

Komplexe mit Sb_2 - und *cyclo*- Sb_3 -Liganden: die Tetrahedrane $[\{\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mo}\}_2\text{Sb}_2]$, $[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MoSb}_3]$ und $[\text{C}_5\text{Me}_5(\text{CO})_2\text{MoSb}_3]^*$

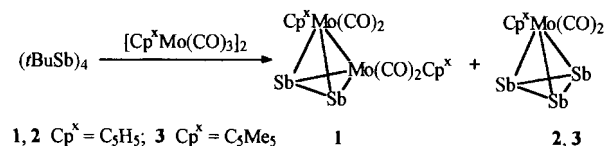
Hans Joachim Breunig,* Roland Rösler und Enno Lork

Professor Ionel Haiduc zum 60. Geburtstag gewidmet

Während Komplexe mit organosubstituentenfreien *cyclo*- P_n - oder *cyclo*- As_n -Liganden ($n = 3-6$) in den letzten Jahren intensiv untersucht wurden,^[1] sind analoge Verbindungen mit *cyclo*- Sb_n -Liganden bisher nicht beschrieben worden. Bekannt sind Komplexe mit Sb_1 ,^[1] Sb_2 ,^[2] Sb_3^{3-} ,^[3] Sb_7^{3-} ^[4] oder Organoantimonringen^[5] als Liganden. Ein interessantes Beispiel für einen Sb_2 -Komplex ist das von Rheingold beschriebene Tetraedran **1**,^[2] das als ein Analogon von Sb_4 angesehen werden kann. Wir berichten hier über eine vorteilhafte Synthese von **1** sowie über die Herstellung und die Struktur von **2** und **3**, den ersten Komplexen mit *cyclo*- Sb_n -Liganden.



1 und **2** bilden sich bei der Umsetzung^[6] von $(t\text{BuSb})_4$ ^[7] mit $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\}]_2$ in siedendem Toluol. Obwohl das Molverhältnis $\text{Sb}:\text{Mo}$ von ca. 3:1 die Bildung von **2** begünstigen sollte, ist **1** das Hauptprodukt. **2** entsteht in 2.3 % Ausbeute in



Form dunkelroter, metallisch glänzender Kristallnadeln. Lösungen in Toluol oder Benzol sind gelb. Beim Erwärmen zersetzen sich die Kristalle ab 110 °C unter Schwarzfärbung. Die analoge Reaktion von $(t\text{BuSb})_4$ mit $[\{\text{C}_5\text{Me}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\}]_2$ liefert rote, nadelförmige Kristalle von **3** in 27 % Ausbeute. Ebenso wie **1** sind auch **2** und **3** luftempfindlich. Die Identität der Verbindungen wurde elementaranalytisch und durch ^1H -NMR-, IR- und Massenspektren gesichert. Zur Bestimmung der Strukturen von **2** und **3** im Kristall wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.^[8] **2** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Beide Moleküle enthalten leicht verzerrte tetraedrische MoSb_3 -Einheiten, in der die Antimonatome ein annähernd gleichseitiges Dreieck bilden. Die Sb-Sb-Bindungen von **2** sind im Mittel 274.94(10) pm lang. Sie sind damit deutlich kürzer als die Sb-Sb-Einfachbindungen in $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Sb})_3$

(280–282 pm),^[9] $(t\text{BuSb})_4$ (281.8(2) pm)^[8b] oder Sb_3^{3-} (287.6–290.6 pm),^[3] aber länger als Sb-Sb-Mehrfachbindungen (Doppelbindung in $[\{\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2\}_2\text{Sb}_2]$ (267.8(1) pm),^[2] Dreifachbindung in $[\text{Sb}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_3]$ (266.3(3) pm)^[10]). Die Mo-Sb-Bindungen von **2** betragen im Mittel 290.25(10) pm. In **1** sind diese Abstände kleiner (276.2(1), 285.4(1) pm).^[2]

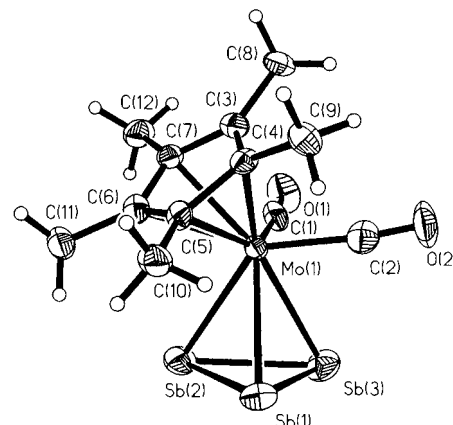


Abb. 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und mittlere Winkel [°]: Sb(1)–Sb(2) 276.82(8), Sb(1)–Sb(3) 274.25(10), Sb(2)–Sb(3) 273.97(9), Mo(1)–Sb(1) 285.12(8), Mo(1)–Sb(2) 286.00(9), Mo(1)–Sb(3) 292.52(9); Sb–Sb–Sb 60.00(2), Sb–Sb–Mo 61.47(2), Sb–Mo–Sb 56.06(2).

Die Molekülstruktur von **3** ist in der Abbildung 1 gezeigt. Es liegt eine verzerrt tetraedrische MoSb_3 -Einheit vor, die der von **2** sehr ähnlich ist. Unterschiedlich sind die Kristallstrukturen von **2** und **3** (Abb. 2,3). In beiden Fällen sind die

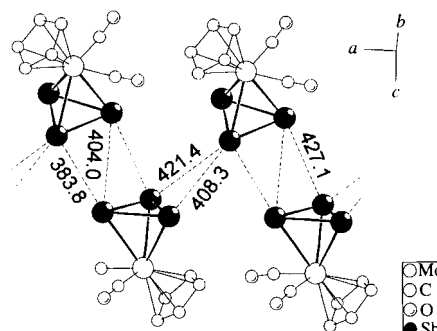
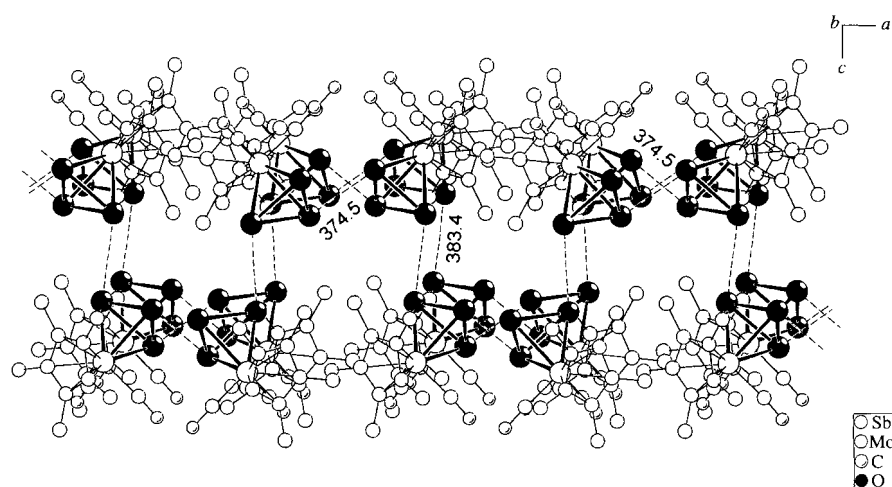


Abb. 2. Ausgewählte Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Kristall von **2** mit Sb-Sb-Abständen < 440 pm.

Moleküle über zwischenmolekulare $\text{Sb} \cdots \text{Sb}$ -Wechselwirkungen zu supramolekularen Verbänden assoziiert. Bei **2** liegen die relevanten intermolekularen Abstände mit 383.8–427.1 pm innerhalb der van-der-Waals-Grenze von 440 pm. Ähnliche kurze intermolekulare Sb-Sb-Abstände finden sich auch bei den thermochromen Organodistibanen Me_4Sb_2 (368 pm)^[11] und $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$ (399 pm)^[12] sowie bei den Organocyclostibanen $(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{Sb})_4$ (390 pm)^[13] und $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Sb})_3$ (397–401 pm).^[9] Die Assoziation der Moleküle von **2** führt zu gewellten Bändern, die sich dachziegelartig überlappen. Die $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_2]$ -Einheiten befinden sich ober- und unterhalb der Antimonschichten. Die Moleküle von **3** sind im Kristall über intermolekulare Sb-Sb-Wechselwirkungen mit Abständen von 374.5 und 383.4 pm

[*] Prof. Dr. H. J. Breunig, R. Rösler, 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 von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Herrn Prof. Dr. O. Scherer und seinem Arbeitskreis an der Universität Kaiserslautern für die Unterstützung bei einem Forschungsaufenthalt von R. R.

Abb. 3. Seitliche Sicht auf die Molekülschicht im Kristall von **3**.

assoziiert. Die Zahl der Kontakte zwischen den Molekülen ist geringer, da der Pentamethylcyclopentadienylrest die Tetrahedranmoleküle stärker abschirmt.

Experimentelles

1 und 2: 2.00 g (*n*BuSb)₄ und 0.91 g [(C₅H₅(CO)₃Mo]₂ werden in 70 mL Toluol ca. 6 h unter Rückfluß gerührt. Die dunkelrote Lösung wird abdekantiert und der schwarze Niederschlag mit 50 mL Toluol gewaschen. Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum zur Trockene eingedunstet und der Rückstand mit 2 × 80 mL Petrolether gewaschen. Das purpurrote, in Petrolether unlösliche Pulver wird in 20 mL Toluol aufgenommen, mit 10 g Al₂O₃ versetzt, zur Rieselfähigkeit im Vakuum getrocknet und auf eine Chromatographiesäule aufgetragen (3 × 10 cm neutrales Al₂O₃ nach Brockmann, Korngröße 0.063–0.200 mm, Aktivitätsstufe II). Mit Petrolether/Toluol (10/1) wird **2** als gelbe Fraktion eluiert und nach dem Einengen der Lösung kristallisiert. Ausbeute 50 mg (2.3 %). ¹H-NMR (360 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 4.22 (s, C₅H₅); IR (Toluol): ν̄ = 1962, 1910 cm⁻¹ (C=O); MS (EI, 70 eV): *m/z*: 584 (90) [*M*⁺], 556 (50) [*M*⁺ – CO], 528 (100) [*M*⁺ – 2CO]. Anschließend erhält man mit Toluol eine breite, rote Fraktion aus der beim Einengen **1** kristallisiert. Ausbeute 0.96 g, 76 %. Die ¹H-NMR-, IR- und MS-Daten stimmen mit den Literaturwerten[2] überein.

3: Die Umsetzung von 1.63 g (*n*BuSb)₄ und 0.85 [(C₅Me₅(CO)₃Mo]₂ und Aufarbeitung erfolgt ähnlich wie oben beschrieben. Das Rohprodukt wird nicht mit Petrolether gewaschen. Bei der Chromatographie werden mit Petrolether, Petrolether/Toluol (12/1), Petrolether/Toluol (1/8), Petrolether/Toluol (1/2) nacheinander vier Fraktionen erhalten. Die erste Fraktion enthält 65 mg (*n*BuSb)₄, die dritte 0.37 g [(C₅Me₅(CO)₃Mo]₂. Aus der vierten Fraktion kristallisieren nach dem Einengen bei –20 °C rote Nadeln von **3** (0.47 g, 27 %). Schmp. 198–199 °C (Zers.); ¹H-NMR (360 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ = 1.70 (s, CH₃); IR (Toluol): ν̄ = 1951, 1897 cm⁻¹ (C=O); MS (EI, 70 eV): *m/z*: 654 (40) [*M*⁺], 626 (20) [*M*⁺ – CO], 596 (100) [*M*⁺ – 2CO].

Eingegangen am 8. Juli 1997 [Z10651]

Stichwörter: Antimon • Molybdän • Sb-Liganden • Strukturaufklärung

- [1] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1104–1122; M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, 30, 41–55; A.-J. DiMaio, A. L. Rheingold, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 169–190.
- [2] J. R. Harper, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 390, C36.
- [3] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1138–1139.
- [4] U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 217–219; S. Charles, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8077–8086.
- [5] J. Ellermann, A. Veit, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 290, 307–319; H. J. Breunig, J. Pawlik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 817–822.
- [6] J. Queisser, H. Oesen, D. Fenske, B. Lehari, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1821–1831; J. Queisser, H. Oesen, D. Fenske, H. Schottmüller, *ibid.* **1996**, 622, 1731–1739; O. M. Keki, R. L. Jones, Jr., A. L. Rheingold, *Organometallics* **1996**, 15, 4104–4106.
- [7] a) K. Issleib, B. Hamann, L. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, 339, 298–303; b) O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wessely, H. J. Breunig, K. Kischkel, *ibid.* **1982**, 486, 70–89.

- [8] Kristallstrukturanalysen: Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, MoK_α-Strahlung, λ = 71.073 pm, Scan-Modus ω/θ, T = 173(2) K, Absorptionskorrektur DIFABS, Strukturlösungsverfahren Direkte Methoden, Strukturprogramm SHELXS-86, Verfeinerungsverfahren Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Verfeinerung gegen F², Verfeinerungsprogramm SHELXL-93, Wasserstoffatome geometrisch positioniert und mit einem Reitermodell verfeinert. – **2:** Kristallabmessungen 0.6 × 0.5 × 0.1 mm³, triklin, Raumgruppe P1̄, a = 715.60(10), b = 1243.3(2), c = 1387.7(2) pm, α = 105.490(10), β = 96.330(10), γ = 104.329(10)°, V = 1.1321(3) nm³, Z = 4, ρ_{ber.} = 3.416 Mg m⁻³, θ_{max} = 27.50°, Zahl der gemessenen Reflexe 10436, davon 5137 unabhängig (R_{int} = 0.0752), Absorptionskoeffizient 8.130 mm⁻¹, Zahl der freien Parameter 237, endgültige R-Werte (I > 2σI), R1 = 0.0600, wR2 = 0.1448. – **3:** Kristallabmessungen 0.7 × 0.3 × 0.3 mm³, orthorhombisch, Raumgruppe Pbca, a = 1256.00(10), b = 906.80(10), c = 2874.4(3) pm, V = 3.2738(6) nm³, Z = 8, ρ_{ber.} = 2.647 Mg m⁻³, θ_{max} = 27.48°, Zahl der gemessenen Reflexe 4137, davon 3142 unabhängig (R_{int} = 0.0306), Absorptionskoeffizient 5.638 mm⁻¹, Zahl der freien Parameter 170, endgültige R-Werte (I > 2σI), R1 = 0.0387, wR2 = 0.0757. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100534“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.ac.uk).
- [9] J. Ellermann, E. Köck, H. Burzlaff, *Acta Cryst. Sect. C* **1985**, 41, 1437–1439.
- [10] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidteger, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 210–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 215–216; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 414–416.
- [11] O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 317–322; A. J. Ashe III, E. G. Ludwig, J. Oleksyszyn, J. C. Huffman, *Organometallics* **1984**, 3, 337–338.
- [12] G. Becker, H. Freudenblum, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 492, 37–51.
- [13] M. Ates, H. J. Breunig, S. Gülec, W. Offermann, K. Häberle, M. Dräger, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 473–478.

Hochpräzise Gestaltnachahmung durch ein Difluortoluol-Desoxynucleosid – ein replikationsfähiger Ersatz für Thymidin**

Kevin M. Guckian und Eric T. Kool*

Bis vor kurzem führten die meisten Untersuchungen zur Genauigkeit der Replikation von DNA zu dem Schluß, daß in den komplementären Wasserstoffbrückenbindungen die Hauptursache für die energetische Selektivität zwischen den vier Nucleotiden im Übergangszustand der beginnenden Insertion zu suchen ist.^[1,2] Im Rahmen dieser Studien wurden zahlreiche modifizierte Nucleosidanaloge in DNA eingeführt, um die Ursachen von Mutagenese und DNA-Replikations-treue aufzuklären.^[3] Fast alle dieser Analoga unterschieden

[*] Prof. E. T. Kool, K. M. Guckian
Department of Chemistry, University of Rochester
Rochester, NY 14627 (USA)
Telefax: Int. + 716/473-6889
E-mail: etk@etk.chem.rochester.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health gefördert (GM52956). Wir danken Prof. T. R. Krugh für hilfreiche Diskussionen, Prof. W. D. Jones und Dr. R. Lachicotte für die Unterstützung bei der Bearbeitung der Kristallstrukturdaten sowie Dr. J. Perlstein für die Hilfe beim Anfertigen der Zeichnungen.