

Trimethylsilylverbindungen der Vb-Elemente. VI [1]

## Synthese, Molekül- und Kristallstruktur des Tetrakis(trimethylsilyl)distibans im Vergleich mit Tetraphenyldistiban

Von G. BECKER, H. FREUDENBLUM und C. WITTHAUER

Marburg, Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Sonderforschungsbereich 127

Karlsruhe, Institut für Anorganische Chemie der Universität

**Inhaltsübersicht.** Das erstmals bei Spaltungsreaktionen am Tris(trimethylsilyl)stiban von BREUNIG und Mitarb. [9] isolierte Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **1** ist mit hoher Ausbeute auch aus Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid  $\cdot$  2THF und 1,2-Dibromäthan in n-Pentan zugänglich. Die im festen Zustand intensiv rote, in Lösung oder in der Schmelze aber nur noch schwach gelbe Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $a = 680,6(1)$ ;  $b = 1672,8(2)$ ;  $c = 1190,0(1)$  pm;  $\beta = 119,01(5)^\circ$ ;  $Z = 2$  bei  $+20^\circ\text{C}$ . Nach den Ergebnissen einer Röntgenstrukturanalyse ( $R = 0,017$ ) stehen beide Bis(trimethylsilyl)stibano-Gruppen transoid zueinander; charakteristische Bindungslängen und -winkel sind: Sb—Sb 286,7(1); Sb—Si 259,4 pm; Si—Sb—Si 94,46(3); Sb—Sb—Si 98,68(3) und 94,43(3)°. Wie im ähnlichen, kürzlich von АШЕ III und Mitarb. [8] publizierten 2,2',5,5'-Tetramethyldistibolyl wird auch diese Kristallstruktur durch eine nahezu lineare Abfolge von Sb—Sb Hanteln charakterisiert. Der intermolekulare Sb—Sb-Kontakt innerhalb einer solchen Kette ist mit 399 pm gegenüber der mit 440 pm angegebenen Summe der van-der-Waals Radien verkürzt und dürfte elektronische Wechselwirkungen unbekannter Art ermöglichen, die für die Farbigkeit verantwortlich sein könnten. In Übereinstimmung mit dieser Annahme wird eine analoge Kettenbildung bei dem im festen Zustand nur gelben, von REHDER und Mitarb. [44] strukturell bereits untersuchten Tetraphenyldistiban **5** nicht beobachtet.

### Trimethylsilyl Derivatives of Vb-Elements. VI. Synthesis, Molecular and Crystal Structure of Tetrakis(trimethylsilyl)distibine Compared with Tetraphenyldistibine

**Abstract.** Tetrakis(trimethylsilyl)distibine already isolated by BREUNIG et al. [9] from cleavage reactions of tris(trimethylsilyl)stibane may also be obtained in high yields from lithium bis(trimethylsilyl)antimonide  $\cdot$  2THF and 1,2-dibromoethane in n-pentane. This compound intensely red in the solid state, but only slightly yellow in solution or in the melt crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with  $a = 680.6(1)$ ;  $b = 1672.8(2)$ ;  $c = 1190.0(1)$  pm;  $\beta = 119.01(5)^\circ$ ;  $Z = 2$  at  $+20^\circ\text{C}$ . An X-ray structure determination ( $R = 0.017$ ) shows the bis(trimethylsilyl)stibino groups to be arranged in a transoid position. Characteristic bond lengths and angles are: Sb—Sb 286.7(1); Sb—Si 259.4 pm; Si—Sb—Si 94.46(3); Sb—Sb—Si 98.68(3) and 94.43(3)°. As in similar 2,2',5,5'-tetramethyldistibolyl published recently by АШЕ III et al. [8] this crystal structure, too, is characterized by a nearly linear sequence of Sb—Sb groups. Compared with

the sum of van-der-Waals radii the intermolecular Sb—Sb contact in such a chain is shortened from 440 to 399 pm. This probably allows electronic interactions of unknown type responsible for the colour of the crystals. In keeping with this assumption an analogous formation of chains is not found in solid, only yellow tetraphenyldistibine 5 the structure of which has already been studied by REHDER et al. [44].

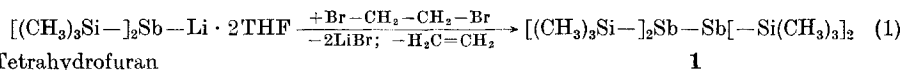
## Einleitung

Mit dem von PANETH u. Mitarb. [2, 3] durch Einwirkung von Methylradikalen auf das Element erstmals dargestellten Tetramethyldistiban [4—6] ist der erste Vertreter einer Reihe bemerkenswerter Verbindungen des dreiwertigen Antimons bekannt geworden, die im festen Zustand eine intensiv rote, in der Lösung oder in der Schmelze jedoch eine nur schwach gelbe Farbe aufweisen. Dieser von mehreren Autoren Thermochromie {[6, 8]; s. auch [7]} genannte Farbwechsel tritt auch bei dem in dieser Arbeit beschriebenen Tetrakis(trimethylsilyl)distiban 1 [9], dem von BREUNIG u. Mitarb. synthetisierten Tetrakis(trimethylgermyl)- [10] und Tetrakis(trimethylstannyl)-Derivat [11] sowie dem kürzlich von der Arbeitsgruppe um ASHE III publizierten 2,2',5,5'-Tetramethyldistibolyl 2 [8] auf. Andere, ebenfalls in Tab. 1 zusammengestellte Distibane besitzen diese Eigenschaft nicht. Bemerkenswerterweise zeigt das von uns kürzlich dargestellte, metallisch glänzende, undurchsichtige Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan [26] einen ähnlichen Farbwechsel von grün nach rot.

## Tetrakis(trimethylsilyl)distiban 1

Tetrakis(trimethylsilyl)distiban 1 wurde zuerst von BREUNIG und BREUNIG-LYRITI [9] bei der Umsetzung von Tris(trimethylsilyl)stiban mit tert-Butyliodid, Iodtrimethylsilan oder elementarem Iod erhalten. Nach eigenen Beobachtungen bilden sich geringe Mengen auch bei der von AMBERGER und SALAZAR [27] beschriebenen Darstellung des Tris(trimethylsilyl)stibans aus Trilithiumantimonid und Chlortrimethylsilan; die Verbindung sublimiert gegen Ende der destillativen Aufarbeitung in eine aufgesetzte Vigreux-Kolonnen und kann an ihrer charakteristischen roten Farbe leicht erkannt werden.

Im Laufe eingehenderer Untersuchungen über Trimethylsilyl-Derivate des Antimons fanden wir, daß Tetrakis(trimethylsilyl)distiban 1 mit guten Ausbeuten auch in einer zur Synthese des Tetrakis(trimethylsilyl)diphosphans [28, 29] und -diarsans [30, 31] analogen Reaktion aus Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid · 2 THF [32, s. auch 33] und 1,2-Dibromäthan zugänglich ist (1).



THF = Tetrahydrofuran

1

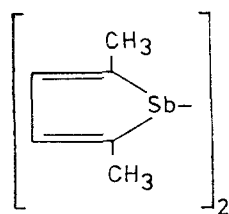
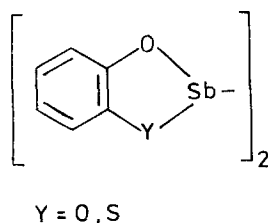
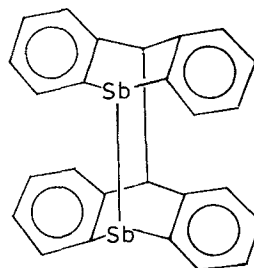
Bereits BREUNIG u. Mitarb. [9] haben die Elementaranalyse und das Massenspektrum der Verbindung angegeben, so daß zur vollständigen Charakterisierung lediglich die noch fehlende, kryoskopisch in Benzol bestimmte Molmasse sowie die <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Parameter ermittelt werden mußten. Die IR- und Raman-Spektren werden gegenwärtig in der Arbeitsgruppe von BÜRGER [34] ausgewertet und die erhaltenen Daten mit Werten des Tetrakis(trimethylsilyl)diarsans [30,31]

verglichen. Da mit dem bereits erwähnten, beim Schmelzen oder Lösen der Verbindung zu beobachtenden Farbwechsel von rot nach gelb eine Zerstörung des Kristallgitters einhergeht, haben wir zur weiteren Klärung des Phänomens zunächst Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **1** röntgenstrukturanalytisch untersucht.

Tabelle 1 Farbe einiger Distibane der Konstitution  $R_2Sb-SbR_2$ 

Substituent R	kristallin	flüssig/gelöst	Literatur
$CH_3$	rot	gelb	[2–6]
$(CH_3)_3Si$ <b>1</b>	rot	gelb	[9]
$(CH_3)_3Ge$	rot	gelb	[10]
$(CH_3)_3Sn$	rot	gelb	[11]
<b>2<sup>a)</sup></b>	rot	gelb	[8]
$C_5H_5$	b)	b)	[12]
$CF_3$	e)	schwach gelb	[14]
$C_2H_5$ <sup>d)</sup>	gelb-orange	gelb	[2, 3, 5, 6, 15, 16]
$(CH_3)_2CH$	e)	gelb	[18]
$(CH_3)_3C$	e)	gelb <sup>e)</sup>	[19]
n- $C_4H_9$	e)	gelb	[18]
c- $C_6H_{11}$	schwach gelb	e)	[20]
$C_6H_5$	gelb	gelb	[21, 22] <sup>f)</sup>
<b>3<sup>g)</sup></b>	gelb	e)	[24]
<b>4<sup>h)</sup></b>	gelblich	e)	[25] <sup>i)</sup>

a) 2,2',5,5'-Tetramethyldistibolyl; Formel s. u. b) Nach neueren Untersuchungen bildet sich bei der Reaktion von Antimon(III)-chlorid und Natrium-cyclopentadienyl nicht Tetra(cyclopentadienyl)distiban, sondern ein Tetrastiba-adamantan mit komplizierter Struktur [13]. c) nicht angegeben. d) mißverständliche Angabe über die Farbänderung in [17a]. e) ölige Flüssigkeit; f) weitere Derivate s. [23]. g) 2,2'-Bis(1,3,2-benzodioxastibolyl); 2,2'-Bis(1,3,2-benzoxathiastibolyl); Formel s. u. h) Dimeres des 9-Stiba-anthracens; Formel s. u. i) weitere Beispiele in [17b].

**2****3****4**

### Kristalldaten von **1**, Meßtechnik und Strukturbestimmung

Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **1** bildet beim Sublimieren nur verwachsene Kristalle; durch Umkristallisieren aus n-Pentan (+20°/–34°C) erhält man aber dicke rote Nadeln geeigneter Größe, deren Nadelachse mit [100] zusammenfällt. Weißenberg- und Buerger-Präzessionsaufnahmen zeigten die Symmetrie  $2/m$  und wiesen mit den Auslöschungen ( $h0l: l = 2n + 1$ ;  $0k0: k = 2n + 1$ ) auf

die Raumgruppe  $P2_1/c$  hin. Tab. 2 enthält die bei  $+20^\circ$  mit den genauen Positionen ( $27^\circ < 2\theta < 35^\circ$ ) von 20 Reflexen am Diffraktometer verfeinerten Gitterkonstanten. Der verwendete Kristall hatte die ungefähren Abmessungen  $0,2 \cdot 0,2 \cdot 0,4 \text{ mm}^3$ ; Angaben zur Messung finden sich in Tab. 3. Die gemessenen Reflexintensitäten wurden in der üblichen Weise [38] aufgearbeitet; auf eine Absorptionskorrektur haben wir bei einem linearen Absorptionskoeffizienten von  $\mu = 24,4 \text{ cm}^{-1}$  verzichtet. Nach Mittelung über alle symmetrieäquivalenten Reflexe verblieben 2071  $F_0$ -Werte. 177 Reflexe mit  $\{F_0 < 2\sigma(F_0)\}$  wurden als nicht beobachtet eingestuft und für die Verfeinerungszyklen auf einen mittleren  $F_0$ -Wert von 25 gesetzt.

Tabelle 2 Kristalldaten des Tetrakis(trimethylsilyl)distibans **1**  
 Monoklin; Raumgruppe  $P2_1/c$ ;  $Z = 2$ ; Meßtemp.  $+20^\circ\text{C}$ ; Raumerfüllung nach KITAIGORODSKII [35] <sup>a</sup>): 70%; Schmp.:  $+119^\circ\text{C}$ .

a 680,6(1) pm	b 1672,8(2) pm	c 1190,0(1) pm	$\beta$ 119,01(5)°	V $1185 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$
---------------	----------------	----------------	--------------------	-------------------------------------

<sup>a</sup>) Den Berechnungen liegen folgende van-der-Waals Radien [36, 37] und Bindungslängen zugrunde: Sb 220; Si 210; C 180; H 117;  $\text{CH}_3$  200; Sb—Sb 285; Sb—Si 260; Si—C 186; C—H 108 pm

Tabelle 3 Angaben zur Messung von **1**

Gerät: Automatisches Vierkreisdiffraktometer Picker-FACS-1.

Strahlung:  $\text{MoK}\alpha$ ; Graphitmonochromator mit Reflex 002.

Gemessener Bereich des reziproken Raumes:  $3,5^\circ < 2\theta < 50^\circ$ ; vier Oktanten

Meßtechnik:  $\omega$ - $2\theta$ -Scan.

Scanbreite  $2,0^\circ$ , variabel mit der Dispersion 0,692 zur Berücksichtigung der  $\alpha_1/\alpha_2$ -Aufspaltung.

Scangeschwindigkeit  $1^\circ/\text{min}$ ; Untergrundmeßzeit 40 sec.

Schwächungsfilter im gebeugten Strahl ab  $10^4$  Impulse/sec.

3 Standardreflexe bei einer Periode von 50 Reflexen.

Sowohl Patterson- als auch direkte Methoden [39] lieferten die Koordinaten des Antimonatoms und der beiden Siliciumatome. Nach mehreren Verfeinerungszyklen und anschließenden Differenz-Fouriersynthesen konnten alle Kohlenstoffatome lokalisiert werden. Durch Einführung anisotroper Temperaturfaktoren sank der konventionelle Gütefaktor  $R = \Sigma (|F_0| - |F_c|) / \Sigma |F_0|$  von 0,081 auf 0,030. Einer bei diesem Wert gerechneten Differenz-Fouriersynthese konnten die Koordinaten aller Wasserstoffatome entnommen werden; sie ließen sich jedoch nicht verfeinern. Den isotropen Temperaturfaktoren ordneten wir den um 3,0 erhöhten Wert der entsprechenden Kohlenstoffatome zu.

Bei den genannten Verfeinerungen minimalisierten wir nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate  $\Sigma (|F_0| - |F_c|)^2$ . Nach dem letzten Zyklus betrug der R-Wert 0,017 für die beobachteten Reflexe allein, 0,018 für den gesamten Datensatz. Eine abschließende Differenz-Fouriersynthese zeigte eine maximale Restelektronendichte von  $0,6 \cdot 10^{30} \text{ e/m}^3$ . In Tab. 4 und 5 sind die Ergebnisse der Strukturbestimmung zusammengestellt. Den berechneten  $F_c$ -Werten liegen diese Daten sowie die Atomformfaktorkurven von CROMER und MANN [41] für die neutralen Atome Sb, Si und C zugrunde. Für die Wasserstoffatome wurden die Werte von STEWART, DAVIDSON und SIMPSON [42] eingesetzt.

## Molekülstruktur von **1**

Abb. 1 zeigt das Molekül in stereoskopischer Darstellung. Einander entsprechende Atome wurden in analoger Weise gekennzeichnet, so daß der auf das Elementsymbol folgenden Ziffer zu entnehmen ist, welchem Siliciumatom ( $m = 1$  oder 2) die betreffende Methylgruppe angehört. Die Bezifferung der Kohlenstoffatome  $C_{mn}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) und der zugehörigen Wasserstoffatome (Tab. 4) unter-

scheidet sich lediglich in einer zusätzlichen Laufzahl. Da die beiden Bis(trimethylsilyl)sibano-Gruppen über ein Inversionszentrum miteinander verknüpft sind und demnach transoid zueinander stehen, werden die Atome der zweiten Molekülhälfte durch ein Apostroph (') von denen der ersten unterschieden.

Tabelle 4 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von 1. Die Debye-Waller-Faktoren  $B$  ( $10^{-20} \text{ m}^2$ ) der Schweratome wurden nach HAMILTON [40] aus den Werten von Tab. 5 berechnet.

	x	y	z	B		x	y	z	B
Sb	0,19543(3)	0,99266(1)	0,98460(2)	3,02(1)	C13	0,3544(7)	0,7929(2)	0,9288(4)	5,87(32)
Si1	0,2828(2)	0,84427(5)	1,04479(8)	3,71(6)	C21	-0,1921(7)	1,0581(3)	0,6581(3)	6,31(32)
Si2	-0,0303(1)	0,96674(5)	0,73988(8)	3,72(6)	C22	-0,2344(6)	0,8823(3)	0,6959(4)	6,17(31)
C11	0,5417(6)	0,8376(2)	1,2054(3)	5,57(27)	C23	0,1706(6)	0,9460(2)	0,6783(3)	5,41(28)
C12	0,0451(7)	0,7912(2)	1,0489(4)	5,99(33)					
H111	0,590	0,780	1,230	8,6	H211	-0,261	1,050	0,571	9,3
H112	0,690	0,863	1,197	8,6	H212	-0,300	1,062	0,678	9,3
H113	0,525	0,861	1,280	8,6	H213	-0,092	1,106	0,679	9,3
H121	0,092	0,741	1,076	9,0	H221	-0,313	0,884	0,612	9,2
H122	0,011	0,815	1,123	9,0	H222	-0,157	0,838	0,732	9,2
H123	-0,075	0,791	0,971	9,0	H223	-0,336	0,896	0,725	9,2
H131	0,397	0,746	0,962	8,9	H231	0,088	0,932	0,595	8,4
H132	0,206	0,792	0,839	8,9	H232	0,249	0,985	0,689	8,4
H133	0,455	0,820	0,915	8,9	H233	0,273	0,902	0,728	8,4

Tabelle 5 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung mit Ausnahme der Wasserstoffatome von 1. Vom Parameter  $U_{ij}$  ( $\text{m}^2$ ) des Temperaturfaktors  $\exp[-2 \cdot \pi^2(U_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + \dots + 2 \cdot U_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$  sind die  $10^{22}$ -fachen Werte aufgeführt.

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	4,14(1)	3,70(1)	3,87(1)	0,23(1)	2,13(1)	0,12(1)
Si1	5,20(5)	3,83(4)	5,24(5)	0,92(4)	2,63(4)	0,56(4)
Si2	4,87(5)	5,70(5)	3,66(4)	0,59(4)	2,15(4)	-0,10(4)
C11	6,78(23)	6,97(23)	6,12(22)	2,56(19)	2,11(18)	1,11(18)
C12	7,96(27)	5,47(21)	9,66(30)	-0,20(19)	4,54(24)	1,47(20)
C13	9,65(30)	5,46(21)	7,73(26)	2,27(20)	4,63(23)	-0,06(18)
C21	9,04(29)	9,48(30)	5,04(21)	3,92(24)	3,08(20)	1,78(20)
C22	6,18(23)	9,38(30)	6,85(25)	-1,62(21)	2,35(20)	-1,77(22)
C23	7,02(23)	9,35(25)	5,79(20)	0,63(19)	4,38(19)	-0,27(18)

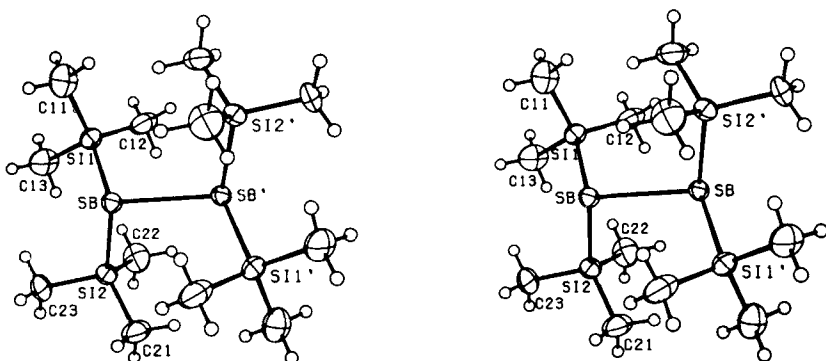


Abb. 1 Stereoskopische Darstellung eines Tetrakis(trimethylsilyl)distiban-Moleküls. Die Zeichnung wurde mit dem Programm ORTEP [43] erstellt. Die Schwingungsellipsoide der Schweratome geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% wieder.

Tabelle 6 Bindungslängen und -winkel (a) sowie Torsionswinkel (b) von **1** (pm bzw. °)

a) Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer der Koordinatenungenauigkeit (Tab. 4) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 2).

Sb—Si1	260,1(1) <sup>a</sup>	Si1—C11	187,2(3)	Si1—C12	187,2(5)	Si1—C13	188,5(5) <sup>a</sup>
Sb—Si2	258,7(1) <sup>a</sup>	Si2—C21	187,4(4)	Si2—C22	188,2(4)	Si2—C23	187,1(5) <sup>a</sup>
Sb—Sb'	286,7(1)						
Si1—Sb—Si2	94,46(3)	Sb'—Sb—Si1	98,68(3)	Sb'—Sb—Si2	94,43(3) <sup>a</sup>		
Sb—Si1—C11	108,4(1)	Sb—Si1—C12	112,7(1)	Sb—Si1—C13	110,5(1)		
Sb—Si2—C21	108,9(1)	Sb—Si2—C22	113,4(1)	Sb—Si2—C23	109,0(1) <sup>a</sup>		
C11—Si1—C12	110,0(2)	C11—Si1—C13	105,7(2)	C12—Si1—C13	109,4(2)		
C21—Si2—C22	108,3(2)	C21—Si2—C23	108,0(2)	C22—Si2—C23	109,2(2) <sup>a</sup>		

b) Beschreibung der Molekülkonformation durch Torsionswinkel  $\varphi(A-B-C-D)$

Zur Vorzeichenfestlegung blickt man von B nach C. Wird die A—B Bindung durch eine Drehung im Uhrzeigersinn mit der C—D Bindung zur Deckung gebracht, erhält der Winkel ein positives Vorzeichen [48].

$\varphi(Sb'-Sb-Si1-C1n)^b$	-108,6	+13,4	+136,0	$\varphi(Si2-Sb-Si1-C1n)^b$	+156,2	-81,8	+40,8
$\varphi(Sb'-Sb-Si2-C2n)^b$	+66,4	-54,2	-176,1	$\varphi(Si1-Sb-Si2-C2n)^b$	+165,5	+44,9	-77,0
$\varphi(Si1-Sb-Sb'-Si2')$	+84,9						

<sup>a</sup>) Mittelwerte: Sb—Si 259,4; Si—C 187,6; Sb—Sb—Si 96,6; Sb—Si—C 110,5; C—Si—C 108,4

<sup>b</sup>) n = 1, 2, 3

Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 6a zusammengestellt. Der Sb—Sb Abstand unterscheidet sich mit 286,7 pm nicht von der Summe der Kovalenzradien ( $r_{Sb}$ : 143 pm [36]) und liegt in einem Bereich von 280—295 pm, der mit Werten von 283,7, 283,5 oder 281,7 pm auch bei dem von VON DEUTEN und REHDER [44] bereits veröffentlichten Tetraphenyldistiban **5**, dem von ASHE III u. Mitarb. [8] kürzlich dargestellten 2,2',5,5'-Tetramethyldistibolyl **2** sowie dem in unserer Arbeitsgruppe untersuchten Tetra(tert-butyl)tetrastibetan [45] angetroffen wird. Auch die bei Polyantimoniden und beim Element ähnlich langen, bereits in einer früheren Publikation [45] aufgeführten Abstände können zum Vergleich herangezogen werden.

Der Sb—Si Abstand weicht mit 259,4 pm nur geringfügig von der Summe der Kovalenzradien ( $r_{Si} = 118$  pm [36]) und den beim Trisilylstiban [46] oder beim Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid · DME [33] gefundenen Werten von 255,7 und 253,2 pm ab; die mittlere Si—C Bindungslänge entspricht mit 187,6 pm dem Standard von 186 pm [47]. Die in Tab. 6a nicht wiedergegebenen C—H Abstände liegen zwischen 80 und 115 pm, die Si—C—H und H—C—H Winkel zwischen 100 und 120°. Man beobachtet eine gestaffelte Anordnung der von den Kohlenstoffatomen ausgehenden Bindungen.

Die Vektoren Si1—C1n (n = 1, 2, 3) und Sb—Si2 stehen annähernd auf Lücke; die entsprechenden Torsionswinkel  $\varphi(Si2-Sb-Si1n-C1n)$  (Tab. 6b) betragen 156,2°; -81,8° und 40,8°. Auch die Bindungen des Siliciumatoms Si2 zu den Kohlenstoffatomen C2n der Methylgruppen sind gegenüber der Sb—Sb' Bin-

dung gestaffelt angeordnet. Im Unterschied hierzu beobachtet man bei einem Torsionswinkel  $\varphi(\text{Sb}'-\text{Sb}-\text{Si1}-\text{C12})$  von nur  $+13,4^\circ$  eine nahezu ekliptische Stellung der Vektoren  $\text{Si1}-\text{C12}$  und  $\text{Sb}-\text{Sb}'$ . Diese Konformation dürfte wohl für die zwar geringfügige, gegenüber  $\text{Sb}'-\text{Sb}-\text{Si2}$  und  $\text{Sb}-\text{Si1}-\text{C11}$  bzw.  $\text{Sb}-\text{Si1}-\text{C13}$  aber doch merkliche Vergrößerung der Winkel  $\text{Sb}'-\text{Sb}-\text{Si1}$  und  $\text{Sb}-\text{Si1}-\text{C12}$  (Tab. 6a) verantwortlich sein. Trotz intensiver Durchsicht der in Tab. 7a gelisteten intramolekularen Kontaktabstände lassen sich keine Gründe für die Aufweitung des Winkels  $\text{Sb}-\text{Si2}-\text{C22}$  auf  $113,4^\circ$  angeben. Bei einem sehr langen  $\text{C22}-\text{Sb}'$  Kontakt von 425 pm (Tab. 7a) führen wir diese Vergrößerung wie beim Tetrakis(trimethylsilyl)diarsan [31] auf den nicht direkt nachweisbaren Einfluß des freien Elektronenpaares zurück; auch intermolekulare Wechselwirkungen können nicht völlig ausgeschlossen werden.

Tabelle 7 Intra- und intermolekulare Kontaktabstände (pm) von 1

Die Tabelle enthält nur Abstände, die kleiner als die um 20 pm erhöhten Summen der van-der-Waals Radien (Tab. 2) sind.

a) intramolekular. Die durch ein Apostroph (') gekennzeichneten Atome gehören zur zweiten Bis(trimethylsilyl)stibano-Gruppe. Ihre Koordinaten werden mit der Symmetrieoperation  $(-x, -y+2, -z+2)$  aus den Daten von Tab. 4 erzeugt.

Si1-C22	398	Si2-C13	386	C12-C22	399	C13-C22	391	C13-C23	368
C13-H233	285	C22-H132	305	C23-H132	317	H123-H222	274	H132-H222	230
H132-H233	245	H133-H233	240						
Sb-Si'	415	Sb-Si2'	401	C12-Sb'	395	C22-Sb'	425	C11-C21'	389
C12-C21'	404	C21-H113'	303	C11-H212'	312	H113-H212'	224	H122-H213'	278

b) intermolekular. Das zuerst genannte Atom gehört zur asymmetrischen Einheit; die Koordinaten des zweiten werden durch die angegebene Symmetrieoperation erzeugt.

$-x+1$	$-y+2$	$-z+2$	$x-1$	$y$	$z$	$-x$	$-y+2$	$-z+1$	$x-1$	$-y+3/2$	$z-1/2$
Sb-Sb		399	C12-C13		420	C21-C23		408	C22-C11		405
C11-C23		407	C22-C23		410	C23-C23		415	C22-H111		310
H112-H213		245	H223-H233		268	H211-H231		276	H222-H111		263
$x$	$-y+3/2$	$z-1/2$	$-x$	$y-1/2$	$-z+3/2$						
C13-C11		411	C13-C21		412						

### Tetraphenyldistiban 5

Die beim Schmelzen oder Lösen einiger Distibane beobachteten, in der Einleitung bereits geschilderten Farbwechsel lassen erwarten, daß sich die Kristallstrukturen der im Festkörper entweder roten oder gelben bzw. nahezu farblosen Distibane in charakteristischer Weise unterscheiden. Als Vertreter der unteren Gruppe (Tab. 1) wählten wir das Tetraphenyl-Derivat 5 für vergleichende Untersuchungen aus. Wie vor kurzem bekannt wurde, haben auch VON DEUTEN und REHDER [44] etwa gleichzeitig mit uns eine Röntgenstrukturanalyse an dieser Verbindung durchgeführt und die wichtigsten Daten inzwischen veröffentlicht.

Tabelle 8 Kristalldaten des Tetraphenyldistibans 5

Monoklin; Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $Z = 2$ ; Meßtemp.  $+20^\circ\text{C}$ ; Raumerfüllung nach KITAIGORODSKII [35]<sup>a</sup>) 74%; Schmp.:  $+120^\circ\text{C}$ .

a 1138,9(8) pm <sup>b</sup> )	b 583,7(2) pm	c 1665,8(9) pm
$\beta$ 105,02(5)°	V 1069,6 · 10 <sup>-30</sup> m <sup>3</sup>	$\mu$ 23,4 cm <sup>-1</sup>

<sup>a</sup>) Der Berechnung liegen die in Tab. 2 aufgeführten van-der-Waals Radien [36, 37] und folgende Bindungslängen zugrunde: Sb—Sb 285; Sb—C 217; C—C 138; C—H 108 pm.

<sup>b</sup>) Die Gitterparameter wurden mit den genauen Positionen ( $10^\circ < 2\theta < 25^\circ$ ) von 12 Reflexen verfeinert.

Tabelle 9 Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung von 5

Gerät: Automatisches Vierkreisdiffraktometer CAD4 der Firma Enraf-Nonius.

Strahlung: MoK $\alpha$ ; Graphitmonochromator.

Gemessener Bereich des reziproken Raumes:  $4,0^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ; vier Oktanten.

Meßtechnik:  $\omega$ -Scan; variable Meßzeit von maximal 120 sec.

Scanbreite:  $(0,7 + 0,35 \cdot \tan \theta)^\circ$ ; Messung des Untergrundes über einen zusätzlichen Bereich von je 1/4 der Scanbreite vor und nach dem Reflex.

Kontrolle der Orientierung: 2 Reflexe bei einer Periode von 300 Reflexen.

Kontrolle der Intensität: 2 Reflexe bei einer Periode von 2 Stunden.

Ungefähre Größe des verwendeten Kristalls: 0,15 · 0,15 · 0,5 mm.

Lp-Korrektur der Reflexintensitäten [49]; keine Absorptionskorrektur.

2824 symmetrieunabhängige  $F_0$ -Werte; 408 unbeobachtete Reflexe mit  $\{F_0 < 2\sigma(F_0)\}$  blieben unberücksichtigt.

Programmsystem SHELX [50]; Atomformfaktorkurven der neutralen Atome [41, 42];

Auswerten der Patterson-Funktion und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen.

Minimalisierung von  $\Sigma (w \cdot [|F_0| - |F_c|]^2)$  mit der Gewichtsfunktion  $w = 0,24/[\sigma(F_0)]^2$ .

Konvergenz bei einem R-Wert  $R = \Sigma (|F_0| - |F_c|) / \Sigma |F_0|$  von 0,026.

Restelektronendichte:  $0,8 \cdot 10^{30}$  e/m<sup>3</sup>.

Tabelle 10 Ortskoordinaten und Parameter des Debye-Waller-Faktors für die Atome der asymmetrischen Einheit von 5. Aufgrund einer anderen Nullpunktswahl weichen die von VON DEUTEN und REHDER publizierten [44] Ortskoordinaten (x; y; z) um (0; 0; -0,5) von den hier angegebenen Werten ab. Die Debye-Waller-Faktoren B (10<sup>-40</sup> m<sup>2</sup>) der Schweratome wurden nach HAMILTON [40] aus den Daten von Tab. 11 berechnet. Auch bei den Wasserstoffatomen konvergierte die Verfeinerung von Ortskoordinaten und isotropen Temperaturfaktoren zu sinnvollen Werten.

	x	y	z	B		x	y	z	B
Sb	0,05747(2)	0,17437(3)	0,46420(2)	3,01(1)					
C1	0,2033(4)	0,2442(6)	0,5739(3)	3,0(2)	C7	0,1627(4)	-0,0682(6)	0,4112(3)	3,4(2)
C2	0,2661(5)	0,4481(7)	0,5762(3)	4,1(3)	C8	0,1041(5)	-0,2361(7)	0,3575(3)	4,0(2)
C3	0,3654(4)	0,4963(8)	0,6429(4)	4,7(3)	C9	0,1708(6)	-0,3868(8)	0,3218(4)	5,0(3)
C4	0,4001(5)	0,3441(8)	0,7075(3)	4,5(3)	C10	0,2935(7)	-0,3668(10)	0,3380(4)	6,0(4)
C5	0,3381(5)	0,1417(8)	0,7068(3)	4,4(3)	C11	0,3521(6)	-0,1953(10)	0,3900(4)	5,9(4)
C6	0,2410(4)	0,0908(7)	0,6398(3)	3,7(2)	C12	0,2884(5)	-0,0473(8)	0,4271(4)	4,7(3)
H2	0,243(4)	0,550(6)	0,534(3)	4(1)	H8	0,016(4)	-0,274(5)	0,347(3)	2(1)
H3	0,407(5)	0,654(7)	0,644(4)	6(1)	H9	0,126(4)	-0,491(7)	0,292(3)	5(1)
H4	0,469(4)	0,366(6)	0,752(3)	4(1)	H10	0,340(6)	-0,467(9)	0,322(4)	7(2)
H5	0,371(5)	0,022(7)	0,753(4)	6(1)	H11	0,434(5)	-0,175(7)	0,409(3)	5(1)
H6	0,197(4)	-0,054(6)	0,643(3)	4(1)	H12	0,327(5)	-0,097(9)	0,456(4)	7(1)



Tabelle 11 Daten zur Anisotropie der thermischen Schwingung der Schweratome von **5**. Vom Parameter  $U_{ij}$  ( $\text{\AA}^2$ ) des Temperaturfaktors  $\exp[-2\pi^2(\bar{U}_{11} \cdot h^2 \cdot a^{*2} + \dots + 2 \cdot \bar{U}_{23} \cdot k \cdot l \cdot b^* \cdot c^*)]$  sind die  $10^{12}$ -fachen Werte aufgeführt.

	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sb	3,51(2)	4,16(1)	3,44(1)	-0,11(1)	0,33(1)	-0,40(2)
C1	3,44(22)	4,11(15)	3,81(23)	-0,18(15)	0,69(18)	0,56(18)
C2	5,27(31)	4,44(20)	5,36(31)	-0,09(19)	0,57(25)	-0,26(23)
C3	4,68(29)	5,57(21)	7,32(38)	0,96(22)	0,76(27)	1,25(29)
C4	4,03(26)	7,74(27)	4,68(27)	-0,01(24)	0,14(22)	2,00(19)
C5	4,52(28)	7,61(27)	4,10(26)	-0,20(23)	-0,02(22)	-0,89(27)
C6	4,29(26)	5,01(18)	4,38(26)	-0,51(19)	0,39(21)	-0,48(22)
C7	4,81(26)	4,86(17)	3,30(22)	-0,06(18)	1,41(20)	-0,05(20)
C8	5,16(30)	5,43(19)	4,63(27)	-0,02(21)	1,49(24)	0,29(22)
C9	7,28(41)	6,13(25)	6,31(36)	0,98(26)	2,85(31)	1,71(28)
C10	8,20(47)	7,63(31)	8,19(46)	-1,22(32)	4,59(39)	1,12(35)
C11	4,84(33)	9,60(63)	8,80(46)	-0,06(31)	3,16(32)	1,99(39)
C12	4,63(30)	7,75(28)	5,92(33)	1,00(24)	1,85(26)	1,66(29)

Tabelle 12 Charakteristische Bindungslängen und -winkel (a), Torsionswinkel (b) sowie Angaben zur Planarität der Phenylringe (c) von **5** (pm bzw. °)

a) Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen berücksichtigen außer den Koordinatengenauigkeiten (Tab. 10) auch den Fehlereinfluß der Gitterkonstanten (Tab. 8).

Sb—Sb'	284,4(1)	Sb—C1	216,6(4)	Sb—C7	218,4(5)
Sb'—Sb—C1	96,7(1)	Sb—C1—C2	117,6(3)	Sb—C1—C6	123,7(3)
Sb'—Sb—C7	93,8(1)	Sb—C7—C8	120,0(4)	Sb—C7—C12	120,8(3)
C1—Sb—C7	94,7(2)				

b) Beschreibung der Molekülkonformation durch Torsionswinkel  $\varphi(A-B-C-D)$ . Die Vorzeichenfestlegung wurde bereits in Tab. 6b erläutert.

$\varphi(C2-C1-Sb-Sb')$	-162,7°	$\varphi(C6-C1-Sb-Sb')$	+20,7°
$\varphi(C8-C7-Sb-Sb')$	+57,2°	$\varphi(C12-C7-Sb-Sb')$	-126,6°

c) Abstände (pm) der Atome von den Ausgleichsebenen. Die Ausgleichsebenen werden von den Kohlenstoffatomen C1 bis C6 und C7 bis C12 der Phenylringe festgelegt.

C1	0	C2	-1	C3	1	C4	0	C5	-1	C6	1
Sb	10	H2	-1	H3	-6	H4	7	H5	9	H6	-4
C7	1	C8	-1	C9	0	C10	1	C11	-1	C12	0
Sb	-7	H8	8	H9	4	H10	12	H11	8	H12	-19

Deshalb werden hier neben einigen Angaben zur Messung (Tab. 9) lediglich die Gitterparameter (Tab. 8), die Ortskoordinaten (Tab. 10) und einige charakteristische Bindungslängen und -winkel (Tab. 12a) bestätigt, die anisotropen Temperaturfaktoren (Tab. 11) sowie die intra- und intermolekularen Kontaktabstände (Tab. 13) zusätzlich angegeben und die Kristallstrukturen des Tetrakis(trimethylsilyl)-**1** und des Tetraphenyldistibans **5** miteinander verglichen.

### Molekülstruktur von **5**

Das nach der Vorschrift von HEWERTSON und WATSON [21] aus Natriumdiphenylantimonid und 1,2-Dichloräthan in flüssigem Ammoniak synthetisierte Tetraphenyldistiban **5** kristallisiert aus Diäthyläther oder 1,2-Dimethoxyäthan

(+20°/−34°C) in dicken gelben Nadeln; die Nadelachse fällt mit [0 1 0] zusammen. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse besitzt auch dieses Molekül ein Inversionszentrum als kristallographisches Symmetrieelement (Abb. 2). Kohlenstoff- und zugehörige Wasserstoffatome wurden in gleicher Weise fortlaufend numeriert; ein Apostroph (') kennzeichnet Atome aus dem inversen Molekülteil.

Tabelle 13 Intra- und intermolekulare Kontaktabstände (pm) in **5**

Die Tabelle enthält nur Abstände, die kleiner als die um 20 pm erhöhten Summen der van-der-Waals Radien (Tab. 2) sind.

a) intramolekular. Die mit einem Apostroph (') gekennzeichneten Atome gehören zur inversen Molekülhälfte. Ihre Koordinaten werden mit der Symmetrieeoperation ( $-x, -y + 2, -z + 2$ ) aus den Daten von Tab. 10 erzeugt.

C1—C7	319	Sb—C2	306	Sb—H2	306	Sb—C1'	377	C1—H8'	312
C1—C12	332	Sb—C6	316	Sb—H6	327	Sb—C6'	373	C6—H8'	318
C6—C7	379	Sb—C8	311	Sb—H8	323	Sb—C7'	370	Sb—H6'	306
C6—C12	381	Sb—C12	313	Sb—H12	349	Sb—C8'	390	Sb—H8'	351

b) intermolekular. Das zuerst genannte Atom gehört zur asymmetrischen Einheit; die Koordinaten des zweiten werden durch die angegebene Symmetrieeoperation erzeugt.

$-x + 1/2$	$y + 1/2$	$-z + 3/2$		$x - 1/2$	$-y + 1/2$	$z - 1/2$		$x$	$y + 1$	$z$
C4—C5	380	C4—C6	364	Sb—C4	419	C8—H4	295	C3—C6	374	
C5—H6	318	C4—H6	303	C7—H4	320	Sb—H4	342	Sb—C8	397	
								Sb—C9	393	
								H2—H12	274	
$-x$	$-y + 1$	$-z + 1$		$x + 1/2$	$-y + 1/2$	$z + 1/2$		$x$	$y - 1$	$z$
Sb—Sb	429	Sb—C2	420	C4—C8	372			C5—H3	320	
$-x + 1$	$-y$	$-z + 1$		$x + 1/2$	$-y - 1/2$	$z + 1/2$		C6—H3	316	
C4—C10	376	C4—H11	320	H5—H9	281			C7—H2	300	
C4—C11	371	H4—H10	283					C8—H2	321	
C4—H10	321			$x - 1/2$	$-y - 1/2$	$z - 1/2$		C12—H2	307	
				H8—H5	244	H9—H4	280			

Die von uns ermittelten Bindungslängen und -winkel (Tab. 12a) weichen nur geringfügig von bereits publizierten [44] Daten ab. Die Abstände zwischen Antimon und den  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen C1 und C7 der Phenylgruppen unterscheiden sich mit 216,6 und 218,4 pm kaum von den am Tri(p-tolyl)stiban mit 214,1 pm [51] oder ähnlichen Verbindungen ([52], s. auch [45]) bestimmten Werten. Da bei einem Torsionswinkel  $\varphi(C6-C1-Sb-Sb')$  von nur +20,7° (Tab. 12b) die Bindungen  $Sb'-Sb$  und  $C1-C6$  nahezu verdeckt stehen, nähern sich die Atome Sb und C6' auf 373 pm (Tab. 13a). Dieser Kontakt hat zur Folge, daß die Winkel  $Sb'-Sb-C1$  und  $Sb'-Sb-C7$  bzw.  $Sb-C1-C6$  und  $Sb-C1-C2$  mit 96,7° und 93,8° bzw. 123,7° und 117,6° geringfügig voneinander abweichen. Die in Tab. 12a nicht aufgenommenen C—C und C—H Abstände liegen zwischen 136 und 140 bzw. zwischen 87 und 103 pm. Die C—C—C

Winkel streuen über einen engen Bereich von  $119^\circ$  bis  $121^\circ$ ; die C—C—H Winkel nehmen bei einer mittleren Standardabweichung von  $4^\circ$  Werte zwischen  $112^\circ$  und  $127^\circ$  an. Die beiden Phenylringe einer Molekülhälfte stehen mit  $80,6^\circ$  fast senkrecht zueinander; die Planarität ist innerhalb der Fehlergrenze erfüllt (Tab. 12c).

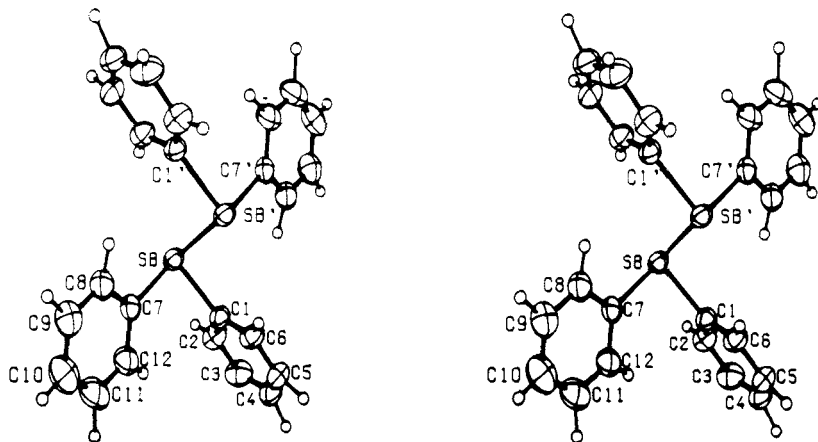


Abb. 2 Stereoskopische Darstellung eines Tetraphenyldistiban-Moleküls. ORTEP-Zeichnung [43]. Die Schwingungsellipsoide der Schweratome geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% wieder.

### Kristallstrukturen von 1 und 5

Die in Abb. 3 gezeigte Kristallstruktur des Tetrakis(trimethylsilyl)distibans **1** wird durch eine nahezu lineare Anordnung von Molekülen zu parallelen Strängen längs  $[1\ 0\ 0]$  charakterisiert; dabei schließt die Sb—Sb Bindung mit der  $a$ -Achse einen Winkel von nur  $8,1^\circ$  ein. Auch bei dem in seinen optischen Eigenschaften ähnlichen (Tab. 1), allerdings triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  kristallisierenden 2,2',5,5'-Tetramethyldistibolyl **2** beobachtet man die gleiche Abfolge von Sb—Sb Hanteln [8]. Das zu **1** ähnliche Tetrakis(trimethylsilyl)dibismutan [26, 53] weist eine analoge Anordnung von Bi—Bi Gruppen auf. Da bei schwereren Elementen die Wahrscheinlichkeitsdichte von Elektronen mit wachsender Entfernung vom Kern nur langsam abnimmt, sollten auch bei großen intramolekularen Kontakten innerhalb der Kette Wechselwirkungen zwischen freien Elektronenpaaren an den Antimonatomen auftreten. Vergleicht man allerdings die in beiden Distibanen **1** und **2** zwischen zwei Sb—Sb Gruppen auftretenden Abstände von 399 (Tab. 7b) und 363 pm mit dem von PAULING angegebenen [37] doppelten van-der-Waals Radius von 440 pm, so stellt man überraschenderweise recht unterschiedliche Verkürzungen um die Faktoren 0,91 bzw. 0,83 fest. Offenbar existieren elektronische Beziehungen unbekannter Art, die trotz dieses erheblichen Unterschiedes bei beiden Distibanen zur gleichen Farbe führen.

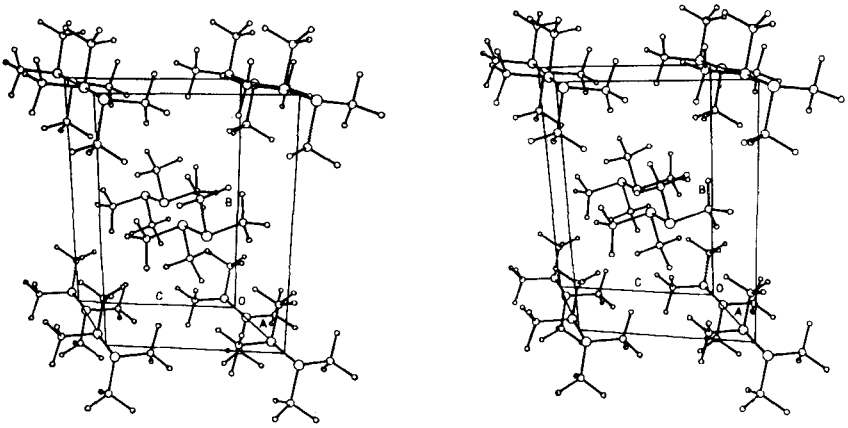


Abb. 3 Anordnung der Tetrakis(trimethylsilyl)distiban-Moleküle in der Elementarzelle. Der besseren Übersicht wegen wurden die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

Abb. 4 zeigt die Anordnung der Tetraphenyldistiban-Moleküle in der Elementarzelle. Sie wird durch eine günstige Packung der Phenylsubstituenten bestimmt, die auch für die unterschiedlichen Torsionswinkel  $\varphi(\text{C6}-\text{C1}-\text{Sb}-\text{Sb}')$  und  $\varphi(\text{C8}-\text{C7}-\text{Sb}-\text{Sb}')$  von  $+20,7^\circ$  und  $+57,2^\circ$  (Tab. 12b) verantwortlich ist; die sechsgliedrigen Ringe stapeln sich in zwei verschiedenen Strängen längs  $[0\ 1\ 0]$ . Im Unterschied zu den Distibanen **1** und **2** findet man hier keine nahezu lineare Anordnung von Sb—Sb Hanteln. Die Verlängerung des Sb—Sb' Vektors weist vielmehr auf einen Phenylring eines translatorisch identischen Moleküls hin, so daß bei dieser Anordnung eine Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren der Antimonatome weitgehend auszuschließen sein dürfte. Der kürzeste intermolekulare Sb—Sb Kontakt ist mit 429 pm um 30 pm länger als im Tetrakis(trimethylsilyl)-Derivat **1** und gleicht der Summe der van-der-Waals Radien [37].

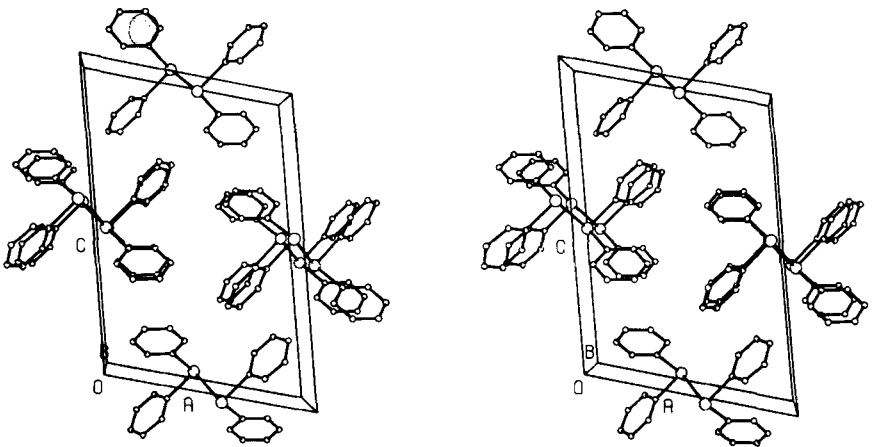


Abb. 4 Anordnung der Tetraphenyldistiban-Moleküle in der Elementarzelle. Der besseren Übersicht wegen wurden die Wasserstoffatome nicht eingezeichnet.

Weitere intermolekulare Abstände sind in Tab. 13b zusammengestellt. Die C—H und H—H Kontakte nehmen Werte an, wie sie auch bei typischen Aromaten wie Naphthalin, Anthracen oder Biphenyl gefunden werden [35].

Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **1** und das homologe Dibismutan [53] sind isotyp; große Unterschiede hinsichtlich Konformation und Kristallstruktur beobachtet man aber beim Tetrakis(trimethylsilyl)diarsan [31]. Mit der von dieser Verbindung angenommenen gauche-Stellung der Trimethylsilyl-Substituenten ist bei gleichzeitig dichtester Packung eine Anordnung von Molekülen zu nahezu linearen Ketten nicht möglich. Der völlig andersartige Aufbau des Kristalls zeigt sich bereits in der Raumgruppe  $P3_121$  ( $P3_221$ ).

Die Molekül- und Kristallstrukturen von Tetraphenyldiphosphan und -diarsan wurden unseres Wissens bisher nicht bestimmt (s. aber [54]). Nach neueren Untersuchungen von MISLOW u. Mitarb. [55] am 1,1,2,2-Tetraphenyläthan und seinen Derivaten begünstigen nur geringe intramolekulare Abstoßungen zwischen Phenyl-Substituenten sowie eine möglichst dichte Packung die transoide Konformation dieser Moleküle sowohl in Lösung als auch im Kristall. Da der Austausch einer CH-Gruppe durch ein Phosphor- oder Arsenatom mit freiem Elektronenpaar nur geringen Einfluß auf die Stellung von Substituenten haben sollte [56] und in den Hauptgruppen eine transoide Anordnung mit steigender Ordnungszahl bevorzugt wird, dürften auch Tetraphenyldiphosphan und -diarsan eine dem Tetraphenyldistiban ähnliche Konformation und Molekülstruktur besitzen.

## Präparativer Teil

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über Lithiumalanat destilliert; als Schutzgas diente getrocknetes Reinstargon. Bei positiven  $\delta$ -Werten sind die NMR-Signale gegenüber dem Standard zu tieferem Feld verschoben.

Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **1**. Zu einer Lösung von 3,6 g (20 mmol) 1,2-Dibromäthan in 200 ml n-Pentan tropft man bei  $+20^\circ$  unter Rühren langsam im Laufe von 45 min 15,6 g (40 mmol) Lithium-bis(trimethylsilyl)antimonid  $\cdot$  2THF [32] in 200 ml des gleichen Lösungsmittels. Zur Vervollständigung der Umsetzung wird noch weitere zwei Stunden gerührt. Dann filtriert man den farblosen Niederschlag ab, engt die klare gelbe Lösung zur Trockne ein und nimmt anschließend den roten Kristallbrei mit n-Pentan auf. Aus der filtrierten Lösung kristallisiert bei  $-5^\circ$  Tetrakis(trimethylsilyl)distiban **1** aus. Ausbeute 7,2 g (14 mmol); 71%.

Schmp.  $119^\circ\text{C}$  (im abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon).

Molmasse (kryoskopisch in Benzol) ber. 536,3; gem. 542.

NMR-Daten  $^1\text{H}$   $\delta = 0,47$ ;  $^{29}\text{Si}$   $\delta = 10,5$  ppm;  $^2\text{J}_{\text{Si}-\text{H}} = 7,8$  Hz (Lösungsmittel Cyclopentan; Standard TMS);  $^{13}\text{C}$   $\delta = 5,0$  ppm;  $^1\text{J}_{\text{Si}-\text{C}} 45,5$  ppm (Lösungsmittel  $\text{C}_6\text{D}_6$ ; Standard TMS).

Die Messungen wurden am Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe und am Fachbereich Chemie der Universität Marburg, die Berechnungen in den Rechenzentren der Universitäten Karlsruhe und Marburg durchgeführt. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von Personal- (C. W.) und Sachmitteln sowie der Metallgesellschaft Langelsheim für Chemikalienspenden.

## Literatur

- [1] V. Mitteilung: G. BECKER u. C. WITTHAUER, *Z. anorg. allg. Chem.* **492**, 28 (1982).
- [2] F. A. PANETH u. H. LOLEIT, *J. Chem. Soc.* **1935**, 366.
- [3] F. A. PANETH, *Trans. Faraday Soc.* **30**, 179 (1934).
- [4] A. B. BURG u. L. R. GRANT, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 1 (1959).
- [5] H. A. MEINEMA, H. F. MARTENS u. J. G. NOLTES, *J. Organomet. Chem.* **51**, 223 (1973).
- [6] H. J. BREUNIG, V. BREUNIG-LYRITI u. T. P. KNOBLOCH, *Chemiker-Ztg.* **101**, 399 (1977).
- [7] H. J. BREUNIG u. D. MÜLLER, *Angew. Chem.* **94**, 448 (1982).
- [8] A. J. ASHE, III, W. BUTLER u. T. R. DIEPHOUSE, *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 207 (1981); s. auch: *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **29**, 210 (1981).
- [9] H. J. BREUNIG u. V. BREUNIG-LYRITI, *Z. Naturforsch.* **34b**, 926 (1979).
- [10] H. J. BREUNIG, *Z. Naturforsch.* **33b**, 244 (1978).
- [11] H. J. BREUNIG, *Z. Naturforsch.* **33b**, 990 (1978).
- [12] E. O. FISCHER u. S. SCHREINER, *Chem. Ber.* **93**, 1417 (1960).
- [13] O. MUNDT u. G. BECKER, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [14] J. W. DALE, H. J. EMELÉUS, R. N. HASZELDINE u. J. H. MOSS, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3708.
- [15] K. ISSLEIB u. B. HAMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **339**, 289 (1965).
- [16] YU. N. SHLYK, G. M. BOGOLYUBOV u. A. A. PETROV, *Zh. Obshch. Khim.* **38**, 1199 (1968).
- [17] a) G. O. DOAK u. L. D. FREEDMAN, *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*, S. 404, John Wiley and Sons, Inc., New York 1970; b) M. WIEBER, in: *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8. Aufl., Sb. Organoantimony Compounds, Teil 2, Springer-Verlag, Berlin 1982.
- [18] H. J. BREUNIG u. W. KANIG, *J. Organomet. Chem.* **186**, C5 (1980).
- [19] K. ISSLEIB, B. HAMANN u. L. SCHMIDT, *Z. anorg. allg. Chem.* **339**, 298 (1965).
- [20] K. ISSLEIB u. B. HAMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **332**, 179 (1964).
- [21] W. HEWERTSON u. H. R. WATSON, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490.
- [22] K. ISSLEIB u. B. HAMANN, *Z. anorg. allg. Chem.* **343**, 196 (1966);  
F. F. BLICKE, U. O. OAKDALE u. F. D. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* **53**, 1025 (1931).
- [23] F. F. BLICKE u. U. O. OAKDALE, *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 1198 (1933).
- [24] C. ANCHISI, S. CABIDDU, L. CORDA, A. MACCIONI u. G. PODDA, *J. Heterocycl. Chem.* **13**, 1033 (1976); C. ANCHISI, L. CORDA, A. MACCIONI, G. PODDA u. M. SECCI, *J. Heterocycl. Chem.* **16**, 1439 (1979).
- [25] F. BICKELHAUPT, R. LOURENS, H. VERMEER u. R. J. M. WEUSTINK, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **98**, 3 (1979).
- [26] G. BECKER u. M. RÖSSLER, *Z. Naturforsch.* **37b**, 91 (1982).
- [27] E. AMBERGER u. R. W. SALAZAR G., *J. Organomet. Chem.* **8**, 111 (1967).
- [28] H. SCHUMANN u. R. FISCHER, *J. Organomet. Chem.* **88**, C 13 (1975).
- [29] H. SCHUMANN, L. RÖSCH u. W. SCHMIDT-FRITSCH, *Chemiker-Ztg.* **101**, 156 (1977).
- [30] G. BECKER, G. GUTEKUNST u. H. J. WESSELY, *Z. anorg. allg. Chem.* **462**, 113 (1980).
- [31] G. BECKER, G. GUTEKUNST u. C. WITTHAUER, *Z. anorg. allg. Chem.* **486**, 90 (1982).
- [32] G. BECKER, H. FREUDENBLUM, M. HIEMER, A. MÜNCH u. M. RÖSSLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- [33] G. BECKER, A. MÜNCH u. C. WITTHAUER, *Z. anorg. allg. Chem.* **492**, 15 (1982).
- [34] H. BÜRGER, R. EUJEN, G. BECKER, O. MUNDT, M. WESTERHAUSEN u. C. WITTHAUER, *J. Mol. Struct.*, im Druck.
- [35] A. I. KITAIGORODSKII, *Organic Chemical Crystallography*, Consultants Bureau, New York 1961.
- [36] J. E. HUBEY, *Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., S. 184, Harper and Row Publ., New York 1975.
- [37] L. PAULING, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., S. 249, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- [38] J. M. STEWART, P. A. MACHIN, C. W. DICKINSON, H. L. AMMON, H. HECK u. H. FLACK (Hrsg.), *The X-RAY System of Crystallographic Programs*, Computer Science Center, University of Maryland, College Park, Maryland 1976 bzw. eine frühere Version.

- [39] P. MAIN, MULTAN 80, A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures for X-RAY Diffraction Data, York 1980 oder frühere Versionen.
- [40] W. C. HAMILTON, Acta Crystallogr. **12**, 609 (1959).
- [41] D. T. CROMER u. J. B. MANN, Acta Crystallogr. A **24**, 321 (1968).
- [42] R. F. STEWART, E. R. DAVIDSON u. W. T. SIMPSON, J. Chem. Phys. **42**, 3175 (1965).
- [43] C. K. JOHNSON, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 1965.
- [44] K. VON DEUTEN u. D. REHDER, Cryst. Struct. Commun. **9**, 167 (1980).
- [45] O. MUNDT, G. BECKER, H.-J. WESSELY, H. J. BREUNIG u. H. KISCHKE, Z. anorg. allg. Chem. **486**, 70 (1982).
- [46] D. W. H. RANKIN, A. G. ROBIETTE, G. M. SHELDRIK, B. BEAGLEY u. T. G. HEWITT, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 2351 (1969).
- [47] The Chemical Society, London (Hrsg.): Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Supplement, 1956–1959, London 1965.
- [48] H. J. GEISE, C. ALTONA u. C. ROMERS, Tetrahedron **23**, 439 (1967).
- [49] U. MÜLLER, R. SCHMIDT u. W. MASSA, CADLP, Programm zur Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1979.
- [50] G. M. SHELDRIK, SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- [51] A. N. SOBOLEV, I. P. ROMM, V. K. BELSKY u. E. N. GURYANOVA, J. Organomet. Chem. **179**, 153 (1979).
- [52] J. BORDNER, B. C. ANDREWS u. G. G. LONG, Cryst. Struct. Commun. **3**, 53 (1974).
- [53] O. MUNDT, G. BECKER, M. RÖSSLER, C. WITTHAUER u. W. MASSA, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- [54] S. G. BAXTER, A. H. COWLEY, R. E. DAVIS u. P. E. RILEY, J. Amer. Chem. Soc. **103**, 1699 (1981); R. BOROWSKI, D. REHDER u. K. v. DEUTEN, J. Organomet. Chem. **220**, 45 (1981).
- [55] D. A. DOUGHERTY, F. M. LLORT u. K. MISLOW, Tetrahedron **34**, 1301 (1978); D. A. DOUGHERTY, K. MISLOW, J. F. BLOUNT, J. B. WOOTEN u. J. JACOBUS, J. Amer. Chem. Soc. **99**, 6149 (1977).
- [56] S. G. BAXTER, D. A. DOUGHERTY, J. P. HUMMEL, J. F. BLOUNT u. K. MISLOW, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 7795 (1978); S. G. BAXTER, H. FRITZ, G. HELLMANN, B. KITSCHKE, H. J. LINDNER, K. MISLOW, C. RÜCHARDT u. S. WEINER, J. Amer. Chem. Soc. **101**, 4493 (1979); R. RICHTER, J. KAISER, J. SIELER, H. HARTUNG u. C. PETER, Acta Crystallogr. **B 33**, 1887 (1977).

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1981.

Ansch. d. Verf.: Prof. Dr. GERD BECKER u. Dr. CLAUDIA WITTHAUER, Fachbereich Chemie d. Philipps-Univ., Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg  
Stud.-Ref. HANS FREUDENBLUM, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Engesserstr. 30.45, D-7500 Karlsruhe