

Sirotkin, O.S.; Tenickij, L.A.
(Kazaner Technische Staatsuniversität)

Chemische Verbindungen mit Antimon-Stickstoff-Bindungen.
(Ein Review).

aus: Izvestija. Vysšie učebnye zavedenija. Chimija i chimičeskaja tehnologija.
Moskva, 37 (1994), Nr 4/6, S. 11 - 21.

Russ.: Химические соединения со связями сурьма – азот. (Обзорная статья).
Chimičeskie soedinenija so svjazami sur'ma - azot. (Obzornaja stat'ja).

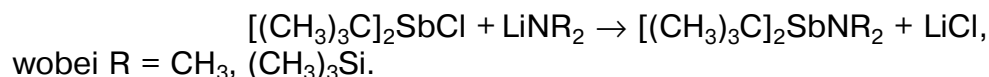
Ein Überblick der Literaturangaben zu synthetisierten anorganischen (kohlenstofffreien) und elementorganischen (gemischten) Verbindungen mit Antimon-Stickstoff-Bindungen. Verallgemeinerungen der wichtigsten Verfahren zu ihrer Synthese, ihrer Eigenschaften und der Identifizierung der Bindungen mittels IR-Spektroskopie. Nachweis für die Möglichkeit der Polymerbildung in Systemen mit Antimon-Stickstoff-Bindungen.

Einleitung

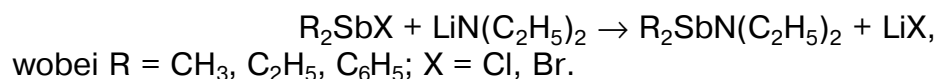
Im vorliegenden Bericht werden die Verbindungen einer recht großen Klasse von sowohl kovalenten als auch Donor/Akzeptor- Antimon-Stickstoff-Vertretern untersucht. Das Interesse an diesen Verbindungen beruht auf dem ungenügenden Untersuchungsstand (im Unterschied zu Verbindungen anderer *p*-Elemente der fünften Hauptgruppe). Für Phosphor gibt es bereits ausführliche Untersuchungen, z.B. von Allcock [1]. Für Arsen haben Schuster und Schrock eine Literaturanalyse durchgeführt [2]. Die Chemie des Antimon wurde von Kočeškov et al. [3] ausführlich dargestellt und wird in den "Annual Reviews" des "Journal of organometallic chemistry" berichtet. Es fehlt jedoch an einem Überblick über den Stand der Chemie bei den Verbindungen mit Sb-N-Bindungen einschließlich ihrer Fähigkeit zur Bildung von polymeren Vertretern mit den genannten Bindungen in der Hauptkette. Außerdem blieben einige Veröffentlichungen völlig unberücksichtigt. Diese Lücke zu schließen ist der Zweck dieser Arbeit.

Sb(III)-Verbindungen mit Sb-N-Bindung

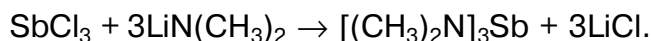
Reaktionen mit stickstoffhaltigen Lithium-Verbindungen. Scherer und Janssen [4] synthetisierten Verbindungen mit Sb-N-Bindung unter Einwirkung von Di(*tert.*-butyl)chlorstiban an Lithium-Derivaten entsprechender Amine nach dem allgemeinen Schema



Nach den NMR-Daten für Bis(trimethylsilyl)amino-di(*tert.*-butyl)-stiban, gewonnen durch Reaktion von [(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{SbCl mit [(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi, stellt man eine erschwerte Drehung bezüglich der Sb-N-Bindung bei 35° fest [4]. Durch Wechselwirkung von Alkyl- oder Phenyl-dichlor- oder -dibromstiban mit Lithium-diethylamid wurden RSb[N(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2-Verbindungen gewonnen [6] nach dem Schema

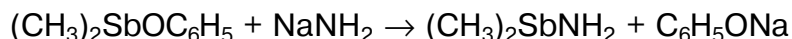


Die Reaktion von Antimontrichlorid mit Lithium-dimethylamid führte zu [(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{Sb nach der Reaktion [7]

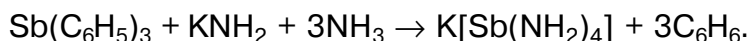


Reaktionen mit NH_2^- , NH_4^+ und NH_3 -gruppenhaltigen Bindungen.

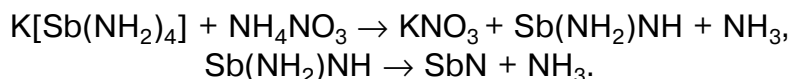
Gewonnen wurde Tris(dimethylstibino)amin nach der Reaktion [8]



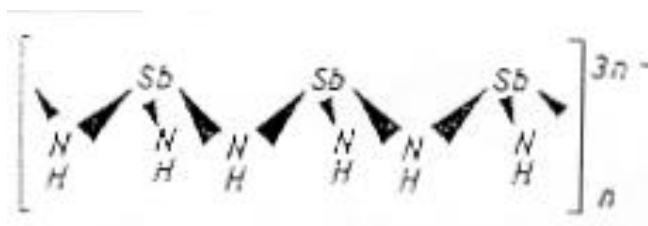
und Weiterreaktion nach $3(\text{CH}_3)_2\text{SbNH}_2 \rightarrow [(\text{CH}_3)_2\text{Sb}]_3\text{N} + 2\text{NH}_3$. Schmitz-DuMont und Ross [9, 10] untersuchten die Reaktion von Triphenylstiban mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak, bei der es zu einer vollständigen Ammonolyse kommt:



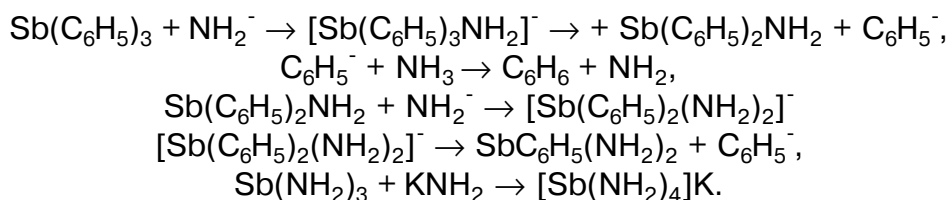
Das Amid spaltet Ammoniak ab: $\text{K}[\text{Sb}(\text{NH}_2)_4] \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{K}[\text{Sb}(\text{NH}_2)_2]$. Bei Erwärmung im Stickstoffstrom über 200°C spaltet das Produkt weiteren Ammoniak ab: $3\text{K}[\text{Sb}(\text{NH}_2)_2] \rightarrow \text{K}_3\text{Sb}_3\text{N}_4 + 2\text{NH}_3$. Bei Wechselwirkung von $\text{K}[\text{Sb}(\text{NH}_2)_2]$ mit NH_4NO_3 in flüssigem Ammoniak bildet sich amorphes Antimonnitrid mit 4 % NO_3^- :



Die Struktur von $\text{K}[\text{Sb}(\text{NH}_2)_2]$ stellt ein Gitter mit einem Anion dar, das nach Auffassung der Verfasser von [10] möglicherweise linear hochmolekular ist:



Der Reaktionsmechanismus wird durch folgendes Schema dargestellt:



Beschrieben wurde die Gewinnung der Komplexe von $[\text{NH}_4]_2\text{SbCl}_5$ durch Suspension von Ammonium- und Antimon(III)-chlorid in Aceton und Methanol [11]. Der gewonnene Komplex ist in organischen Säuren löslich, in organischen Lösungsmitteln unlöslich und hydrolyseempfindlich.

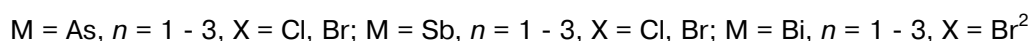
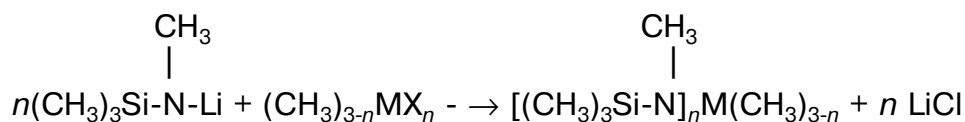
¹ Diese Abbildung wurde [10] S. 330 entnommen. (Anm.d.Übers.)

Durchgeführt wurde die Reaktion von Ammoniumflourid und -chlorid mit SbCl_3 in 10 %iger Salzsäurelösung [12], wobei die Molverhältnisse $\text{NH}_4\text{F} : \text{SbCl}_3$ und $\text{NH}_4\text{Cl} : \text{SbCl}_3$ von 1 : 1 bis 2 : 1 eingesetzt wurden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde $[\text{NH}_4]_2\text{SbCl}_3\text{F}_2$ (bei einem Verhältnis der ursprünglichen Reagentien $\text{NH}_4\text{F} : \text{SbCl}_3 = 2 : 1$) gewonnen. Bei höheren Molverhältnissen von $\text{NH}_4\text{F} : \text{SbCl}_3$ spaltet sich NH_4Cl als feste Phase ab. Die erhaltenen Verbindungen sind luft- und hydrolyseempfindlich.

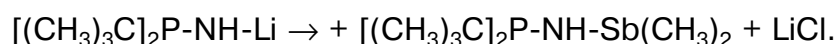
Die Autoren von [14] gewannen Dimethylantimonazid durch Reaktion von HN_3 mit $(\text{CH}_3)_2\text{SbN}(\text{CH}_3)_2$ bei 0°C in Diethylether. Das gewonnene Produkt löst sich in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Toluol usw.) gut und wird bei Licht- und Wärmeeinwirkung nicht zersetzt. Die Molekülmasse des Produkts wurde in Benzol bestimmt, nach den Berechnungen der Verfasser ist es hochmolekular. Sie können in auch nachweisen, daß die Verbindung eine unendliche Zickzackkette bildet, in der die Winkel Sb-N-Sb $126,01^\circ$ und N-Sb-N annähernd $169,1^\circ$ betragen. Die Sb-N-Abstände liegen im Intervall von $2,322(3) - 2,434(3)$ E.

Sochranenko et al. [15] untersuchten die Wechselwirkung im System Antimontrichlorid mit Tris(aminohydrazyllketon) in Dimethylformamid-Lösung. Die ermittelten IR-Spektren zeigen die Bildung eines Komplexes mit Antimon-Stickstoff-Bindung.

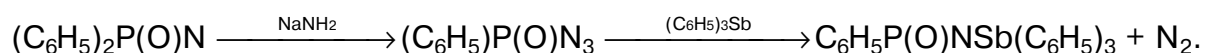
Reaktionen mit stickstoffhaltigen Phosphor- und Organosilicium-Verbindungen. Es wurden verschiedene Typen silylierter und phosphorhaltiger Organoantimonverbindungen mit Sb-N-Bindung nach dem Schema in [16] synthetisiert.



Die Verbindung $[(\text{CH}_3)_3\text{Si-N}(\text{CH}_3)]\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$ ergab sich durch Lösen der Siliciumverbindung in Hexan und Umsetzung mit Dimethylchlorstiban bei 0°C . Das Gemisch wurde 12 h lang bei $44 - 46^\circ\text{C}$ gerührt. Danach wurde filtriert, das Lösungsmittel abdestilliert und mit Hexan gewaschen. Mit $[(\text{CH}_3)_3\text{C}]_2\text{P-NH-Li}$ erfolgte die Reaktion mit Dimethylchlorstiban nach dem Schema [17]:



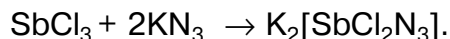
Verbindungen vom Typ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{NSb}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ wurden in einigen Schritten gewonnen nach Schema [18]



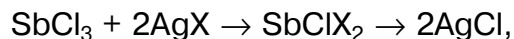
² Dieses Reaktionsschema wurde [16] S. 259 entnommen. (Anm.d.Übers.)

Untersucht wurde die Reaktion von SbCl_3 und $\text{Na}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2]$ bei einem Verhältnis von 1 : 3 [19]. Als Ergebnis erhielt man das farblose Produkt $\text{C}_2\text{H}_5\text{Sb}[\text{NSi}(\text{CH}_3)_3]_2$, das in einigen organischen Lösungsmitteln monomer ist.

Reaktionen mit Verbindungen, die die Gruppen N_3 , NCS, NCO und CN enthalten. Im "Annual review" von 1987 zur Chemie des Antimon [20] sind Reaktionen zur Synthese von Verbindungen mit Sb-N-Bindungen angeführt, zum Beispiel die Umsetzung von Antimontrichlorid mit Kaliumazid in Tetrahydrofuran [21]

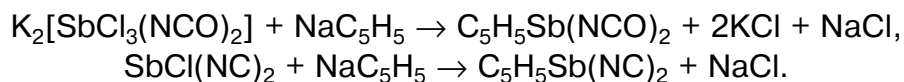


Die Untersuchung der IR-Spektren zeigte, daß Pseudohalogenide mit einem Endatom niedriger Elektronegativität an das Antimon binden. Ersetzt man das Kaliumazid durch Silberpseudohalogenide, wird das Antimon an ein Atom des Pseudohalogenids mit höherer Elektronegativität gebunden, d.h. mit N in den Gruppen CN, NCS:



wobei $\text{X} = \text{NC}, \text{NCS}$.

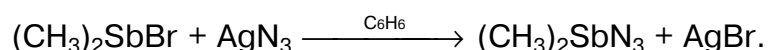
Bei Wechselwirkung von $\text{K}_2[\text{SbCl}_3(\text{NCO})_2]$ und $\text{SbCl}(\text{NC})_2$ mit Natriumcyclopentadienid in Tetrahydrofuran wurden Cyclopentadienylderivate des Antimon gewonnen:



Analog wurde die Verbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ gewonnen. Die elektrische Leitfähigkeit der Antimon-Pseudohalogenide in Nitrobenzol ist schwach, weshalb die Verfasser die Ionennatur der ermittelten Strukturen bezweifeln. Die ebullioskopische Molekülmasse in Aceton zeigt hauptsächlich den monomeren Charakter der ermittelten Strukturen, ausgenommen $\text{K}_2[\text{SbCl}_3(\text{NCO})_2]$. In der Lösung zerfällt letzteres in drei Ionen.

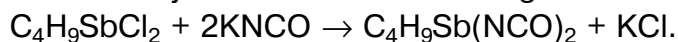
Durch Schwingungsverfahren wurden Substanzen mit komplexer Struktur untersucht, die nach den Reaktionen SbX_3 mit $\text{R}-\text{C}(\text{N}[\text{CH}_3]_2)\text{NXY}$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$) gewonnen wurden [22]. Bei allen Reaktionsprodukten wurde eine "viergliedrige $\text{NCN}'\text{Sb}$ -Struktur" festgestellt. Die sauerstoffhaltigen Produktanalogen der entsprechenden Reaktion bilden "viergliedrige Zyklen" [22], z.B. N-Chlor-N'-methylbenzamid gibt bei Reaktion mit SbBr_3 eine Verbindung, die den Ring COSbN enthält.

Im "Annual review" für 1985 zur Chemie des Antimons [23] ist die Gewinnung der Azidostibane nach Gleichung [24] beschrieben:



Die Reaktion wurde unter Lichtausschluß während einer Woche durchgeführt.

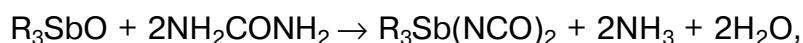
Nach dreistündigem Erwärmen zum Sieden von Isobutylantimondichlorid mit Kaliumisocyanat in Acetonitril erfolgt eine Austauschreaktion [25]:



Civcivadze und Čičua [26] synthetisierten die Komplexe SbNCSR_2 , $\text{R} = \text{C}_5\text{H}_5\text{NCONH}$, also Amide der Pikolin-, Nikotin- oder Isonikotin-Säuren.

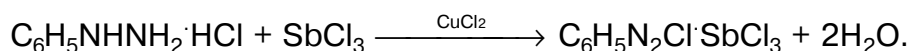
Aufgrund von Röntgenstrukturanalyse und IR-Spektren wurden Schlußfolgerungen gezogen über die Sb-Koordination in den Verbindungen komplexer polyfunktionaler Liganden. Untersucht wurden die pH-Werte der Lösungen der Komplexe in einigen organischen Lösungsmitteln.

Reaktionen mit hydrazinsubstituierten Aminen. Beim Schmelzen von Trialkylantimonoxid mit Harnstoff im Vakuum kommt es zur Bildung von Antimontrialkylisocyanat [27]:



wobei $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$.³

Bei der Wechselwirkung von Phenylhydrazin mit Antimontrichlorid und Luftsauerstoff wurde Mai-Salz gewonnen [28]:



Als Katalysator verwendet man Kupfer(II)chlorid. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{SbCl}_3$ bildet in kalter salzsaurer Lösung ein Doppelsalz mit NH_4Cl .

Bei Umsetzung von SbCl_3 mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ in Tetrachlorethan oder Chlorbenzol bei Temperaturen nahe dem Siedepunkt des Lösungsmittels wurde eine elastische Verbindung gewonnen [29]: $[-\text{Sb}(\text{Cl})_2(\text{NH}_2)\text{-NH-}]_n$. Angegeben sind die IR-Daten des Produkts. Hervorgehoben wird dabei, daß sie in organischen Lösungsmitteln nicht löslich ist. die kryoskopisch bestimmte Molekülmasse liefert den Nachweis über die oligomere Beschaffenheit des Produkts.

Durch Wechselwirkung von Sb_2O_3 mit NH_4Cl bei 360 - 365 °C in der Atmosphäre der Zersetzungsprodukte von Ammoniumchlorid, sowie bei der von NH_3 mit etherischer SbCl_3 -Lösung wurde der Komplex $\text{SbCl}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ erhalten [30].

³ $\text{R}_3\text{Sb}(\text{NCO})_2$ findet sich zwar in Goel, R.G.; Ridley, D.R.: Organoantimony(V) pseudohalides. - In: Inorganic and nuclear chemistry letters. Oxford/New York/Braunschweig, 7 (1971), Nr 1, S. 21 - 23 und in Goel, R.G.; Ridley, D.R.: Organonantimony compounds. 4. Preparation, characterization, and vibrational spectra of trimethyl- and triphenylantimony diazides and diisocyanates. - In: Inorganic Chemistry. Stanford, Cal., 13 (1974), Nr 5, S. 1252 - 1255, aber nicht auf dem Weg über R_3SbO dargestellt. Diese Aussage gilt aber nur für $\text{R} = \text{Methyl}$, die Ethyl-Verbindung ist in Chemical Abstracts 1962 - 1991 nicht auffindbar. (Anm.d.Übers.)

Durch Wechselwirkung von SbBr_3 mit $\text{NH}_2(\text{CH}_3)$ in Benzol oder Benzol-Ether-Gemisch wurde der Komplex $\text{SbBr}_3 \cdot \text{NH}_2\text{CH}_3$ gewonnen. Aus den schwingungsspektroskopischen Daten wurde gefolgert, daß der Komplex monomolekular ist. Der N-Donorligand befindet sich in axialer, das freie Elektronenpaar in äquatorialer Lage einer trigonalen Bipyramide.

Untersucht wurde die Darstellung von SbCl_3 -Komplexen mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ und DMF [31]. Das Addukt $\text{SbCl}_3 \cdot \text{DMF}$ fiel aus. Bei 0 °C wurde die elektrische Leitfähigkeit gemessen, der Ionisationsprozeß wurde festgestellt, z.B.



Die Wechselwirkung wässriger SbF_3 -Lösungen mit Verbindungen, die die Gruppe $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ enthalten, ergab bei Zimmertemperatur und verschiedenen Kombinationen der Ausgangskomponenten den Komplex $(\text{N}_2\text{H}_6)_2\text{F}_2[\text{SbF}_5]$ [32]. Festgestellt wurde, daß er eine Gruppe von Ionen $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}$ und SbF_6^{3-} enthält. Nach den DTA-Angaben beginnt die Zersetzung des Komplexes bei 40 °C und endet bei 120 °C.

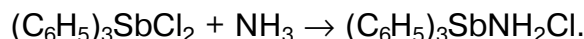
Synthetisch hergestellt wurden die Verbindungen $(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{Sb}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_{3-n}$, wobei $n = 1 - 2$. Als Reagenz wurde Diethylamin benutzt. Die Synthese erfolgte in einem Strom gereinigten Stickstoffs [33].

Als Produkte der entsprechenden R_3Sb ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$) mit Chloramin wurden Verbindungen des Typs $(\text{R}_3\text{SbCl})_2\text{NH}$ erhalten, die leicht hydrolysieren [34].

Nach der Reaktion von SbCl_3 und Diethylamin wurde der bei Zimmertemperatur stabile Komplex $\text{SbCl}_3 \cdot 4\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ synthetisiert, der bei 100 °C im Vakuum in $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ übergeht, jedoch nicht sublimiert.

Sb(V)-Verbindungen mit Sb-N-Bindung

Reaktionen mit Verbindungen, die die Gruppen NH_2^- , NH^{2-} , N^{3-} , enthalten sowie mit NH_3 . Nach der Reaktion von Triarylantimondichlorid mit flüssigem Ammoniak wurde im Autoklaven die Verbindung [35] gewonnen:



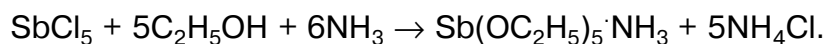
Durch Wechselwirkung von Dichlortrimethylstiban mit Natriumamid wurde in der Ampulle ein Produkt mit Doppelbindung gewonnen [36]⁴:

⁴ Hier kann die Literaturstelle bestehen, auch wenn nicht diese Verbindung ($\text{R}_3\text{Sb} = \text{NH}$), sondern nur deren HCl-Addukt erwähnt wird $[\text{R}_3\text{Sb} = \text{NH}_2]^+\text{Cl}^-$. Die freie Verbindung findet sich in Chemical Abstracts 1962 - 1991 nicht. (Anm.d.Übers.)



Das Produkt ist instabil und kondensiert unter Abscheidung von Ammoniak leicht. Eine analoge Reaktion wurde durchgeführt, indem anstelle von Natriumamid Ammoniak benutzt wurde, der in seiner Wirkung auf Triethylantimonchlorid ein äußerst reaktionsfähiges Salz liefert, das man z.B. als Katalysator verwenden kann.

Nach den Angaben von [37] reagiert Antimonpentachlorid in Tetrachlorkohlenstoff mit Ethanol und Ammoniak. Die NH_3 -Anlagerung beginnt bei schwach positiven Temperaturen. Der bei der Reaktion anfallende Feststoff besteht aus einem Penta(ethoxy)antimon-Addukt mit Ammoniak und Ammoniumchlorid. In dieser Arbeit wurde der Feststoff abfiltriert und mit Chloroform extrahiert. Bei der Konzentration der Lösung schied sich $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5 \cdot \text{NH}_3$ als farbloses, nadelförmig kristallisierendes Produkt ab. Die Abspaltung des NH_3 -Moleküls ist bei Temperaturen über 135°C möglich. Die Untersuchung des pH-Werts der Lösungen des Produkts zeigt, daß die Lösung des Produkts sauer ist. Die Reaktionsgleichung sieht folgendermaßen aus:



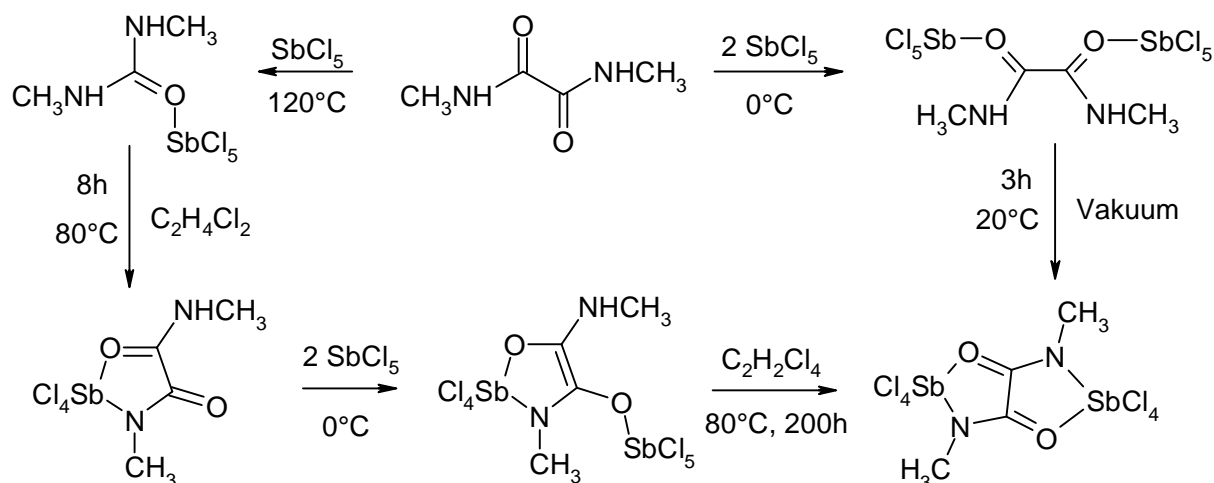
Die IR-Spektren der Sb-N-Bindung sind in [38] angegeben.

In [39] wurde eine Sb(V)-enthaltende Polyamin-Verbindung publiziert. Durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektroskopie wurde die Struktur von $[\text{Sb}(\text{R})_3\text{NHR}'\text{NH}]_n$ mit $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{R}' = \text{CH}_2$ untersucht. Die Molekülmasse des Produkts beträgt $3 \cdot 10^3 - 4 \cdot 10^6$. Untersucht wurden die biologischen Eigenschaften, die Inhibitorwirkung für einige Bakterien, darunter für Krebszellen. Man kann die genannten Verbindungen bei der Bearbeitung von Stoffen und Holzprodukten einsetzen.

Untersucht wurde die Wechselwirkung von SbCl_5 und NH_4Cl in Tetrachlorethan [40]. Das bei Temperaturen von $130 - 140^\circ\text{C}$ in 20 h gewonnene Produkt mit der Formel $[\text{NH}-\text{Sb}(\text{Cl})_3-\text{NH}]_n$ ist in organischen Lösungsmitteln schlecht löslich. Molekülmasse und Viskosität zeigen den oligomeren Charakter des Produkts. Die Struktur der Verbindung wurde mit IR- und NMR-Spektroskopie ermittelt.

Laber und Schmidt [41, 42] haben eine ganze Reihe von Untersuchungen durchgeführt, z.B. die Umsetzung von SbCl_5 mit $(\text{H}_3\text{CNCO})_2$ sowie $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2$ mit KNH_2 bzw. NaNH_2 : $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbCl}_2 + \text{KNH}_2 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb} + \text{NH}_3 + 2\text{KCl}$.

⁵ Die angegebene Reaktion $\text{R}_3\text{SbCl}_2 + \text{KNH}_2/\text{NaNH}_2 \rightarrow \text{R}_3\text{Sb}$ für $\text{R} = \text{Et}$ ist entweder falsch oder stammt nicht von Laber, Schmidt. Alle Veröffentlichungen von Laber enthalten entweder $\text{Sb}(\text{OR})_5$ oder SbCl_4 -Fragmente. (Anm.d.Übers.)

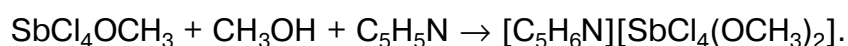


Die Struktur der gewonnenen Verbindungen wurden durch Einsatz spektroskopischer Methoden aufgeklärt. Ersetzt man das Ethylradikal durch ein Phenylradikal, bildet sich ein Trimer: $(C_6H_5)_3Sb = N - Sb(C_6H_5)_3 - N = Sb(C_6H_5)_3$.

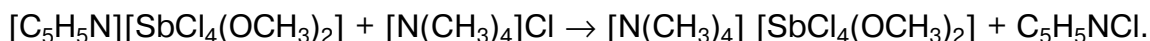
Der Aminokomplex $SbCl_5 \cdot NH_3$ wurde in [43] synthetisiert, seine Löslichkeit in CCl_4 , DMSO, CH_3COOH wurde untersucht. So beträgt sie in CCl_4 bei 25 °C 1,29 mol/l.

Kijima u.a. [44] führten, abweichend von den oben in [37] genannten Bedingungen, eine Reaktion von Antimon(V)chlorid mit Ammoniak in Ethanol durch. Bei der Produktidentifizierung stützten sie sich hauptsächlich auf die IR-Spektroskopie.

Durch Reaktion zwischen dem Tetrachloroalkoxistiban mit Methanol in Pyridin wurde das komplexe Produkt [45] erhalten:

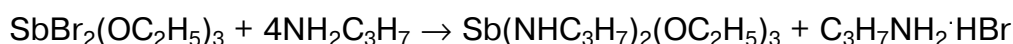


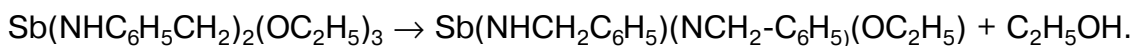
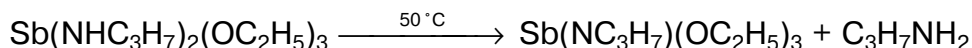
Durch Zugabe von $[N(CH_3)_4]Cl$ kann das Kation ausgetauscht werden:



Die gewonnene Verbindung ist instabil. Durch Röntgengoniometeraufnahmen wurden die Substanzen auf Reinheit geprüft.

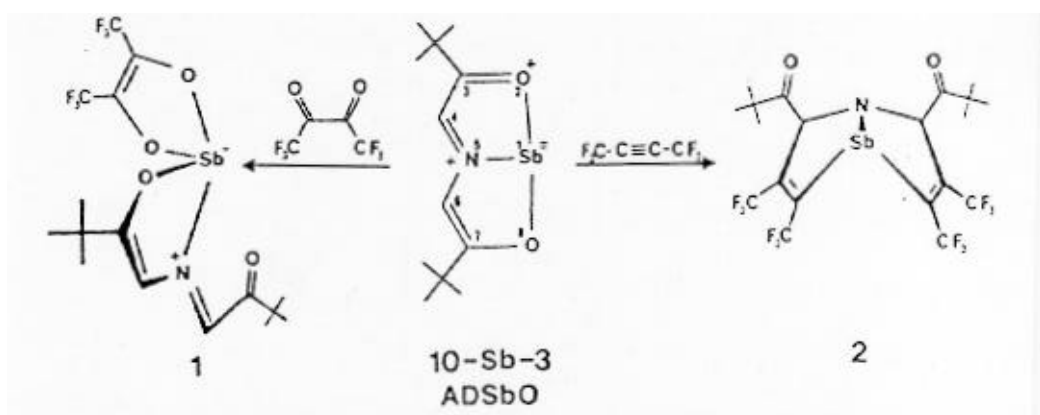
Untersucht wurde die Wechselwirkung von $SbBr_2(OC_2H_5)_3$ mit $C_3H_7NH_2$ in Ether in einem Molverhältnis von 1 : 4 [46]. Hierbei bildet sich die ölige Verbindung $Sb(NHC_3H_7)_2(OC_2H_5)_3$, die im Vakuum in $Sb(NC_3H_7)(OC_2H_5)_3$ und $C_3H_7NH_2$ zerfällt. Durch Reaktion von $SbBr_2(OC_2H_5)_3$ mit $C_6H_5CH_2NH_2$ wurde das Produkt $Sb(OC_2H_5)_3(NHCH_2C_6H_5)_2$ gewonnen, das im Vakuum anders zerfällt. Die Produkte sind Öle, die glasförmig nach folgender Reaktionsgleichung gewonnen werden können:





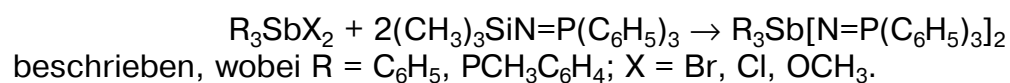
Von denselben Autoren wurde eine Reaktion von $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ mit $\text{SbF}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ durchgeführt. Es wurde $\text{SbF}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{NC}_3\text{H}_7)$ erhalten. Bei Wechselwirkung von $\text{SbF}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ wurde das Produkt $\text{SbF}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)$ gewonnen. Durch Trennung des Reaktionsgemisches im Vakuum wurde Propylaminoantimon(V)triethanolat abgespalten. Seine Molekülmasse entspricht drei Molekülen.

Untersucht wurden Struktur und Chemie der synthetisch hergestellten Verbindungen [47]



Durch Wechselwirkung von SbCl_5 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ in CCl_4 bei 10°C wurde ein Produkt mit der Formel $\text{SbCl}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)$ gewonnen, das durch Behandlung mit Aminen in die Verbindung $\text{SbCl}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$ überführt wurde [48], sehr hygroskopisch ist, seine Farbe bei Feuchtigkeit sowie in Kontakt mit Luft verändert und in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Kryoskopisch wurde in DMSO die Molekülmasse bestimmt und nachgewiesen, daß das Produkt monomer ist. Untersucht wurden die IR-Spektren; dabei wurde festgestellt, daß die Verschiebung der Banden der Sb-Cl-Gruppen in den SbCl_6^- -Oktaedern und der Valenzschwingungen der Sb-N-Bindung mit den Ergebnissen anderer Untersuchungsmethoden übereinstimmen.

Reaktionen mit stickstoffhaltigen Phosphorverbindungen. In [49] wurde die Gewinnung eines Phosphinimins $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{SbNP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ nach der Reaktion

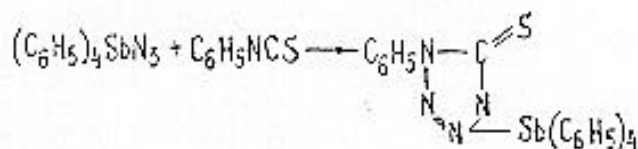


⁶ Diese Abbildung wurde [47] S. 5544 entnommen. (Anm.d.Übers.)

$(C_6H_5)_3SbCl_2$ und $(C_6H_5)_3PNH$ wurden 5 h lang in Toluol-Lösung erwärmt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der ölige Rückstand mit Hexan behandelt, wodurch ein kristalliner Feststoff entstand. Die meisten gewonnenen Antimon-Verbindungen sind Salze, die sich monomer lösen und in Acetonitril nicht dissoziieren.

Durch Reaktion von Antimonpentachlorid mit Bis(dimethylamino)phosphat wurde die Verbindung $[SbCl_4][O_2P(N(CH_3)_2)_2]$ gewonnen [50].

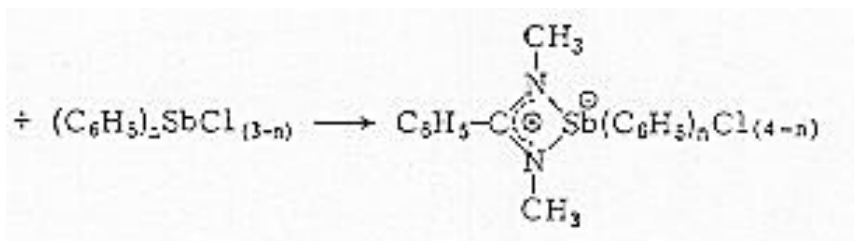
Reaktionen mit Verbindungen, die die Gruppen Pseudohalogenidgruppen enthalten. Untersucht wurde die Reaktion von Aziden des Typs $(C_6H_5)_4SbN_3$ mit Arylisothiocyanaten [51]. Tetraphenylantimonazid und Arylisothiocyanat reagieren bei vierstündigem Erwärmen in Wasser ohne organische Lösungsmittel auf folgende Weise:



Als Reaktanden wurden *para*-Bromphenylisothiocyanat, *para*-Tolylisothiocyanat und *ortho*-Tolylisothiocyanat verwendet. Dabei wurde festgestellt, daß das erstere am reaktionsfähigsten ist.

In [52] wurde die Gewinnung von Polymeren mit dreidimensionaler Struktur und statistisch verteilten quasi-oktaedrischen $M(CNSn)_{6-x}(CNSb)_x$ -Bausteinen durch oxidative Einwirkung von $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ beschrieben. Die Polymere werden unter Einwirkung von $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ oxidiert. Festgestellt wurde, daß sie eine hohe thermische und chemische Stabilität besitzen (Zerfallstemperatur 325 °C).

Beschrieben wurde in [53] die Synthese der Komplexe vom Typ



wobei $n = 1 - 3$.

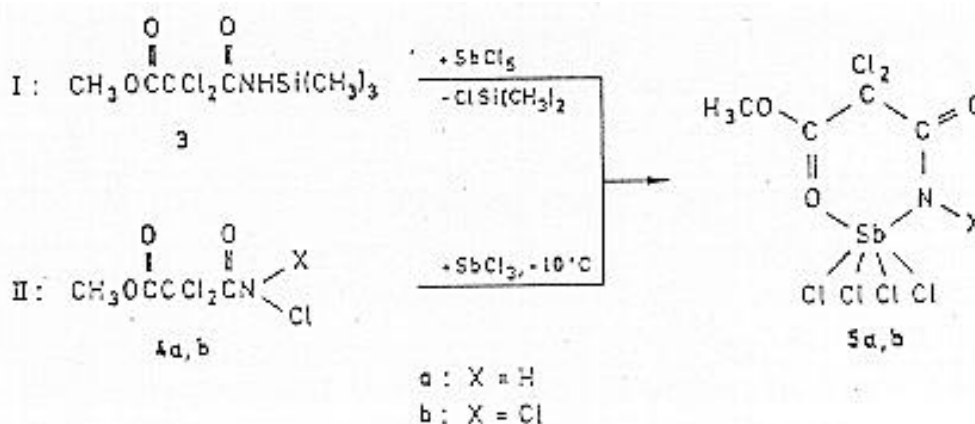
Die Verbindungen wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die Autoren ermittelten, daß sich bei $n = 1$ die Phenylgruppe und ein Chloratom in *trans*-Stellung befinden, bei $n = 2$ hingegen zwei Chloratome in *trans*-Stellung. Der Winkel $NSbN$ beträgt $60,6^\circ$.

⁷ Diese Abbildung wurde Abb. 1b aus [53] S. 1398 entnommen. (Anm.d.Übers.)

Bei Umsetzung von SbCl_5 mit $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NCN}$ in CH_2Cl_2 -Lösung wurde durch Kühlung dimeres $[\text{Cl}_4\text{SbNCNSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ mit planarem Sb_2N_2 -Zyklus gewonnen [54]. Es wurden die IR-, NMR- und Raman-Spektren ermittelt. Die Länge der Sb-N-Bindung beträgt 2,136 - 2,111 Å. Die Winkel NSbN und SbNSb betragen $72,7^\circ$ und $107,3^\circ$.

Durch IR-Spektroskopie wurde die Kristall- und Molekülstruktur von Diethylentriammonium-hexachlorantimonat $(\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_3)\text{SbCl}_6$ untersucht [55]. Nachgewiesen wurde, daß seine Struktur aus monomeren SbCl_6^{3-} -Anionen und $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_3^{3+}$ -Kationen aufgebaut ist.

Durch Wechselwirkung von SbCl_5 mit N-silylierten Verbindungen des Typs $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CCl}_2\text{C}(\text{O})\text{NHSi}(\text{CH}_3)_3$ verläuft die Reaktion nach dem Schema in [56]:



8

Sie erfolgt unter schonenden Bedingungen in aprotischen Lösungsmitteln.

Untersucht wurde die Reaktion bei der Synthese von Verbindungen mit der Formel $\text{Sb}[\text{NHCON}(\text{R})\text{R}']_5$, wobei $\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$. Der Reaktion liegt die Wechselwirkung zwischen Antimon(V)halogenid mit NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen wie Cyanaten bzw. Isocyanaten in Benzol oder Tetrahydrofuran zugrunde. Die gewonnenen Substanzen reagieren mit Alkoholen, Phenolen, Säuren und Wasser. Sie sind als Antipyrene und als Vorstufen zur Polymerisation geeignet. Die Darstellung von $\text{Sb}(\text{NHCONHC}_2\text{H}_5)_5$, $\text{Sb}(\text{NHCONH}_2)_5$ und $\text{Sb}(\text{NHCON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_5$ wird berichtet. Die IR-Spektren der ermittelten Verbindungen sind in [57] angegeben⁹.

Untersucht wurde die Reaktion von äquivalenten Mengen SbCl_3 mit $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{N}_3)_2$ und NaN_3 mit $[(\text{CH}_3)_2\text{SbCl}]^+\text{SbCl}_6^-$ [58] unter Kühlung in Pyridin und Nitrobenzol. Durch Austausch zwischen R_3SbCl_2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ und CH_3) und den entsprechenden Natrium- und Silbersalzen wurden die Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{N}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{NCO})_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}(\text{NCS})_2$ gewonnen, die sehr hydrolyseempfindlich

⁸ Diese Abbildung wurde [56] S. 30 entnommen. (Anm.d.Übers.)

⁹ Die hier angegebenen Harnstoffderivate des fünfwertigen Sb finden sich nicht in den Chemical Abstracts 1962 - 1991 und folglich auch nicht in dem genannten Literaturzitat. (Anm.d.Übers.)

sind. So wurde das Trimethylantimondiazid durch Umsetzung von Trimethylantimondichlorid mit wasserfreiem Natriumazid in Dichlorethan gewonnen.

Tabelle

Identifizierung der Sb-N-Bindungen verschiedener Verbindungen mittels IR-Spektroskopie

Charakteristische Bande in cm^{-1} , Intensität	Verbindung (Atomgruppe)	Bezug	Identifizierte Bindung
360 mittel	$(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_3\text{F}_2$	[12]	n(Sb-N)
368 schwach			
396 mittel	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SbN}_3$	[14]	n(N-Sb-N)
396 mittel	NCNSb	[22]	n(Sb-N)
370 seitl.			
360 schwach	$(\text{CH}_3)_2\text{SbN}_3$	[25]	n(N-Sb-N)
270 - 280 mittel	$(-\text{Sb}(\text{Cl})_2(\text{NH}_2)-\text{NH}-)_n$	[29]	n(Sb-N), n((N-Sb-N)
330 - 340 mittel			
422 schwach	$([\text{H}-\text{C}_3\text{H}_7]_3\text{SbCl})_2\text{NH}$	[34]	n(Sb-N)
365 mittel	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Sb}(\text{Cl})_2\text{NH}$	[34]	n(Sb-N)
497 mittel	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbCl}]_2\text{NH}$	[34]	n(Sb-N)
533 mittel	$[(\text{CH}_3)_2\text{SbCl}]_2\text{NH}$	[34]	n(Sb-N)
380 mittel	$\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5 \cdot \text{NH}_3$	[38]	s(O-Sb-N) n(O-Sb-N)
410 seitl.			
1100 - 1200 mittel	$[-\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NHCH}_3\text{NH}-]_n$	[39]	n(Sb-N)
320 - 330 mittel	$[-\text{NH}-\text{Sb}(\text{Cl})_3-\text{NH}]_n$	[40]	n(Sb-N) n(Sb-N)
415 stark		[41]	n(O-Sb-N)
480 stark		[41]	n(O-Sb-N)
475 stark		[41]	n(O-Sb-N)
477 mittel		[41]	n(O-Sb-N)
185 seitl.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb} = \text{NH}$	[42]	s(Sb-N) n(Sb-N)
370 mittel			
409 mittel	$\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5 \cdot \text{NH}_3$	[43]	n(O-Sb-N) n(Sb-N)
350 mittel	$\text{SbF}_2(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$	[46]	n(O-Sb-N)
450 mittel			
480 mittel	$\text{Sb}(\text{NHCONHC}_2\text{H}_5)_5$	[57]	n(Sb-N)
510 mittel	$\text{Sb}(\text{NHCONHC}_6\text{H}_5)_5$	[57]	n(Sb-N)
402 mittel	$[(\text{CH}_3)_3\text{SbN}_3]^+ \text{SbCl}_5\text{N}^-$	[58]	s(Sb-N) n(Sb-N)
410 stark			
470 mittel	$(\text{NH}_4)_2\text{SbCl}_5$	[61]	n(Cl-Sb-N)
330 mittel	-	[62]	n(Sb-N)

Als Resultat der von Antimon(III)- und -(V)chloriden ausgehenden Synthesen [29, 40] wurden durch die darauffolgenden Untersuchungen [59, 60] Polymere mit Antimon-Stickstoff-Bindungen identifiziert.

Identifizierung der Sb-N-Bindungen mittels IR-Spektroskopie

Alle bekannten Daten zur Identifizierung der Sb-N-Bindungen mittels IR-Spektroskopie für die verschiedenen oben dargestellten Verbindungen mit einigen Nachträgen aus der Literatur [61, 62] sind in der Tabelle enthalten.

Aus der Analyse dieser Tabelle kann man ersehen, daß die Sb-N-Bindung in einem weiten Intervall des Spektralbereichs von 270 - 280 bis 520 cm^{-1} liegt, außerdem gibt es eine Bande im Bereich 1100 - 1200 cm^{-1} [39].

Bei anorganischen bzw. geometrisch kleinen organischen Gruppen liegen die Banden hauptsächlich im Bereich der niedrigen Wellenzahlen. Zunehmende Anzahl und Größe der organischen Reste (Methyl nach Phenyl) führt zu einer Verschiebung der Sb-N-Banden nach 450 - 520 cm^{-1} .

Literatur

1. Оллок Г.: Фосфоразотистые соединения. Москва: Мир, 1976, 562 стр.
Olkok, G.: Fosforazotistye soedinenija. Moskva: Mir, 1976, 562 S.
Übersetzung aus dem Englischen: Allcock, Harry R.: Phosphorus-nitrogen compounds. Cyclic, linear, and high polymeric systems. New York: Academy Press, 1972, XIV, 498 S.
2. Schrock, Alan K.; Schuster; Gary B.: Photochemistry of phenyl azide: chemical properties of the transient intermediates. - In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 106 (1984), S. 5228 - 5234.
Schrock, Alan K.; Schuster; Gary B.: Photochemistry of naphthyl and pyrenyl azides: chemical properties of the transient intermediates probed by laser spectroscopy. - In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., 106 (1984), S. 5234 - 5240.
3. Кочешков К.А.; Сколдинов А.П.; Землянский Н.Н.: Методы элементоорганической химии. Сурьма, висмут. Москва: Наука, 1976, 483 стр.
Kočeškov, K.A.; Skoldinov, A.P.; Zemljanskij, N.N.: Metody elementoorganičeskoj chimii. Moskva: Nauka, 1976, 483 S.
<Methods of organometallic chemistry; russ.>
4. Scherer, Otto J.; Janssen, Walter: Rotationsbehinderung um die Arsen- und Antimon-Stickstoff-Bindung. - In: Chemische Berichte. Weinheim, 103 (1970), S. 2784 - 2793.
5. Wannagat, Ulrich; Niederprüm, Hans: Silylsubstituierte Alkalamide. Beiträge zur Chemie der Silicium-Stickstoff-Verbindungen. 13. - In: Chemische Berichte. Weinheim, 94 (1961), S. 1540 - 1547.¹⁰

¹⁰ In diesem Aufsatz kein Hinweis auf die Feststellungen der Autoren. Auch an anderen Orten nicht gefunden. (Anm.d.Übers.)

6. Meinema, H.A.; Noltes, J.G.: Preparation and properties of diethylaminoorganoantimony(III) derivatives. - In: Inorganic and nuclear chemistry letters. Oxford/New York/London/Paris, 6 (1970), S. 241 - 243.
7. Moedritzer, Kurt: The preparation of trisdimethylaminostibine. - In: Inorganic chemistry. Washington, D.C., 3 (1964), Nr 4, S. 609 - 610.
8. Scherer, Otto J.; Schmidt, Joachim F.; Schmidt, Max: Zur präparativen Darstellung von Tris-Organometall-Aminen. - In: Zeitschrift für Naturforschung. Sektion B: Anorganische Chemie, Organische Chemie, Biochemie. Tübingen, 19B (1964), S. 447.
9. Schmitz-DuMont, O.; Ross, Bernd: Neues Verfahren zur Gewinnung von komplexen Amido-Imidosalzen durch Ammonolyse von Organometallen in Gegenwart von Kaliumamid. - In: Zeitschrift für Naturforschung. Sektion B: Anorganische Chemie, Organische Chemie, Biochemie. Tübingen, 20B (1965), S. 72 - 73.
10. Schmitz-Du-Mont, O.; Ross, B.: Über die Ammonolyse von Organometallen, IV. Die Ammonolyse von Triphenylarsin, Triphenylstibin und Triphenylwismut. - In: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Leipzig/Berlin/Heidelberg, 349 (1974), S. 328 - 336.
11. Gray, H.B.; Billig, E.; Hall, H.; King, L.C.: Metal complexes of pyrones and thiopyrones. In: Journal of inorganic and nuclear chemistry. London, 24 (1962), S. 1089 - 1092.¹¹
12. Земнухова Л.А.: Синтез и исследование ряда соединений сурьмы. Автореферат диссертации кандидата химических наук. Дальневосточный Центр Академии наук СССР. Владивосток, 1974, 121 стр.
Zemnuhova, L.A.: Sintez i issledovanie rjada soedinenij sur'my. Aftoreferat dissertacii kandidata chimičeskich nauk. Dal'nevostočnyj Centr Akademii nauk SSSR. Vladivostok, 1974, 121 S.
<Synthese und Untersuchung einiger Antimon-Verbindungen. Autorreferat der Kandidaten-Dissertation für Chemie; russ.>
13. Freedman, Leon D.; Doak, G.O.: Antimony. Annual survey covering the year 1982. - In: Journal of organometallic chemistry. Amsterdam, 261 (1984), S. 31 - 58.
14. Müller, Joachim; Müller, Ulrich; Loss, Almuth; Lorberth, Jörg; Donath, Harald; Massa, Werner: Dimethylantimonazid: Synthese, Spektren und Kristallstruktur - Dimethylbismutazid: Synthese und Kristallstruktur - Trimethylbleiazid: Verfeinerung der Kristallstruktur. - In: Zeitschrift für Naturforschung. Sektion B: Anorganische Chemie, Organische Chemie, Biochemie. Tübingen, 40B (1985), S. 1320 - 1326.
15. Сохраненко Г.П.; Присяжнюк А.И.; Сенаторова Т.В.: Системы SbCl₃ - тиосемикарбазид - растворитель при 20° C. - Журнал неорганической химии. Москва, 34 (1989), № 8, стр. 2143 - 2147.
Sochranenko, G.P.; Prisjažnjuk, A.I.; Senatorova, T.V.: Sistemy SbCl₃ - tiosemikarbazid - rastvoritel' pri 20° C. - In: Žurnal neorganičeskoj chimii. Moskva, 34 (1989), Nr 8, S. 2143 - 2147.
engl.: SbCl₃ - thiosemicarbazide - solvent system at 20° C. - In: Russian Journal of inorganic chemistry. London, 34 (1989), Nr 8, S. 1218 - 1221.

¹¹ Dieses Zitat ist sicherlich falsch. Die gesuchte Verbindung findet sich in: Prasad, Sarju; Prasad Singh, Narayani: Compounds of antimony trichloride with other metal chlorides in nonaqueous medium. - In: Journal of the Indian Chemical Society. Calcutta, 42 (1965), Nr 3, S. 195 - 196. (Anm.d.Übers.)

16. Scherer, Otto J.; Hornig, Peter; Schmidt, Max: Silylierte Organometallamine des Arsens, Antimons und Wismuts. - In: Journal of organometallic chemistry. Amsterdam, 6 (1966), S. 259 - 264.
17. Scherer, Otto J.; Janssen, W.M.: Elementoorganische Amin/Imin-Verbindungen. X. N- und P- Organo(Vb) Element-substituierte Amin- und Imin-Verbindungen des Phosphors. - In: Journal of organometallic chemistry. Amsterdam, 20 (1969), S. 111 - 116.
18. Washburn, Roger M.; Baldwin, Roger A.: Phosphoranes, arsanes, and stibanes. - Patent U.S. 3,189,564 (Cl. 260-2), June 15, 1965, Appl. Nov. 3, 1961, 7 pp.
19. Kolondra, W.; Schwarz, W.; Weidlein, J.: Zwei neue Bis(trimethylsilyl)aminoderivate des Antimons: $\text{MeSb}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2$ und $\text{MeCl}_2\text{Sb}(\text{N}\{\text{SiMe}_3\}_2)_2$. - In: Zeitschrift für Naturforschung. Sektion B: Anorganische Chemie, Organische Chemie, Biochemie. Tübingen, 40B (1985), S. 872 - 877.
20. Freedman, Leon D.; Doak, G.O.: Antimony - Annual survey covering the year 1987. - In: Journal of organometallic chemistry. Amsterdam, 360 (1989), S. 263 - 296.
21. Rastogi, M.K.: Synthesis and characterization of some cyclopentadienylantimony(III) pseudohalides. - In: Synthesis and reactivity in inorganic and metal organic chemistry. New York, 17 (1987), Nr 5, S. 525 - 537.
22. Pfundt, Tibor: Präparative und spektroskopische Untersuchungen an NCNSb- und NCOSb-Vierringen. Stuttgart, Univ., Diss., 1984, 131 S. : Ill., graph. Darst.
23. Freedman, Leon D.; Doak, G.O.: Antimony - Annual survey covering the year 1985. - In: Journal of organometallic chemistry. Amsterdam, 324 (1987), S. 1 - 38.
24. Koketsu, Jugo; Okamura, Masaki; Ishii, Yoshio: Addition reactions of heterocumulenes to the Sb-N bond. - In: Bulletin of the Chemical Society of Japan. Tokyo, 44 (1971), S. 1155 - 1156.¹²
25. Reichle, Walter T.: Preparation and some reactions of diphenylantimony azide and diphenylbismuth azide. - In: Journal of organometallic chemistry. Amsterdam, 13 (1968), S. 529 - 532.¹³
26. Цивцивадзе Т.И.; Чичуа Т.Г.: ИК-спектральное и рентгенографическое исследование комплексов As(3+), Sb(3+) и Bi(3+) с азотсодержащими полидентатными лигандами. - 6 Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений. Ростов-на-Дону, 29.9.-1.10.1987, Тезисы докладов. Москва: 1987, стр. 252. Cívcivadze, T.I.; Čičua, T.G.: IK-spektral'noe i rentenografičeskoe issledovanie kompleksov As(3+), Sb(3+) i Bi(3+) s azotsoderžaščimi polidentatnymi ligandami. - In: 6 Vsesojuznoe soveščanie po chimii nevodnyh rastvorov neorganičeskich i kompleksnyh soedinenij. Rostov-na-Donu, 29.9.-1.10.1987, Tezisy dokladov. Moskva: S. 252.
<IR-Spektral- und röntenographische Untersuchung der Komplexe As(3+), Sb(3+) und Bi(3+) mit stickstoffhaltigen n-zähligen Liganden; russ.>
27. Doleshall, G.; Nesmeyanov, Nic.A.; Reutov, O.A.: Organic derivatives of quinquevalent antimony. I. Synthesis and properties of alkyltetraphenylantimony compounds. - In: Journal of organometallic chemistry. Amsterdam, 30 (1971), S. 396 - 375.¹⁴

¹² Diese Belegstelle ist falsch, richtig ist: [14]. (Anm.d.Übers.)

¹³ Die angegebene Verbindung ${}^t\text{BuSb}(\text{NCO})_2$ findet sich in den Chemical Abstracts 1947 - 1991 nicht. (Anm.d.Übers.)

28. Сергеев П.Т.; Брукер А.Б.: Новый метод получения сурьмяноароматических соединений. - Журнал общей химии. Москва, 27 (1957), стр. 2220 - 2223.
Sergeev, P.T.; Bruker, A.B.: Novyj metod polučenija sur'mjanoaromatičeskich soedinenij. - In: Žurnal obščej chimii. Moskva, 27 (1957), S. 2220 - 2223.
engl.: A new method for the preparation of antimonioaromatic compounds. - In: Journal of general chemistry of the U.S.S.R. New York, 27 (1957), Nr 8, S. 2278 - 2281.
29. Теницкий Л.А.; Сироткин О.С.; Баталина М.В.: Синтез олигостибазана на основе хлорида сурьмы (III). - Известия. Высшие учебные заведения. Химия и химическая технология. Москва, 35 (1992), № 10, стр. 115 - 116.
Tenickij, L.A.; Sirotkin, O.S.; Batalina, M.V.: Sintez oligostibazana na osnove chlorida sur'my (III). - In: Izvestija. Vysšie učebnye zavedenija. Chimija i chimičeskaja tehnologija. Moskva, 35 (1992), Nr 10, S. 135.
<Synthese von Oligostibasan auf der Basis von Antimon(III)chlorid; russ.>
30. Biswas, A.K.; Hall, J.R.; Schweinsberg, D.P.: The synthesis and characterization by infrared and Raman spectroscopy of some ammine, methylamine, di- and tri-methylamine and aniline complexes of group VB(As, Sb and Bi)trihalides. - In: Inorganica chimica acta. Articles. Lausanne, 75 (1983), Nr 1, S. 57 - 64.
31. Mishra, A.K.; Tandon, K.N.; Mishra, R.G.: Some reactions of antimony trichloride in N, N'-dimethylformamide. - In: Journal of the Indian Chemical Society. Calcutta, 60 (1983), Nr 7, S. 617 - 621.
32. Gantar, D.; Rahten, A.: Preparation and characterization of hydrazinium(2+) difluoride pentafluorantimonate(III). - In: Vestnik slovenske kemiske drustva. Ljubljana, 31 (1984), Nr 2, S. 187 - 193.
33. Stevens, John G.; Trooster, Jan M.; Martens, Henry F.; Meinema, Harry A.: Synthesis and ¹²¹Sb Mössbauer study of a number of organoantimony(III) compounds containing antimony-main group V element bonds. - In: Inorganica chimica acta. Articles. Lausanne, 115 (1986), Nr 2, S. 197 - 201.
34. McKenney, Robert L.; Sisler, Harry H.: The chloramination of some substituted stibines. - In: Inorganic chemistry. Washington, D.C., 6 (1967), Nr 6, S. 1178 - 1182.
35. Appel, R.: Über Darstellung und Reaktionen von Arsinaminen und Stibinaminen. - In: Angewandte Chemie. Weinheim, 75 (1963), S. 220 - 221.
36. Rieche, Alfred; Dahlmann, Jürgen; List, Dieter: Metallorganische Peroxyde. 5. Organoperoxy-Verbindungen des Arsens und Antimons. 2. - In: Justus Liebig's Annalen der Chemie. Weinheim, 678 (1964), Nr 11, S. 167 - 182.
37. Laber, R.-A.; Schmidt, A.: Über Antimon(V)-äthoxyverbindungen. - In: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Leipzig/Berlin/Heidelberg, 405 (1974), S. 71 - 76.
38. Laber, R.-A.; Schmidt, A.: Spektroskopische Untersuchungen an Antimon(V)-äthoxiverbindungen. - In: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Leipzig/Berlin/Heidelberg, 409 (1974), S. 129 - 136.

¹⁴ Angabe falsch, siehe Fußnote ³. (Anm.d.Übers.)

39. Carraher, Charles E.; Melissa, D. Naas; Giron, David J., Cerutis, Delie Roselyn: Structural and biological characterization of antimony(V) polyamines. - In: Journal of macromolecular science. Part A: Chemistry. New York/Basel, 19A (1983), Nr 8/9, S. 1101 - 1120.
40. Сироткин О.С.; Теницкий Л.А.; Баталина М.В.: Синтез олигомерных соединений со связями сурьма-азот. - 4 Всесоюзная конференция по химии и физикохимии олигомеров, Нальчик 11 - 13 сент. 1990. Тезисы докладов. Черноголовка: 1990, стр. 81
Sirotkin, O.S.; Tenickij, L.A.; Batalina, M.V.: Sintez oligomernych soedinenij so svjazami sur'ma-azot. - In: 4 Vesojuznaja konferencija po chimii i fizikochimii oligomerov, Nal'čik 11 - 13.9.1990. Tezisy dokladov.: 1990, S. 81.
<Synthese oligomerer Verbindungen mit Antimon-Stickstoff-Bindungen; russ.>
41. Schmidt, Armin: Untersuchungen an Trimethylarsin- und -stibinazidin. - In: In: Chemische Berichte. Weinheim, 101 (1968), S. 3976 - 3980.
42. Laber, Rolf-Armin; Schmidt, Armin: Reaktionsprodukte aus Antimon(V)-chlorid und N, N'-Dimethyloxamid und deren Schwingungsspektren. - In: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Leipzig/Berlin/Heidelberg, 416 (1975), S. 32 - 40.
43. Абдылдаева Ф.А.; Стамбекова Б.Б.: Термохимия аминокомплекса пентахлорида сурьмы. - Термодинамика неорганических соединений. Тезисы докладов. Фрунзе: 1989, стр. 23 - 30.
Abdyldaeva, F.A.; Stambekova, B.B.: Termochimija aminokompleksa pentachlorida sur'my. - In: Termodinamika neorganičeskich soedinenij. Tezisy dokladov. Frunze: 1989, S. 23 - 30.
<Thermochemistry of an antimony pentachloride amino complex; russ.>
44. Kijima, Ichiro; Takahashi, Nobue: Preparation of antimony pentaalkoxide. - In: Kogyo Kagaku Zasshi. Tokyo, 70 (1967), Nr 5, S. 796 - 797.
45. Kodlitz, Lothar; Dlaske, Rainer; Heller, Günther: Chloraustausch an Tetrachlorodialkoxoantimonaten (V). - In: Zeitschrift für Chemie. Leipzig, 9 (1969), Nr 9, S. 348.
46. Hass, Dieter; Cech, Dieter: Versuche zur Darstellung stabiler Antimon(V)-Stickstoff-Verbindungen. - In: Zeitschrift für Chemie. Leipzig, 10 (1970), Nr 2, S. 75.
47. Stewart, Constantine A.; Harlow, Richard L.: Chemistry and structure of the first 10-Sb-3 species. - In: Journal of the American Chemical Society. Washington, D.C., (1985), Nr 19, S. 5543 - 5544.
48. Malhotra, K.C.; Mahajan, V.P.; Chaudhry, S.C.: Phenoxy antimony(V) tetrachloride. - In: Current science. Bangalore, India, 50 (1981), Nr 2, S. 89 - 91.
49. Bajpai, K.; Srivastava, R.C.: Some triphenylphosphinimine derivatives of group IV and V metals. - In: Synthesis and reactivity in inorganic and metal organic chemistry. New York, 12 (1982), Nr 1, S. 47 - 54.
50. Knödler, F.; Schwarz, W.; Schmidt, A.: Zur Reaktion von Bis(dimethylamino)phosphaten mit Antimon(V)chlorid. - In: Zeitschrift für Naturforschung. Sektion B: Anorganische Chemie, Organische Chemie, Biochemie. Tübingen, 42B (1987), Nr 10, S. 1282 - 1290.
51. Bhattacharya, S.N.; Saxena, A.K.; Raj, Prem: Cycloaddition reactions of phenylmetallic azides with unsaturated substrates. - In: Indian journal of chemistry. Section A: Inorganic, bio-inorganic, physical, theoretical and analytical chemistry. New Delhi, 21A (1982), S. 141 - 143.

52. Eller, Stefan; Dülsen, Susan; Fischer, R. Dieter: $[(\text{Me}_3\text{Sn})_2(\text{Me}_3\text{Sb})\text{M}(\text{CN})_6]_\infty$ (M=Fe, Ru): Neuartige Organo-Sn^{IV}/Sb^V-Polymere von besonderer chemischer und thermischer Stabilität. - In: Journal of organometallic chemistry. Amsterdam, 390 (1990), Nr 3, S. 309 - 315.
53. Hartke, Klaus; Wolff, Hans-Michael: Zur 1,3(N@N)-Wanderung N-heterosubstituierter N, N'-Dimethylbenzamidine. - In: Chemische Berichte. Weinheim, 113 (1980), Nr 4, S. 1394 - 1405.
54. Rajca, G.; Schwarz, W.; Weidlein, J.: Tetrachlorantimon-trimethylsilylcarbodiimid-Schwingungsspektrum und Kristallstruktur. - In: Zeitschrift für Naturforschung. Sektion B: Anorganische Chemie, Organische Chemie, Biochemie. Tübingen, 39B (1984), Nr 9, S. 1219 - 1223.
55. Vezzosi, Ida Maria; Battaglia, Luigi Pietro; Corradi, Anna Bonamartini: The crystal and molecular structure of diethylenetriammonium hexachloroantimonate(III). - In: Inorganica chimica acta. Articles. Lausanne, 89 (1984), Nr 3, S. 151 - 155.
56. Morschheuser, O.S.; Latscha, H.P.: Darstellung von zyklischen Sb^V-N-Verbindungen. - In: Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. Leipzig/Berlin/Heidelberg, 525 (1985), Nr 6, S. 29 - 34.
57. Adenosylmethionine production enhancement. Nippon Zeon Co., Ltd. Japan Patent Kokai Tokkyo Koho JP 58 28,296 (Cl. C12P19/40), 19.2.1983. Appl. 81/125,255, 12.8.1981, 3 S. - In: Chemical abstracts. New York, 98 (1983) Nr 177509.¹⁵
58. Nadler, H.G.; Dehnicke, J.: Dimethyldichloroantimon-azid und -cyanat. - In: Journal of organometallic chemistry. Amsterdam, 20 (1975), S. 291 - 298.¹⁶
59. Теницкий Л.А.; Сироткин О.С.; Баталина М.В.: О синтезе и механизме получения олигомеров со связями сурьма-азот. - Известия. Высшие учебные заведения. Химия и химическая технология. Москва, 36 (1993), № 9, стр. 15 - 20.
Tenickij, L.A.; Sirotkin, O.S.; Batalina, M.V.: O sinteze i mehanizme polučenija oligomerov so svjazami sur'ma-azot. - In: Izvestija. Vysšie učebnye zavedenija. Chimija i chimičeskaja tehnologija. Moskva, 36 (1993), Nr 9, S. 15 - 20.
<Synthesis and mechanism of formation of oligomers containing antimony-nitrogen bonds; russ.>
60. Сироткин О.С.; Теницкий Л.А.; Баталина М.В.: Полиэлектролитный эффект и электропроводящие свойства олигомеров, полученных на основе хлоридов сурьмы (III) и (V). - Известия. Высшие учебные заведения. Химия и химическая технология. Москва, 37 (1994), № 1, стр. 70 - 73.
Tenickij, L.A.; Sirotkin, O.S.; Batalina, M.V.: Polielektrolitnyj effekt i elektroprovodjaščie svojstva oligomerov, polučennyh na osnove chloridov sur'my (III) i (V). - In: Izvestija. Vysšie učebnye zavedenija. Chimija i chimičeskaja tehnologija. Moskva, 37 (1994), Nr 1, S. 70 - 73.
<Polyelectrolyte effect and the electroconducting properties of oligomers prepared from antimony(III) and (IV) chlorides; russ.>
61. Maslowsky, Edward: Vibrational spectra of the organic derivatives of the group of VB elements. (Review). - In: Journal of organometallic chemistry. Amsterdam, 70 (1974), S. 153 - 227.

¹⁵ Dieses Literaturzitat steht in keinerlei Zusammenhang mit den beschriebenen Harnstoffderivaten - vgl. Fußnote 9. (Anm.d.Übers.)

¹⁶ Dieses Zitat ist ebenfalls falsch. Wahrscheinlich handelt es sich um eine weitere Veröffentlichung der Autoren, da die Reaktion fachlich richtig erscheint. (Anm.d.Übers.)

62. Накамото, И.: ИК спектры неорганических и координационных соединений. Москва: Наука, 1991, 410 стр.
Nakamoto, I.: IK spektry neorganičeskich i koordinacionnyh soedinenij. Moskva: Nauka, 1991, 410 S.
Engl.: Nakamoto, Kazuo: Infrared spectra of inorganic and coordination compounds. New York: Wiley, 1970, 2. Aufl., XV, 338 S.

Lehrstuhl für
Kunststofftechnologie

Redaktionseingang
2. November 1993

Stuttgart, den 29. April 1998

übersetzt von

(Ottmar Pertschi)
Dipl.-Übersetzer