

Element-Element-Bindungen. II [1]

Synthese und Struktur eines anellierten Tetrastibaadamantans, dargestellt aus Antimon(III)-chlorid und Natrium-cyclopentadienid¹⁾

Von O. MUNDT und G. BECKER

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität; Sonderforschungsbereich 127

Professor Albrecht Rabenau zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Beim Nacharbeiten der von FISCHER und SCHREINER [3] beschriebenen Umsetzung zwischen Antimon(III)-chlorid und Natrium-cyclopentadienid in Tetrahydrofuran (THF) fanden wir, daß sich nicht das angeblich im Festkörper und in Lösung rote Tetra(cyclopentadienyl)-distiban, sondern das schwach gelbe Natrium-[18-cyclopenta-2,4-dienyl-4,8,12-cyclopenta-2,4-dien-1,1,2-triyl-3a,8a-epistibino-tricyclopenta[1,4,7]tristiboninid] · 3 Tetrahydrofuran **1** bildet. Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse (-45°C ; monoklin; Cc; $a = 1882,7(9)$; $b = 1183,5(5)$; $c = 1733,8(13)$ pm; $\beta = 93,38(5)^{\circ}$; $Z = 4$; $R = 0,043$) baut sich aus drei ($\mu_3\text{-C}_5\text{H}_5$)-Einheiten und vier Antimonatomen, deren freie Valenzen über eine ($\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$)- und eine ($\mu_2\text{-C}_5\text{H}_5^-$)-Gruppe abgesättigt sind, ein Tetrastibaadamantan-Gerüst auf. Nahezu zentrisch über dem anionischen Ring befindet sich ein mit drei THF-Molekülen koordiniertes Natrium-Kation. Charakteristische Bindungslängen und -winkel liegen in folgenden Bereichen: Sb—C(sp²) 212–216; Sb—C(sp³) 216–228; Na—C 270–284; Na—O 226–235 pm; C—Sb—C 91–97; Sb—C—Sb 109–110°. Die ¹H- und ¹³C-{¹H}-NMR-Spektren werden diskutiert; das Ionenpaar **1** unterliegt in Lösung einer entarteten Valenztautomerie.

Element-Element Bonds. II. Synthesis and Structure of an Anellated Tetrastibaadamantane, Formed by Antimony(III) Chloride and Sodium Cyclopentadienide

Abstract. Revising the reaction between antimony(III) chloride and sodium cyclopentadienide in tetrahydrofuran (THF), originally published by FISCHER und SCHREINER [3], we could not verify the stated formation of tetra(cyclopentadienyl)distibane being red both in the solid and in solution. The pale yellow compound isolated instead is sodium [18-cyclopenta-2,4-dienyl-4,8,12-cyclopenta-2,4-diene-1,1,2-triyl-3a,8a-epistibino-tricyclopenta[1,4,7]tristiboninide] · 3 tetrahydrofuran **1**. Shown by an x-ray crystal structure determination (-45°C ; monoclinic; Cc; $a = 1882,7(9)$; $b = 1183,5(5)$; $c = 1733,8(13)$ pm; $\beta = 93,38(5)^{\circ}$; $Z = 4$; $R = 0,043$) three ($\mu_3\text{-C}_5\text{H}_5$) units together with four antimony atoms build up a tetrastibaadamantane framework with a ($\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$) and a ($\mu_2\text{-C}_5\text{H}_5^-$) group as additional substituents. Nearly centric above the anionic ring a sodium cation coordinated by three THF molecules is placed. Characteristic bond lengths and angles lie in the following ranges: Sb—C(sp²) 212–216; Sb—C(sp³) 216–228; Na—C 270–284; Na—O 226–235 pm; C—Sb—C 91–97; Sb—C—Sb 109–110°. ¹H and ¹³C-{¹H} n.m.r. spectra are discussed; the ion pair **1** shows a degenerate valency tautomerism in solution.

¹⁾ Teilweise vorgetragen auf dem 3. Internationalen Symposium über Anorganische Ringsysteme (IRIS III), Graz, 17.–22. August 1981.

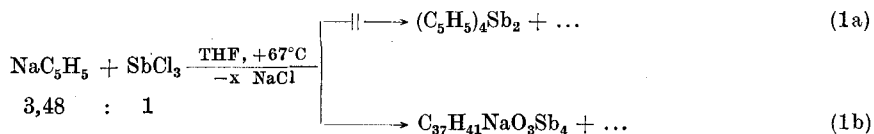
Einleitung

Nach ihrer Farbe im festen Aggregatzustand sind zwei Gruppen von Distibanen der Zusammensetzung R_4Sb_2 zu unterscheiden: Die erste enthält unter anderen das Ethyl-, Cyclohexyl-, Phenyl- und Trifluormethylderivat und bildet schwach oder intensiv gelbe, die zweite mit der Methyl-, Trimethylsilyl-, Trimethylgermyl- und Trimethylstannylverbindung sowie dem 2,2',5,5'-Tetramethyldistibolyl bildet intensiv rote Kristalle (Zusammenfassungen: [2]) aus. In der Schmelze oder in Lösung jedoch sind alle Distibane gelb. Als scheinbare Ausnahme weist das von FISCHER und SCHREINER beschriebene Tetra(cyclopentadienyl)distiban sowohl in fester als auch in flüssiger Phase eine tiefe, rotviolette Farbe auf [3].

Da der an den roten Verbindungen beobachtete Farbwechsel mit einer Zerstörung der Kristallgitter einhergeht, müssen ihre Strukturen im festen Zustand bekannt sein. Nach entsprechenden Untersuchungen am Tetraphenyl- [2a, s. auch 4] und Tetrakis(trimethylsilyl)distiban [2a, vgl. auch 5] sowie am Tetrakis(trimethylsilyl)diarsan [6] wandten wir uns auch der erwähnten Cyclopentadienylverbindung zu.

Synthese

FISCHER und SCHREINER [3] setzten Antimon(III)-chlorid mit vorgelegtem, überschüssigen Natrium-cyclopentadienid in siedendem Tetrahydrofuran (THF) um (1a). Nach beendeter Reaktion wurde der Ansatz im Wasserstrahlpumpen-



1

vakuum weitgehend vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit Benzol extrahiert und anschließend das Produkt mit Petrolether ausgefällt. Da aber das isolierte „Tetra(cyclopentadienyl)distiban“ in Benzol unlöslich sein soll, haben wir bei der Wiederholung die Versuchsbedingungen im wesentlichen beibehalten, nur die Aufarbeitung insofern geändert, als nach Filtration der zunächst gebildeten, dunkelrotbraunen Suspension durch Zugabe von n-Pentan ein tiefrot gefärbtes Rohprodukt abgeschieden wurde. Überraschenderweise hellte sich die Farbe beim Umkristallisieren auf, so daß schließlich eine nur schwach gelbe, kristalline Verbindung 1 anfiel (1b). Der intensiv rote, oxydationsempfindliche Farbstoff konnte zwar durch Einengen der Mutterlaugen als amorphes Pulver in geringen Mengen erhalten werden; eine weitergehende Reinigung und Konstitutionsaufklärung war aber bisher nicht möglich.

Bereits erste Versuche zur Charakterisierung von Verbindung 1 ließen erkennen, daß das Stiban nicht die für Tetra(cyclopentadienyl)distiban erwarteten Eigenschaften aufweist: Die Kristalle sind zwar nach Abpipettieren der Mutter-

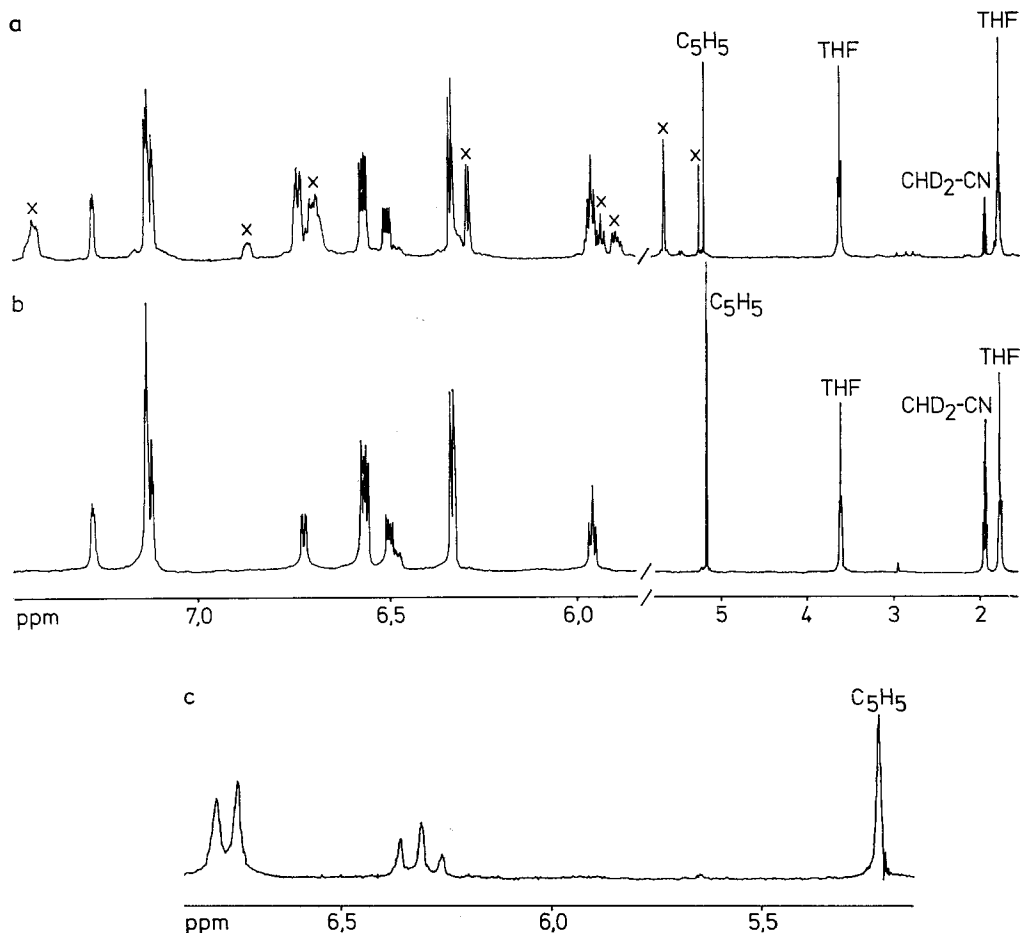
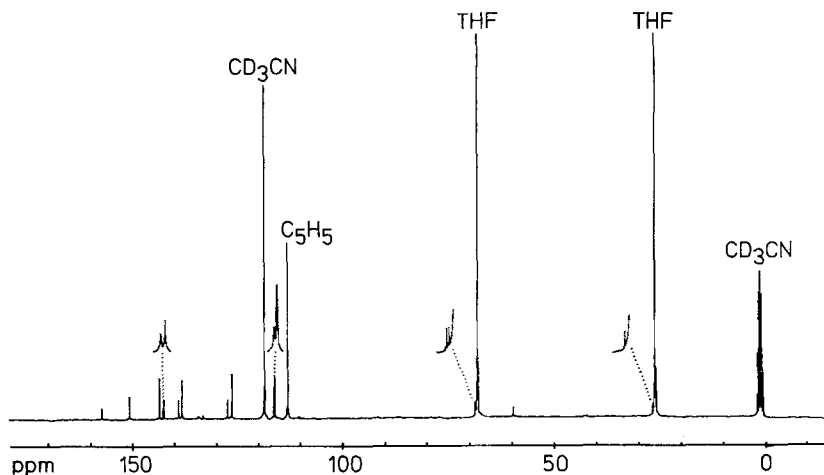


Abb. 1 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **1**

a) Rohprodukt in Acetonitril- d_3 bei -40°C ; Meßfrequenz 400 MHz; Tieffeldbereich gespreizt und verstärkt. Signale von bisher nicht identifizierten Verbindungen sind mit \times gekennzeichnet. b) Gereinigte Verbindung **1** bei -26°C ; übrige Bedingungen wie a). Die genauen δ -Werte sind in Tab. 9 aufgeführt. c) Gereinigte Verbindung **1** in Tetrahydrofuran bei $+60^\circ\text{C}$; Meßfrequenz 60 MHz; nur der gespreizte Tieffeldbereich ist wiedergegeben

lauge zunächst noch durchsichtig; beim Trocknen im Vakuum werden sie aber schnell trüb und verwittern zu einem hellbraunen Pulver. Dieses besitzt auch nach längerem Evakuieren noch einen merklichen THF-Dampfdruck; die Sublimation der Verbindung gelingt nicht. Im Gegensatz zu vielen Cyclopentadienyl-Derivaten der Hauptgruppenelemente zeigen die ^1H - (Abb. 1) und $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (Abb. 2) neben den Signalen des Tetrahydrofurans nicht nur ein Singulett, sondern eine Vielzahl weiterer, zudem temperaturabhängiger Resonanzen. Die Aufklärung der Konstitution war deshalb nur über eine Röntgenstrukturanalyse möglich.

Abb. 2 $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ NMR-Spektrum von 1

Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril- d_3 und Tetrahydrofuran; Meßfrequenz 100 MHz; Meßtemperatur -60°C ; die genauen δ -Werte sind in Tab. 9 aufgeführt

Tabelle 1 Kristalldaten

Monoklin, Raumgruppe Cc, $Z = 4$; Raumerfüllung nach KITAJGORODSKIJ [7]: 74%^{a)}; Zers.p. $+110$ – 115°C (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon)

$a = 1882,7(9)$ pm	$\beta = 93,38(5)^\circ$
$b = 1183,5(5)$ pm	$V = 3856 \cdot 10^{-30}$ pm ³
$c = 1733,8(13)$ pm	$\mu = 26,07$ cm ⁻¹

a) Der Berechnung liegen folgende Werte für die intermolekularen bzw. Ionen-Radien und die Bindungslängen (pm) zugrunde: C 180; H 117; Na⁺ 98; O 150; Sb 220; C–C 146, 136; C–H 104; C–O 139; C–Sb 213, 222.

Tabelle 2 Angaben zur Messung

Gerät	automatisch gesteuertes Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius, Delft (NL)
Strahlung	MoK α ; Graphitmonochromator
Kristallabmessungen	$0,18 \times 0,23 \times 0,48$ mm
Meßbereich	$4^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$
gemessene Oktanten	hkl und hkl
Scan; Scanbreite ^{a)} ; Dispersion	ω -Scan; 2,55°; 0,35
obere Grenze der variablen Meßzeit	135 sec
Intervall zwischen zwei Gruppen von je 2 Intensitätskontrollreflexen	etwa 80 Reflexe
Intervall zwischen zwei Gruppen von je 2 Orientierungskontrollreflexen	200 Reflexe
symmetrieunabhängige Daten	2523
Meßwerte mit $F_0 \leq 2\sigma(F_0)$	232

a) Messung der Untergrundintensität im ersten und letzten Sechstel der Scanbreite.

Tabelle 3 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit. Die Numerierung der Atome wird im Text erläutert, das Bezifferungssystem für den Stamm des rationalen Namens ist in Klammern mit aufgeführt. Die x- und die z-Koordinate von Sb1 wurden nicht verfeinert. Bei der Ermittlung der isotropen Temperaturfaktoren hielten wir die unten angegebenen Lageparameter konstant; die Verfeinerung konvergierte zu einem R-Wert von 0,078.

	x	y	z	B(10^{-20} m ²)
Sb1 (12)	0,0	0,4525(1)	0,25	5,41(6)
Sb2 (18)	0,0186(1)	0,1016(1)	0,2516(1)	4,18(4)
Na	0,2450(3)	0,1108(6)	0,0365(4)	5,4(2)
C11 (12a)	-0,0570(9)	0,3218(18)	0,1902(12)	6,9(9)
C21 (3a)	-0,0288(8)	0,2136(14)	0,1631(10)	3,9(6)
C31 (3)	-0,0891(8)	0,1548(18)	0,1202(11)	5,3(6)
C41 (2)	-0,1466(10)	0,2283(22)	0,1247(14)	7,7(10)
C51 (1)	-0,1275(9)	0,3269(20)	0,1619(14)	6,4(8)
C12 (13)	0,0819(10)	0,4604(15)	0,1713(12)	5,8(7)
C22 (14)	0,1207(9)	0,3609(13)	0,1436(11)	4,3(6)
C32 (15)	0,1741(9)	0,4098(19)	0,0934(12)	5,8(7)
C42 (16)	0,1665(10)	0,5210(18)	0,0918(12)	6,9(9)
C52 (17)	0,1080(10)	0,5545(14)	0,1395(12)	5,8(7)
C13 (11a)	0,0553(10)	0,3409(15)	0,3313(11)	5,4(7)
C23 (8a)	0,0840(9)	0,2321(14)	0,3070(10)	4,3(6)
C33 (9)	0,1205(10)	0,1877(16)	0,3835(10)	5,4(7)
C43 (10)	0,1104(12)	0,2639(18)	0,4397(13)	6,3(8)
C53 (11)	0,0716(9)	0,3613(17)	0,4073(11)	6,4(8)
C14	-0,0679(11)	0,1244(17)	0,3366(14)	5,7(7)
C24	-0,0430(11)	0,0552(28)	0,4017(12)	8,3(11)
C34	-0,0793(15)	-0,0432(22)	0,3994(16)	8,3(11)
C44	-0,1318(15)	-0,0376(27)	0,3387(18)	9,4(13)
C54	-0,1268(11)	0,0618(21)	0,2996(16)	8,7(11)

Kristalldaten und Meßtechnik

Buerger-Präzessionsaufnahmen an geeigneten Einkristallen (siehe Präp. Teil) wiesen mit den Auslöschungen ($hkl: h+k = 2n+1; h0l: l = 2n+1$) auf die monoklinen Raumgruppen Cc oder C2/c hin. Die mit den genauen Positionen von 18 intensiven Reflexen bei der Meßtemperatur von $-45 \pm 5^\circ\text{C}$ verfeinerten Gitterkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt. Einzelheiten zur Messung finden sich in Tab. 2; eine Zersetzung des Kristalls während der Sammlung der Daten wurde nicht beobachtet. Die Meßwerte wurden Lp-korrigiert [8a]; der Einfluß der Absorption blieb unberücksichtigt. Reflexe, die sich nicht signifikant vom Untergrund abhoben ($F_0 \leq 2\sigma(F_0)$), wurden als nicht beobachtet eingestuft und von den Verfeinerungszyklen ausgeschlossen.

Strukturbestimmung

Statistische Methoden mit dem Programmsystem MULTAN [8b] entschieden zugunsten der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe Cc und lieferten die Positionen von vier Antimonatomen. Durch Fouriersynthesen und nachfolgende Verfeinerungszyklen mit dem Programmsystem SHELX [8c] konnten alle übrigen schwereren Atome lokalisiert und identifiziert werden. In der abschließenden Differenz-Fouriersynthese waren bei einer größten Restelektronendichte von $1,4 \cdot 10^{-30} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ nur wenige Maxima sinnvoll als Wasserstoffatome zu interpretieren. Wir verzichteten deshalb auf ihre Aufnahme in das Strukturmodell.

Im abschließenden Stadium der Berechnungen wurden die Strukturfaktoren mit der Funktion $w = 1/[\sigma^2(F_0) + 0,001 \cdot F_0^2]$ gewichtet. Nach dem letzten Zyklus der Block-Diagonal-Verfeinerung betrug der Gütefaktor $R = \sum |F_0| - \{F_c\} / \sum |F_0|$ 0,043 für die beobachteten Reflexe allein, 0,049 für den gesamten Datensatz.

	x	y	z	B(10^{-20} m ²)
Sb3 (4)	0,0519(1)	0,2453(1)	0,0745(1)	4,63(5)
Sb4 (8)	0,1784(1)	0,2664(1)	0,2370(1)	4,36(5)
C15 (4a)	0,1195(7)	0,1073(12)	0,1047(9)	3,2(5)
C25 (7a)	0,1713(7)	0,1165(12)	0,1704(9)	4,5(6)
C35 (7)	0,2049(8)	0,0146(14)	0,1770(10)	4,3(6)
C45 (6)	0,1792(9)	-0,0571(15)	0,1246(12)	6,0(7)
C55 (5)	0,1233(8)	0,0007(16)	0,0759(10)	5,7(7)
O6	0,3363(7)	0,2306(13)	0,0849(8)	6,9(6)
C16	0,3789(13)	0,3013(28)	0,0469(23)	11,4(16)
C26	0,4493(13)	0,3040(29)	0,0864(17)	10,3(14)
C36	0,4359(13)	0,2687(26)	0,1662(20)	8,1(10)
C46	0,3680(14)	0,2146(36)	0,1568(17)	13,0(20)
O7	0,1954(8)	0,2033(15)	-0,0741(8)	8,3(7)
C17	0,1356(11)	0,1600(27)	-0,1237(13)	8,8(11)
C27	0,1203(19)	0,2487(25)	-0,1807(22)	10,0(13)
C37	0,1877(22)	0,3153(31)	-0,1823(23)	16,1(24)
C47	0,2280(22)	0,2916(32)	-0,1147(22)	11,9(17)
O8	0,3198(9)	0,0123(20)	-0,0351(12)	10,7(9)
C18	0,3945(18)	-0,0094(46)	-0,0328(19)	12,7(18)
C28	0,3997(21)	-0,1221(33)	-0,0634(23)	11,8(17)
C38	0,3451(22)	-0,1224(41)	-0,1169(27)	13,3(20)
C48	0,2961(24)	-0,0492(64)	-0,0916(40)	23,5(44)

In Tab. 3 und 4 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Den berechneten F_c -Werten liegen diese Daten sowie komplexe Atomformfaktoren [8d, e] für die neutralen Atome C, O, Sb und das Na^+ -Ion zugrunde. F_0/F_c -Tabellen werden auf Wunsch zugesandt (O. M.).

Struktur

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse bestätigen die bereits anlässlich der vorläufigen Charakterisierung von Verbindung **1** geäußerten Zweifel an der Bildung eines Tetra(cyclopentadienyl)distibans. Wie die stereoskopische Darstellung in Abb. 3 zeigt, ist vielmehr ein Tetrastibaadamantan entstanden, dem folgende, außerordentlich komplexe, in der weiteren Diskussion noch zu belegenden Struktur zukommt: Das Antimonatom Sb1 bildet einen Brückenkopf, die Atome Sb2, Sb3 und Sb4 besetzen Brückenpositionen im Grundgerüst. Sie werden über drei schaufelradähnlich angeordnete C_5H_3 -Ringe miteinander verknüpft. Die noch freie Valenz des Antimonatoms Sb2 wird durch einen σ -Cyclopentadienyl-Substituenten abgesättigt, während Sb3 und Sb4 über ein C_5H_3 -Anion verbrückt sind. Zum Ladungsausgleich befindet sich nahezu zentrisch über diesem Ring ein zusätzliches, mit drei THF-Molekülen koordiniertes Natrium-Kation. Von der angenäherten C_{3v} -Symmetrie des Grundgerüsts bleibt somit lediglich eine Spiegelebene (Tab. 6d) erhalten.

Tabelle 4 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung. Es sind die Parameter U_{ij} (10^{-22}m^2) des Temperaturfaktors $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23}k \cdot l \cdot b^*c^*)]$ aufgeführt

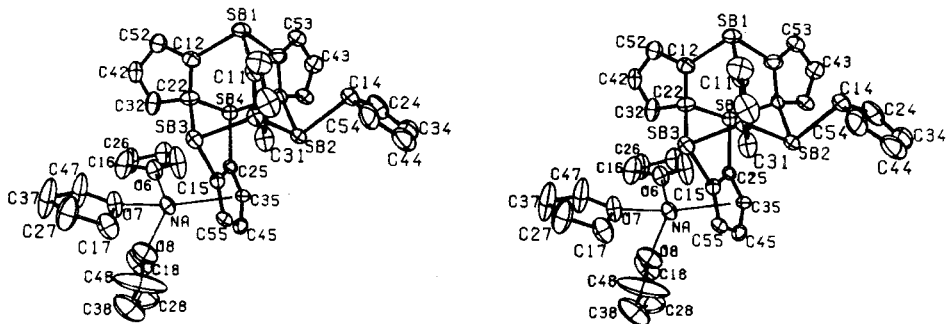
	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Sb1	7,64 (8)	6,31 (7)	8,08 (9)	-0,56 (7)	1,37 (7)	2,24 (5)
Sb2	5,24 (5)	5,82 (6)	5,45 (6)	-0,55 (6)	1,02 (5)	0,54 (5)
Sb3	5,24 (6)	7,65 (7)	5,08 (6)	0,28 (6)	0,03 (5)	1,15 (5)
Sb4	4,81 (6)	6,07 (6)	6,33 (7)	-0,20 (6)	-0,08 (5)	0,17 (5)
Na	5,2 (3)	9,2 (4)	6,5 (4)	-0,3 (4)	1,9 (3)	-0,1 (3)
C11	7 (1)	9 (1)	8 (1)	0 (1)	2 (1)	-1 (1)
C21	4 (1)	7 (1)	6 (1)	1 (1)	-1 (1)	2 (1)
C31	4 (1)	11 (1)	7 (1)	2 (1)	-1 (1)	0 (1)
C41	5 (1)	15 (2)	9 (2)	0 (2)	-1 (1)	-1 (1)
C51	5 (1)	12 (2)	12 (2)	-2 (2)	1 (1)	2 (1)
C12	6 (1)	8 (1)	7 (1)	-1 (1)	1 (1)	2 (1)
C22	7 (1)	5 (1)	7 (1)	-1 (1)	-1 (1)	0 (1)
C32	5 (1)	11 (2)	8 (1)	3 (1)	0 (1)	-2 (1)
C42	9 (1)	9 (1)	8 (1)	3 (1)	1 (1)	1 (1)
C52	9 (1)	6 (1)	7 (1)	1 (1)	0 (1)	0 (1)
C13	9 (1)	6 (1)	7 (1)	-1 (1)	0 (1)	0 (1)
C23	7 (1)	6 (1)	5 (1)	0 (1)	2 (1)	2 (1)
C33	8 (1)	8 (1)	5 (1)	-3 (1)	-1 (1)	-1 (1)
C43	10 (1)	9 (1)	7 (1)	-1 (1)	-1 (1)	0 (1)
C53	6 (1)	10 (1)	6 (1)	-4 (1)	-1 (1)	0 (1)
C14	8 (1)	8 (1)	10 (2)	-2 (1)	3 (1)	-1 (1)
C24	9 (1)	20 (3)	4 (1)	-5 (2)	1 (1)	0 (2)
C34	13 (2)	11 (2)	9 (2)	-2 (1)	3 (2)	-3 (2)
C44	12 (2)	20 (3)	12 (2)	-7 (2)	6 (2)	-7 (2)
C54	8 (1)	12 (2)	15 (2)	1 (2)	7 (1)	1 (1)
C15	4 (1)	5 (1)	5 (1)	1 (1)	1 (1)	1 (1)
C25	5 (1)	5 (1)	5 (1)	-1 (1)	0 (1)	0 (1)
C35	6 (1)	6 (1)	6 (1)	0 (1)	1 (1)	0 (1)
C45	6 (1)	7 (1)	8 (1)	1 (1)	2 (1)	1 (1)
C55	6 (1)	8 (1)	6 (1)	-1 (1)	3 (1)	1 (1)
O6	7 (1)	12 (1)	8 (1)	1 (1)	0 (1)	-2 (1)
C16	7 (2)	18 (3)	24 (4)	9 (2)	-2 (2)	-7 (1)
C26	9 (2)	20 (3)	11 (2)	4 (2)	-1 (1)	-7 (2)
C36	7 (1)	17 (3)	15 (3)	4 (2)	-1 (2)	-1 (1)
C46	8 (2)	36 (5)	9 (2)	7 (3)	0 (2)	-9 (3)
O7	9 (1)	14 (1)	7 (1)	3 (1)	0 (1)	-1 (1)
C17	7 (1)	18 (3)	7 (1)	0 (2)	-1 (1)	0 (1)
C27	13 (2)	14 (2)	14 (3)	4 (2)	-6 (2)	-1 (2)
C37	23 (3)	19 (3)	19 (4)	14 (3)	-14 (3)	-13 (3)
C47	22 (4)	20 (3)	14 (3)	12 (3)	-7 (3)	-13 (3)
O8	8 (1)	20 (2)	12 (1)	-5 (1)	2 (1)	1 (1)
C18	15 (3)	25 (5)	11 (2)	-4 (3)	0 (2)	-1 (3)
C28	17 (3)	16 (3)	16 (3)	-5 (3)	-3 (3)	7 (3)
C38	13 (3)	22 (4)	21 (4)	-12 (4)	-1 (3)	-2 (3)
C48	16 (4)	46 (9)	39 (8)	-32 (8)	-11 (4)	13 (5)

Die Kohlenstoffatome der fünfgliedrigen Cyclopentadienyl- und THF-Ringe wurden zunächst jeweils fortlaufend von 1–5 bzw. 1–4 nummeriert. Zur Unterscheidung der Ringe tritt eine weitere Laufzahl hinzu. Dabei kennzeichnen die Endziffern 1–3 dreifach verbrückende C_5H_3 -Einheiten, während die Endziffern 4 und 5 die (σ - C_5H_5)-Gruppe und das C_5H_3 -Anion charakterisieren. Kohlenstoff- und Sauerstoffatome mit den Endziffern 6–8 gehören zu koordinierenden THF-Molekülen.

Tabelle 5 Intramolekulare Bindungslängen (pm) und -winkel (°). Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen nur die Koordinatengenauigkeit (Tab. 3), nicht den Fehler- einfluß der Gitterkonstanten (Tab. 1). Die Mittelwerte (M. W.) berechnen sich aus den Einzelwerten der jeweiligen Gruppe; bei Mittelung von mehr als zwei Größen ist die mittlere Abweichung [8g] angegeben. Der Einfluß der thermischen Bewegung wurde nicht korrigiert

	M.W.					
Sb1-C11	212 (2)	Sb1-C12	212 (2)	Sb1-C13	216 (2)	213 (1)
Sb3-C15	212 (1)	Sb4-C25	212 (2)			212
Sb2-C21	218 (2)	Sb3-C21	225 (2)	Sb3-C22	219 (2)	221 (2)
Sb2-C23	216 (2)	Sb4-C23	225 (2)	Sb4-C22	220 (2)	
Sb2-C14	228 (2)					228
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	
C1n-C2n	148 (3)	148 (3)	147 (3)	145 (3)	146 (2)**	146 (1) a)
C2n-C3n	150 (2)	149 (3)	155 (3)	135 (4)*	136 (2)**	136 (1) b)
C3n-C4n	140 (3)*	133 (3)*	135 (3)*	140 (4)	132 (2)**	140 (3) c)
C4n-C5n	137 (3)	147 (3)	146 (3)	136 (5)*	148 (2)**	
C5n-C1n	139 (3)*	135 (3)*	136 (3)*	145 (3)	136 (2)**	
Na-Cn5	270 (2)	277 (2)	283 (2)	284 (2)	276 (2)	278 (3)
	n=6	n=7	n=8			
On-C1n	136 (4)	147 (3)	143 (4)			139 (3)
On-C4n	136 (3)	142 (4)	128 (7)			
C1n-C2n	146 (4)	146 (4)	144 (7)			143 (2)
C2n-C3n	148 (5)	150 (5)	134 (6)			
C3n-C4n	143 (4)	139 (5)	136 (8)			
Na-On	235 (2)	235 (2)	226 (2)			232 (3)
C11-Sb1-C12	94,8 (7)	C12-Sb1-C13	96,1 (7)	C13-Sb1-C11	94,8 (7)	95,2 (4)
C23-Sb2-C21	94,3 (6)	C21-Sb3-C22	97,4 (7)	C22-Sb4-C23	96,7 (6)	96,1 (9)
C21-Sb2-C14	96,2 (7)	C23-Sb2-C14	92,2 (7)			94,2
C22-Sb3-C15	91,1 (6)	C22-Sb4-C25	90,7 (6)			90,9
C21-Sb3-C15	96,9 (6)	C23-Sb4-C25	96,7 (6)			96,8
Sb2-C21-Sb3	108,8 (6)	Sb3-C22-Sb4	109,6 (6)	Sb4-C23-Sb2	109,7 (8)	109,4 (3)
Sb1-C11-C21	127 (1)	Sb1-C12-C22	124 (1)	Sb1-C13-C23	121 (1)	124 (2)
Sb1-C11-C51	126 (2)	Sb1-C12-C52	127 (1)	Sb1-C13-C53	127 (1)	127
Sb3-C15-C25	120 (1)	Sb4-C25-C15	120 (1)			120
Sb3-C15-C55	132 (1)	Sb4-C25-C35	133 (1)			133
Sb2-C21-C11	116 (1)	Sb3-C22-C12	113 (1)	Sb4-C23-C13	108 (1)	114 (2)
Sb3-C21-C11	110 (1)	Sb4-C22-C12	113 (1)	Sb2-C23-C13	123 (1)	
Sb2-C21-C31	110 (1)	Sb3-C22-C32	109 (1)	Sb4-C23-C33	101 (1)	107 (2)
Sb3-C21-C31	105 (1)	Sb4-C22-C32	108 (1)	Sb2-C23-C33	111 (1)	
Sb2-C14-C24	103 (1)	Sb2-C14-C54	102 (2)			103
O6-Na-O7	104,9 (6)	O7-Na-O8	91,3 (7)	O6-Na-O8	92,4 (6)	96 (5)
	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	
C5n-C1n-C2n	107 (2)	109 (2)	112 (2)	105 (2)*	108 (1)**	109 (0,4) a)
C1n-C2n-C3n	106 (1)*	104 (2)*	102 (2)*	109 (2)	107 (1)**	104 (1) b)
C2n-C3n-C4n	105 (2)	109 (2)	108 (2)	108 (3)	111 (2)**	108 (1) c)
C3n-C4n-C5n	112 (2)	110 (2)	110 (2)	110 (3)	109 (2)**	
C4n-C5n-C1n	110 (2)	108 (2)	108 (2)	107 (2)	106 (1)**	
	n=6	n=7	n=8			
C1n-On-Na	130 (2)	125 (2)	136 (2)			127 (2)
C4n-On-Na	121 (2)	126 (2)	121 (2)			
C1n-On-C4n	107 (2)	108 (2)	103 (2)			106 (2)
On-C1n-C2n	110 (3)	105 (2)	104 (3)			109 (2)
On-C4n-C3n	113 (3)	110 (3)	113 (4)			
C1n-C2n-C3n	103 (2)	105 (3)	101 (4)			104 (1)
C2n-C3n-C4n	103 (3)	108 (3)	106 (5)			

a) Mittelwert der nicht gekennzeichneten, b) der mit * markierten, c) der mit ** versehenen Größen.

Abb. 3 Stereoskopische Darstellung eines Ionenpaares von **1**

Die Zeichnung wurde mit dem Programm ORTEP [8f] erstellt. Die Schwingungsellipsoide enthalten 25% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Um Überschneidungen zu vermeiden, sind nicht alle Atome der Cyclopentadien-Einheiten 1 und 3 sowie des THF-Rings 6 beschriftet; sie sind analog den übrigen Ringen zu nummerieren

Die Lagen der Wasserstoffatome konnten experimentell nicht bestimmt werden, so daß sich die Angabe der Strukturformel von **1** auf die Analyse der Bindungslängen und -winkel (Tab. 5) sowie auf die Geometrie der Ringe (Tab. 6 und 7) stützt. Die an das Adamantangerüst anellierten fünfgliedrigen Ringe 1 bis 3, der σ -gebundene Ring 4 und der zweifach verbrückende Ring 5 sind planar;

Tabelle 6 Entfernung (pm) der Atome von den Ausgleichsebenen und Winkel zwischen den Flächennormalen Je nach Konformation der Ringe (Tab. 7) werden die Ausgleichsebenen durch drei (*twist*) oder vier (*envelope*) Atome festgelegt, deren Abweichungen mit einem Stern (*) gekennzeichnet sind

a) Cyclopentadien-Ringe 1–5						b) Tetrahydrofuran-Ringe 6–8			
	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5		n = 6	n = 7	n = 8
C1n	0,0*	1,5	0*	0,1*	0*	On	0*	0*	0*
C2n	0,0*	0*	0*	-7,2	-1,0	C1n	-9,5	17,0	26,3
C3n	0,0*	0*	0*	-0,1*	0,8	C2n	25,0	-18,5	-27,2
C4n	0,0*	0*	2,2	0,1*	0*	C3n	0*	0*	0*
C5n	6,2	-1,1	-2,0	-0,1*	0*	C4n	0*	0*	0*
Sb1	10,0	10,3	-7,7	161,3	-206,0	Na	67,6	26,1	-48,6
Sb2	-165,2	-0,3	150,2	215,6	-307,9	Sb1	-607,9	-694,5	-168,0
Sb3	193,5	-180,1	-63,7	384,2	-8,5				
Sb4	30,9	178,8	-205,0	348,2	-13,9				
Na					250,8				

c) Ring 9	
Sb3	0,2*
C15	-0,5*
C25	0,5*
Sb4	-0,2*
C22	65,4

d) angenäherte Symmetrieebene 10	
Sb1	-1,2*
Sb2	-2,4*
C14	2,1*
C45	19,1
Na	-0,4*
O8	-7,8
C12	-1,3*
C22	3,3*
C32	7,9
C42	4,9
C52	-2,9
Sb3	-175,2
Sb4	183,6
C21	-162,4
C23	155,6
O6	179,3
O7	-192,8

e) Winkel (°) zwischen den Flächennormalen	
1–2	117,3
2–3	112,8
3–1	129,7
2–4	96,8
2–5	91,4
5–9	3,4
6–7	14,1
7–8	88,2
8–6	102,2
1–10	115,8
2–10	2,7
3–10	114,4
4–10	94,1
5–10	89,5
6–10	90,2
7–10	93,5
8–10	103,8
9–10	88,7

Faltungswinkel an den Ringen mit *envelope*-Konformation: 1 4,5; 4 5,1; 9 31,1

Tabelle 7 Beschreibung der Konformation durch die Torsionswinkel $\varphi(^{\circ})$

Das Vorzeichen eines Winkels $\varphi(A-B-C-D)$ ist positiv, wenn bei einer Blickrichtung von B nach C die Bindung A-B durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit C-D zur Deckung gebracht wird [14].

a) Fünfringe

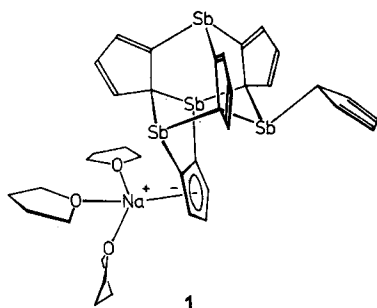
Nach ALLMANN [9] sind bei fünfgliedrigen Ringen je nach dem Muster der Torsionswinkel zwei ausgezeichnete Konformationen zu unterscheiden: „twisted“ (tw; $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$) und „envelope“ Konformation (en; $\varphi_1, -\varphi_2, \varphi_3 = 0, \varphi_4, -\varphi_1$). Der jeweils nur einmal auftretende Winkel φ_3 wird mit einem Stern (*) hervorgehoben; bei cyclischer Anordnung sind die übrigen Werte leicht zuzuordnen

	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
$\varphi(C5n-C1n-C2n-C3n)$	-2,6	1,5	0,9	5,0	1,0
$\varphi(C1n-C2n-C3n-C4n)$	-0,1*	-0,6	1,0	-5,0	-1,3*
$\varphi(C2n-C3n-C4n-C5n)$	2,8	-0,5	-2,4	3,1	1,1
$\varphi(C3n-C4n-C5n-C1n)$	-4,7	1,5	3,0*	0,2*	-0,4
$\varphi(C4n-C5n-C1n-C2n)$	4,4	-1,8*	-2,4	-3,1	-0,4
Konformation	en	tw	tw	en	tw

	n = 6	n = 7	n = 8	Ring 9	
$\varphi(C4n-On-C1n-C2n)$	17,3	-18,7	-28,3	$\varphi(Sb4-C22-Sb3-C15)$	-26,4
$\varphi(On-C1n-C2n-C3n)$	-23,1*	22,5*	35,3*	$\varphi(C22-Sb3-C15-C25)$	16,7
$\varphi(C1n-C2n-C3n-C4n)$	19,0	-18,9	-28,7	$\varphi(Sb3-C15-C25-Sb4)$	0,9*
$\varphi(C2n-C3n-C4n-On)$	-10,0	7,4	12,2	$\varphi(C15-C25-Sb4-C22)$	-17,9
$\varphi(C3n-C4n-On-C1n)$	-4,2	7,0	10,9	$\varphi(C25-Sb4-C22-Sb3)$	26,7
Konformation	tw	tw	tw	Konformation	en

b) Adamantangerüst

$\varphi(C12-Sb1-C11-C21)$	50,0	$\varphi(C13-Sb1-C12-C22)$	46,5	$\varphi(C11-Sb1-C13-C23)$	41,1
$\varphi(Sb1-C11-C21-Sb3)$	-63,2	$\varphi(Sb1-C12-C22-Sb4)$	-60,4	$\varphi(Sb1-C13-C23-Sb2)$	-58,3
$\varphi(C11-C21-Sb3-C22)$	54,2	$\varphi(C12-C22-Sb4-C23)$	56,9	$\varphi(C13-C23-Sb2-C21)$	52,2
$\varphi(C21-Sb3-C22-C12)$	-56,7	$\varphi(C22-Sb4-C23-C13)$	-61,9	$\varphi(C23-Sb2-C21-C11)$	-49,2
$\varphi(Sb3-C22-C12-Sb1)$	65,0	$\varphi(Sb4-C23-C13-Sb1)$	71,3	$\varphi(Sb2-C21-C11-Sb1)$	61,3
$\varphi(C22-C12-Sb1-C11)$	-48,9	$\varphi(C23-C13-Sb1-C12)$	-54,2	$\varphi(C21-C11-Sb1-C13)$	-46,6
$\varphi(C23-Sb2-C21-Sb3)$	76,1	$\varphi(C21-Sb3-C22-Sb4)$	70,7	$\varphi(C22-Sb4-C23-Sb2)$	74,7
$\varphi(Sb2-C21-Sb3-C22)$	-74,5	$\varphi(Sb3-C22-Sb4-C23)$	-70,1	$\varphi(Sb4-C23-Sb2-C21)$	-76,8



die Auslenkungen der Atome in Richtung auf eine *twist*- oder *envelope*-Konformation bleiben gering. Hierzu im Gegensatz steht die starke Wellung der THF-Moleküle, wie sie für fünfgliedrige Ringe mit ausschließlich σ -gebundenen Atomen auch erwartet wird. Die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome C21, C22 und C23 sowie C14 (Abb. 3) bestimmen nun die Lage der Doppelbindungen in den zuge-

hörigen Ringen. Die in Formelbild 1 wiedergegebene Beschreibung von Ring 5 als C_5H_3 -Anion ergibt sich schließlich aus dem erforderlichen Ladungsausgleich für das Natrium-Kation.

Auf Grund der nun bekannten Struktur lautet der systematische Name von Verbindung 1: Natrium-[18-cyclopenta-2,4-dienyl-4,8,12-cyclopenta-2,4-dien-1,1,2-triyl-3a,8a-epistibino-tricyclopenta[1,4,7]tristiboninid] · 3 Tetrahydrofuran. Allerdings deckt sich die hiermit festgelegte Bezifferung nicht mit der von uns gewählten Numerierung der Atome; eine Konkordanz befindet sich in Tab. 3.

Die mittleren Längen der in Tab. 5 mit einem Stern gekennzeichneten C—C-Doppel- und der benachbarten Einfachbindungen weichen mit 136(1) und 146(1) pm signifikant voneinander ab; dieser Unterschied stützt zusätzlich die abgeleitete Konstitution der Verbindung. Die dieses Bild störende, gegenseitige Angleichung der Abstände C31—C41, C41—C51 und C51—C11 dürfte durch die stark anisotrope thermische Bewegung (Tab. 4) der Atome C31, C41 und C51 vorgetäuscht sein. Die unterschiedlichen C—C-Abstände des C_5H_3 -Anions 5 wurden nicht in die Mittelwertbildung einbezogen. Entgegen der Erwartung führt das 6π -System nicht zum Ausgleich; durch mehr als die fünffache Standardabweichung voneinander getrennt, sind vielmehr zwei Gruppen von zwei längeren (146; 148 pm) und drei kürzeren (132; 136; 136 pm) Bindungen zu verzeichnen (Tab. 5). Möglicherweise ist die exzentrische Lage des Natrium-Kations über diesem Ring (Abb. 4) für das beobachtete Muster verantwortlich.

Die Sb—C-Bindungslängen (Tab. 5) erstrecken sich über den weiten Bereich von 212 bis 228 pm. Unter Beachtung einer unterschiedlichen Hybridisierung der beteiligten Kohlenstoffatome können aber die Sb—C(sp^2)- und die Sb—C(sp^3)-Abstände zu zwei Gruppen mit 212—216 bzw. 216—228 pm zusammengefaßt werden. Die zuerst genannten Werte gleichen der mit 215 pm berechneten Summe der Kovalenzradien [10] und dem bereits in einer früheren Publikation [1] mit 216 pm angegebenen Mittel aus entsprechenden experimentellen Daten. Innerhalb

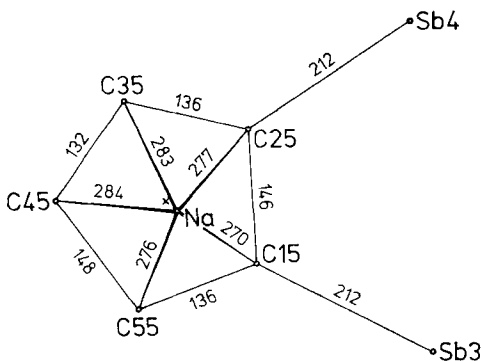


Abb. 4 Exzentrische Koordination des Natriumions an Ring 5

Es ist eine senkrechte Parallelprojektion auf die Ringebene wiedergegeben. Der Schwerpunkt des Fünfrings ist mit x markiert

der zweiten Gruppe zeigen nur die Bindungen Sb2—C21, Sb2—C23, Sb3—C22 und Sb4—C22 in dem basalen Tristibacyclohexanring den Erwartungswert [10] von 218 pm. Die Abstände Sb3—C21 und Sb4—C23 sowie Sb2—C14 hingegen sind mit 225—228 pm bedeutend länger. Tri(cyclopentadienyl)stiban [11] weist die annähernd gleiche mittlere Sb—C-Bindungslänge von 225 pm auf.

Infolge der nicht rotationssymmetrischen Koordination des Natrium-Kations an das C_5H_3 -Anion variieren die Na—Cn5 ($n = 1-5$) Abstände von 270 bis 284 pm (Abb. 4). Sie sind im Mittel beträchtlich kleiner als die mit 283—303 pm für Natrium-cyclopentadienid · 1,2-Bis(dimethylamino)ethan [12] angegebenen Werte. Dieser Unterschied ist verständlich, weil das Metallion in dem hier untersuchten Stiban **1** nur zu einem Gegenion, in der zitierten Verbindung hingegen zu zwei C_5H_5 -Ringen gehört. Vermutlich aufgrund der nur ungenügend abgeschirmten Kationenladung wird der dem Adamantangerüst gegenüberliegende THF-Ligand **8** besonders fest gebunden. Der Na—O8-Abstand liegt mit 226 pm am unteren Ende des Bereichs von 224 bis 248 pm, den Werte aus vergleichbaren Verbindungen [13] aufspannen.

Auf die Planarität der C_5 -Ringe 1—5 (Tab. 6a) haben wir bei der Ableitung der Strukturformel bereits hingewiesen. Die größte Abweichung findet sich bei dem endständig gebundenen Ring 4; der die *envelope*-Konformation charakterisierende Faltungswinkel gleicht mit $5,1^\circ$ (Tab. 6e) dem am Tri(cyclopentadienyl)stiban [11] bestimmten Mittelwert von $4,1^\circ$. Bemerkenswerterweise rückt dort das an Antimon gebundene, hier aber ein benachbartes Kohlenstoffatom aus der Ebene heraus. Die in [11] beobachtete antiperiplanare [14] Partialkonfor-

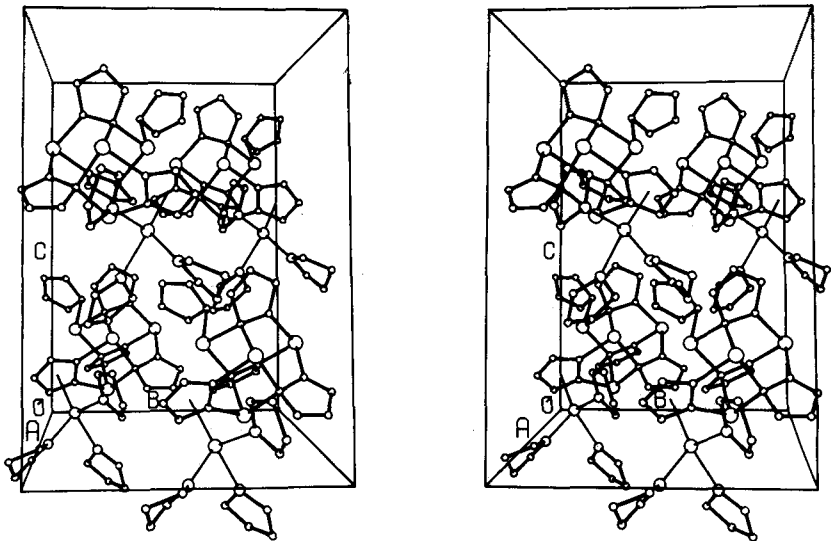


Abb. 5 Anordnung der Ionenpaare in der Elementarzelle. Die Größe der Atome in der ORTEP-Zeichnung [8f] ist willkürlich gewählt

mation der Sb—C-Bindung tritt auch in **1** auf; die zugehörigen Torsionswinkel $\varphi(\text{C21—Sb2—C14—C24})$ und $\varphi(\text{C23—Sb2—C14—C54})$ betragen $-178,7$ und $+167,1^\circ$.

Durch Verbrückung der Antimonatome Sb3 und Sb4 über die anionische C_5H_3 -Gruppe schließen sich unter Beteiligung des Adamantangerüsts ein 1,3-Distibolan- (Tab. 6c), ein 1,3,5-Tristibepan- sowie der dem systematischen Namen zugrunde liegende 1,4,7-Tristibonin-Ring. Der fünfgliedrige Heterocyclus besitzt die *envelope*-, der siebengliedrige die Boot-Konformation. Die THF-Liganden liegen in stark gewellter *twist*-Form vor (Tab. 7); C1n und C2n sind die jeweils ausgezeichneten Atome.

Die Anordnung der Ionenpaare in der Elementarzelle ist in Abb. 5 wiedergegeben. Die THF-Liganden schirmen das Natriumion vollständig nach außen hin ab; im Kristall tritt deshalb keine weitere Assoziation der engen Ionenpaare ein. Wie die in Tab. 8 zusammengestellten Werte zeigen, werden kurze Kation-Anion-Abstände zwischen benachbarten Formeleinheiten nicht beobachtet.

Tabelle 8 Charakteristische intra- und intermolekulare Kontaktabstände

Die Tabelle enthält nur Werte, die kürzer als die um 20 pm erhöhten Summen der van-der-Waals-Radien sind. In b) gehört das jeweils zuerst genannte Atom zur asymmetrischen Einheit; das zweite wurde durch die angegebene Symmetrieoperation erzeugt. Wegen der unbekanntenen Wasserstofflagen sind nur wenige intermolekulare Kontakte zu verzeichnen

a) intramolekular

Sb1—Sb2	417	Sb2—C24	296	Sb3—C17	399	C14—C11	347
Sb1—Sb3	407	Sb2—C54	295	Sb3—O7	387	C14—C21	331
Sb1—Sb4	403	Sb2—C34	367	Sb3—Na	406	C14—C13	346
Sb2—Sb3	360	Sb2—C44	368	Sb4—C46	396	C14—C23	320
Sb3—Sb4	359	Sb2—C15	327	Sb4—Na	419	C24—C33	349
Sb4—Sb2	361	Sb2—C25	328	C32—Na	393	C54—C21	358
						C54—C31	341

b) intermolekular

$x-1/2; y+1/2; z$		$x-1/2; -y+1/2; z+1/2$	
Sb3—C28	395	C24—C16	344

c) van-der-Waals-Radien (pm) [10, 15]: Sb 220; C 170; O 150; Na 230

Bildungsmechanismus

Die komplizierte Konstitution von **1** läßt auf einen mehrstufigen Bildungsmechanismus schließen. Zu dessen Erklärung ziehen wir die Ergebnisse von Untersuchungen heran, die überwiegend in der Arbeitsgruppe um JUTZI an Cyclopentadienylsilanen, -arsanen und -stibanen durchgeführt wurden. Danach können nicht nur Cyclopentadien [16], sondern auch seine ein- [17], zwei- und dreifach trimethylsilyl-substituierten Derivate [18] am sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom

mit Lithiumorganylen metalliert werden. Bei ähnlichen Umsetzungen von Cyclopentadienyl-Verbindungen der Pnikogene fand man neben Metall-Wasserstoff-Austauschreaktionen auch Spaltungen der Vb-Element-Kohlenstoff-Bindungen [19].

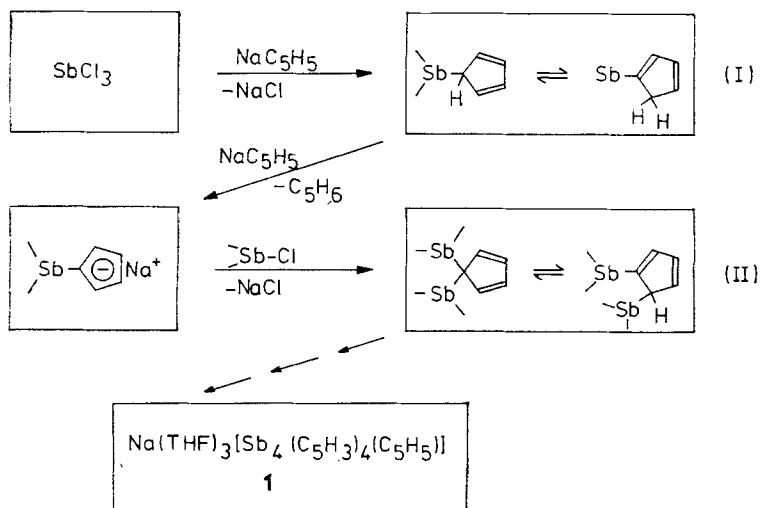
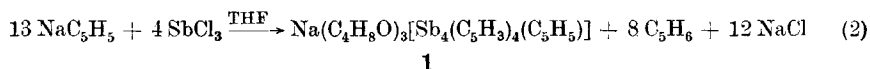


Abb. 6 Vorschlag zum Reaktionsmechanismus (in der oberen rechten Formel sind zwei Valenzstriche am Sb versehentlich nicht gezeichnet worden).

Auf Grund dieser Befunde nehmen wir an (Abb. 6), daß die im ersten Schritt (I) an Antimon gebundene Cyclopentadienylgruppe noch C—H-acid ist und von der ständig im Überschuß vorliegenden Base Natrium-cyclopentadienid metalliert wird. Die Folgereaktion (II) mit einem Chlorstiban führt dann zu zweifach stibanosubstituierten Cyclopentadienen, von denen einige Tautomere ihrerseits wieder metalliert werden können. Über mehrere solche Schritte gelangt man



schließlich zum Endprodukt **1**. Die auf die Bruttoreaktionsgleichung (2) bezogene Ausbeute von immerhin 54% legt nahe, daß über die bereits erwähnte Spaltung von Sb—C-Bindungen durch überschüssiges Natrium-cyclopentadienid [19] eine mögliche Bildung von Polymeren zugunsten von Verbindung **1** zurückgedrängt wird.

NMR-Spektren und Struktur in Lösung

Bei Kenntnis der Kristallstruktur sind auch die NMR-Spektren von **1** zu deuten. Eine fixierte, spiegelsymmetrische Anordnung (Abb. 3) läßt zunächst für das Anion allein elf ^1H - und sechzehn ^{13}C -NMR-Signale erwarten. Mit der bekannten [20], entarteten und an dieser Verbindung **1** bei -26°C bzw. -60°C nachgewiesenen, schnellen 1,2-Verschiebung des endständigen Cyclopentadienyl-

Tabelle 9 Chemische Verschiebungen δ (ppm) und Kopplungskonstanten J (Hz) aus dem 490-MHz- ^1H - und dem 100-MHz- ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **1** bei -26° bzw. -60°C im Vergleich mit Daten aus ähnlichen Verbindungen. Lösungsmittel und Standard Acetonitril- d_3 : $\delta(^1\text{H}) = 1,93$; $\delta(^{13}\text{C}) = 1,30$ (für CD_2). Bei -40°C sind die beiden mit 116,01 und 116,13 ppm angegebenen ^{13}C -Signale nicht getrennt zu registrieren. Die ^{13}C -NMR-Probe wurde deshalb zur Herabsetzung des Gefrierpunktes mit THF verdünnt und bei -60°C gemessen

^1H a)	δ	$^3J_{\text{HH}}$ b)	$^1J_{\text{HH}}$ b)	^{13}C a)	δ c)
H2n, H3n (n = 6–8) d)	1,77 e)	—	—	C2n, C3n (n = 6–8) d)	26,26(t) f)
H1n, H4n (n = 6–8) d)	3,61 e)	—	—	C22	59,73(s)
Hn4 (n = 1–5) g)	5,18(s)	—	—	C1n, C4n (n = 6–8) d)	68,23(t)
H45	5,94(t)	3,1	—	C21, C23	68,80(s)
H35, H55	6,31(d)	3,1	—	C4n (n = 1–5) g)	112,94(d)
H42	6,47(dd)	2,1; 4,2	—	2C h)	116,01(d)
H41, H43	6,54 i)	—	—	1C	116,13(d)
H32 j)	6,70(dd)	4,3	1,0	2C	126,32(d)
H31, H33, H51, H53	7,10–7,13 e)	—	—	1C	127,23(d)
H52 j)	7,25(dd)	2,1	1,0	2C	138,11(d)
				1C	138,86(d)
				1C	142,42(d)
(H_5C_5) $_2$ Sb [21]	5,92(s) k)	—	—	2C	142,61(s)
(H_5C_5)Sb(CH_3) $_2$ [22]	5,95(s) l)	—	—	2C	143,51(d)
(H_5C_5)Sb[$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$] [19]	5,92(s) m)	—	—	2C	150,65(s)
				C12	157,23(s)
				(C_5H_5)Sb[$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$] n)	114,4(d)
				[19]	

a) gleiche Numerierung wie die Kohlenstoffatome in Abb. 2; b) Fehlergrenze 0,2 Hz; c) Die Multiplizität der ^{13}C -NMR-Signale wurde dem teilkoppelten Spektrum entnommen; d) Tetrahydrofuran; e) kompliziertes Multiplett; f) s = Singulett; d = Dublett; t = Triplett; dd = Dublett von Dubletts; g) $\sigma\text{-C}_5\text{H}_5$ -Rest; h) mit Ausnahme von C12 wurden die nun folgenden ^{13}C -NMR-Signale nicht zugeordnet; die Ziffer vor dem Elementsymbol C gibt an, wieviele Kohlenstoffatome zum Signal beitragen; i) X-Teil eines (ABX) $_2$ -Spinsystems; j) Zuordnung unter der Annahme möglich, daß $^3J_{\text{HC}=\text{CH}} > ^3J_{\text{HC}-\text{CH}}$; k) Lösungsmittel Diäthyläther; l) Lösungsmittel Benzol; m) Lösungsmittel Carbondisulfid; n) Lösungsmittel Aceton- d_6 .

rests reduziert sich die Zahl auf neun bzw. vierzehn. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 1 b) kann so anhand der Intensitäts- und Kopplungsbeziehungen vollständig zugeordnet werden. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die erwartete Anzahl von Resonanzlinien. Da wir aber auf zeitraubende, selektive Entkopplungsexperimente verzichtet haben, blieb ihre Zuordnung unvollständig (Tab. 9).

Lösungen von **1** in Acetonitril beginnen sich bereits bei geringfügig erhöhter Temperatur rasch zu zersetzen. In Tetrahydrofuran aber gelingt die Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums bei $+60^\circ\text{C}$ (Abb. 1 c). Überraschenderweise sind unter diesen Bedingungen alle vier C_5H_5 -Gruppen gleichwertig, so daß für diese Wasserstoffkerne nur noch ein Dublett und ein Triplett im ungefähren Intensitätsverhältnis von 2:1 aufgezeichnet werden. Das Adamantangerüst von **1** ist demnach zu einer entarteten Umlagerung befähigt, wobei jede C_5H_5 -Einheit die negative Ladung übernehmen kann. Weitergehende Untersuchungen scheiterten bisher an der thermischen Instabilität der Lösungen.

Präparativer Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Natrium vorgetrocknet und anschließend über Lithiumalanat destilliert oder mit Molekularsieben von Wasserspuren befreit; als Schutzgas diente Reinstargon. Positive δ -Werte geben chemische Verschiebungen zu tieferem Feld an.

Eine Lösung von 44 ml (35,3 g; 0,534 mol) Cyclopentadien in 50 ml THF wird zu 8,0 g (0,348 mol) feingeschnittenem Natrium in 90 ml THF getropft. Nach Auflösung des Metalls und beendeter Gasentwicklung gibt man eine Lösung von 22,8 g (0,100 mol) destilliertem Antimon(III)-chlorid in 40 ml THF langsam in der Siedehitze zu. Anfangs bildet sich ein farbloser Niederschlag, dann erfolgt eine stetige Farbvertiefung über gelb nach dunkelbraun. Der Ansatz wird noch 1,5 h bei Zimmertemperatur geführt, dann filtriert und der Rückstand mit THF ausgewaschen. Zur Entfernung des äußerst feinkörnigen, schwarzen Niederschlags filtriert man anschließend erneut über eine mit Kieselgur bedeckte [23] G3-Fritte. Nach Einengen der rotbraunen Lösung im Vakuum auf etwa 150 ml, Versetzen mit 100 ml n-Pentan und Abkühlen auf -78°C fällt ein rotes, zähes Produkt aus. Abpipettieren der überstehenden Lösung und vorsichtiges Trocknen im Vakuum ergibt eine Rohausbeute von 26,2 g ($^1\text{H-NMR-Spektrum}$: Abb. 1a). Mehrstündiges Evakuieren führt zu einem Gewichtsverlust von 1,5 g; das dann hellbraune Pulver löst sich exotherm in THF.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt wiederholt aus THF ($+20/-78^{\circ}\text{C}$) umkristallisiert, bis die abgeschiedenen Kristalle in der Mutterlauge rein gelb erscheinen. Die in THF-Lösungen bei Zimmertemperatur infolge langsamer Zersetzung von **1** immer wieder in geringen Mengen auftretenden, festen Verunreinigungen müssen vor jeder Kristallisation mit Kieselgur abgetrennt werden. Ausbeute 14,2 g (54%, bezogen auf Gl. (2)).

Zum Nachweis, daß Kieselgur die Produktzusammensetzung nicht beeinflusst, kann man die Niederschläge auch durch Dekantieren abtrennen; dabei muß aber eine größere Zahl von Reinigungsschritten in Kauf genommen werden.

Zur Präparation von Einkristallen pipettiert man die Mutterlauge bei -78°C möglichst weitgehend ab und trocknet den Rückstand unter langsamem Erwärmen auf Zimmertemperatur im Argonstrom. Unter einer Kruste von verwittertem Material finden sich hellgelbe, durchsichtige Kristalle, die von eventuell anhaftenden Bruchstücken gesäubert werden.

Zers.p. $110-115^{\circ}\text{C}$; schwach gelbe, oxydationsempfindliche Kristalle. $^1\text{H-}$ und $^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$: Tab. 9.

Die Berechnungen wurden am Rechenzentrum der Universität Marburg mit der Anlage Telefunken TR 440 durchgeführt. Wir danken Herrn Dr. W. MASSA für seine Hilfe bei der Sammlung des Datensatzes, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Sachmitteln. Dem Beilstein-Institut, Frankfurt am Main, gilt unser Dank für die Aufstellung des rationalen Namens.

Literatur

- [1] I. Mitteilung: O. MUNDT, G. BECKER, H.-J. WESSELY, H. J. BREUNIG u. H. KISCHKE, *Z. anorg. allg. Chem.* **486**, 70 (1982).
- [2] a) G. BECKER, H. FREUDENBLUM u. C. WITTHAUER, *Z. anorg. allg. Chem.* **492**, 37 (1982);
b) M. WIEBER in: GMELIN Handbook of Inorganic Chemistry, 8. Aufl., Sb Organoantimony Compounds, Teil 2, Springer, Berlin 1981.
- [3] E. O. FISCHER u. S. SCHREINER, *Chem. Ber.* **93**, 1417 (1960).
- [4] K. v. DEUTEN u. D. REHDER, *Crystal Struct. Commun.* **9**, 167 (1980).
- [5] A. J. ASHE III, W. BUTLER u. T. R. DIEPHOUSE, *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 207 (1981).
- [6] G. BECKER, G. GUTEKUNST u. C. WITTHAUER, *Z. anorg. allg. Chem.* **486**, 90 (1982).
- [7] A. I. KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961.
- [8] a) U. MÜLLER, R. SCHMIDT u. W. MASSA, CADLP, Programm zur LP-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1979; b) P. MAIN, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data, York 1980; c) G. M. SHELDRIK, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976; d) D. T. CROMER u. J. B. MANN, *Acta Crystallogr. A* **24**, 321 (1968); e) D. T. CROMER u. D. LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970); f) C. K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965; g) G. H. STOUT u. L. H. JENSEN, *X-ray Structure Determination*, S. 423, Macmillan, New York 1968.

- [9] R. ALLMANN, in: A. L. RHEINGOLD (Hrsg.), *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, S. 25, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [10] F. A. COTTON u. G. WILKINSON, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [11] M. BIRKHAHN, P. KROMMES, W. MASSA u. J. LORBERTH, *J. Organomet. Chem.* **208**, 161 (1981).
- [12] T. AOYAGI, H. M. M. SHEARER, K. WADE u. G. WHITEHEAD, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 164; *J. Organomet. Chem.* **175**, 21 (1979); s. auch: R. D. ROGERS, J. L. ATWOOD, M. D. RAUSCH, D. W. MACOMBER u. W. P. HART, *J. Organomet. Chem.* **238**, 79 (1982).
- [13] C. FLORIANI, F. CALDERAZZO u. L. RANDACCIO, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 384; L. RANDACCIO, *Gazz. Chim. Ital.* **104**, 991 (1974); G. FACHINETTI, C. FLORIANI, P. F. ZANAZZI u. A. R. ZANZARI, *Inorg. Chem.* **17**, 3002 (1978); **18**, 3469 (1979); D. J. BRAUER u. G. D. STUCKY, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 3956 (1970); *J. Organomet. Chem.* **37**, 217 (1972); D. J. BRAUER, C. KRÜGER, P. J. ROBERTS u. Y.-H. TSAY, *Angew. Chem.* **88**, 52 (1976); W. S. SHELDRIK, J. KRONER, F. ZWASCHKA u. A. SCHMIDPETER, *Angew. Chem.* **91**, 998 (1979); J. H. NOORDIK, H. M. DOESBURG u. P. A. J. PRICK, *Acta Crystallogr.* **B 37**, 1659 (1981).
- [14] R. S. CAHN, C. INGOLD u. V. PRELOG, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).
- [15] J. E. HUEHEY, *Inorganic Chemistry*, S. 184, Harper and Row, New York 1975.
- [16] E. W. ABEL, M. O. DUNSTER u. A. WATERS, *J. Organomet. Chem.* **49**, 287 (1973).
- [17] I. M. PRIBYTKOVA, A. V. KISIN, YU. N. LUZIKOV, N. P. MAKOVEYEVA, V. N. TOROCHESNIKOV u. YU. A. USTYNYUK, *J. Organomet. Chem.* **30**, C57 (1971).
- [18] P. JUTZI u. R. SAUER, *J. Organomet. Chem.* **50**, C29 (1973).
- [19] P. JUTZI u. M. KUHN, *J. Organomet. Chem.* **174**, 57 (1979).
- [20] N. M. SERGEYEV, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **9**, 71 (1973).
- [21] B. DEUBZER, M. ELIAN, E. O. FISCHER u. H. P. FRITZ, *Chem. Ber.* **103**, 799 (1970).
- [22] P. KROMMES u. J. LORBERTH, *J. Organomet. Chem.* **88**, 329 (1975).
- [23] K. ISSLEIB u. B. HAMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **332**, 179 (1964).

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1982.

Anschr. d. Verf.: Dr. OTTO MUNDT und Prof. Dr. GERD BECKER, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80