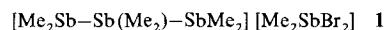


Ein dreikerniges Organoantimon-Kation; Struktur von $[Me_2Sb-Sb(Me_2)-SbMe_2] \cdot [Me_2SbBr_2]$ **

Hans Joachim Breunig*, Michael Denker und Enno Lork

Professor Marianne Baudler zum 75. Geburtstag gewidmet

Vor einiger Zeit berichteten wir über das zweikernige Addukt $Me_3Sb \rightarrow Sb(Me)I_2$, das durch eine ungewöhnlich kurze Antimon-Antimon-Bindungslänge auffällt^[1, 2]. Um zu prüfen, ob sich auch mehrkernige Addukte herstellen lassen, setzten wir Distibane mit Organoantimon(III)-halogeniden um^[1]. Die Synthese einer kristallinen Verbindung der Zusammensetzung $Me_2SbSbMe_2 \cdot 2 Me_2SbBr$ gelang nun durch Umsetzung von Dimethylantimonbromid mit Tetramethyldistiban im Überschuss. Die Röntgenstrukturanalyse^[3] zeigte, daß kein ungeladenes Lewis-Säure-Base-Addukt, sondern die ionische Verbindung **1** vorliegt. Die Bildung von **1** kann als oxidative Addition

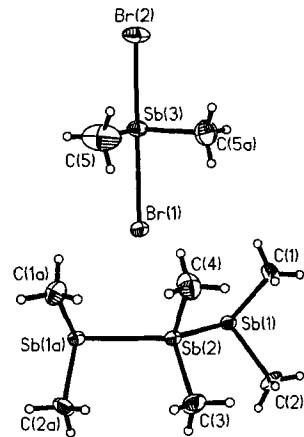


tion des Elektrophils Dimethylantimonbromid an ein nucleophiles Antimonatom von Tetramethyldistiban und Übertragung des Bromids auf ein weiteres Dimethylantimonbromidmolekül gedeutet werden. Eine derartige Addition ist ungewöhnlich. Üblicherweise reagieren Distibane mit elektrophilen Reagentien unter Spaltung der Antimon-Antimon-Bindung^[4]. Dementsprechend wird beispielsweise Tetraethylstibian von Methyliodid zu Diethylantimoniodid und Diethylmethylstibian gespalten^[5].

Die Struktur der Ionen von **1** zeigt die Abbildung 1. Besonders bemerkenswert ist das Kation: Es besteht aus einer Kette von drei Dimethylantimongruppen von denen die beiden äußeren symmetriäquivalent sind. Weder das Tetramethyldistibanimolekül noch ein Dimethylstibinium-Ion sind als separate Einheiten zu erkennen, wie es bei einem Säure-Base-Addukt zu erwarten wäre. Das Kation hat vielmehr die Struktur eines Bis-(dimethylstibanyl)dimethylstibonium-Ions. Die Sb-Sb-Bindungen (282.03 (4) pm) sind etwas kürzer als beim kristallinen Tetramethyldistiban (286.2 (2)^[6] und 283.1 (1)^[7]) und beim Addukt $Me_3Sb \rightarrow Sb(Me)I_2$ (285.9 (1)^[2]). Das zentrale Antimonatom ist annähernd tetraedrisch koordiniert. An den endständigen Antimonatomen liegen die Bindungswinkel nahe bei 90°. Vergleichbare kationische Antimonketten sind bisher nicht beschrieben worden. Auch über ungeladene *catena*-Stibane ist wenig bekannt. Das dem Kation von **1** entsprechende Pentamethyltristibian wurde bisher nur im Gleichgewicht mit polymerem Methylantimon und Tetramethyldistiban erhalten^[8, 9]. Kristallographisch charakterisiert wurde das Anion $Sb_3Ph_4^-$, bei dem die Sb-Sb-Bindungslängen 276.1 (1) pm betragen^[10]. Sie sind also noch kürzer als bei **1**.

Das Anion von **1** kann als trigonale Bipyramide beschrieben werden, in der die Bromatome axial angeordnet sind und das freie Elektronenpaar und die Methylgruppen die äquatorialen Positionen besetzen. Die Antimon-Brom-Abstände betragen 297.7 (9) und 270.0 (1) pm. Dies ist deutlich länger als die Sb-Br-Einfachbindungslänge, die im festen Me_2SbBr_2 im Mittel zu 257 pm gemessen wurde^[9]. Bildung und Struktur des Anions können auf der Basis eines Bindungsmodells^[11] erklärt werden,

Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel [°]: Sb(1)-Sb(2) 282.03(4), Sb(1)-C(1) 215.7(5), Sb(1)-C(2) 216.1(5), Sb(2)-C(3) 212.1(8), Sb(2)-C(4) 213.1(8), Sb(3)-C(5) 213.0(7), Sb(3)-Br(2) 269.99(10), Sb(3)-Br(1) 297.72(9); Sb(1)-Sb(2)-Sb(1a) 116.19(2), C(3)-Sb(2)-C(4) 98.0(4), C(1)-Sb(1)-Sb(2) 92.4(2), C(1)-Sb(1)-C(2) 94.3(2), C(5)-Sb(3)-Br(2) 91.6(2), C(5)-Sb(3)-Br(1) 86.4(2), Br(2)-Sb(3)-Br(1) 176.98(3), C(5)-Sb(3)-C(5a) 96.7(6); Diederwinkel C(1)-Sb(1)-Sb(2)-C(4) 8.59 (0.30), C(2)-Sb(1)-Sb(2)-C(5) 4.18 (0.30).



in dem das Sb-Br- σ^* -Orbital von Me_2SbBr als Acceptororbital für die Bindung eines Bromidions fungiert. Die Bildung von vier Bindungen durch Antimon(III) ist nicht häufig. Verwandte Strukturen liegen bei den Ionen $[Ph_2SbCl_2]^-$ ^[12] und $[Ph_2SbI_2]^-$ ^[13] vor.

Die Anordnung der Ionen im Kristall zeigt die Abbildung 2. Zwischen den Kationen und den Anionen gibt es Kontakte der schweren Atome ($Sb \cdots Br$ 346.9–385.7 pm, $Sb \cdots Sb$ 381.5 pm). Besonders enge Kontakte ($Sb(1) \cdots Br(1)$ 346.9 pm) bestehen zwischen den endständigen Dimethylantimon-Einheiten zweier benachbarter Kationen und einem Bromatom des Anions. Eine Abschätzung mit der modifizierten^[14] Pauling-Formel^[15] gibt für diese Wechselwirkungen die Bindungsordnung 0.12. Über diese schwachen Bindungen wird im Kristall eine $(Br \cdots Sb_3)_x$ -Zick-Zack-Kette aufgebaut. Die Betrachtung der Wechselwirkungen zwischen den Ionen hilft auch das Reaktionsverhalten von **1** zu verstehen. Eine leichte Verschiebung von Br(1) auf Sb(1) zu und eine Vergrößerung des Abstands Sb(1)–Sb(2) führt zu einer Umwandlung von **1** in die Edukte $Me_2SbSbMe_2$ und Me_2SbBr . $[Me_2Sb_3]^+$ sollte daher nicht als isoliertes Kation betrachtet werden.

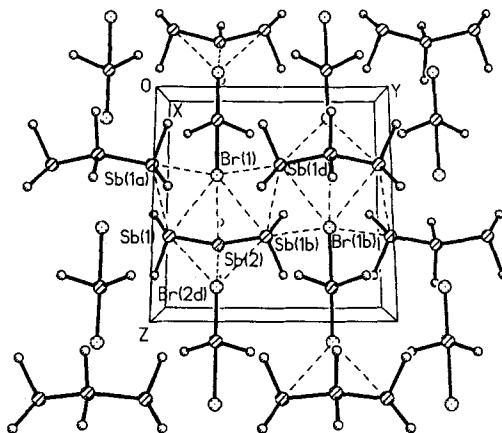


Abb. 2. Elementarzelle der Kristallstruktur von **1**. Kontaktabstände [pm] zwischen den Ionen: Sb(1)–Br(1) 385.7, Sb(2)–Br(1) 370.4, Sb(1a)–Br(1) 385.7, Sb(2b)–Br(2) 370.9, Sb(1a)–Br(2) 379.5, Sb(1d)–Br(2) 379.5, Sb(1)–Br(1a) 346.9, Sb(1b)–Br(1a) 346.9, Sb(1)–Sb(1a) 381.5.

In Lösung in Benzol bleibt die Festkörperstruktur von **1** nicht erhalten. Das 1H -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur ein breites Signal, dessen Maximum zwischen den Frequenzen liegt, die von reinen Proben von $Me_2SbSbMe_2$ und Me_2SbBr zu erwarten wären^[11]. Dieses Bild paßt zu einem Austausch von Me_2Sb -Gruppen zwischen Tetramethyldistiban und Dimethyl-

[*] Prof. Dr. H. J. Breunig, M. Denker, Dr. E. Lork

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie (FB 02) der Universität Postfach 330 440, D-28334 Bremen
Telefax: Int. +421/218-4042
E-mail: breunig@chemie.uni-bremen.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

antimonbromid, also einer reversiblen Bildung von **1** aus $\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2$ und Me_2SbBr . In der Gasphase sind die Komponenten getrennt. In den Massenspektren treten die üblichen Signale von $\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2$ und Me_2SbBr auf^[11]. Vom chemischen Verhalten her ist also die Beschreibung von **1** als Addukt, in dem dative Bindungen^[16] vorliegen, gerechtfertigt. Die beobachtete Äquivalenz der Dimethylantimongruppen läßt sich darauf zurückführen, daß dative und kovalente Sb-Sb-Bindungen bei **1** nicht zu unterscheiden sind. Außer der reversiblen Dissoziation in die Edukte wurden bei **1** auch irreversible Zerfallsvorgänge unter Bildung von Me_3SbBr_2 , Me_3Sb und $(\text{MeSb})_x$ beobachtet. Auch die Bildung dieser Produkte wird vor dem Hintergrund des strukturellen Befundes verständlich, denn sowohl die reversiblen als auch die irreversiblen Zerfallsvorgänge können als reduktive Eliminierung^[17] beschrieben werden.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten müssen unter Argon durchgeführt werden. Zu 0.50 g (1.65 mmol) Tetramethyldistibian [18] werden langsam 0.21 g (0.91 mmol) Dimethylantimonbromid aus einer Spritze zugegeben. Nach der Zugabe entsteht etwas schwarzer Niederschlag, und es bilden sich gelbe Kristalle von **1** (Ausbeute: 0.18 g, 51.4%, Schmp. 42 °C). Die Verbindung ist unter Tetramethyldistibian einige Tage bei Raumtemperatur haltbar.

Eingegangen am 9. November 1995,
veränderte Fassung am 9. Februar 1996 [Z 8538]

Stichworte:

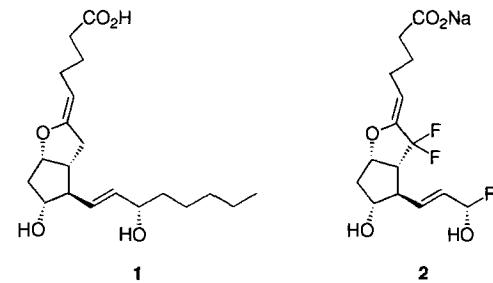
Antimonverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] H. J. Breunig, K. H. Ebert, S. Gülec, M. Dräger, D. B. Sowerby, M. J. Begley, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 39–48.
- [2] H. J. Breunig, M. Denker, K. H. Ebert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 875–876.
- [3] Kristallabmessungen $0.7 \times 0.2 \times 0.15$ mm, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/m$, Zellabmessungen $a = 851.30(10)$, $b = 1096.60(10)$, $c = 1137.6(2)$ pm, $\beta = 110.510(10)^\circ$, $V = 0.9947(2)$ nm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.561$ Mg m $^{-3}$, $2\theta_{\text{max.}} = 55^\circ$, Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ pm, Scannodus $\omega/2\theta$, $T = 173(2)$ K, Zahl der gemessenen Reflexe 3198, Zahl der unabhängigen Reflexe 2394, Absorptionskoeffizient 9.367 mm $^{-1}$, Absorptionskorrektur semiempirisch aus ψ -Scans, Strukturlösungsverfahren Direkte Methoden, Strukturlösungsprogramm SHELSX-86, Verfeinerungsverfahren Vollmatrix-kleinste-Quadrate-Verfeinerung an F^2 , Verfeinerungsprogramm SHELLXL-93, Zahl der freien Parameter 76, Wasserstoffatome geometrisch positioniert und mit einem Reitermodell verfeinert, endgültige R -Werte ($> 2\sigma$), $R_1 = 0.0297$, $wR_2 = 0.0682$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-404399 angefordert werden.
- [4] S. Samaan in *Methoden der Organischen Chemie, Houben-Weyl, Metallorganische Verbindungen As Bi* (Hrsg.: H. Kropf), Thieme, Stuttgart, 1978, S. 479.
- [5] K. Issleib, H. Hammann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *339*, 289–297.
- [6] A. J. Ashe III, E. G. Ludwig, Jr., J. Olksyzsyn, I. C. Huffman, *Organometallics* **1984**, *3*, 337.
- [7] O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1984**, *39*, 317–322.
- [8] M. Ates, H. J. Breunig, K. Ebert, S. Gülec, R. Kaller, M. Dräger, *Organometallics* **1992**, *11*, 145–150.
- [9] H. J. Breunig, M. Denker, K. H. Ebert, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 87–92.
- [10] R. A. Bartlett, H. V. Rasika Dias, H. Hoppe, B. D. Murray, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *108*, 6921–6926.
- [11] N. C. Norman, *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* **1994**, *87*, 167–176.
- [12] M. Hall, D. B. Sowerby, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, 59–70.
- [13] W. S. Sheldrick, C. Martin, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46*, 639–646.
- [14] M. Hall, M. Nunn, M. J. Begley, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1231–1238.
- [15] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1966.
- [16] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017–1032; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992–1007.
- [17] **1** kann als Stibonium-Ion des Typs $[\text{R}^1\text{R}^2\text{Sb}]X$ verstanden werden. Die reduktive Eliminierung von R^1X führt zu $\text{R}^1\text{R}^2\text{Sb}$. Wird R^2X eliminiert so entsteht $\text{R}^1\text{R}^2\text{Sb}$. Mit $\text{R}^1 = \text{Me}_2\text{Sb}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$ und $X = \text{Br}$ (koordiniert an Me_2SbBr) beschreibt die R^1X -Eliminierung den reversiblen Zerfall zu Me_2SbBr und Me_3Sb_2 , die R^2X -Eliminierung den irreversiblen Abbau von **1** zu Me_3SbBr_2 und MeSb ($\text{SbMe}_2)_2$. Das ungeladene Tristibian zerfällt weiter zu $(\text{MeSb})_x$ und Me_3Sb_2 .
- [18] H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti, T. P. Knobloch, *Chem.-Zeit.* **1977**, *101*, 399–400.

Synthese von neuartigen difluorierten Prostacyclinen – Erhöhung der Stabilität durch Fluorosubstituenten**

Takashi Nakano, Mayumi Makino, Yoshitomi Morizawa und Yasushi Matsumura*

Fluor weist infolge seiner geringen Atomgröße und der hohen Elektronegativität einzigartige physikalische Eigenschaften auf^[1]. Bei der Entwicklung von Arzneimittlwirkstoffen ist die Fluorierung von biologisch aktiven Substanzen wie Steroiden^[2], Nucleinsäuren^[3], Aminosäuren und Peptiden^[4] sowie Prostaglandinen und Thromboxyanen^[5] von großer Bedeutung. Zu den attraktivsten Zielverbindungen zählt Prostacyclin **1**, das die Aggregation der Blutplättchen verhindert, die Blutgefäße erweitert und so zur Stabilisierung des Kreislaufs beiträgt^[6]. Die therapeutische Anwendbarkeit von **1** wird allerdings durch dessen Instabilität erheblich eingeschränkt. In den letzten zehn Jahren gab es zwar zahlreiche Ansätze, um stabilere Prostacycline mit ähnlicher biologischer Wirkung herzustellen^[7], doch steht man erst am Anfang der Entwicklung von Prostacyclin-Mimetica. Für die molekularebiologische Forschung, z.B. die Strukturaufklärung von Prostacyclin-Rezeptoren^[8], die zum besseren Verständnis der Wirkungsweise dieser Verbindungen beitragen kann, müssen selektivere Agonisten bereitgestellt werden.



Fluorprostacycline wurden als stabile, biologisch aktive Zielverbindungen konzipiert^[9]. Wir hingegen interessieren uns für die Synthese neuartiger Prostacyclin-Mimetica **2** mit zwei Fluoratomen in Position 7. Durch den starken elektronenziehenden Effekt der Fluoratome sollte die Hydrolyse der benachbarten, säurelabilen Vinylethergruppe deutlich langsamer ablaufen. Hier beschreiben wir nun die direkte und effiziente Synthese des neuartigen 7,7-Difluorprostacyclins **14** (siehe Schema 3), das erstaunlich stabil ist und die Blutplättchen-Aggregation inhibiert^[10].

Retrosynthetisch führten wir **2** auf fluorhaltige Bausteine zurück (Schema 1), aus denen sich die charakteristische Difluor-Vinylether-Einheit bilden lassen sollte. Die übliche Cyclisierung des Prostaglandin-F_{2 α} -Derivats **3** erschien wenig erfolgversprechend, da die Elektronendichte der Doppelbindung und damit auch deren Reaktivität durch die benachbarten Fluoratome stark verringert ist. Stattdessen wählten wir den Vinylether **4** als Schlüsselzwischenverbindung, die als Ausgangsverbindung für die Synthese vieler analoger Verbindungen mit unterschiedlichen ω -Seitenketten verwendet werden kann. Die α -Seiten-

[*] Y. Matsumura, T. Nakano, M. Makino, Dr. Y. Morizawa
Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.
1150 Hazawa, Kanagawa-ku, Yokohama 221 (Japan)
Telefax: Int. +45/334-6079
E-mail: yasushi@age.co.jp

[**] Wir danken Dr. Arata Yasuda für hilfreiche Diskussionen.