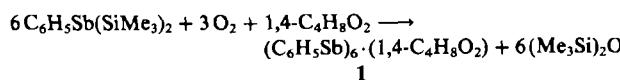


$(C_6H_5Sb)_6 \cdot (1,4\text{-Dioxan})$, das erste Cyclohexastiban**

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

Monocyclische Organostibane ($RSb)_n$ sind bisher als Drei-, Vier- und Fünfringverbindungen mit sperrigen Organoresten $R = t\text{-}C_4H_9$, $(Me_3Si)_2CH$ hergestellt worden^[1]. Zahlreiche Versuche zur Synthese eines Phenylstibans $(C_6H_5Sb)_n$ 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 $(C_6H_5Sb)_6 \cdot C_6H_6$ 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 $C_6H_5Sb(SiMe_3)_2$ in 1,4-Dioxan gelöst und langsam an der Luft oxidiert wird^[5]. Daneben entsteht, leicht im Reaktionsgemisch durch sein $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\delta = 0.1$ 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 O_2 . Lösungen von **1**, das in $CHCl_3$ 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 $(C_6H_5Sb)_4^+$ und $(C_6H_5Sb)_3^+$ und von Umlagerungsprodukten wie $(C_6H_5)_5Sb_3^+$. 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 C_6H_5Sb -Einheiten sowie für Dioxan typischen Absorptionen. Dieses ist auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($CDCl_3$) nachzuweisen, wobei die Signallage durch den $(C_6H_5Sb)_6$ -Ring nicht beeinflußt wird. In Lösung ist also die Wechselwirkung zwischen Dioxan und Cyclostiban sehr schwach. Breite Multiplett-Signale der Phenylprotonen erscheinen im Erwartungsbereich.

Um einen eindeutigen Beweis für die Molekülstruktur zu erhalten und um die Rolle des Dioxans bei der Stabilisierung des $(C_6H_5Sb)_6$ -Ringes gegen Oxidation sowie Kettenbildung zu klären, wurde eine Kristallstrukturanalyse von **1**^[7] durchgeführt. Diese ergibt isolierte zentrosymme-

trische $(C_6H_5Sb)_6$ -Moleküle (Abb. 1) mit Sb_6 -Ringen in regelmäßiger Sesselkonformation und äquatorialen Phenylgruppen (Gesamtsymmetrie näherungsweise D_{3d}). Der Sb_6 -Sessel ist deutlich steiler als im analogen $[(C_6H_5)_2Sn]_6^{[8]}$, die $Sb-Sb$ -Abstände (284 pm) stimmen mit denen in Distibananen (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 $(C_6H_5Sb)_6$ und Dioxan.

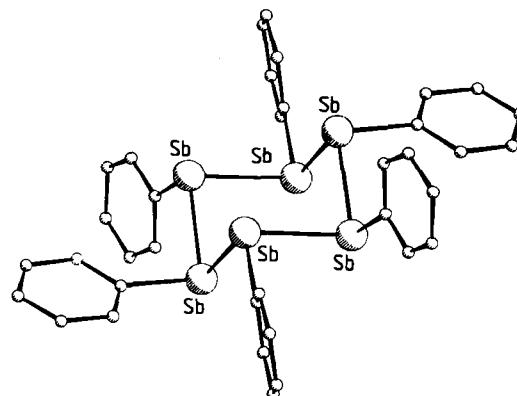


Abb. 1. Struktur des zentrosymmetrischen $(C_6H_5Sb)_6$ -Moleküls im Kristall von **1**. Abstände: $Sb-Sb$ 283.6–283.9(1), $Sb-C$ 216–217(1) pm; Bindungswinkel: $Sb-Sb-Sb$ 86.8–93.6(1), $Sb-Sb-C$ 92.8–99.7(3)°. Torsionswinkel: $Sb-Sb-Sb-Sb$ 86.4–93.2(1), $Sb-Sb-Sb-C_6H_5$ 166.9–179.7(3)° [7].

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 $(Me_3Sn)_3Sb$, das an der Luft zu $(Me_3Sn)_2O$ und $(Me_3Sn)_2Sb-Sb(SnMe_3)_2$ oxidiert wird^[10].

Führt man die Oxidation von $C_6H_5Sb(SiMe_3)_2$ in Benzol statt in Dioxan durch, so entstehen orangegelbe Kristalle der Zusammensetzung $(C_6H_5Sb)_6 \cdot C_6H_6$ **2**, die ebenfalls durch vollständige Elementaranalyse gesichert ist^[11]. Auch in **2** sind IR- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die C_6H_5Sb -Einheiten und das Kristall-Benzol nachweisbar. **2** ähnelt dem von Issleib und Balszuweit beschriebenen „Phenylantimon“^[14]. Wir nehmen daher an, daß es sich dabei um die gleiche Verbindung handelt.

Eingegangen am 19. Oktober 1984 [Z 1044]

- [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 Organoantimony 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 halbgefüllt ist, werden 200 mg $C_6H_5Sb(SiMe_3)_2$ 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 ^{121}Sb bezogen, beobachtete Isotopenmuster entsprechen den berechneten: m/z (relative Intensität) 792 (1, $(C_6H_5)_6Sb_6^+$), 748 (2, $C_6H_5_2Sb_5^+$), 715 (2, $(C_6H_5)_2Sb_4^+$), 594 (10, $C_6H_5_3Sb_3^+$), 550 (10, $(C_6H_5)_4Sb_2^+$), 484 (8, Sb_6^+), 319 (10, $C_6H_5_5Sb_2^+$), 275 (30), 198 (60), 154 (100). 30 eV, 100°C: 88 (70, $C_6H_6O_2^+$), 58 (80), 28 (100).

[*] 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.

- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**: P_{2_1}/c , $a = 576.2(1)$, $b = 2189.9(4)$, $c = 1661.3(2)$ pm, $\beta = 99.45(2)^\circ$, $V = 2068 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.06$, $\rho_{\text{exp.}} = 2.04$ 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. Wittauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **492** (1982) 37.
- [10] H. J. Breunig, *Z. Naturforsch. B* **39** (1984) 111.
- [11] Arbeitsvorschrift: Wie oben beschrieben werden 500 mg $C_6H_5Sb(SiMe_3)_2$ 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 C,H,Sb-Analyse.

Hydrogenobyrinsäure und Vitamin B₁₂**

Von Trutz E. Podschun und Gerhard Müller*

Bei der Biosynthese der Vitamin-B₁₂-Vorstufe Cobyrinsäure **3** könnte als letzter Schritt der Cobalteinbau in das cobaltfreie Analogon, die sogenannte Hydrogenobyrinsäure **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 Hydrogenobyrinsäureamide^[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 *Rhodopseudomonas sphaeroides* hergestellt (Ausbeute: ca. 200 µg/L Kulturmedium). Methanolysen des Amidgemisches führte zu einem 3:2-Gemisch der 13α- und 13β-Hydrogenobyrinsäureheptamethylester **2** bzw. **2a** sowie zu Nebenprodukten. Hierzu wird 1 µmol des Gemisches der Hydrogenobyrinsäureamide mit 26.5 µmol BF_3 · 2 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 (CH_2Cl_2 /MeOH (9:1, v/v)). Das als Hauptzone auftretende Epimerengemisch **2**/**2a** ($R_F = 0.7$; Ausbeute: 56%) liefert bei Rechromatographie (Toluol/iPrOH/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 13α-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].

