

## [Mes<sub>2</sub>SbCu(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, das erste Cu<sup>1</sup>-Antimonid \*\*

Von Alan H. Cowley\*, Richard A. Jones\*, Christine M. Nunn und Donald L. Westmoreland

Kupfer(I)-amide und -phosphide zeigen eine interessante Strukturvielfalt, wobei von zweikernigen bis zu achtkernigen Komplexen alle Varianten bekannt sind. Die Cu<sup>1</sup>-Amide sind tetramer<sup>[1]</sup>, während alle Cu<sup>1</sup>-Phosphide außer [tBu<sub>2</sub>PCu]<sub>4</sub><sup>[2]</sup> an Lewis-Basen koordiniert sind<sup>[3]</sup>. Die schweren Homologen der Cu<sup>1</sup>-Amide und -Phosphide waren bisher unbekannt. Wir berichten hier über Darstellung und Struktur von [Mes<sub>2</sub>SbCu(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, dem ersten Antimonid eines späten Übergangsmetalls (Mes = Mesityl).

Dimesitylstibian (Mes<sub>2</sub>SbH) wurde durch Reduktion von Trimesitylstibian<sup>[4]</sup> mit Lithium im Überschuß und anschließende Protonierung mit [Me<sub>3</sub>NH]Cl hergestellt. Mit dieser Methode können Halogenstibian-Intermediate vermieden werden. Mes<sub>2</sub>SbH ist überraschend stabil und zeigt auch nach mehreren Wochen keine Anzeichen einer Oxidation. Die Röntgenstrukturanalyse von Mes<sub>2</sub>SbH (Abb. 1)<sup>[5]</sup> – un-

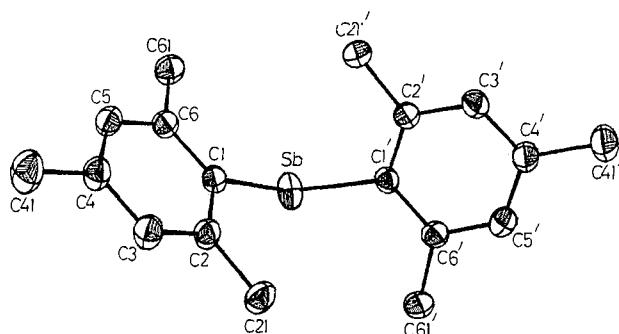


Abb. 1. Struktur von Mes<sub>2</sub>SbH im Kristall [5]. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: Sb-C1 2.168(2) Å; C1-Sb-C1' 101.70(8)°.

seres Wissens die erste von einem sekundären Stibian – ergab, daß die Moleküle *C<sub>2</sub>*-symmetrisch sind, wobei die *C<sub>2</sub>*-Achse den Winkel C1-Sb-C1' halbiert. Jeder Arylring ist um 68.06° aus der C1-Sb-C1'-Ebene herausgedreht. Das Sb-gebundene H-Atom kann nicht anhand der Elektronendichteverteilung, wohl aber durch ein Singulett bei  $\delta = 4.90$  im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sowie durch eine Strettschwingungsbande bei  $\tilde{\nu}_{Sb-H} = 1887.3$  cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum nachgewiesen werden.

Die Lithiierung von Mes<sub>2</sub>SbH mit *n*BuLi führt zu Mes<sub>2</sub>SbLi, das mit CuCl und Me<sub>3</sub>P in THF zu gelbem, kristallinem [Mes<sub>2</sub>SbCu(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> reagiert. Dessen Strukturbestimmung (Abb. 2)<sup>[5]</sup> ergab, daß zwei Sorten kristallographisch unabhängige Moleküle mit ähnlichen Abständen und Winkeln vorliegen. Beide Molekülvarianten sind centrosymmetrisch und haben ein planares Cu<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>-Gerüst. Die Winkel Sb-Cu-Sb' und Cu-Sb-Cu' betragen im Mittel 95.11(5) bzw. 84.89(5)°. Je zwei Me<sub>3</sub>P-Liganden vervollständigen die Vierfachkoordination der Cu-Atome. Sowohl die Cu- als auch die Sb-Atome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der mittlere Cu-Sb-Abstand (2.669(2) Å) gleicht annähernd der Summe der Kovalenzradien dieser Elemente (2.68 Å)<sup>[6]</sup>, ist

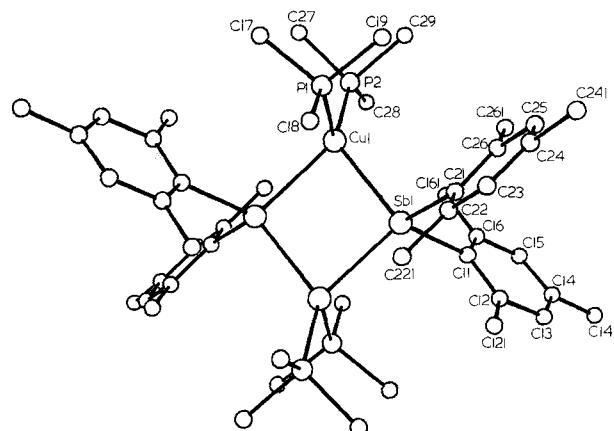


Abb. 2. Struktur von [Mes<sub>2</sub>SbCu(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> im Kristall [5]. Es gibt zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (die Werte für die zweite Molekulsorte in Klammern): Sb1-Cu1 2.676(2) (2.661(2)), Sb1-Cu1' 2.657(1) (2.681(1)), Cu1-P1 2.288(3) (2.272(3)), Cu1-P2 2.281(3) (2.285(4)); Cu1-Sb1-Cu1' 95.34(5) (94.88(5)), Sb1-Cu1-Sb1' 84.66(4) (85.12(5)), P1-Cu1-P2 105.3(1) (105.4(1)), C11-Sb1-C21 95.2(4) (93.7(4)).

aber etwas länger als der einzige bisher gemessene Cu-Sb-Abstand von 2.554(2) Å im Komplex [(Ph<sub>3</sub>Sb)<sub>3</sub>CuCl]<sup>[7]</sup>. Der Cu-Cu-Abstand von 3.95 Å in der Titelverbindung schließt jede Art von Cu-Cu-Wechselwirkung aus. Das Antimonid ist kristallin unter Luftausschluß im Dunkeln mäßig stabil. An Licht beginnt rasch Oberflächenzersetzung, in Lösungen zerstetzt sich die Verbindung bei 25 °C innerhalb weniger Stunden.

Die Umsetzung von Mes<sub>2</sub>SbLi mit CuCl in Abwesenheit von Me<sub>3</sub>P führt zur Reduktion von Cu<sup>1</sup> zu Cu<sup>0</sup> und zur Bildung des Distibans Mes<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub><sup>[8]</sup>. Analoge Reaktionen sind bei Metallphosphiden bekannt<sup>[9]</sup>.

### Arbeitsvorschriften

Mes<sub>2</sub>SbH: Eine Lösung von Mes<sub>2</sub>Sb (33 g, 68.8 mmol) und Li-Pulver (2 g, 288.2 mmol) in THF (750 mL) wird 12 h bei 25 °C gerührt. Nach Filtration der dunkelroten Lösung wird festes [Me<sub>3</sub>NH]Cl (9.2 g, 172 mmol) zugegeben. Es wird 2 h gerührt und dann auf ca. 200 mL eingeengt. Daraufhin wird mit 500 mL Toluol versetzt, filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Mes<sub>2</sub>SbH verbleibt als öliger Feststoff, der aus Toluol/Hexan (3:1, -15 °C) umkristallisiert wird. Ausbeute: 16.9 g (68%) fast farblose Kristalle, Fp = 112–115 °C. Röntgenlogische Kristalle wurden aus Hexan erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.):  $\delta = 0.20$  (s, 3 H; *p*-Me), 2.31 (s, 6 H; *o*-Me), 4.90 (s, 1 H; SbH), 6.72 (s, 2 H; *m*-H).

[Mes<sub>2</sub>SbCu(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>: Durch Zugabe von *n*BuLi (1.5 mL einer 1.6 M Lösung in Hexan) zu einer Lösung von Mes<sub>2</sub>SbH (0.86 g, 2.38 mmol) in THF (60 mL) bei -78 °C wird Mes<sub>2</sub>SbLi hergestellt. Die Lösung wird 3 h bei 25 °C gerührt und dann langsam bei -78 °C zu einer Lösung von CuCl (0.235 g, 2.37 mmol) und Me<sub>3</sub>P (1 mL) in THF (75 mL) gegeben. Nach 2 h Rühren der Reaktionsmischung bei -10 °C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der dunkle feste Rückstand wird zweimal mit je 40 mL Hexan extrahiert, und die Hexanolösung wird durch Celite filtriert. Einengen und Kühlen der Lösung (-15 °C) liefern 0.51 g [Mes<sub>2</sub>SbCu(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (41%) gelbe Kristalle, Fp = 160 °C (Zers.). Röntgenlogische Kristalle wurden aus Hexan erhalten. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, TMS ext.):  $\delta = 0.90$  (br; PMe), 2.06 (s, 3 H; *p*-Me), 2.47 (s, 6 H; *o*-Me), 6.65 (s, 2 H; *m*-H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (121.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext.):  $\delta = -34.43$  (s).

Ein eingegangen am 2. März 1989 [Z3210]

[1] H. Hope, P. P. Power, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 936; S. Gamarotti, M. Bracci, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guasanti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1883.

[2] A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 208.

[3] T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* 111 (1978) 516; G. van Koten, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* 159 (1978) 441; F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 956; T. A. Anan, R. Kumar, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 446; D. J. Brauer, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *ibid.* 1988, 551.

[\*] Prof. R. A. Jones, Prof. A. H. Cowley, Dr. C. M. Nunn, D. L. Westmoreland, Department of Chemistry, The University of Texas at Austin, Austin, TX 78712 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation gefördert.

- [4] D. Henning, G. Kempter, K. D. Wörlitzer, *Z. Chem.* 9 (1969) 306; M. Benmalek, H. Chermette, C. Martelet, D. Sandino, J. Tousset, *J. Organomet. Chem.* 67 (1974) 53.
- [5] Strukturdaten von  $\text{Mes}_2\text{SbH}$ : monoklin. Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $Z = 4$ ;  $a = 13.162(3)$ ,  $b = 9.358(3)$ ,  $c = 13.699(2)$  Å,  $\beta = 103.01(2)^\circ$ ,  $V = 1644(1)$  Å $^3$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.459$  g cm $^{-3}$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 16.7$  cm $^{-1}$ , 2175 unabhängige Reflexe ( $\omega$ -2θ-Scans,  $3.0 \leq 2\theta \leq 50.0^\circ$ ), mit 1780  $I > 3.0 \sigma(I)$ , die zur Lösung und Verfeinerung der Struktur herangezogen wurden. –  $[\text{Mes}_2\text{SbCu}(\text{PMe}_3)_2]_2$  triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ;  $a = 12.466(7)$ ,  $b = 12.496(6)$ ,  $c = 20.026(15)$  Å,  $\alpha = 75.22(5)$ ,  $\beta = 80.07(5)$ ,  $\gamma = 78.57(4)$ ,  $V = 2932(1)$  Å $^3$ ;  $\rho = 1.305$  g cm $^{-3}$ ,  $(\text{MoK}_\alpha, \lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 17.8$  cm $^{-1}$ ), 8121 unabhängige Reflexe ( $\omega$ -2θ-Scans,  $3.0 \leq 2\theta \leq 46.0^\circ$ ), mit 5228  $I > 3.0 \sigma(I)$ , die zur Lösung und Verfeinerung der Struktur herangezogen wurden. – Enraf-Nonius-CAD 4-Diffraktometer, 293 K Lorentz-, Polarisations-, „crystal decay“- und Absorptions-Korrektur (empirische  $\psi$ -Scan-Methode). Lösung mit Patterson-Methode, Verfeinerung (volle Matrix, kleinste Quadrate) bis  $R = 0.027$  und  $R_w = 0.035$  für  $\text{Mes}_2\text{SbH}$  sowie  $R = 0.060$  und  $R_w = 0.084$  für  $[\text{Mes}_2\text{SbCu}(\text{PMe}_3)_2]_2$ ; die Atome C(33), C(34) und C(341) der zweiten Molekülsorte wurden isotrop, die anderen Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53858, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] L. Pauling: *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, USA 1960, S. 246.
- [7] A. L. Rheingold, M. E. Fountain, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* 14 (1984) 549.
- [8] M. Ates, H. J. Breunig, A. Soltani-Neshan, M. Tegeler, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 321.
- [9] K. Issleib, H. O. Fröhlich, *Chem. Ber.* 95 (1962) 375; K. Issleib, E. Wenschuh, *Z. Naturforsch. B* 19 (1964) 199.

## *p*-Chinodimethan-Analoga von Tetrathiafulvalen

Von Yoshiro Yamashita\*, Yasuo Kobayashi und Tsutomu Miyashi

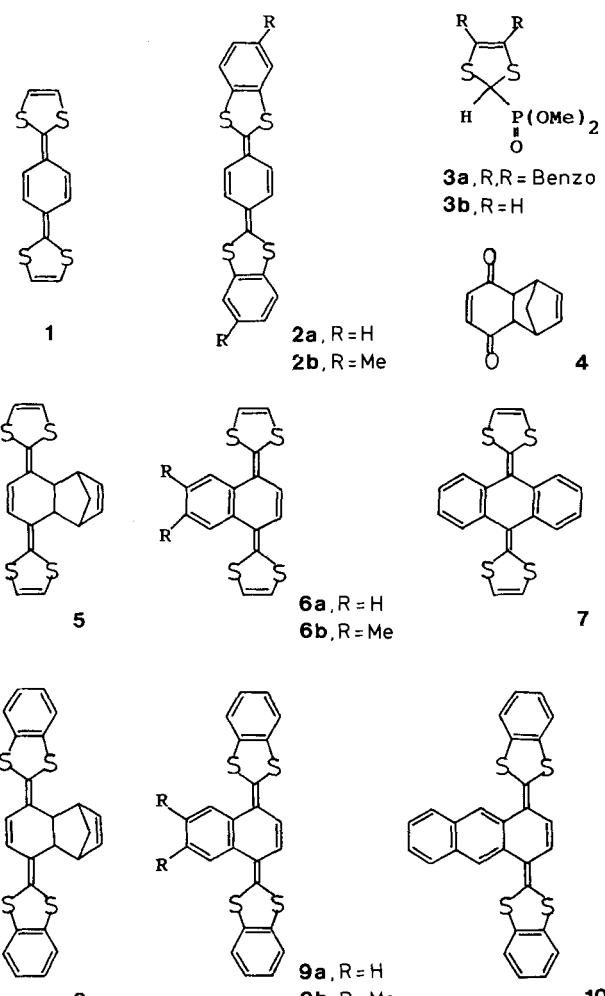
2,2'-Bis(1,3-dithiol)-Derivate mit Chinodimethan-Strukturen sind vielversprechende Elektronendonoren für „organische Metalle“, da die ausgedehnte Konjugation die Coulomb-Abstoßung herabsetzt<sup>[1]</sup>. Die Stammverbindung 2,2'-*p*-Chinobis(1,3-dithiol) **1** war bisher unbekannt; als neutrale Donoren waren lediglich die Dibenzo-Derivate **2a, b** beschrieben<sup>[2]</sup>, und daneben sind einige Dikationensalze bekannt<sup>[3]</sup>. Wir berichten hier über eine einfache Darstellung von **1** und einiger Derivate sowie über ihre Eigenschaften.

Kürzlich beschrieben wir die Wittig-Horner-Reaktion von 2-Dimethylphosphono-1,3-benzodithiol **3a** mit konjugierten 1,4-Diketonen zur Darstellung von 2,2'-Bis(1,3-dithiol)-Donoren<sup>[4]</sup>. Für die Synthese von **1** übertrugen wir nun diese Reaktion auf **3b**, welches analog zu **3a** hergestellt wurde<sup>[5]</sup>. Da die direkte Umsetzung von *p*-Benzochinon mit **3b** ein komplexes Produktgemisch, aber kein **1** ergab, wurde als Diketon das Cyclopentadien-Addukt von *p*-Benzochinon **4** verwendet. Nach Einführung der 1,3-Dithiolringe wurde Cyclopentadien durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion abgespalten.

Eine Lösung von **3b** in wasserfreiem THF wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  mit 1.1 Äquivalenten *n*-Butyllithium versetzt, und nach 5 min Röhren wurden 0.43 Äquivalente **4** hinzugegeben. Nach 10 min Röhren bei  $-78^\circ\text{C}$  und Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Bis(1,3-dithiol)-

[\*] Prof. Dr. Y. Yamashita  
Institute for Molecular Science  
Myodaiji, Okazaki 444 (Japan)

Y. Kobayashi, Prof. Dr. T. Miyashi  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Tohoku University  
Aramaki, Sendai 980 (Japan)



Derivat **5** in 27% Ausbeute erhalten. Thermolyse von **5** bei  $200^\circ\text{C}$  unter verminderter Druck ergab durch Retro-Diels-Alder-Reaktion **1** als dunkelrote Kristalle in 54% Ausbeute<sup>[6]</sup>. Die Benzo-Derivate **6a, b** wurden analog durch Reaktion der Diels-Alder-Addukte von 1,4-Naphthoquinon bzw. der entsprechenden Methylverbindung mit Cyclopentadien hergestellt. Das Dibenzo-Derivat **7** konnte in 74% Ausbeute direkt durch Wittig-Horner-Reaktion von **3b** mit 9,10-Anthrachinon erhalten werden. Die Dibenzotetrathiafulvalen(TTF)-analoge Verbindung **2a** konnte durch Retro-Diels-Alder-Reaktion von **8** dargestellt werden, das durch Umsetzung von **3a** mit **4** in 73% Ausbeute gewonnen wurde. **9a, b** und **10** wurden auf ähnliche Weise hergestellt. Die Zersetzungstemperaturen der neuen Donoren sind in Tabelle 1

Tabelle 1. Zersetzungstemperaturen und Oxidationspotentiale [a] der Donoren.

Donator	$T_{\text{Zers.}}$ [°C]	$E_{1/2}$ [V]
<b>1</b>	230–245	– 0.11, – 0.04
<b>6a</b>	160–170	0.00
<b>6b</b>	190–194	– 0.04
<b>7</b>	320–325	+ 0.25 [b]
<b>9a</b>	260–270	+ 0.18
<b>9b</b>	243–248	+ 0.15
<b>10</b>	314–317	+ 0.24
<b>5</b>	168–170	+ 0.17
<b>8</b>	260–265	+ 0.37

[a] 0.1 M  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  in  $\text{MeCN}$ , Pt-Elektrode, Scan-Geschwindigkeit  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $E$  vs. gesättigte Kalomelelektrode (SCE). [b] Irreversibel. Berechnet als  $E_{pa}$  (anodisches Peakpotential): – 0.03 V.