Arsen-Chemie nicht beobachtet. In Lösung liegen zwei Rotationsisomere vor.



Bei der Reduktion von $\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{SbBr}_2$ mit Mg in THF bildet sich $(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Sb})_5$ (**19**) in guter Ausbeute. Die Struktur von **19** besteht aus einem Antimon-Fünfring in der *twist*-Konformation. **19** ist das erste kristallographisch charakterisierte Pentastibolan.



V. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Paneth, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 180.
- [2] H. J. Breunig in: Patai, S. (Ed), *The Chemistry of Organo Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds*; John Wiley & Sons: Chichester, **1994**.
- [3] K. Issleib, B. Hamann, L. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 298.
- [4] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Organometallics*, **1998**, *17*, 5594.
- [5] O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wessely, H. J. Breunig, H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 70.
- [6] M. Ates, H. J. Breunig, K. Ebert, S. Gülec, R. Kaller, M. Dräger, *Organometallics*, **1992**, *11*, 145.
- [7] M. Ates, H. J. Breunig, S. Gülec, W. Offermann, K. Haberle, M. Dräger, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 473.
- [8] O. M. Kekla, R. L. Jones Jr., A. L. Rheingold, *Organometallics* **1996**, *15*, 4104.
- [9] H. J. Breunig, K. Häberle, M. Dräger, T. Severengiz, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 62; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 72.
- [10] H. J. Breunig, A. Soltani-Neshan, K. Häberle, M. Dräger, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 327.
- [11] H. J. Breunig, K. H. Ebert, S. Gülec, J. Probst, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 599.
- [12] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2333; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2237.
- [13] U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, 281.
- [14] N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, R. Okazaki, S. Nagase, H. Uekusa, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 433.
- [15] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3357.
- [16] B. Twamley, C.-S. Hwang, N. J. Hardmann, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 152.

- [17] D. G. Hendershot, A. D. Berry, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 449, 119.
- [18] D. G. Hendershot, J. C. Pazik, A. D. Berry, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 833.
- [19] A. Berry, *Polyhedron* **1955**, 18, 2609.
- [20] E. Wiberg, K. Mödritzer, *Z. Naturforsch.* **1957**, 12b, 128.
- [21] H. J. Breunig, J. Probst, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 571, 297.
- [22] A. H. Cowley, R. A. Jones, C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1089; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1018.
- [23] A. J. III Ashe, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 77.
- [24] F. Calderazzo, R. Poli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2365.
- [25] K. H. Whitmire, J. M. Cassidy, *Acta Cryst., Sect. C* **1992**, C48, 917.
- [26] O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, 506, 42.
- [27] A. J. III Ashe, J. W. Kampf, D. B. Puranik, S. M. Al-Taweel, *Organometallics* **1992**, 11, 2743.
- [28] O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 952.
- [29] M. Wieber, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Bi Organobismuth Compounds*, Springer-Verlag, Berlin **1981**.
- [30] N. J. Hardman, B. Twamley, P. P. Power, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2884; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 2771.
- [31] N. Wiberg, in Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1985**.
- [32] M. Wieber, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Sb Organoantimony Compounds part 2*, Springer-Verlag, Berlin **1981**.
- [33] F. E. Saalfeld, H. J. Svec, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 51.
- [34] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th edition, Wiley-Interscience, New York, **1988**, p.390.
- [35] C. J. Carmalt, N. C. Norman in: N. C. Norman (Ed.), *Chemistry of Arsenic, Antimony, and Bismuth*, Blackie Academic and Professional, London **1998**, p. 20.

- [36] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie, eine Einführung*, Georg Thime Verlag, Stuttgart **1982**.
- [37] H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti, W. Fichtner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 487, 111.
- [38] A. J. Ashe III, E. G. Ludwig, J. Oleksyszyn, J. C. Hoffman, *Organometallics* **1984**, 3, 337.
- [39] O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 317.
- [40] K. V. Deuten, D. Rehder, *Cryst. Struct. Commun.* **1980**, 9, 167.
- [41] E. O. Fischer, W. Bathelt, J. Müller, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 986.
- [42] R. L. De, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.* **1988**, 40b, 1250.
- [43] A. Marinetti, F. Mathey, *Organometallics* **1982**, 1, 1488.
- [44] R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, K. M. Flinn, H. Hope, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5693.
- [45] G. Huttner, H.-D. Müller, V. Bejenke, O. Orama, *Z. Naturforsch.* **1976**, 31, 1166.
- [46] E. Roettinger, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 213, 1.
- [47] G. Huttner, S.-G. Schmid, H. Lorenz, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3741.
- [48] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, D. L. Bricker, D. H. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 8211.
- [49] U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, 357.
- [50] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 210; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 215.
- [51] A. H. Cowley, J. E. Kilduff, J. G. Lasch, S. K. Mehrotra, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, J. L. Atwood, W. E. Hunter, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2582.
- [52] A. H. Cowley, J. G. Lasch, N. C. Norman, M. Pakulski, B. R. Whittlesey, *Chem. Commun.* **1983**, 881.
- [53] U. Bolle, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1992**, 91.

- [54] S. Charles, B. W. Eichorn, A. L. Rheingold, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8077.
- [55] U. Bolle, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1994**, 217.
- [56] H. J. Breunig, J. Pawlik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 817.
- [57] G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, W. Offermann, *Organometallics* **2001**, *20*, 2666.
- [58] S. J. Black, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, C. Jones, J. W. Steed, *Chem. Commun.* **1998**, 2199.
- [59] A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4836.
- [60] M. J. Aroney, I. E. Buys, M. S. Davies, T. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2827.
- [61] S. L. Hinchley, C. A. Morrison, D. W. H. Rankin, C. L. B. Macdonald, R. J. Wiacek, A. H. Cowley, M. F. Lappert, G. Gundersen, J. A. C. Clyburne, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 2045.
- [62] M. J. S. Gynane, A. Hudson, M. F. Lappert, P. P. Power, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2428.
- [63] B. Murray, J. Hvoslef, H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3421.
- [64] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3361; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 3175.
- [65] J. B. Lambert, G. F. III. Jackson, D. C. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3093.
- [66] Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Anorganische Chemie* 2nd Ed., Walter de Gruyter, Berlin 1995, p 278.
- [67] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *Chem. Commun.* **1972**, 1189.
- [68] H. J. Breunig, S. Gülec, in: *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente*, VCH, Weinheim, **1992**, p. 218.
- [69] G. Becker, O. Mundt, in: *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente*, VCH, Weinheim, **1992**, p. 199.

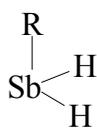
- [70] H. J. Breunig, C. Silvestru, H. Althaus, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3277.
- [71] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, S. Nagase, *Science* **1997**, *277*, 78.
- [72] H. J. Breunig, R. Rösler, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 33.
- [73] I. Haiduc, *The Chemistry of Inorganic Ring Systems*, Wiley-Interscience, London **1970**.
- [74] I. Haiduc, D. B. Sowerby, *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Academic Press, London **1987**, Vol. 2.
- [75] R. L. Wells, C.-Y. Kwag, A. P. Purdy, A. T. McPhail, C. G. Pitt, *Polyhedron* **1990**, *9*, 319.
- [76] H. J. Breunig, A. Silvestru, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [77] G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2001**, *169*, 301.
- [78] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1619.
- [79] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2941; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2819.
- [80] K.-F. Tebbe, M. Fehér, *Z. Naturforsch.* **1984**, *39b*, 37.
- [81] M. Baudler, F. Salzer, J. Hahn, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 1529.
- [82] K.-F. Tebbe, *Acta. Cryst., Sect. C* **1984**, *C40*, 1552.
- [83] J. Borm, G. Huttner, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 29.
- [84] H. Zimmermann, M. Gomm, E. Kock, J. Ellermann, *Acta. Cryst., Sect. C* **1988**, *C44*, 48.
- [85] B. O. West in: A. L. Rheingold (Ed.), *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Groups Elements*, Elsevier, Amsterdam **1977**, p. 409.
- [86] A. Silvestru, H. J. Breunig, K. Ebert, R. Kaller, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 117.
- [87] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6844.
- [88] H. J. Breunig, R. Rösler, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 403.

- [89] U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 30.
- [90] H. J. Breunig, H. Althaus, R. Rösler, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1137.
- [91] M. A. Mohammed, K. H. Ebert, H. J. Breunig, *Z. Naturforsch.* **1996**, *51b*, 149.
- [92] L. Balázs, H. J. Breunig, *unveröffentlichte Ergebnisse*.
- [93] D. R. Burfield, K. -H. Lee, R. H. Smithers, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3060.
- [94] D. R. Burfield, R. H. Smithers, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3966.
- [95] D. R. Burfield, R. H. Smithers, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2420.
- [96] Bruker-Franzen Analytik GmbH, *WIN-NMR Version 6.0*, **1997**.
- [97] Mass Spectrometry Services Ltd., *MASPEC Data System for Windows*, **1996**.
- [98] G. M. Sheldrick, SHELX-93, Universität Göttingen **1993**.
- [99] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen **1997**.
- [100] *DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System*, CRYSTAL IMPACT, Postfach 1251, D-53002 Bonn.

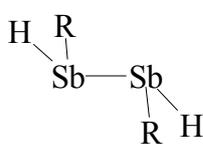
VI. ANHANG

VI. 1. Abkürzungsverzeichnis

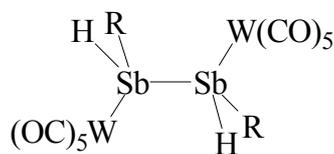
ber.	berechnet
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
CI _{negativ}	Chemische Ionisation, negativ geladene Ionen
CI _{positiv}	Chemische Ionisation, positiv geladene Ionen
Cp [*]	C ₅ Me ₅ , Pentamethylcyclopentadienyl
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en(1,5-5)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
HRM	Hochauflösende Massenspektrometrie (High Resolution Mass Spectrometry)
IR	Infrarotspektroskopie
Me	Methyl
Mes	Mesityl
v	Streckschwingung (Valenzschwingung)
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
Ph	Phenyl
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
Py	Pyridin
Schmp.	Schmelzpunkt
THF	Tetrahydrofuran
<i>o</i> , <i>m</i> , <i>p</i> -Tol	<i>ortho</i> , <i>meta</i> , <i>para</i> -Tolyl
UV	Ultraviolett
Zers.	Zersetzung



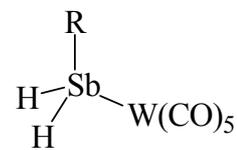
1



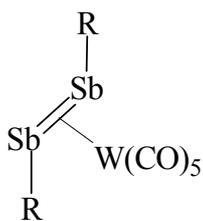
2



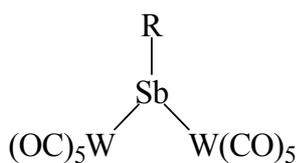
3



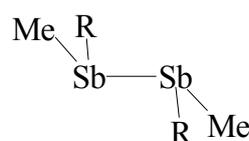
4



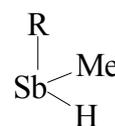
5



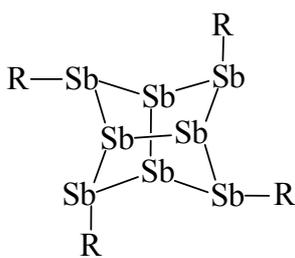
6



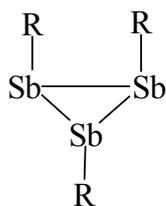
7



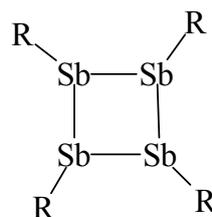
8



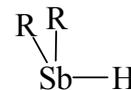
9



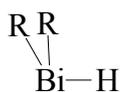
10



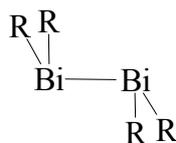
11



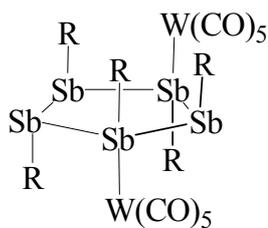
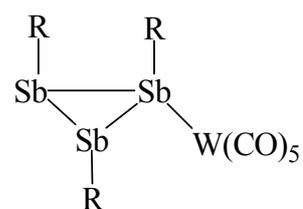
12



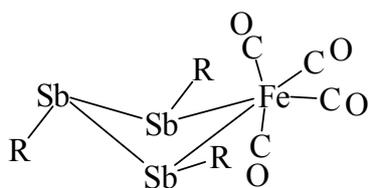
13



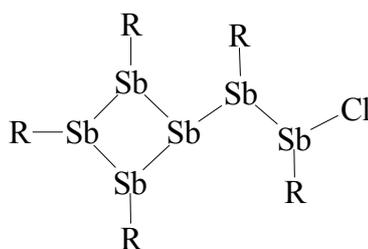
14

15 $R = \text{Me}_3\text{SiCH}_2$ 

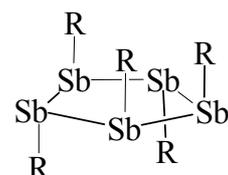
16



17



18

 $R = \text{Me}_3\text{CCH}_2$

19

VI. 2. Angaben zu den Kristallstrukturen

Tab. 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **(Me₃Si)₂CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe₃)₂ (2)**.

Strukturkennzeichen	Gabor3	
CCDC-Nummer	CCDC 154421	
Summenformel	C ₁₄ H ₄₀ Sb ₂ Si ₄	
Molmasse	564.32	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a = 6.5360(10) Å	α = 103.490(10)°
	b = 8.2190(10) Å	β = 92.330(10)°
	c = 12.569(2) Å	γ = 103.070(10)°
Zellvolumen	636.44(16) Å ³	
Z	1	
Berechnete Dichte	1.472 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	2.304 mm ⁻¹	
F(000)	282	
Kristallgröße	0.60 x 0.60 x 0.30 mm ³	
Gemessene θ-Bereich	2.63 bis 27.50°	
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 8, -10 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 16	
Anzahl der gemessenen Reflexe	3722	
Unabhängige Reflexe	2897 [R(int) = 0.0339]	
Vollständigkeit von θ bis 27.50°	99.2 %	
Max. and min. Transmission	0.5448 und 0.3385	

Absorptionskorrektur	Numerisch
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	2897 / 0 / 113
Goodness-of-fit an F^2	1.120
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0733
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0745
Extinktionskoeffizient	0.0109(14)
Größte Max. und Min.	0.654 und -0.624 e \cdot Å $^{-3}$

Tab. 2. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für **(Me₃Si)₂CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe₃)₂ (2)**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	2058(1)	302(1)	-4478(1)	32(1)
Sb(1A)	2088(5)	799(3)	-4693(2)	22(1)
Si(1)	3649(1)	4292(1)	-2841(1)	28(1)
Si(2)	1235(1)	1129(1)	-1850(1)	28(1)
C(1)	1601(4)	2207(3)	-3018(2)	23(1)
C(11)	2947(6)	5425(4)	-3880(3)	49(1)
C(12)	3769(6)	5775(4)	-1450(3)	53(1)
C(13)	6350(4)	3890(4)	-3011(3)	41(1)
C(21)	217(5)	2469(5)	-671(3)	45(1)
C(22)	3777(5)	725(5)	-1367(3)	46(1)
C(23)	-779(6)	-986(4)	-2311(3)	50(1)

Tab. 3. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **(Me₃Si)₂CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe₃)₂ (2)** (Neutronenbeugung).

Strukturkennzeichen	gbn	
Summenformel	C ₁₄ H ₄₀ Sb ₂ Si ₄	
Molmasse	563.50	
Temperatur	20(2) K	
Wellenlänge	1.32130 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a = 6.4844(10) Å	α = 103.315(10)°
	b = 8.1082(10) Å	β = 92.221(10)°
	c = 12.457(2) Å	γ = 102.808(10)°
Zellvolumen	0.61871(16) nm ³	
Z	1	
Berechnete Dichte	1.315 Mg/m ³	
F(000)	-29	
Kristallgröße	5.0 x 3.4 x 1.0 mm ³	
Gemessener θ-Bereich	3.14 bis 65.75°.	
Indexbereich	-4 ≤ h ≤ 8, -10 ≤ k ≤ 9, -16 ≤ l ≤ 16	
Anzahl der gemessenen Reflexe	3793	
Unabhängige Reflexe	1972 [R(int) = 0.0404]	
Vollständigkeit von θ bis 65.75°	58.1 %	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	1972 / 0 / 287	
Goodness-of-fit an F ²	1.139	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0354, wR2 = 0.0716	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0393, wR2 = 0.0735	
Größte Max. und Min.	0.444 und -0.422 e·Å ⁻³	

Tab. 4. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{H})\text{Sb}-\text{Sb}(\text{H})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	2079(3)	312(8)	-4486(3)	8(1)
Sb(1A)	2190(20)	790(40)	-4660(16)	9
Si(1)	3708(2)	4335(2)	-2836(1)	7(1)
Si(2)	1231(2)	1144(2)	-1844(1)	7(1)
C(1)	1620(2)	2249(1)	-3016(1)	7(1)
C(11)	3009(2)	5519(1)	-3875(1)	12(1)
C(12)	3852(2)	5816(1)	-1422(1)	13(1)
C(13)	6405(2)	3883(1)	-3026(1)	11(1)
C(21)	210(2)	2502(1)	-645(1)	11(1)
C(22)	3779(2)	692(1)	-1363(1)	13(1)
C(23)	-809(2)	-982(1)	-2307(1)	12(1)
H(1)	2993(5)	1791(4)	-5236(2)	29(1)
H(1A)	2240(20)	-1111(16)	-4210(12)	32(6)

Tab. 5. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $\text{meso}-[(\text{OC})_5\text{W}](\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{H})\text{Sb}-\text{Sb}(\text{H})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2[\text{W}(\text{CO})_5]$ (*meso-3*).

Strukturkennzeichen	gabor12
Summenformel	$\text{C}_{24} \text{H}_{40} \text{O}_{10} \text{Sb}_2 \text{Si}_4 \text{W}_2$
Molmasse	1212.12
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å

Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 9.0740(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 85.970(10)^\circ$
	$b = 13.8670(10) \text{ \AA}$	$\beta = 86.240(10)^\circ$
	$c = 16.301(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 81.510(10)^\circ$
Zellvolumen	$2.0205(4) \text{ nm}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.992 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	7.157 mm^{-1}	
F(000)	1140	
Kristallgröße	$0.5 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	2.51 bis 27.51° .	
Indexbereich	$-1 \leq h \leq 11, -17 \leq k \leq 17, -21 \leq l \leq 21$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	11087	
Unabhängige Reflexe	9195 [R(int) = 0.0379]	
Vollständigkeit von θ bis 27.51°	98.9 %	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	9195 / 0 / 415	
Goodness-of-fit an F^2	1.021	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1185	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0942, wR2 = 0.1354	
Größe Max. und Min.	1.963 und $-2.586 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tab. 6. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für *meso*-[(OC)₅W](Me₃Si)₂CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe₃)₂[W(CO)₅] (*meso*-3). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(2)	1973(1)	2058(1)	355(1)	50(1)
W(1)	2450(1)	3017(1)	4665(1)	51(1)
W(1A)	3136(6)	3135(4)	4683(3)	39(1)
Sb(2)	1982(1)	1845(1)	2061(1)	34(1)
Sb(2A)	2970(10)	1595(6)	1936(5)	51(2)
Sb(1)	3468(1)	2996(1)	3011(1)	35(1)
Sb(1A)	2760(20)	3188(14)	3048(7)	114(7)
Si(1)	2364(4)	5291(2)	2161(2)	59(1)
Si(2)	5864(4)	4417(3)	2175(2)	62(1)
Si(3)	820(4)	-167(3)	2993(3)	71(1)
Si(4)	4350(4)	-270(3)	2500(2)	69(1)
O(3)	5779(15)	2933(15)	5133(9)	174(8)
O(4)	2750(15)	731(8)	4899(6)	104(4)
O(5)	-866(14)	2999(10)	4169(8)	118(4)
O(6)	1707(19)	5323(9)	4759(8)	137(5)
O(7)	1473(18)	2976(9)	6546(6)	135(5)
O(8)	270(16)	4198(9)	575(8)	125(5)
O(9)	-1244(13)	1412(12)	451(8)	133(5)
O(10)	3343(16)	-150(9)	100(8)	118(4)
O(11)	5163(11)	2700(9)	163(6)	97(4)
O(12)	1725(14)	2457(9)	-1546(6)	105(4)
C(3)	4600(20)	2972(13)	4984(9)	95(5)

C(4)	2657(15)	1572(10)	4787(7)	66(3)
C(5)	340(18)	2999(10)	4381(10)	82(4)
C(6)	2000(20)	4463(12)	4695(9)	93(5)
C(7)	1797(17)	3008(11)	5847(8)	78(4)
C(8)	944(17)	3429(11)	504(8)	78(4)
C(9)	-85(16)	1660(14)	436(8)	87(5)
C(10)	2896(17)	631(11)	198(8)	74(4)
C(11)	4028(14)	2479(10)	255(7)	63(3)
C(12)	1799(18)	2315(11)	-846(8)	79(4)
C(1)	3863(11)	4188(7)	2144(6)	44(2)
C(2)	2483(12)	490(7)	2778(6)	46(2)
C(110)	543(14)	4914(10)	2484(8)	70(3)
C(120)	2734(19)	6183(10)	2875(12)	103(6)
C(130)	2279(17)	5897(14)	1112(11)	121(8)
C(21)	6290(16)	4681(12)	3214(9)	90(5)
C(22)	6247(15)	5426(11)	1432(9)	85(5)
C(23)	7176(17)	3313(13)	1862(14)	123(7)
C(31)	260(20)	-632(13)	2012(11)	111(6)
C(32)	1300(20)	-1233(10)	3763(10)	112(6)
C(33)	-722(18)	647(14)	3480(13)	125(7)
C(41)	5644(14)	482(9)	1877(8)	69(3)
C(42)	4180(20)	-1337(11)	1892(12)	124(7)
C(43)	5229(18)	-699(15)	3469(11)	123(7)

Tab. 7. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *d,l*-[(OC)₅W](Me₃Si)₂CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe₃)₂[W(CO)₅] (*d,l*-3).

Strukturkennzeichen	gabor11	
Summenformel	C ₂₄ H ₄₀ O ₁₀ Sb ₂ Si ₄ W ₂	
Molmasse	1212.12	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	a = 23.062(3) Å	α = 90°
	b = 10.8560(10) Å	β = 107.040(10)°
	c = 16.787(2) Å	γ = 90°
Zellvolumen	4.0183(8) nm ³	
Z	4	
Berechnete Dichte	2.004 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	7.198 mm ⁻¹	
F(000)	2280	
Kristallgröße	0.6 x 0.4 x 0.3 mm ³	
Gemessener θ-Bereich	2.54 bis 27.50°	
Indexbereich	-1 ≤ h ≤ 29, -14 ≤ k ≤ 4, -21 ≤ l ≤ 20	
Anzahl der gemessenen Reflexe	5506	
Unabhängige Reflexe	4564 [R(int) = 0.0264]	
Vollständigkeit von θ bis 27.50°	98.8 %	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Daten / Restraints / Parameter	4564 / 0 / 207	
Goodness-of-fit an F ²	1.043	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0509, wR2 = 0.1117	

R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0739, wR2 = 0.1232
Größte Max. und Min.	1.665 und -2.794 e·Å ⁻³

Tab. 8. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² x 10⁻¹) für *d,l*-[(OC)₅W](Me₃Si)₂CH(H)Sb-Sb(H)CH(SiMe₃)₂[W(CO)₅] (*d,l*-**3**). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	3756(1)	4334(1)	1276(1)	53(1)
Sb(1)	4377(1)	2253(1)	2033(1)	40(1)
Sb(1A)	4405(4)	2811(9)	2490(6)	26(3)
Si(1)	3886(2)	1439(4)	3669(2)	76(1)
Si(2)	3661(2)	-402(3)	2080(2)	77(1)
O(2)	3539(5)	5346(12)	2936(7)	126(4)
O(3)	4984(4)	5818(9)	1515(6)	93(3)
O(4)	3931(5)	3223(9)	-392(5)	92(3)
O(5)	2458(3)	3079(8)	842(5)	78(2)
O(6)	3090(4)	6644(8)	306(7)	102(3)
C(2)	3637(6)	4992(12)	2353(8)	81(4)
C(3)	4554(5)	5239(10)	1455(7)	64(3)
C(4)	3858(5)	3644(10)	190(7)	63(3)
C(5)	2928(5)	3509(11)	1018(6)	58(3)
C(6)	3335(6)	5777(11)	676(8)	78(4)
C(1)	4136(6)	822(11)	2772(7)	69(3)
C(11)	4009(13)	200(20)	4444(10)	205(15)
C(12)	3085(7)	1980(20)	3250(11)	154(10)

C(13)	4366(6)	2783(13)	4156(7)	82(4)
C(21)	3300(12)	-1410(20)	2689(11)	181(12)
C(22)	3073(6)	195(11)	1160(9)	79(3)
C(23)	4210(7)	-1374(12)	1738(12)	118(6)

Tab. 9. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **(Me₃Si)₂CH(H)₂SbW(CO)₅ (4)**.

Strukturkennzeichen	gabor13i	
Summenformel	C ₁₂ H ₁₉ O ₅ Sb ₁ Si ₂ W ₁	
Molmasse	605.05	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	a = 6.4770(10) Å	α = 90°
	b = 34.913(7) Å	β = 98.97(3)°
	c = 18.514(4) Å	γ = 90°
Zellvolumen	4135.4(14) Å ³	
Z	8	
Berechnete Dichte	1.950 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	6.994 mm ⁻¹	
F(000)	2288	
Kristallgröße	0.40 x 0.15 x 0.10 mm ³	
Gemessener θ-Bereich	2.30 bis 25.00°	
Indexbereich	-7 ≤ h ≤ 7, -41 ≤ k ≤ 41, -22 ≤ l ≤ 22	
Gemessene Reflexe	33309	

Unabhängige Reflexe	6541 [R(int) = 0.1919]
Vollständigkeit von θ bis 25.00°	89.7 %
Max. and min. Transmission	0.5414 und 0.1663
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2
Data / Restraints / Parameters	6541 / 0 / 393
Goodness-of-fit an F^2	0.990
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0847, wR2 = 0.2001
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1284, wR2 = 0.2310
Größte Max. und Min.	1.254 und -1.295 e·Å ⁻³

Tab. 10. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{H})_2\text{SbW}(\text{CO})_5$ (**4**). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	4960(1)	1578(1)	9653(1)	48(1)
W(2)	5698(2)	874(1)	6214(1)	54(1)
Sb(1)	2172(2)	2020(1)	8732(1)	48(1)
Sb(2)	8385(2)	421(1)	7152(1)	53(1)
Si(1)	1806(11)	2961(2)	8960(3)	55(1)
Si(2)	2680(11)	2620(2)	7374(4)	57(2)
Si(3)	7803(9)	-99(2)	8612(3)	48(1)
Si(4)	8377(11)	-533(2)	7079(4)	59(2)
C(1)	3010(30)	2582(6)	8413(11)	50(5)
C(2)	7380(30)	-126(7)	7572(10)	47(4)

O(15)	7650(30)	2329(6)	10170(11)	69(5)
O(16)	2370(40)	1694(9)	10943(13)	105(9)
O(17)	1880(30)	872(5)	9146(9)	67(5)
O(18)	7520(30)	1395(5)	8354(9)	59(4)
O(19)	8130(40)	1061(6)	10696(13)	91(7)
O(20)	8690(40)	1572(5)	6648(12)	82(6)
O(21)	3130(30)	1067(8)	7496(11)	80(6)
O(22)	2820(40)	157(6)	5726(11)	81(6)
O(23)	8280(50)	680(9)	4915(11)	101(8)
O(24)	2680(40)	1423(7)	5154(13)	103(9)
C(3)	-1160(50)	2990(9)	8650(20)	86(9)
C(4)	2360(60)	2832(9)	9973(14)	84(9)
C(5)	3010(50)	3443(6)	8807(17)	71(7)
C(6)	3560(80)	3116(12)	7140(18)	113(15)
C(7)	-90(40)	2577(8)	6956(15)	65(6)
C(8)	4220(60)	2231(14)	7024(16)	98(12)
C(9)	10630(40)	-83(6)	8963(11)	52(5)
C(10)	6480(40)	371(7)	8884(15)	63(6)
C(11)	6570(50)	-520(9)	8971(13)	69(7)
C(12)	11260(40)	-589(9)	7260(17)	75(9)
C(13)	7620(60)	-464(14)	6107(17)	108(15)
C(14)	7230(50)	-996(9)	7400(20)	93(10)
C(15)	6680(40)	2069(8)	9988(15)	63(6)
C(16)	3200(50)	1665(7)	10484(14)	64(6)
C(17)	2980(40)	1121(6)	9326(11)	52(5)
C(18)	6630(40)	1460(8)	8789(12)	62(6)
C(19)	6980(50)	1251(8)	10320(16)	69(7)
C(20)	7670(50)	1321(7)	6503(12)	67(7)
C(21)	4060(40)	991(8)	7055(15)	62(6)

C(22)	3820(40)	391(9)	5894(18)	70(7)
C(23)	7430(50)	747(7)	5372(15)	71(8)
C(24)	3590(60)	1230(12)	5530(19)	87(9)

Tab. 11. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_2\text{W}(\text{CO})_5$ (5).

Strukturkennzeichen	gabor20i	
Summenformel	$\text{C}_{19} \text{H}_{38} \text{O}_5 \text{Sb}_2 \text{Si}_4 \text{W}$	
Molmasse	886.20	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 9.220(2) \text{ Å}$	$\alpha = 78.92(3)^\circ$
	$b = 11.608(2) \text{ Å}$	$\beta = 73.93(3)^\circ$
	$c = 16.215(3) \text{ Å}$	$\gamma = 83.37(3)^\circ$
Zellvolumen	$1.6330(5) \text{ nm}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.802 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	5.326 mm^{-1}	
F(000)	848	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	2.82 bis 25.87°	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -14 \leq k \leq 14, -19 \leq l \leq 19$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22844	
Unabhängige Reflexe	5829 [R(int) = 0.0413]	

Vollständigkeit von θ bis 25.87°	92.0 %
Max. und min. Transmission	0.4156 und 0.2245
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	5829 / 0 / 294
Goodness-of-fit an F^2	0.981
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0211, wR2 = 0.0480
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0492
Größte Max. und Min.	0.938 und -1.044 e·Å ⁻³

Tab. 12. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_2\text{W}(\text{CO})_5$ (**5**). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	8491(1)	2707(1)	3678(1)	29(1)
Sb(1)	9156(1)	4949(1)	2419(1)	29(1)
Sb(2)	11546(1)	3459(1)	2736(1)	28(1)
Si(1)	7621(1)	7089(1)	3639(1)	38(1)
Si(2)	11074(2)	7201(1)	2532(1)	40(1)
Si(3)	14262(1)	1672(1)	1796(1)	36(1)
Si(4)	12140(1)	3094(1)	611(1)	40(1)
O(3)	8550(4)	4199(3)	5128(2)	52(1)
O(4)	10890(3)	717(3)	4239(2)	44(1)
O(5)	8652(4)	1192(3)	2209(2)	47(1)
O(6)	5300(4)	3792(3)	3386(2)	58(1)
O(7)	6294(4)	989(3)	5093(2)	68(1)

C(3)	8518(5)	3675(4)	4605(2)	38(1)
C(4)	10102(4)	1477(3)	4029(2)	33(1)
C(5)	8602(5)	1770(3)	2712(3)	36(1)
C(6)	6472(5)	3490(4)	3473(3)	40(1)
C(7)	7093(5)	1613(4)	4582(3)	43(1)
C(1)	9472(4)	6251(3)	3189(2)	32(1)
C(2)	12321(4)	2326(3)	1717(2)	29(1)
C(11)	7758(6)	7696(6)	4601(3)	70(2)
C(12)	5954(5)	6161(4)	4041(3)	56(1)
C(13)	7122(6)	8270(4)	2797(4)	65(1)
C(21)	11107(7)	8490(4)	3066(4)	63(1)
C(22)	10901(7)	7773(5)	1404(3)	69(2)
C(23)	12982(5)	6398(4)	2452(4)	57(1)
C(31)	14329(5)	1125(4)	2945(3)	40(1)
C(32)	15670(5)	2810(5)	1313(3)	64(2)
C(33)	14823(7)	369(5)	1221(3)	72(2)
C(41)	12851(6)	4610(4)	345(3)	56(1)
C(42)	10144(5)	3217(4)	533(3)	47(1)
C(43)	13264(7)	2279(6)	-281(3)	76(2)

Tab. 13. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Sb}_8 \cdot 2\text{THF}$ ($9 \cdot 2\text{THF}$).

Strukturkennzeichen	gabor10i
Summenformel	$\text{C}_{36} \text{H}_{92} \text{O}_2 \text{Sb}_8 \text{Si}_8$
Molmasse	1754.0
Temperatur	173(2) K

Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	P4/nnc
Zelldimensionen	a = 18.894(3) Å $\gamma = 90^\circ$ b = 18.894(3) Å $\beta = 90^\circ$ c = 17.399(4) Å $\alpha = 90^\circ$
Zellvolumen	6.2114(18) nm ³
Z	8
Berechnete Dichte	3.404 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	7.187 mm ⁻¹
F(000)	6128
Kristallgröße	0.5 x 0.4 x 0.3 mm ³
Gemessener θ -Bereich	2.68 bis 25.89°
Indexbereich	-23 ≤ h ≤ 23, -23 ≤ k ≤ 23, -21 ≤ l ≤ 21
Anzahl der gemessenen Reflexe	81886
Unabhängige Reflexe	3015 [R(int) = 0.1118]
Vollständigkeit von θ bis 25.89°	99.3 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	3015 / 0 / 116
Goodness-of-fit an F ²	1.144
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0968
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0447, wR2 = 0.0998
Größte Max. und Min.	0.981 und -0.631 e·Å ⁻³

Tab. 14. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Sb}_8 \cdot 2\text{THF}$ (**9·2THF**). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	6041(1)	2445(1)	9804(1)	39(1)
Sb(2)	6890(1)	2069(1)	11101(1)	41(1)
Si(1)	4684(1)	3472(1)	9352(1)	50(1)
Si(2)	5100(1)	3349(1)	11133(1)	49(1)
C(1)	5397(3)	3386(3)	10100(3)	40(1)
C(2)	4826(4)	2419(3)	11393(4)	64(2)
C(3)	4319(4)	3929(4)	11317(5)	75(2)
C(4)	5812(4)	3674(4)	11791(4)	60(2)
C(5)	4308(4)	4386(4)	9354(6)	76(2)
C(6)	5028(4)	3305(5)	8368(4)	88(3)
C(7)	3956(3)	2826(3)	9539(5)	66(2)
O(10)	2772(11)	3107(12)	7625(15)	68(7)
C(10)	2853(19)	2470(40)	11990(30)	95(15)

Tab. 15. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von *cis-trans*- $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Sb}_4$ (*cis-trans-11*).

Strukturkennzeichen	gabor15i
Summenformel	$\text{C}_{28} \text{H}_{76} \text{Sb}_4 \text{Si}_8$
Molmasse	1124.60
Temperatur	293(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å

Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 9.249(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 87.96(3)^\circ$
	$b = 12.315(2) \text{ \AA}$	$\beta = 89.31(3)^\circ$
	$c = 22.552(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 71.66(3)^\circ$
Zellvolumen	$2.4367(9) \text{ nm}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	0.766 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.204 mm^{-1}	
F(000)	560	
Kristallgröße	$0.5 \times 0.4 \times 0.25 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	1.94 bis 25.92°	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 15, -27 \leq l \leq 27$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	34460	
Unabhängige Reflexe	8785 [R(int) = 0.0979]	
Vollständigkeit von θ bis 25.92°	92.4 %	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	8785 / 0 / 387	
Goodness-of-fit an F^2	4.809	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.2457, wR2 = 0.6013	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.2618, wR2 = 0.6045	
Größte Max. und Min.	9.748 und $-6.954 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tab. 16. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für *cis-trans*-[(Me₃Si)₂CH]₄Sb₄ (*cis-trans*-11). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	5860(3)	1340(2)	119(1)	30(1)
Sb(2)	7074(3)	-1103(2)	151(1)	28(1)
Si(1)	4105(14)	3158(9)	1208(5)	33(3)
Si(2)	7699(15)	1899(10)	1239(6)	40(3)
Si(3)	5667(14)	-1772(9)	1557(5)	31(2)
Si(4)	9113(14)	-2936(10)	1129(6)	39(3)
C(1)	5740(50)	1800(40)	1060(20)	41(10)
C(2)	7320(50)	-1700(40)	1080(20)	43(12)
C(11)	2280(60)	2880(40)	1260(20)	51(14)
C(12)	3800(60)	4220(40)	660(30)	70(20)
C(13)	4270(60)	3800(50)	1950(20)	56(14)
C(21)	7870(60)	3320(40)	990(40)	80(20)
C(22)	8030(70)	1650(60)	2050(30)	74(19)
C(23)	9330(60)	720(30)	900(30)	64(18)
C(31)	3840(50)	-610(40)	1425(19)	39(11)
C(32)	6140(70)	-1720(50)	2338(18)	49(13)
C(33)	5300(70)	-3150(40)	1430(30)	59(15)
C(41)	9450(60)	-3740(40)	1840(20)	48(13)
C(42)	8990(80)	-4000(40)	570(20)	62(18)
C(43)	10810(50)	-2520(40)	920(30)	52(14)
Sb(3)	1119(3)	1200(2)	4875(1)	31(1)
Sb(4)	1940(3)	-1259(2)	4867(1)	30(1)
Si(5)	3190(18)	1537(13)	3721(6)	49(3)

Si(6)	-265(16)	3161(11)	3750(6)	42(3)
Si(7)	457(14)	-1571(10)	3442(5)	33(3)
Si(8)	3723(17)	-3173(12)	3929(7)	50(4)
C(3)	1130(50)	1670(30)	3940(18)	39(11)
C(4)	2100(50)	-1700(40)	3930(20)	40(10)
C(51)	4640(50)	310(40)	4150(30)	49(13)
C(52)	3510(70)	1300(40)	2920(20)	59(15)
C(53)	3650(70)	2850(60)	3880(30)	100(30)
C(61)	-70(70)	3750(50)	3020(30)	80(20)
C(62)	-2230(50)	3020(30)	3680(30)	50(14)
C(63)	-270(70)	4220(40)	4360(30)	70(20)
C(71)	-1110(70)	-260(40)	3538(19)	57(16)
C(72)	-50(50)	-2880(30)	3523(18)	35(11)
C(73)	1060(60)	-1530(40)	2640(20)	56(16)
C(81)	3350(90)	-4180(50)	4430(20)	69(19)
C(82)	5620(60)	-3000(50)	4100(20)	57(14)
C(83)	4250(110)	-3870(40)	3160(20)	130(40)

Tab. 17. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Bi}_2$ (17).

Strukturkennzeichen	gabor14
Summenformel	$\text{C}_{28} \text{H}_{76} \text{Bi}_2 \text{Si}_8$
Molmasse	1055.57
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)

Zelldimensionen	$a = 9.461(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 100.85(2)^\circ$
	$b = 11.585(4) \text{ \AA}$	$\beta = 96.73(3)^\circ$
	$c = 23.285(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 108.16(3)^\circ$
Zellvolumen	2.3390(16) nm ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.499 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	7.734 mm ⁻¹	
F(000)	1044	
Kristallgröße	0.50 x 0.30 x 0.20 mm ³	
Gemessene θ -Bereich	2.59 bis 27.50°	
Indexbereich	$-12 \leq h \leq 1, -14 \leq k \leq 14, -30 \leq l \leq 30$	
Gemessene Reflexe	12612	
Unabhängige Reflexe	10514 [R(int) = 0.0340]	
Vollständigkeit von θ bis 27.50°	97.8 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. and min. Transmission	0.3069 und 0.1130	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²	
Data / Restraints / Parametern	10514 / 0 / 369	
Goodness-of-fit an F ²	1.049	
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0584, wR2 = 0.1399	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0932, wR2 = 0.1599	
Größte Max. und Min.	2.882 und -2.448 e·Å ⁻³	

Tab. 18. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_4\text{Bi}_2$ (**17**). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Bi(1)	3967(1)	-90(1)	2184(1)	25(1)
Bi(2)	1739(1)	775(1)	2847(1)	26(1)
Si(1)	6376(4)	2519(3)	1817(2)	36(1)
Si(2)	3007(4)	1416(3)	1021(2)	35(1)
Si(3)	4113(4)	-2534(3)	1188(2)	36(1)
Si(4)	688(4)	-2804(3)	1289(2)	38(1)
Si(5)	1424(4)	-1912(3)	3561(2)	33(1)
Si(6)	-731(4)	-276(3)	3708(2)	36(1)
Si(7)	4947(4)	2501(3)	4071(2)	32(1)
Si(8)	3376(4)	4014(3)	3327(2)	35(1)
C(1)	4309(11)	1586(10)	1722(5)	26(2)
C(2)	2715(12)	-1742(9)	1367(5)	31(2)
C(3)	1163(13)	-373(10)	3565(5)	30(2)
C(4)	3821(13)	2538(10)	3358(5)	32(2)
C(5)	7520(15)	2318(17)	2473(8)	73(6)
C(6)	6588(18)	4218(12)	1951(8)	64(5)
C(7)	7170(20)	2143(14)	1144(9)	74(6)
C(8)	3300(20)	2967(13)	837(7)	65(5)
C(9)	3320(19)	403(13)	360(6)	54(4)
C(10)	962(17)	808(14)	1092(7)	52(4)
C(11)	5982(14)	-1349(12)	1146(7)	45(3)
C(12)	3423(19)	-3681(14)	441(7)	59(4)
C(13)	4565(16)	-3331(12)	1776(6)	43(3)

C(14)	-284(19)	-3055(15)	502(7)	61(4)
C(15)	533(19)	-4389(12)	1430(8)	59(4)
C(16)	-444(16)	-2174(12)	1784(7)	52(4)
C(17)	2813(18)	-2255(11)	3101(7)	50(4)
C(18)	-322(17)	-3290(12)	3266(7)	53(4)
C(19)	2100(20)	-1903(13)	4349(6)	56(4)
C(20)	-2201(16)	-995(15)	3020(6)	52(4)
C(21)	-1452(19)	-1069(16)	4297(7)	64(4)
C(22)	-502(15)	1428(12)	3980(7)	47(3)
C(23)	6851(17)	3789(13)	4266(7)	54(4)
C(24)	5299(15)	993(11)	3986(6)	42(3)
C(25)	4021(18)	2695(15)	4730(6)	54(4)
C(26)	2289(18)	3864(13)	2579(7)	52(4)
C(27)	5150(16)	5390(13)	3462(9)	60(4)
C(28)	2200(20)	4422(17)	3869(9)	79(6)

Tab. 19. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sb})_5[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (**13**).

Strukturkennzeichen	gb3i
CCDC-Nummer	CCDC 165691
Summenformel	$\text{C}_{30} \text{H}_{55} \text{O}_{10} \text{Sb}_5 \text{Si}_5 \text{W}_2$
Molmasse	1692.64
Temperatur	193(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	P-1

Zelldimensionen	$a = 11.836(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 83.56(3)^\circ$
	$b = 12.901(3) \text{ \AA}$	$\beta = 85.53(3)^\circ$
	$c = 18.559(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 76.00(3)^\circ$
Zellvolumen	$2.7286(10) \text{ nm}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	2.060 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	6.784 mm^{-1}	
F(000)	1576	
Kristallgröße	$0.50 \times 0.30 \times 0.15 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	2.50 bis 26.16°	
Indexbereich	$-14 \leq h \leq 14, -15 \leq k \leq 15, 0 \leq l \leq 22$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	9837	
Unabhängige Reflexe	9837 [R(int) = 0.0002]	
Vollständigkeit von θ bis 26.16°	90.2 %	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.4293 und 0.1325	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	9837 / 0 / 486	
Goodness-of-fit an F^2	0.893	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0552, wR2 = 0.1297	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0775, wR2 = 0.1376	
Größte Max. und Min.	2.977 und $-3.773 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

Tab. 20. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sb})_5[\text{W}(\text{CO})_5]_2$ (**13**). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
W(1)	7588(1)	0(1)	882(1)	39(1)
W(2)	2011(1)	-2310(1)	3563(1)	40(1)
Sb(1)	7015(1)	-770(1)	2301(1)	34(1)
Sb(2)	4655(1)	-172(1)	2834(1)	36(1)
Sb(3)	4169(1)	-2215(1)	2850(1)	37(1)
Sb(4)	6117(1)	-3596(1)	3508(1)	39(1)
Sb(5)	7972(1)	-2979(1)	2664(1)	38(1)
Si(1)	7385(4)	990(3)	3558(2)	45(1)
Si(2)	2706(3)	1731(3)	1864(2)	40(1)
Si(3)	4405(4)	-3760(3)	1366(2)	51(1)
Si(4)	6919(4)	-3327(3)	5178(2)	45(1)
Si(5)	8796(4)	-5027(4)	1609(3)	65(1)
C(1)	7930(12)	-297(11)	3125(7)	41(3)
C(2)	3893(12)	460(9)	1789(7)	39(3)
C(3)	4441(15)	-2448(12)	1703(7)	49(3)
C(4)	6150(15)	-2555(11)	4356(7)	53(4)
C(5)	7757(14)	-3679(11)	1676(8)	48(3)
O(60)	5797(14)	2256(11)	1014(8)	81(4)
O(61)	5706(11)	-1095(9)	320(6)	58(3)
O(62)	9643(11)	-2067(11)	670(8)	74(4)
O(63)	9395(14)	1164(12)	1454(10)	86(4)
O(64)	8116(14)	798(12)	-730(6)	86(4)
O(70)	1797(13)	-91(9)	4216(6)	66(3)

O(71)	662(11)	-1234(12)	2152(6)	72(4)
O(72)	1949(14)	-4564(10)	3061(8)	73(4)
O(73)	3266(11)	-3451(9)	5002(6)	62(3)
O(74)	-405(10)	-2288(12)	4399(8)	83(4)
C(10)	8696(15)	1333(16)	3914(10)	65(5)
C(11)	6665(19)	2083(14)	2902(11)	70(5)
C(12)	6317(16)	799(14)	4326(9)	61(4)
C(20)	3329(16)	2802(13)	2170(10)	62(4)
C(21)	2100(17)	2167(15)	956(9)	64(5)
C(22)	1528(15)	1416(14)	2525(10)	62(4)
C(30)	2900(20)	-3740(19)	1170(13)	82(6)
C(31)	5383(19)	-3861(17)	496(10)	71(5)
C(32)	4969(17)	-4936(12)	2037(10)	61(4)
C(40)	7368(18)	-2367(17)	5709(10)	67(5)
C(41)	5864(15)	-4004(16)	5732(9)	62(4)
C(42)	8245(16)	-4360(14)	4899(9)	61(4)
C(50)	8690(30)	-5873(16)	2480(20)	144(16)
C(51)	8390(30)	-5690(30)	890(20)	158(18)
C(52)	10281(18)	-4831(18)	1459(16)	90(7)
C(60)	6405(15)	1452(11)	964(7)	50(4)
C(61)	6383(14)	-709(13)	522(8)	51(4)
C(62)	8933(13)	-1377(13)	777(8)	49(3)
C(63)	8726(16)	746(13)	1243(10)	59(4)
C(64)	7961(16)	547(16)	-158(9)	63(4)
C(70)	1920(15)	-841(11)	3967(8)	50(4)
C(71)	1177(13)	-1617(12)	2644(9)	50(4)
C(72)	2000(16)	-3783(15)	3234(9)	59(4)
C(73)	2822(14)	-3027(13)	4480(9)	50(4)
C(74)	470(15)	-2311(14)	4083(8)	56(4)

Tab. 21. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_3\text{W}(\text{CO})_5$ (14)**.

Strukturkennzeichen	gabor22i	
Summenformel	$\text{C}_{26} \text{H}_{57} \text{O}_5 \text{Sb}_3 \text{Si}_6 \text{W}$	
Molmasse	1167.36	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 11.394(2) \text{ Å}$	$\alpha = 88.42(3)^\circ$
	$b = 12.225(2) \text{ Å}$	$\beta = 86.00(3)^\circ$
	$c = 17.293(3) \text{ Å}$	$\gamma = 71.18(3)^\circ$
Zellvolumen	$2.2744(7) \text{ nm}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	1.705 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	4.469 mm^{-1}	
F(000)	1128	
Kristallgröße	$0.5 \times 0.4 \times 0.35 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	2.11 bis 25.87°	
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -21 \leq l \leq 21$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	30799	
Unabhängige Reflexe	8096 [R(int) = 0.0429]	
Vollständigkeit von θ bis 25.87°	91.9 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	8096 / 0 / 390	
Goodness-of-fit an F^2	1.058	

Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0258, wR2 = 0.0638
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0341, wR2 = 0.0856
Größte Max. und Min.	0.856 und -1.529 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$

Tab. 22. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_3\text{W}(\text{CO})_5$ (**14**). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
W(1)	4786(1)	157(1)	1912(1)	38(1)
Sb(1)	6185(1)	1477(1)	2423(1)	29(1)
Sb(2)	5449(1)	3414(1)	3417(1)	32(1)
Sb(3)	5639(1)	3711(1)	1765(1)	31(1)
Si(1)	9182(1)	278(1)	1603(1)	39(1)
Si(2)	8658(2)	5(2)	3439(1)	48(1)
Si(3)	3006(1)	2982(2)	4419(1)	40(1)
Si(4)	2635(2)	5419(2)	3544(1)	50(1)
Si(5)	7970(1)	4759(1)	2201(1)	39(1)
Si(6)	7604(2)	4268(2)	422(1)	44(1)
O(5)	2276(5)	2183(6)	2331(4)	113(3)
O(4)	4679(7)	-1185(6)	3508(3)	101(2)
O(6)	4790(6)	1373(5)	263(3)	83(2)
O(7)	7225(4)	-1825(4)	1302(3)	71(1)
O(8)	3274(5)	-1334(5)	1294(4)	91(2)
C(1)	8191(4)	874(4)	2533(3)	31(1)
C(2)	3416(4)	3797(5)	3557(3)	35(1)

C(3)	7485(5)	3865(5)	1487(3)	34(1)
C(4)	4733(7)	-691(7)	2952(4)	64(2)
C(5)	3184(6)	1454(7)	2204(4)	67(2)
C(6)	4797(6)	942(5)	861(3)	52(2)
C(7)	6367(6)	-1108(6)	1536(4)	50(2)
C(8)	3816(6)	-776(6)	1512(4)	60(2)
C(11)	9923(6)	-1330(5)	1595(4)	58(2)
C(12)	10462(6)	926(6)	1529(4)	58(2)
C(13)	8281(5)	678(6)	716(3)	48(1)
C(21)	7961(8)	862(8)	4337(3)	82(3)
C(22)	10383(6)	-415(7)	3512(4)	71(2)
C(23)	8154(7)	-1304(7)	3446(4)	72(2)
C(31)	4134(8)	1508(6)	4505(4)	74(2)
C(32)	1456(7)	2808(8)	4319(4)	78(2)
C(33)	2987(8)	3741(7)	5338(3)	69(2)
C(41)	966(6)	5813(7)	3908(5)	84(3)
C(42)	3437(8)	6167(6)	4155(5)	78(2)
C(43)	2634(8)	6009(7)	2532(4)	85(3)
C(51)	6630(6)	6079(5)	2484(3)	50(2)
C(52)	9289(6)	5231(6)	1793(4)	58(2)
C(53)	8586(5)	3865(5)	3075(3)	48(1)
C(61)	6685(7)	3637(5)	-185(3)	53(2)
C(62)	7012(8)	5860(6)	280(4)	66(2)
C(63)	9271(7)	3664(7)	59(4)	68(2)

Tab. 23. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_3\text{Fe}(\text{CO})_4$ (15)**.

Strukturkennzeichen	gabor7i	
CCDC-Nummer	CCDC 165692	
Summenformel	$\text{C}_{25} \text{H}_{57} \text{Fe} \text{O}_4 \text{Sb}_3 \text{Si}_6$	
Molmasse	1011.35	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 8.562(2) \text{ Å}$	$\alpha = 80.96(3)^\circ$
	$b = 12.195(2) \text{ Å}$	$\beta = 80.94(3)^\circ$
	$c = 21.299(4) \text{ Å}$	$\gamma = 78.12(3)^\circ$
Zellvolumen	$2.1312(7) \text{ nm}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.576 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	2.408 mm^{-1}	
F(000)	1004	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	3.02 bis 26.16°	
Indexbereich	$-10 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 15, -26 \leq l \leq 26$	
Gemessene Reflexe	27390	
Unabhängige Reflexe	7601 [R(int) = 0.0640]	
Vollständigkeit von θ bis 26.16°	89.1 %	
Max. and min. Transmission	0.6445 and 0.4459	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / Restraints / Parameters	7601 / 0 / 372	

Goodness-of-fit on F^2	1.076
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0443, wR2 = 0.1221
R-Werte (Alle Daten)	R1 = 0.0536, wR2 = 0.1357
Größte Max. und Min.	0.927 und -1.531 e·Å ⁻³

Tab. 24. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_3\text{Fe}(\text{CO})_4$ (**15**). $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	3850(1)	4255(1)	2400(1)	34(1)
Sb(2)	1571(1)	6314(1)	2164(1)	33(1)
Sb(3)	2879(1)	6537(1)	3282(1)	33(1)
Fe(1)	3094(1)	4298(1)	3681(1)	35(1)
Si(1)	4629(3)	1690(2)	2036(1)	48(1)
Si(2)	1178(3)	3128(2)	1710(1)	43(1)
Si(5)	-741(3)	8271(2)	3668(1)	46(1)
Si(4)	1441(2)	8240(1)	892(1)	40(1)
Si(3)	5056(2)	6976(2)	1176(1)	40(1)
Si(6)	2051(2)	7780(1)	4578(1)	40(1)
C(1)	2799(8)	2804(5)	2240(3)	40(1)
C(2)	2883(8)	7489(5)	1478(3)	34(1)
C(3)	953(8)	7240(5)	4018(3)	39(1)
C(4)	1054(9)	4572(6)	3514(3)	42(2)
O(4)	-275(8)	4721(5)	3446(3)	59(1)
C(5)	5193(9)	4369(6)	3652(3)	42(1)

O(5)	6512(8)	4397(6)	3641(3)	67(2)
C(6)	2500(8)	4495(5)	4513(3)	41(1)
O(6)	2019(7)	4589(5)	5038(2)	55(1)
C(7)	3344(10)	2787(6)	3806(3)	49(2)
O(7)	3493(9)	1828(4)	3921(3)	68(2)
C(11)	6211(11)	1538(7)	2573(5)	62(2)
C(12)	4107(16)	242(7)	2144(7)	89(4)
C(13)	5560(15)	2051(10)	1212(5)	82(3)
C(21)	750(13)	1801(7)	1485(5)	66(2)
C(22)	1735(12)	4031(7)	950(3)	58(2)
C(23)	-747(11)	3810(7)	2143(4)	57(2)
C(31)	5345(11)	5722(7)	745(3)	53(2)
C(32)	5958(11)	8087(7)	601(4)	57(2)
C(33)	6291(9)	6651(6)	1855(3)	47(2)
C(41)	1036(12)	7260(7)	370(4)	56(2)
C(42)	2205(11)	9450(6)	363(4)	53(2)
C(43)	-511(10)	8882(6)	1334(4)	50(2)
C(51)	-2100(10)	7513(8)	3370(4)	61(2)
C(52)	81(12)	9286(7)	3000(4)	63(2)
C(53)	-2044(13)	9115(8)	4289(5)	70(2)
C(61)	2550(12)	9189(6)	4246(4)	59(2)
C(62)	787(11)	7840(7)	5378(3)	54(2)
C(63)	4027(10)	6858(6)	4732(4)	50(2)

Tab. 25. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von
 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_5\text{Sb}_6\text{Cl}\cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ($18\cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$).

Strukturkennzeichen	gabor16	
Summenformel	$\text{C}_{35} \text{H}_{95} \text{Cl} \text{Sb}_6 \text{Si}_{10} \cdot \text{C}_{1.5} \text{H}_3 \text{O}_{1.5}$	
Molmasse	1590.00	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	$a = 13.420(4) \text{ Å}$	$\alpha = 103.41(3)^\circ$
	$b = 13.430(5) \text{ Å}$	$\beta = 104.94(2)^\circ$
	$c = 21.349(7) \text{ Å}$	$\gamma = 101.22(2)^\circ$
Zellvolumen	$3.48(1) \text{ nm}^3$	
Z	1	
Berechnete Dichte	1.519 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	2.527 mm^{-1}	
F(000)	1568	
Kristallgröße	$0.50 \times 0.50 \times 0.20 \text{ mm}^3$	
Gemessener θ -Bereich	2.20 bis 27.51°	
Indexbereich	$-7 \leq h \leq 17, -16 \leq k \leq 16, -27 \leq l \leq 27$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	18086	
Unabhängige Reflexe	15780 [R(int) = 0.0391]	
Vollständigkeit von θ bis 27.51°	98.6 %	
Absorptionskorrektur	Difabs	
Max. und min. Transmission	0.6319 und 0.3647	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	15780 / 0 / 540	

Goodness-of-fit an F^2	1.020
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0521, wR2 = 0.1253
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0812, wR2 = 0.1404
Größte Max. und Min.	1.612 und -1.034 e·Å ⁻³

Tab. 26. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_5\text{Sb}_6\text{Cl}\cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**18·0.5C₃H₆O**). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U^{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	9196(1)	8084(1)	3270(1)	33(1)
Sb(2)	7852(1)	8037(1)	1971(1)	30(1)
Sb(3)	6282(1)	8709(1)	2510(1)	30(1)
Sb(4)	6525(1)	7248(1)	3287(1)	29(1)
Sb(5)	4414(1)	6100(1)	2421(1)	29(1)
Sb(6)	4711(1)	7034(1)	1396(1)	30(1)
Cl(1)	10857(2)	8938(2)	3111(1)	41(1)
Si(1)	9905(2)	6251(2)	3918(1)	49(1)
Si(2)	10064(2)	5996(2)	2426(1)	45(1)
Si(3)	8963(2)	10846(2)	2506(1)	42(1)
Si(4)	8364(2)	9390(2)	954(1)	44(1)
Si(5)	6831(2)	9283(2)	4719(1)	43(1)
Si(6)	5732(2)	6880(2)	4625(1)	51(1)
Si(7)	5155(2)	4024(2)	1461(1)	37(1)
Si(8)	2990(2)	3643(2)	1903(1)	40(1)
Si(9)	3256(2)	8853(2)	1707(1)	40(1)

Si(10)	2425(2)	6963(2)	288(1)	44(1)
C(1)	9377(6)	6462(5)	3055(4)	36(2)
C(2)	8782(6)	9525(6)	1889(3)	35(2)
C(4)	5995(6)	7893(6)	4162(3)	37(2)
C(5)	4413(6)	4419(5)	2077(4)	33(2)
C(6)	3158(6)	7449(5)	1229(3)	33(2)
C(11)	11155(9)	7304(9)	4440(5)	79(3)
C(12)	10164(10)	4907(8)	3839(5)	74(3)
C(13)	8927(10)	6356(10)	4382(5)	77(3)
C(21)	9768(9)	6510(7)	1678(5)	61(3)
C(22)	11561(8)	6386(9)	2842(6)	71(3)
C(23)	9567(9)	4500(7)	2083(5)	63(3)
C(31)	9090(7)	10821(6)	3398(4)	50(2)
C(32)	7842(9)	11456(7)	2218(5)	64(3)
C(33)	10262(8)	11775(7)	2569(5)	66(3)
C(41)	9118(9)	10563(9)	765(6)	74(3)
C(42)	8661(8)	8196(8)	488(4)	61(3)
C(43)	6888(7)	9262(8)	623(4)	57(2)
C(51)	6434(8)	9675(8)	5501(4)	58(2)
C(52)	6588(8)	10281(6)	4274(4)	53(2)
C(53)	8286(7)	9371(8)	4966(5)	60(2)
C(61)	4537(10)	6993(10)	4868(7)	90(4)
C(62)	6889(10)	7019(10)	5384(5)	78(3)
C(63)	5428(10)	5468(7)	4084(5)	70(3)
C(71)	6495(7)	4999(6)	1732(5)	52(2)
C(72)	5396(8)	2690(7)	1439(5)	62(3)
C(73)	4378(7)	3933(7)	573(4)	50(2)
C(81)	2046(7)	4081(7)	1292(5)	53(2)
C(82)	2662(8)	3863(7)	2726(5)	59(2)

C(83)	2761(8)	2171(6)	1540(5)	59(2)
C(91)	3606(8)	9000(7)	2639(4)	54(2)
C(92)	1948(7)	9180(7)	1463(6)	63(3)
C(93)	4247(7)	9834(7)	1520(5)	56(2)
C(101)	962(8)	6844(11)	101(5)	82(4)
C(102)	2989(9)	7894(9)	-144(5)	74(3)
C(103)	2551(9)	5606(7)	-111(4)	63(3)
O(1)	6719(10)	3888(8)	3161(5)	45(3)
C(121)	7417(14)	3134(15)	3991(8)	50(4)
C(122)	6555(13)	3229(11)	3429(6)	34(3)
C(123)	5565(17)	2483(16)	3236(8)	62(6)

Tab. 27. Kristalldaten und Strukturverfeinerung von **(Me₃CCH₂Sb)₅ (19)**.

Strukturkennzeichen	gabor21		
Summenformel	C ₂₅ H ₅₅ Sb ₅		
Molmasse	964.50		
Temperatur	173(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Orthorhombic		
Raumgruppe	Pna2 ₁		
Zelldimensionen	a = 11.8460(10) Å	α = 90°	
	b = 29.219(8) Å	β = 90°	
	c = 10.4950(10) Å	γ = 90°	
Zellvolumen	3.6326(11) nm ³		
Z	4		
Berechnete Dichte	1.763 Mg/m ³		

Absorptionskoeffizient	3.680 mm ⁻¹
F(000)	1840
Kristallgröße	0.5 x 0.25 x 0.1 mm ³
Gemessener θ -Bereich	2.68 bis 25.01°
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14, -34 ≤ k ≤ 12, 1 ≤ l ≤ 1
Anzahl der gemessenen Reflexe	4344
Unabhängige Reflexe	3659 [R(int) = 0.0619]
Vollständigkeit von θ bis 25.01°	98.8 %
Absorptionskorrektur	Difabs
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	3659 / 1 / 163
Goodness-of-fit an F ²	1.028
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0707, wR2 = 0.1397
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1383, wR2 = 0.1693
Absolutstrukturparameter	0.37(19)
Größe Max. und Min.	1.479 und -1.335 e·Å ⁻³

Tab. 28. Atomkoordinaten (x 10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² x 10⁻¹) für (Me₃CCH₂Sb)₅ (**19**). U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Sb(1)	7900(2)	5925(1)	476(2)	41(1)
Sb(2)	9713(2)	6228(1)	1996(2)	50(1)
Sb(3)	10629(2)	6855(1)	236(2)	47(1)
Sb(4)	8675(2)	7399(1)	20(2)	42(1)

Sb(5)	6953(2)	6753(1)	-385(2)	39(1)
C(1)	6730(30)	5826(11)	2180(30)	53(8)
C(2)	10850(30)	5696(11)	1350(30)	50(8)
C(3)	10450(30)	6457(14)	-1480(40)	78(12)
C(4)	8210(30)	7413(11)	2080(30)	52(8)
C(5)	7300(20)	6623(9)	-2390(20)	35(7)
C(10)	5880(30)	5440(11)	1950(30)	53(8)
C(11)	5020(40)	5494(17)	980(50)	122(18)
C(12)	5230(30)	5405(13)	3200(30)	71(11)
C(13)	6530(40)	4993(15)	1950(50)	120(17)
C(20)	11020(30)	5271(12)	2420(30)	51(8)
C(21)	9900(40)	5076(14)	2610(40)	89(13)
C(22)	11600(40)	5451(15)	3480(40)	96(14)
C(23)	11800(40)	4923(15)	1660(50)	116(17)
C(30)	11330(30)	6465(12)	-2420(30)	57(9)
C(31)	12360(40)	6201(18)	-1770(60)	140(20)
C(32)	11740(50)	6935(19)	-2730(70)	180(30)
C(33)	11000(50)	6160(20)	-3680(60)	160(30)
C(40)	8710(30)	7752(12)	2950(30)	57(9)
C(41)	8570(40)	8252(15)	2520(50)	111(17)
C(42)	8200(40)	7752(18)	4180(50)	140(20)
C(43)	10070(30)	7695(13)	3020(40)	71(11)
C(50)	6320(30)	6466(11)	-3170(30)	58(9)
C(51)	5390(30)	6836(12)	-3260(40)	78(11)
C(52)	5780(30)	6056(13)	-2680(40)	87(13)
C(53)	6800(30)	6361(13)	-4530(40)	92(12)

VI. 3. Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Balázs
Vorname: Gábor
Geburtsdatum: 16 Dezember 1975
Geburtsort: Braniştea, Kreis Bistriţa-Năsăud, Rumänien
Nationalität: Rumänisch

Schulbildung

1982-1990 Grundschole in Braniştea, Kreis Bistriţa-Năsăud, Rumänien
1990-1994 Andrei Mureşanul Gymnasium in Dej, Rumänien
1994 Abitur in Dej, Rumänien

Hochschulausbildung

1994-1998 Chemiestudium an der Babeş-Bolyai Universität Cluj-Napoca
(Klausenburg), Rumänien
1998 Diplom und Lizenz in Chemie
1998-1999 Masterstudium an der Babeş-Bolyai Universität, Cluj-Napoca
(Klausenburg), Rumänien

Promotion

Seit 1999 Doktorarbeit bei Prof. Dr. H. J. Breunig an der Universität Bremen,
Deutschland

VI. 4. Liste der wissenschaftliche Veröffentlichungen

1. New versatile phosphorus-containing ligands - asymmetric $(XPR_2)(YPR_2')NH$ ($X, Y = O, S; R, R' = Ph, OEt$) and their potassium salts: The crystal and molecular structures of $(SPPH_2)[OP(OEt)_2]NH$, $K[(SPPH_2)\{OP(OEt)_2\}N] \cdot H_2O$ and $(OPPh_2)[OP(OEt)_2]NH$
G. Balázs, J. E. Drake, C. Silvestru, I. Haiduc, *Inorg. Chem. Acta* **1999**, 287, 61.
2. Preparation and single-crystal characterization of manganese(II) complexes of dichalcogenoimidodiphosphinato ligands. Monomeric versus dimeric $Mn[(OPPh_2)(XPPH_2)N]_2$ ($X=S, O$)
I. Székely, C. Silvestru, J. E. Drake, G. Balázs, S. I. Fărcaș, I. Haiduc, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 299, 247.
3. Two stable hydrides of antimony: $RSbH_2$ and $R(H)Sb-Sb(H)R$ [$R = (Me_3Si)_2CH$]
G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, *Organometallics* **2001**, 20, 2666.
4. $[\mu-(Me_3SiCH_2Sb)_5-Sb^1, Sb^3-\{W(CO)_5\}_2]$ und $[\{(Me_3Si)_2CHSb\}_3Fe(CO)_4]$, zwei cyclische Komplexe mit Antimon-Liganden
G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1855.
5. Complexes of cyclostibane-ligands
G. Balázs, H. J. Breunig, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **2001**, 168, 625.
6. Organoantimony derivatives of organophosphorus ligands containing inorganic chelate rings
G. Balázs, H. J. Breunig, J. E. Drake, I. Gheșner, A. Silvestru, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **2001**, 168, 421.

7. Phenylantimony(III) derivatives of tetraphenyldichalcogenoimidodiphosphinic acids. Crystal and molecular structure of $\text{PhSb}[(\text{XPPH}_2)(\text{SPPH}_2)\text{N}]_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$)
I. Gheşner, L. Opreş, G. Balázs, H. J. Breunig, J. E. Drake, A. Silvestru, C. Silvestru, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 642, 113.
8. Syntheses and structures of $\text{Me}_3\text{Sb}^+\text{CH}_2\text{COO}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$, the monohydrate of the antimony analogue of betaine, and related compounds
G. Balázs, L. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, *Appl. Organometal. Chem.* **2002**, 16, 155.
9. Synthesis and Characterisation of R_2SbH , R_2BiH and $\text{R}_2\text{Bi}-\text{BiR}_2$
[$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$]
G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, *Organometallics* **2002**, 21, 2584.
10. Supramolecular interactions in structures of organic antimony and bismuth compounds in: M. Gielen, (Ed.), *Unusual Structures and Physical Properties in Organometallic Chemistry*, Wiley-Interscience, **2002**.
G. Balázs, H. J. Breunig
11. Neutron Diffraction Crystallography of *meso*- $\text{R}(\text{H})\text{Sb}-\text{Sb}(\text{H})\text{R}$ and Reactions of $\text{R}(\text{H})\text{Sb}-\text{Sb}(\text{H})\text{R}$ and RSbH_2 [$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$] leading to Tungsten Carbonyl Complexes, Methylstibanes, and Antimony Homocycles
G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, S. Mason, *Organometallics* im Druck.
12. Synthese und Struktur des ungewöhnlichen Hexastibans $\text{Sb}_6\text{R}_5\text{Cl}$
[$\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$]
G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, *in Vorbereitung*.

VI. 5. Beiträge zu wissenschaftlichen Tagungen

1. New asymmetric (XPR'₂)(YPR''₂)NH (X=O, S; R, R'=Ph, OEt) and their organoselenium and tellurium complexes
G. Balázs, A. Silvestru, J. E. Drake, I. Haiduc
The XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry, München, August **1998**.
3. Organoantimony derivatives of organophosphorus ligands containing inorganic chelate rings
G. Balázs, H. J. Breunig, J. E. Drake, I. Gheşner, A. Silvestru
The XVIIIth International Conference on Organometallic Chemistry, München, August **1998**.
2. Complexes of cyclostibane-ligands
G. Balázs, H. J. Breunig
The XIth International Symposium on Inorganic Ring Systems, Saarbrücken, August **2000**.
4. Complexes of cyclostibane-ligands
G. Balázs, H. J. Breunig
3. Norddeutsches Doktoranden-Kolloquium, Hamburg, Oktober **2000**.
5. Reaktionen von Organoantimon-Hydriden
G. Balázs, H. J. Breunig
GDCh-Kolloquium junger Forscher, Bremen, Dezember **2001**.

VI. 6. Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. J. Breunig gilt mein besonderer Dank für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit, die Überlassung des interessanten Themas, seine permanente Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsverhältnis.

Mein herzlicher Dank gilt allen Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises für ihre Zusammenarbeit. Bei Frau Dr. Mihaela Jönsson möchte ich mich außerdem für die Einweisung in den Laborbetrieb ausdrücklich bedanken.

Für das Lösen und Verfeinern von Strukturen und vor allem für die Einweisung in die Röntgenstrukturanalyse, möchte ich mich bei Herr Dr. Enno Lork besonderes bedanken.

Herrn Peter Brackmann danke ich für die röntgenographische Messungen, für seine Geduld und seinen Optimismus bei der Auswahl geeigneter Einkristalle.

Herrn Dr. Thomas Dülcks, Frau Heike Anders und Dr. Peter Schulze danke ich für die Aufnahme der Massenspektren und für ihre jederzeit erwiesene Hilfsbereitschaft.

Für die Aufnahme von NMR-Spektren und die Einweisung in die Benutzung des Geräts DPX 200 danke ich Herrn Dipl.-Ing. Johannes Stelten. Herrn Dr. Wieland Willke danke ich für die Aufnahme eines NMR-Spektrums und Herrn Dr. Werner Offermann für die Hilfestellung bei der Auswertung eines NMR-Spektrums.

Für optimistische und konstruktive Gespräche danke ich besonders Frau Dr. Anca Silvestru und Herr Prof. Dr. Cristian Silvestru von der Babeş-Bolyai Universität Cluj-Napoca, Rumänien.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. H. Schumann und Frau Sigrid Imme von der Technischen Universität Berlin sowie Prof. Dr. R. Minkwitz und Herrn Raphael Seelbinder von der Universität Dortmund für die Aufnahme von Raman Spektren.

Herrn Dr. S. Mason vom Institut Laue-Langevin Grenoble, Frankreich, gilt mein Dank für den angenehmen Aufenthalt und die Hilfsbereitschaft während der Neutronenbeugungsexperimente von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}(\text{H})\text{Sb}-\text{Sb}(\text{H})\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$.

Meiner Frau Lucia Balázs danke ich für die Geduld und Hilfe während der Anfertigung dieser Arbeit.

Bei meinen Eltern und meinem Bruder möchte ich mich ganz herzlich bedanken für die Unterstützung.

Herrn Bengt Jönsson gilt mein besonderes Dank für die redaktionelle Hilfe.

Zum Schluss möchte ich mich bei all denen ganz herzlich bedanken, die mir ebenfalls beigestanden haben aber hier nicht namentlich erwähnt sind.

Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung.