

[Mes₂SbCu(PMe₃)₂]₂, das erste Cu^I-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^I-Amide sind tetramer^[1], während alle Cu^I-Phosphide außer [tBu₂PCu]₄^[2] an Lewis-Basen koordiniert sind^[3]. Die schweren Homologen der Cu^I-Amide und -Phosphide waren bisher unbekannt. Wir berichten hier über Darstellung und Struktur von [Mes₂SbCu(PMe₃)₂]₂, dem ersten Antimonid eines späten Übergangsmetalls (Mes = Mesityl).

Dimesitylstiban (Mes₂SbH) wurde durch Reduktion von Trimesitylstiban^[4] mit Lithium im Überschuß und anschließende Protonierung mit [Me₃NH]Cl hergestellt. Mit dieser Methode können Halogenstiban-Intermediate vermieden werden. Mes₂SbH ist überraschend stabil und zeigt auch nach mehreren Wochen keine Anzeichen einer Oxidation. Die Röntgenstrukturanalyse von Mes₂SbH (Abb. 1)^[5] – un-

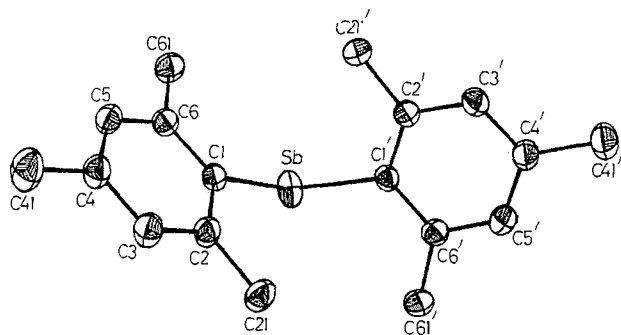


Abb. 1. Struktur von Mes₂SbH im Kristall [5]. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel: Sb-C1 2.168(2) Å; C1-Sb-C1' 101.70(8)°.

seres Wissens die erste von einem sekundären Stiban – ergab, daß die Moleküle C₂-symmetrisch sind, wobei die C₂-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 δ = 4.90 im ¹H-NMR-Spektrum sowie durch eine Streckschwingungsbande bei ν_{Sb-H} = 1887.3 cm⁻¹ im IR-Spektrum nachgewiesen werden.

Die Lithiierung von Mes₂SbH mit nBuLi führt zu Mes₂SbLi, das mit CuCl und Me₃P in THF zu gelbem, kristallinem [Mes₂SbCu(PMe₃)₂]₂ reagiert. Dessen Strukturbestimmung (Abb. 2)^[5] ergab, daß zwei Sorten kristallographisch unabhängige Moleküle mit ähnlichen Abständen und Winkeln vorliegen. Beide Molekülvarianten sind centrosymmetrisch und haben ein planares Cu₂Sb₂-Gerüst. Die Winkel Sb-Cu-Sb' und Cu-Sb-Cu' betragen im Mittel 95.11(5) bzw. 84.89(5)°. Je zwei Me₃P-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)^[6], ist

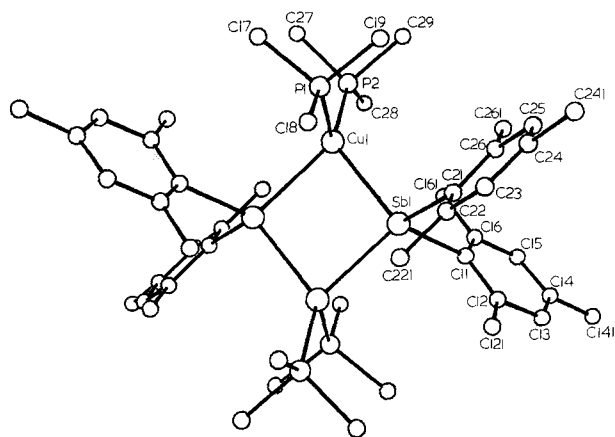


Abb. 2. Struktur von [Mes₂SbCu(PMe₃)₂]₂ im Kristall [5]. Es gibt zwei kristallographisch unabhängige Moleküle. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (die Werte für die zweite Molekülsorte in Klammern): Sb1-Cu1 2.676(2) (2.661(2)), Sb1-Cu1' 2.657(1) (2.681(1)), Cu1-P1 2.288(3) (2.272(3)), Cu1-P2 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 [(Ph₃Sb)₃CuCl]^[7]. 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 Oberflächenzerersetzung, in Lösungen zerfällt sich die Verbindung bei 25 °C innerhalb weniger Stunden.

Die Umsetzung von Mes₂SbLi mit CuCl in Abwesenheit von Me₃P führt zur Reduktion von Cu^I zu Cu⁰ und zur Bildung des Distibans Mes₄Sb₂^[8]. Analoge Reaktionen sind bei Metallphosphiden bekannt^[9].

Arbeitsvorschriften

Mes₂SbH: Eine Lösung von Mes₂Sb (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 dunkelorange Lösung wird festes [Me₃NH]Cl (9.2 g, 172 mmol) zugegeben. Es wird 2 h gerührt und dann auf ca. 200 mL eingeeengt. Daraufhin wird mit 500 mL Toluol versetzt, filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Mes₂SbH verbleibt als öliges Feststoff, der aus Toluol/Hexan (3:1, –15 °C) umkristallisiert wird. Ausbeute: 16.9 g (68 %) fast farblose Kristalle, Fp = 112–115 °C. Röntgentaugliche Kristalle wurden aus Hexan erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, TMS ext.): δ = 2.08 (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).

[Mes₂SbCu(PMe₃)₂]₂: Durch Zugabe von nBuLi (1.5 mL einer 1.6 M Lösung in Hexan) zu einer Lösung von Mes₂SbH (0.86 g, 2.38 mmol) in THF (60 mL) bei –78 °C wird Mes₂SbLi 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 Me₃P (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 Hexanlösung wird durch Celite filtriert. Einengen und Kühlen der Lösung (–15 °C) liefern 0.51 g [Mes₂SbCu(PMe₃)₂]₂ (41 %) gelbe Kristalle, Fp = 160 °C (Zers.). Röntgentaugliche Kristalle wurden aus Hexan erhalten. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆, TMS ext.): δ = 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). ³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆, 85% H₃PO₄ ext.): δ = –34.43(s).

Eingegangen am 2. März 1989 [Z3210]

[*] 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.

- [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.* 100 (1988) 1008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 956; T. A. Annan, R. Kumar, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 446; D. J. Brauer, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *ibid.* 1988, 551.

- [4] D. Henning, G. Kempter, K. D. Worlitzer, *Z. Chem.* 9 (1969) 306; M. Benmalek, H. Chermette, C. Martelet, D. Sandino, J. Tousselet, *J. Organomet. Chem.* 67 (1974) 53.
- [5] Strukturdaten von Me_2SbH : monoklin, Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15), $Z = 4$; $a = 13.162(3)$, $b = 9.358(3)$, $c = 13.699(2)$ Å, $\beta = 103.01(2)^\circ$, $V = 1644(1)$ Å³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.459$ g cm⁻³, $M_{\text{OKs}} = (\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 16.7$ cm⁻¹), 2175 unabhängige Reflexe (ω -2 θ -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. – [$\text{Me}_2\text{SbCu}(\text{PMe}_3)_2$]₂ triklin, Raumgruppe $P1$ (Nr. 2), $Z = 2$; $a = 12.466(7)$, $b = 12.496(6)$, $c = 20.026(15)$ Å, $\alpha = 75.22(5)$, $\beta = 80.07(5)$, $\gamma = 78.57(4)$, $V = 2932(1)$ Å³; $\rho = 1.305$ g cm⁻³, (M_{OKs} , $\lambda = 0.71069$ Å, $\mu = 17.8$ cm⁻¹), 8121 unabhängige Reflexe (ω -2 θ -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 ψ -Scan-Methode). Lösung mit Patterson-Methode, Verfeinerung (volle Matrix, kleinste Quadrate) bis $R = 0.027$ und $R_w = 0.035$ für Me_2SbH sowie $R = 0.060$ und $R_w = 0.084$ für $[\text{Me}_2\text{SbCu}(\text{PMe}_3)_2]_2$; 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. B41* (1986) 321.
- [9] K. Issleib, H. O. Fröhlich, *Chem. Ber.* 95 (1962) 375; K. Issleib, E. Wenschuh, *Z. Naturforsch. B19* (1964) 199.

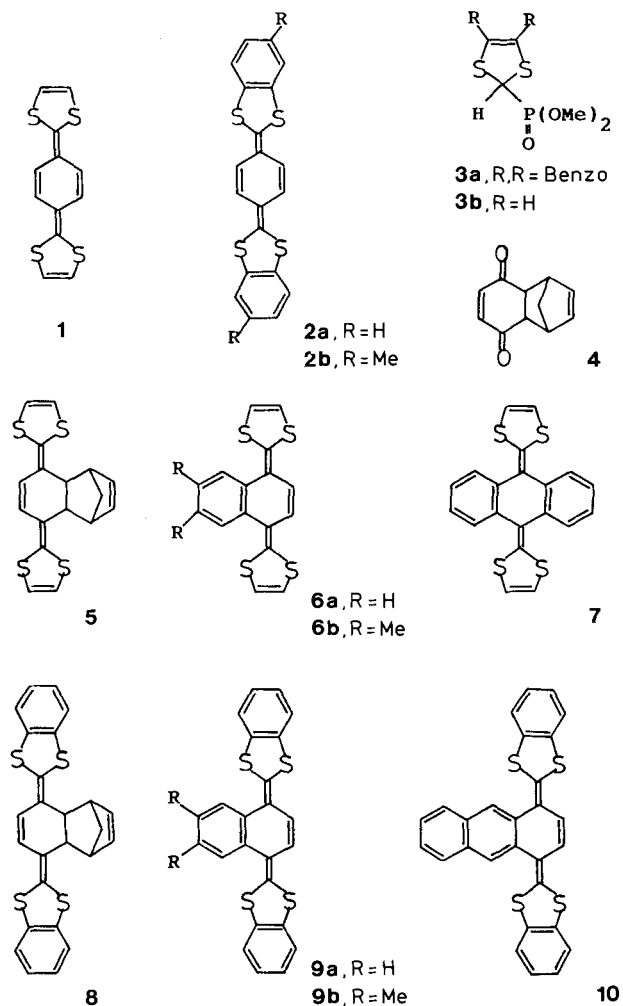
p-Chinodimethan-Analoga von Tetrathiafulvalen

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^[1]. Die Stammverbindung 2,2'-*p*-Chinobis(1,3-dithiol) **1** war bisher unbekannt; als neutrale Donoren waren lediglich die Dibenzo-Derivate **2a, b** beschrieben^[2], und daneben sind einige Dikationensalze bekannt^[3]. 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^[4]. Für die Synthese von **1** übertrugen wir nun diese Reaktion auf **3b**, welches analog zu **3a** hergestellt wurde^[5]. Da die direkte Umsetzung von *p*-Benzoquinon mit **3b** ein komplexes Produktgemisch, aber kein **1** ergab, wurde als Diketon das Cyclopentadien-Addukt von *p*-Benzoquinon **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°C unter N_2 mit 1.1 Äquivalenten *n*-Butyllithium versetzt, und nach 5 min Rühren wurden 0.43 Äquivalente **4** hinzugegeben. Nach 10 min Rühren bei -78°C und Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde das Bis(1,3-dithiol)-



Derivat **5** in 27% Ausbeute erhalten. Thermolyse von **5** bei 200°C unter vermindertem Druck ergab durch Retro-Diels-Alder-Reaktion **1** als dunkelrote Kristalle in 54% Ausbeute^[6]. Die Benzo-Derivate **6a, b** wurden analog durch Reaktion der Diels-Alder-Addukte von 1,4-Naphthochinon 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 Dibenzo-tetrathiafulvalen(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	$T_{\text{Zers.}} [^\circ\text{C}]$	$E_{1/2} [\text{V}]$
1	230–245	– 0.11, – 0.04
6a	160–170	0.00
6b	190–194	– 0.04
7	320–325	+ 0.25 [b]
9a	260–270	+ 0.18
9b	243–248	+ 0.15
10	314–317	+ 0.24
5	168–170	+ 0.17
8	260–265	+ 0.37

[a] 0.1 M Et_4NClO_4 in MeCN, Pt-Elektrode, Scan-Geschwindigkeit 100 mV s^{-1} ; E vs. gesättigte Kalomelektrode (SCE). [b] Irreversibel. Berechnet als E_{pu} (anodisches Peakpotential): – 0.03 V.