

Hauptdiastereomer), 6.37 (dd,  $J_1 = 5$  Hz,  $J_2$  nicht bestimmbar (überlappende Signale), 1 H,  $\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})$ , Nebendiastereomer), 6.35 (dt,  $J = 6.2, 1.9$  Hz, 1 H), 5.50 (dd,  $J = 15.7, 1.8$  Hz, 1 H), 4.84 (td,  $J = 10.7, 4.4$  Hz, 1 H), 4.70–4.66 (m, 1 H), 4.40–4.34 (m, 1 H). (Z)-3:  $\delta = 6.33$  (dd,  $J = 6.2, 1.7$  Hz, 1 H), 6.11 (dd,  $J = 11.7, 7.3$  Hz, 1 H), 5.22 (tm,  $J = 8.1$  Hz, 1 H), 5.16 (dd,  $J = 11.2$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})$ , Nebendiastereomer), 5.09 (dd,  $J = 11.8, 2.0$  Hz, 1 H,  $\text{CH}=\text{CHC}(\text{O})$ , Hauptdiastereomer), 4.78 (td,  $J = 10.7, 4.4$  Hz, 1 H), 4.73–4.68 (m, 1 H).

Eingegangen am 17. September 1993 [Z 6363]

- [1] R. W. Fourie, G. H. Riesser in *Acrolein* (Hrsg.: C. W. Smith), Wiley, New York, 1962, S. 181–210.  
 [2] A. C. Oehlschlager, S. M. Singh, *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 209–213, zit. Lit.  
 [3] N. Kann, T. Rein, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3802–3804.  
 [4] S. Hillers, A. Niklaus, O. Reiser, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3169–3171.  
 [5] a) S. Musierowicz, A. Wróblewski, H. Krawczyk, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 437–440; b) S. Hanessian, S. Beaudoin, *ibid.* **1992**, *33*, 7655–7658; c) C. R. Johnson, N. A. Meanwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7667–7669; d) C. R. Johnson, R. C. Elliott, N. A. Meanwell, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5005–5008.  
 [6] S. Hatakeyama, K. Satoh, K. Sakurai, S. Takano, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2713–2716.  
 [7] a) H.-J. Gais, G. Schmiedl, W. A. Ball, J. Bund, G. Hellmann, I. Erdelmeier, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1773–1774; b) H. Rehwinkel, J. Skupsch, H. Vorbrüggen, *ibid.* **1988**, *29*, 1775–1776.  
 [8] Da **1** relativ instabil ist, wurde ein leichter Überschuß (2.1–3 Äquivalente) verwendet. Die *ee*-Werte des nicht umgesetzten Aldehydes wurden in keinem Fall bestimmt.  
 [9] Nur die Hauptisomere von (*E*)-**3** und (*Z*)-**3** [das heißt (*R,E*)-**3** bzw. (*S,Z*)-**3**] sind abgebildet. Das (*E*)/(*Z*)-Verhältnis der Rohprodukte bezieht sich auf die Gesamtmenge an (*E*)- und (*Z*)-Produkten. Genau genommen sind alle vier Isomere Diastereomere; der Klarheit halber wurden jedoch nur Diastereomerenverhältnisse von Produkten mit der gleichen Olefineometrie angegeben [das heißt Vergleich von (*R,E*)-**3** mit (*S,E*)-**3** und von (*S,Z*)-**3** mit (*R,Z*)-**3**].  
 [10] Neuere Übersichten der Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion, einschließlich mechanistischer Betrachtungen: a) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863–927; b) S. E. Kelly in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, S. 761–773.  
 [11] Alle neuen Verbindungen wurden vollständig charakterisiert ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR, IR, MS) und gaben befriedigende Elementaranalysen.  
 [12] Erste Versuche, die (*E*)-Selektivität durch Verwendung des Phosphonats **2b** in Kombination mit *n*-Butyllithium anstelle von Kaliumhexamethyldisilazid/[18]Krone-6 weiter zu verbessern, ergaben eine deutlich verringerte Diastereoselektivität für das (*E*)-Produkt.  
 [13] W. C. Still, C. Gennari, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4405–4408.  
 [14] a) J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512–519; b) I. Ohtani, T. Kusumi, Y. Kashman, H. Kakisawa, *ibid.* **1991**, *113*, 4092–4096, zit. Lit.

## **$[\text{SbN}(\text{SbCl}_2)_3(\text{NSbCl}_2)(\text{NSiMe}_3)_2 \cdot \text{SbCl}_3]$ , ein ungewöhnlicher Nitridoantimonkomplex mit Heterocubanstruktur**

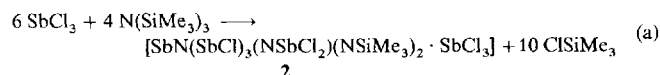
Markus Rhiel, Frank Weller, Jürgen Pebler und Kurt Dehnicke\*

Nitridokomplexe von Hauptgruppenelementen, insbesondere der schweren Elemente, sind im Gegensatz zu den zahlreichen Komplexen von Übergangsmetallen<sup>[1]</sup> in ihren jeweils höchsten Oxidationsstufen nur in sehr begrenztem Umfang bekannt<sup>[2]</sup>. Einer der Gründe hierfür wird in der Instabilität der Element-Stickstoff-Bindungen gesehen, so daß solche Komplexe erst durch eine Herabsetzung der Basizität der Stickstoffatome durch elektronenziehende Gruppen oder durch mesomere Effekte energetisch begünstigt werden<sup>[2]</sup>. Eine dieser Verbindun-

gen ist der Imidoantimon(V)-Komplex **1** mit  $\text{Sb}_4\text{N}_4$ -Heterocubanstruktur<sup>[3]</sup>. Diese Tendenz scheint auch bei den Nitriden von Hauptgruppenelementen niedrigerer Oxidationsstufen vorhanden zu sein, wie der Vergleich von explosivem  $\text{Se}_4\text{N}_4$  mit dem deutlich stabileren Chloridnitrid  $\text{Se}_2\text{NCl}_3$  zeigt<sup>[4]</sup>.



Wir fanden dieses Konzept bei dem ersten Nitridoantimon(III)-Komplex **2** bestätigt, dessen Nitridbaustein offenbar durch die anderen Strukturelemente des Heterocubangerüsts stabilisiert wird. **2** entsteht nahezu quantitativ aus Antimontrichlorid und Tris(trimethylsilyl)amin in Dichlormethan als sehr schwer löslicher, weißer, feuchtigkeitsempfindlicher Niederschlag [Gl. (a)]. Trotz der Komplexizität dieser Reaktion ent-



steht, unabhängig von der Stöchiometrie der Edukte, stets dasselbe Produkt. Einkristalle von **2** ließen sich in verdünnter Lösung nach Vereinigung der Reaktanten bei  $-60^\circ\text{C}$  und anschließend sehr langsamem Aufwärmen des Ansatzes auf  $20^\circ\text{C}$  erhalten.

Nach den Ergebnissen einer Kristallstrukturanalyse<sup>[5]</sup> hat **2** die in Abbildung 1 wiedergegebene Heterocubanstruktur. Jedes Einzelmolekül **2** ist chiral; symmetriebedingt liegt in der Elementarzelle jedoch das Racemat vor. Von den vier Stickstoffatomen des Heterocubangerüsts hat nur das N4-Atom Nitridcharakter ( $\text{N}^{3-}$ ), während die restlichen drei N-Atome Imidcharakter haben. An das N2- und N3-Atom ist jeweils eine

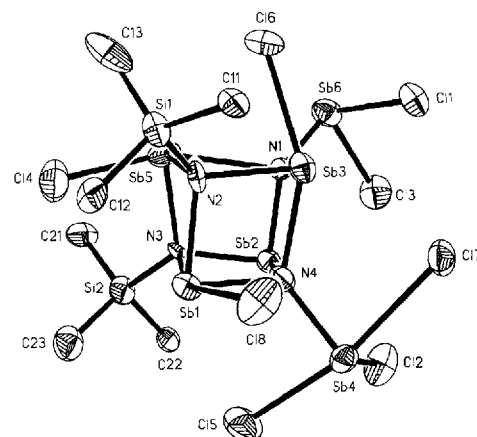
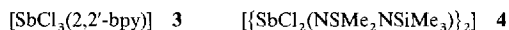


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall. Ellipsoide der thermischen Schwingung mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei  $19^\circ\text{C}$ . Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [ $^\circ$ ]: Sb1–Cl8 261.4(5), Sb1–N4 209(1), Sb(2)···Cl7 315.6(5), Sb2–N1 209(1), Sb3–Cl6 271.3(5), Sb2–N3 209(1), Sb4–Cl2 240.0(6), Sb2–N4 213(1), Sb4–Cl5 254.5(6), Sb3–N1 211(1), Sb4–Cl7 279.0(5), Sb3–N2 216(1), Sb5–Cl4 247.4(6), Sb3–N4 234(1), Sb6–Cl1 240.7(5), Sb4–N4 208(1), Sb6–Cl3 239.1(6), Sb5–N1 258(1), Sb6···Cl7 315.5(6), Sb5–N2 214(1), Sb1–N2 217(1), Sb5–N3 213(1), Sb1–N3 235(1), Sb6–N1 200(1), Sb1–N4–Sb2 104.8(6), Sb2–N4–Sb3 97.7(5), Sb1–N4–Sb3 97.1(5), Sb2–N4–Sb4 119.1(6), Sb1–N4–Sb4 113.0(7), Sb3–N4–Sb4 121.7(6).

Trimethylsilylgruppe, entsprechend ( $\text{NSiMe}_3^-$ ), an das Stickstoffatom N1 dagegen eine Dichloroantimongruppe, entsprechend ( $\text{NSbCl}_2^-$ ), gebunden. Im Nitridbaustein erreicht N4 die Koordinationszahl vier durch Addition eines  $\text{SbCl}_3$ -Moleküls, wobei eine für diesen Bindungstyp auffällig kurze Sb–N-Bindung von 208 pm vorliegt. Typische Sb–N-Abstände in Donor-

\* Prof. Dr. K. Dehnicke, Dipl.-Chem. M. Rhiel, Dr. F. Weller, Prof. Dr. J. Pebler  
 Fachbereich Chemie der Universität  
 D-35032 Marburg  
 Telefax: Int. + 6421/28-5547

Acceptor-Komplexen von  $\text{SbCl}_3$  sind 253 pm in  $[\text{SbCl}_3 \cdot \text{Anilin}]^{[6]}$  sowie 224.5 und 231.7 pm in  $[\text{SbCl}_3(2,2'\text{-bpy})] \mathbf{3}$  (bpy = Bipyridin)<sup>[7]</sup>. Überraschend ist die T-förmige Anordnung der Chloratome des an das N4-Atom koordinierten  $\text{SbCl}_3$ -Moleküls. Eine solche Geometrie wurde ebenfalls im Chelatkomplex **3** beobachtet<sup>[7]</sup>, während monofunktionelle Donormoleküle an  $\text{SbCl}_3$  im allgemeinen zu pyramidalen Strukturen führen<sup>[6, 8]</sup>. Mit Ausnahme der Sb-N-Bindungen des Heterocubangerüsts Sb1-N3, Sb3-N4 und Sb5-N1, die Bindungslängen



von 235, 234 bzw. 258 pm aufweisen, unterscheiden sich die anderen Sb-N-Abstände mit Werten zwischen 200 und 217 pm kaum. Sie entsprechen gut den im gefalteten  $\text{Sb}_2\text{N}_2$ -Vierring beobachteten Abständen (206.4, 223.2 pm) in **4**<sup>[9]</sup>. Ähnliche Sb-N-Abstände weist auch das Heterocuban **1** (215–219 pm) auf<sup>[3]</sup>, wobei dort die Antimonatome verzerrt oktaedrisch umgeben sind.

In **2** sind alle sechs Antimonatome verzerrt pseudo-trigonal-bipyramidal umgeben, wobei die Antimonatome Sb2 und Sb6 diese Koordination durch starke intermolekulare Wechselwirkungen mit dem Chloratom Cl7 erreichen, zu dem  $\text{Sb} \cdots \text{Cl}$ -Kontakte längs des Gittervektors [101] von 315.6 bzw. 315.5 pm gebildet werden. Diese Kontakte sind weitaus kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien von 400 pm<sup>[10]</sup>. Die damit verbundene polymere Assoziation erklärt zugleich die geringe Löslichkeit von **2** in organischen Lösungsmitteln. **2** löst sich jedoch außerordentlich gut in Dichlormethan bei Zugabe nur eines Mols Tetraphenylphosphoniumchlorids unter Bildung des Salzes  $\text{PPh}_4^+ [\mathbf{2} \cdot \text{Cl}]^-$ . Hierbei bleibt das Cubangerüst im Chlorokomplex  $[\mathbf{2} \cdot \text{Cl}]^-$  erhalten<sup>[11]</sup>. Vermutlich wird das Chlorid-Ion an Sb2 angelagert, wodurch alle Antimonatome des Heterocubans chemisch äquivalent werden. Als Folge der intermolekularen Brückenfunktion des Cl7-Atoms wird der Abstand Sb4-Cl7 auf 279.0 pm gedehnt, so daß diese Bindung die längste direkte Sb-Cl-Bindung von **2** ist.

Das  $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauer-Spektrum von **2**<sup>[12]</sup> spiegelt die pseudo-trigonal-bipyramidale Umgebung aller sechs nicht-äquivalenten Antimonatome wider (Abb. 2). Die Lorentz-An-

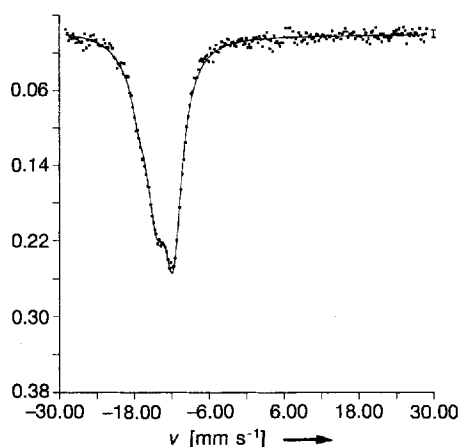


Abb. 2.  $^{121}\text{Sb}$ -Mößbauer-Spektrum von **2** bei 4.2 K. Auf der x-Achse ist die relative Geschwindigkeit  $v$  [mm s<sup>-1</sup>] zwischen der Strahlungsquelle und dem Absorber und auf der y-Achse die Absorption aufgetragen.

passung (durchgezogene Kurve) ergibt einen Mittelwert der Isomerieverschiebung von  $\delta_{\text{is}} = -13.4(4) \text{ mm s}^{-1}$  und der Qua-

drupolaufspaltung von  $\Delta E^{\text{Q}} = 18.4(4) \text{ mm s}^{-1}$ , die für alle Sb-Atome positives Vorzeichen hat. Der Betrag der Isomerieverschiebung paßt gut zu den für **4** (13.5(1) mm s<sup>-1</sup><sup>[9]</sup>) und für **5**



( $-13.2(1) \text{ mm s}^{-1}$ <sup>[13]</sup>) gemessenen Werten. In beiden Komplexen sind die Antimonatome wie in **2** pseudo-trigonal-bipyramidal durch Cl- und N-Atome umgeben. Die große Quadrupolaufspaltung im Mößbauer-Spektrum von **2** ist bei Koordination der Sb-Atome durch N- und Cl-Atome wegen der geringen Elektronegativitätsdifferenz nach allen Erfahrungen<sup>[9, 13–15]</sup> im wesentlichen auf die sterische Wirksamkeit der freien Elektronenpaare an den Sb-Atomen zurückzuführen. Ähnlich große Beträge der Quadrupolaufspaltung findet man in den Mößbauer-Spektren von Amidinatoantimon(III)-Komplexen, in denen die Koordinationspolyeder an den Sb-Atomen denen in **2** ähneln<sup>[16]</sup> (z.B.  $\Delta E^{\text{Q}} = 15.5 \text{ mm s}^{-1}$  in **5**<sup>[13]</sup>).

### Experimentelles

$2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ : Zu einer auf  $-60^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 5.18 g  $\text{SbCl}_3$  (22.7 mmol) in 30 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tropft man unter Rühren eine Lösung von 3.53 g  $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$  (15.1 mmol) in 20 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die zunächst klare Lösung stellt man ruhig und läßt langsam auf  $20^\circ\text{C}$  anwärmen. Man filtriert unter wasserfreier Stickstoffatmosphäre, wäscht mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und trocknet im Vakuum. Ausbeute 4.43 g  $2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (90%). Korrekte Elementaranalyse für C, H, N, Cl, Si.

Eingegangen am 6. Oktober,  
veränderte Fassung am 26. Oktober 1993 [Z 6396]

- [1] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 978–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955–978, zit. Lit.
- [2] W. Schnick, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 846–858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 806–818.
- [3] W. Neubert, H. Pritzkow, H. P. Latscha, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 298–299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 287–288.
- [4] R. Wollert, A. Höllwarth, G. Frenking, D. Fenske, H. Goesmann, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1216–1218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1251–1253.
- [5] Kristalldaten von  $2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $19^\circ\text{C}$ ): Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 983.5(2)$ ,  $b = 2726.2(5)$ ,  $c = 1187.7(2) \text{ pm}$ ,  $\beta = 98.32(3)^\circ$ ,  $Z = 4$ , Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator,  $\omega$ -Scan,  $\theta = 3.1\text{--}24.7^\circ$ , 5149 unabhängige Reflexe, 3140 beobachtete, unabhängige Reflexe ( $F_0 > 5\sigma(F_0)$ ), 282 verfeinerte Parameter, H-Atomlagen isotrop, empirische Absorptionskorrektur,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 60.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $R = 0.063$ ,  $R_w = 0.045$ , Restelektronendichte  $2.2 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57955 angefordert werden.
- [6] R. Hulme, J. C. Scruton, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2448–2452.
- [7] A. Lipka, H. Wunderlich, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 1548–1551.
- [8] B. Rubin, F. J. Heldrich, W. K. Dean, D. J. Williams, A. Viehbeck, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4434–4437; E. Hough, D. G. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 2083–2087.
- [9] H. W. Roesky, K. Hübner, M. Noltemeyer, M. Schäfer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 856–857; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 860–862.
- [10] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, **1984**.
- [11] M. Rhiel, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1993**.
- [12] Quelle- ( $\text{Ba}^{121}\text{SnO}_3$ ) und Absorbertemperatur  $4.2 \text{ K}$ ,  $\text{NaI(Tl)}$ -Szintillationsdetektor, Meßwerte relativ zu  $\text{BaSnO}_3$ . Für die Messung wurden sowohl der  $37.2 \text{ keV}$ -Mößbauer-Übergang als auch der bei etwa  $8 \text{ keV}$  liegende Escapepeak des  $\text{NaI}$ -Kristalls benutzt, 512-Kanal-Analysator.
- [13] M. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1989**.
- [14] M. Alamgir, P. W. C. Barnard, J. D. Donaldson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1542–1544.
- [15] M. Schäfer, J. Pebler, B. Borgsen, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1243–1250; M. Schäfer, G. Frenzen, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 354–355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 334–335.
- [16] C. Ergezingler, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1119–1124; U. Patt-Siebel, U. Müller, C. Ergezingler, B. Borgsen, K. Dehnicke, D. Fenske, G. Baum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *582*, 30–36.