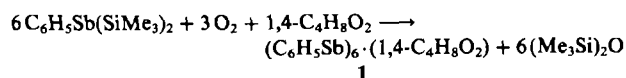


(C₆H₅Sb)₆·(1,4-Dioxan), das erste Cyclohexastiban**

Von Hans Joachim Breunig*, Karl Häberle, Martin Dräger und Tewfik Severengiz

Monocyclische Organostibane (RSb)_n sind bisher als Drei-, Vier- und Fünfringverbindungen mit sperrigen Organoresten R = *t*-C₄H₉, (Me₃Si)₂CH hergestellt worden^[1]. Zahlreiche Versuche zur Synthese eines Phenylstibans (C₆H₅Sb)_n führten hingegen zu hochpolymeren schwarzen Feststoffen^[2,3]. Lediglich über eine gelbe, kristalline Verbindung, deren Eigenschaften auf ein Cyclostiban deuten, wurde bisher berichtet. Für den Strukturvorschlag (C₆H₅Sb)₆·C₆H₆ spricht allerdings nur die Elementaranalyse^[4].

Wir berichten nun über Synthese und Röntgen-Strukturanalyse von Hexaphenyl-cyclohexastiban·(1,4-Dioxan) **1**, das in gelben Nadeln direkt aus der Reaktionslösung auskristallisiert, wenn C₆H₅Sb(SiMe₃)₂ in 1,4-Dioxan gelöst und langsam an der Luft oxidiert wird^[5]. Daneben entsteht, leicht im Reaktionsgemisch durch sein ¹H-NMR-Signal bei δ = 0.1 nachweisbar, Hexamethyldisiloxan, so daß sich folgende Bruttoreaktionsgleichung ergibt:



Das neue Cyclostiban **1** hat einige ungewöhnliche Eigenschaften: es ist im festen Zustand, wie die Synthese zeigt, bemerkenswert inert gegen O₂. Lösungen von **1**, das in CHCl₃ und Toluol etwas löslich ist, reagieren hingegen sehr rasch mit Luft zu farblosen Feststoffen. Eine Umwandlung in schwarzbraune Festkörper – vermutlich das polymere „Phenylantimon“ – findet beim Erwärmen und nachfolgenden Abkühlen von **1** in Toluol statt. Aus diesem Grund und weil die Löslichkeit bei Raumtemperatur zu gering ist, konnte die Ringgröße durch *M_r*-Bestimmungen in Lösung nicht ermittelt werden. Auch das EI-Massenspektrum^[6] liefert keinen Identitätsbeweis, denn die ab ca. 200°C Ofentemperatur erscheinenden signifikanten Signale stammen von Fragment-Ionen wie (C₆H₅Sb)₄⁺ und (C₆H₅Sb)₃⁺ und von Umlagerungsprodukten wie (C₆H₅)₃Sb⁺. Bei 100°C treten die Signale von Dioxan auf. Im FD-Massenspektrum konnten nur Signale von Oxidationsprodukten beobachtet werden. Das IR-Spektrum von **1** zeigt oberhalb von 200 cm⁻¹ die für C₆H₅Sb-Einheiten sowie für Dioxan typischen Absorptionen. Dieses ist auch im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) nachzuweisen, wobei die Signallage durch den (C₆H₅Sb)₆-Ring nicht beeinflusst wird. In Lösung ist also die Wechselwirkung zwischen Dioxan und Cyclostiban sehr schwach. Breite Multiplett-Signale der Phenylprotonen erscheinen im Erwartungsbe- reich.

Um einen eindeutigen Beweis für die Molekülstruktur zu erhalten und um die Rolle des Dioxans bei der Stabilisierung des (C₆H₅Sb)₆-Ringes gegen Oxidation sowie Kettenbildung zu klären, wurde eine Kristallstrukturanalyse von **1**^[7] durchgeführt. Diese ergibt isolierte zentrosymme-

trische (C₆H₅Sb)₆-Moleküle (Abb. 1) mit Sb₆-Ring in regelmäßiger Sesselkonformation und äquatorialen Phenylgruppen (Gesamtsymmetrie näherungsweise D_{3d}). Der Sb₆-Sessel ist deutlich steiler als im analogen [(C₆H₅)₂Sn]₆^[8], die Sb–Sb-Abstände (284 pm) stimmen mit denen in Distibanen (283–287 pm^[9]) überein. Zwischen den Dioxan-Molekülen und Sb-Atomen bestehen keine spezifischen Wechselwirkungen. Es ist Kristall-Dioxan mit van-der-Waals-Kontakten zu Phenylgruppen und einer wechselseitigen 8:8-Koordination zwischen (C₆H₅Sb)₆ und Dioxan.

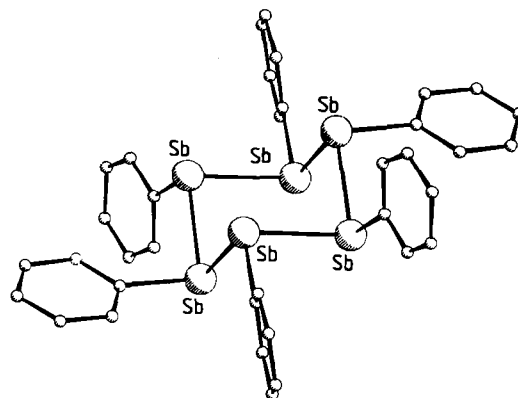


Abb. 1. Struktur des zentrosymmetrischen (C₆H₅Sb)₆-Moleküls im Kristall von **1**. Abstände: Sb–Sb 283.6–283.9(1), Sb–C 216–217(1) pm; Bindungswinkel: Sb–Sb–Sb 86.8–93.6(1), Sb–C–C 92.8–99.7(3)°. Torsionswinkel: SbSb–SbSb 86.4–93.2(1), SbSb–SbC₆H₅ 166.9–179.7(3)° [7].

Die Bildungsweise von **1** ist zunächst überraschend, da Sb–Sb-Bindungen meist reduktiv geknüpft werden. Ein verwandtes Verhalten zeigte sich erst in jüngster Zeit bei (Me₃Sn)₃Sb, das an der Luft zu (Me₃Sn)₂O und (Me₃Sn)₂Sb–Sb(SnMe₃)₂ oxidiert wird^[10].

Führt man die Oxidation von C₆H₅Sb(SiMe₃)₂ in Benzol statt in Dioxan durch, so entstehen orangefarbene Kristalle der Zusammensetzung (C₆H₅Sb)₆·C₆H₆, die ebenfalls durch vollständige Elementaranalyse gesichert ist^[11]. Auch in **2** sind IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch die C₆H₅Sb-Einheiten und das Kristall-Benzol nachweisbar. **2** ähnelt dem von Issleib und Balszuweit beschriebenen „Phenylantimon“^[4]. Wir nehmen daher an, daß es sich dabei um die gleiche Verbindung handelt.

Eingegangen am 19. Oktober 1984 [Z 1044]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. J. Breunig, Dipl.-Chem. T. Severengiz
FB 02 (Chemie) der Universität
Leobenerstraße, D-2800 Bremen

Dipl.-Chem. K. Häberle, Prof. Dr. M. Dräger
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] K. Issleib, B. Hamann, L. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **339** (1965) 298; H. J. Breunig, *Z. Naturforsch.* **B 33** (1978) 242; O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wessely, H. J. Breunig, H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **486** (1982) 70; H. J. Breunig, H. Kischkel, *ibid.* **502** (1983) 175; H. J. Breunig, A. Soltani-Neshan, *J. Organomet. Chem.* **262** (1984) C 27.

[2] M. Wieber: *Gmelin Handbook, Sb Organostibony Compounds, Part 2*, Springer, Berlin 1981, S. 150.

[3] H. J. Breunig, T. Severengiz, *Z. Naturforsch.* **B 37** (1982) 395.

[4] K. Issleib, A. Balszuweit, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **419** (1976) 87.

[5] Arbeitsvorschrift: In einem Glasrohr von 180 mm Länge und 5 mm Durchmesser, das mit 1,4-Dioxan halbgelüllt ist, werden 200 mg C₆H₅Sb(SiMe₃)₂ gelöst. Das Rohr wird mit einer Kappe nicht ganz luftdicht verschlossen und ca. 7 d bei Raumtemperatur aufbewahrt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung zunächst gelb. Nach einigen Tagen bilden sich im Rohr Nadeln, die zunächst äußerlich schwarzbraun, später gelb sind. Diese Kristalle von **1** werden abfiltriert, mit Dioxan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 20 mg (16%), korrekte C, H, Sb-Analyse.

[6] MS (30 eV, 230°C), auf ¹²¹Sb bezogen, beobachtete Isotopenmuster entsprechen den berechneten: *m/z* (relative Intensität) 792 (1, (C₆H₅)₆Sb₆⁺), 748 (2, C₆H₅)₅Sb₅⁺), 715 (2, (C₆H₅)₄Sb₄⁺), 594 (10, C₆H₅)₃Sb₃⁺), 550 (10, (C₆H₅)₂Sb₂⁺), 484 (8, Sb₂⁺), 319 (10, C₆H₅Sb₂⁺), 275 (30), 198 (60), 154 (100). 30 eV, 100°C: 88 (70, C₄H₈O₂⁺), 58 (80), 28 (100).

- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**: $P2_1/c$, $a=576.2(1)$, $b=2189.9(4)$, $c=1661.3(2)$ pm, $\beta=99.45(2)^\circ$, $V=2068 \cdot 10^6$ pm³, $Z=2$, $\rho_{\text{ver}}=2.06$, $\rho_{\text{exp}}=2.04$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha)=39.0$ cm⁻¹. CAD4-Diffraktometer: 5120 Reflexe, davon 2795 mit $I > 2\sigma(I)$. 207 Variable, $R=0.042$, $R_w=0.058$, keine H-Atome. Dioxan teilweise fehlgeordnet: zwei unterschiedliche O-Positionen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51148, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] M. Dräger, B. Mathiasch, L. Roß, M. Roß, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 506 (1983) 99.
- [9] K. von Deuten, D. Rehder, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 167; A. J. Ashe, W. Butler, T. R. Diephouse, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 207; G. Becker, H. Freudenblum, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 492 (1982) 37.
- [10] H. J. Breunig, *Z. Naturforsch. B39* (1984) 111.
- [11] Arbeitsvorschrift: Wie oben beschrieben werden 500 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2$ in C_6H_6 mit Luft umgesetzt. Nach 10 d werden die gebildeten Kristalle abfiltriert, mit C_6H_6 gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an **2** beträgt 60 mg (20%). Korrekte $\text{C}_6\text{H}_5\text{Sb}$ -Analyse.

Hydrogenobyrynsäure und Vitamin B₁₂**

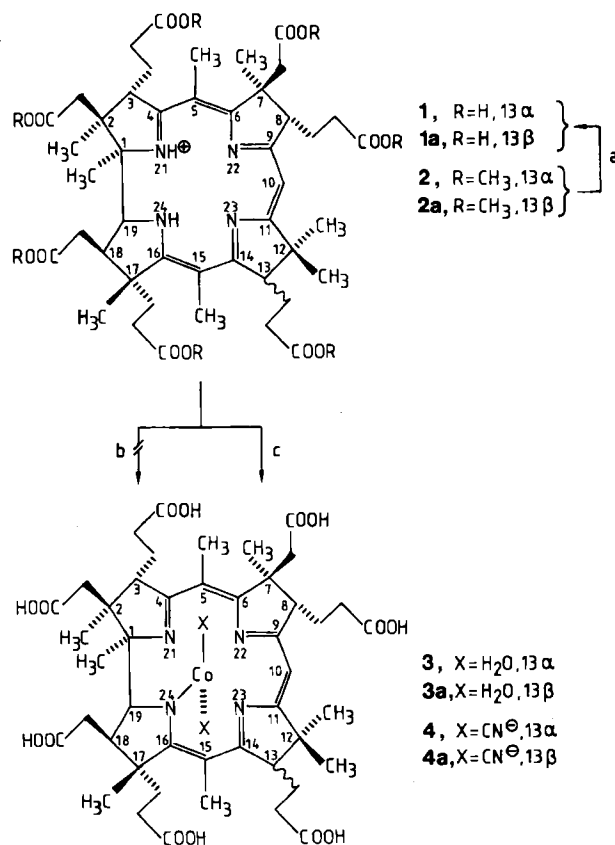
Von Trutz E. Podschun und Gerhard Müller*

Bei der Biosynthese der Vitamin-B₁₂-Vorstufe Cobyrynsäure **3** könnte als letzter Schritt der Cobalteinbau in das cobaltfreie Analogon, die sogenannte Hydrogenobyrynsäure **1**, stattfinden. **1** ist bisher weder bei Studien zur Biosynthese von **3** noch in photosynthetisierenden Bakterien, die cobaltfreie Corrinoide bilden^[1a], nachgewiesen worden. Um zu prüfen, ob **1** eine Vorstufe von **3** ist, haben wir die von *Koppenhagen* et al. beschriebenen Hydrogenobyrynsäureamide^[1b] in die freie Säure **1** überführt und diese dann mit Enzympräparationen, die einen Cobalteinbau katalysieren und zur de-novo-Synthese von **3** befähigt sind, umgesetzt.

Ein Gemisch aus Mono-, Di- und Triamiden von **1** wurde wie angegeben^[1b] mit *Rhodospseudomonas sphaeroides* hergestellt (Ausbeute: ca. 200 µg/L Kulturmedium). Methanolyse des Amidgemisches führte zu einem 3:2-Gemisch der 13 α - und 13 β -Hydrogenobyrynsäureheptamethylester **2** bzw. **2a** sowie zu Nebenprodukten. Hierzu wird 1 µmol des Gemischs der Hydrogenobyrynsäureamide mit 26.5 µmol $\text{BF}_3 \cdot 2\text{MeOH}$ in 11 mL MeOH unter Licht- und Sauerstoffausschluß 48 h bei 55°C umgesetzt. Nach Zusatz von CHCl_3 wird mit NaHCO_3 neutralisiert, mit H_2O gewaschen und die Na_2SO_4 -getrocknete CHCl_3 -Phase nach Einengen an DC-Silicagel 60 (Merck) chromatographiert ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1, v/v)). Das als Hauptzone auftretende Epimerengemisch **2/2a** ($R_F=0.7$; Ausbeute: 56%) liefert bei Rechromatographie (Toluol/*i*PrOH/MeOH (5:3:2, v/v/v) **2** ($R_F=0.55$) und **2a** ($R_F=0.64$). Spektren und Analysenwerte^[2] von **2** und **2a** (UV/VIS, Fluoreszenz, FD-MS und ¹H-NMR sowie Elektrophorese nach Hydrolyse) waren passend und ohne signifikante Unterschiede. Nach den CD-Spektren (Abb. 1) handelt es sich bei **2** um das 13 α -Isomer^[3]. Beweisend für die Zuordnung waren dann die CD-Spektren nach chemischem Cobalteinbau in **1** und **1a** (siehe Schema 1, c), die denen der Heptamethylester von **4** bzw. **4a** entsprechen^[1b,4].

[*] Dr. G. Müller, Dr. T. E. Podschun
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung
der Universität
Azenbergstraße 18, D-7000 Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



Schema 1. a: 1 µmol **2** oder **2a** in 2 mL 2 M Piperidin (entgast), 4 h, Raumtemperatur, im Dunkeln. b: Enzym + ⁵⁷Co(NO₃)₂, pH 7, 32°C, 16 h [5]. c: 1 µmol **1** oder **1a** + 1.5 µmol Co(NO₃)₂ in 2 mL NH₄OH, pH 11, 20 min siedendes Wasserbad unter Argon, anschließend Raumtemperatur, pH 7 (HCN+CH₃COOH); Elektrophorese pH 8.6 und 2.7.

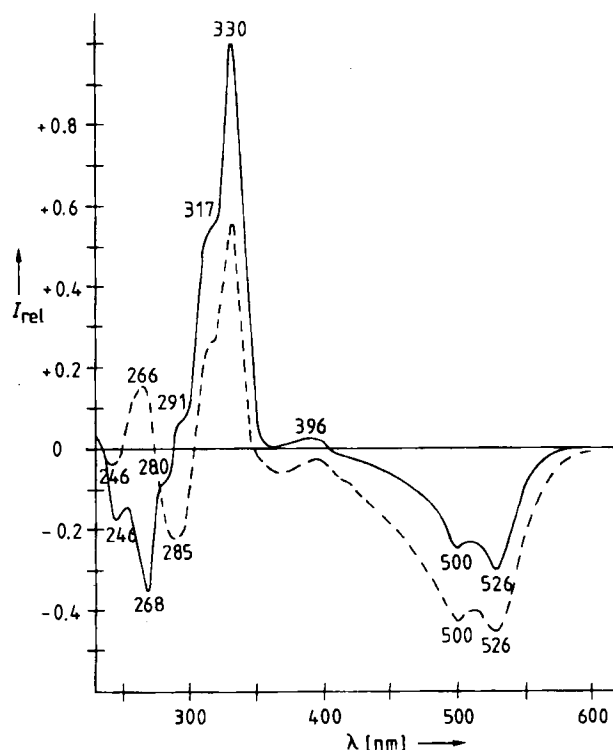


Abb. 1. CD-Spektren von 13 α - und 13 β -Hydrogenobyrynsäureheptamethylester **2** (—) bzw. **2a** (-----). Solvens: CHCl_3 .