

Isolierung und Charakterisierung Lewis-Base-stabilsierter monomerer Stammverbindungen der Stibanylborane

Christian Marquardt, Oliver Hegen, Matthias Hautmann, Gábor Balázs, Michael Bodensteiner, Alexander V. Virovets, Alexey Y. Timoshkin und Manfred Scheer*

Professor Herbert W. Roesky zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract: Wir berichten über die Synthese der Lewis-Base-stabilisierten monomeren Stammverbindung des Stibanylborans, „ H_2Sb-BH_2 “. Über eine Salzmetathese wurden die silyl-substituierten Verbindungen $(Me_3Si)_2Sb-BH_2 \cdot LB$ ($LB = NMe_3$, NHC^{Me}) synthetisiert, die Derivate mit einer Sb-B- σ -Bindung repräsentieren. Unter sehr milden Bedingungen konnten sie in die Zielverbindungen $Me_3N \cdot H_2B-HSb-BH_2 \cdot NMe_3$ bzw. $H_2Sb-BH_2 \cdot NHC^{Me}$ überführt werden. Die Produkte wurden durch Röntgenstrukturanalyse, NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Dichtefunktionalrechnungen geben weitere Einblicke in die Stabilität und die Bindungsverhältnisse dieser einzigartigen Verbindungen.

Infolge ihrer interessanten physikalischen und insbesondere ihrer halbleitenden Eigenschaften wurden binäre Gruppe-13/15-Verbindungen innerhalb der letzten Jahrzehnte intensiv untersucht. Durch ihre schmalen Bandlücken (von 0.17 eV für InSb bis 3.44 eV für GaN) sind sie potenzielle Kandidaten zur Anwendung in mikro- und optoelektronischen Baugruppen. Die Kombination von noch mehr Gruppe-13/15-Elementen ermöglicht das Einstellen von Bandlücken, was zu ternären und quaternären Materialien führt.^[1] Insbesondere die bisher unbekannte BSb-Verbindung könnte einige interessante Eigenschaften für optoelektronische Bauteile aufweisen.^[2–4] Allerdings sind Beispiele von Verbindungen mit einer direkten Sb-B-Bindung sehr selten. Neben den drei Lewis-Säure/Base-Addukten des Typs $X_3B-Sb(SiMe_3)_3$ ($X = Cl, Br$ oder I)^[5] und dem Stibaboran-Cluster *closo*-1,1-(Me_2PPh)₂-1,2,3-PdSb₂B₉H₉^[6] wurden bisher keine definierten molekularen Stibaborane isoliert. Das publizierte

$(H_3C)_2Sb-BH_2$,^[7] erhalten durch die Reaktion von $(H_3C)_2SbBr$ mit $NaBH_4$, wurde später als eine Mischung aus $(H_3C)_3Sb$, $(H_3C)_2SbH$ und B_5H_9 identifiziert.^[8] Reaktive Hauptgruppenverbindungen, wie das schwer fassbare H_2N-BH_2 , können durch die Donor-Akzeptor-Komplexierung^[9] in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen^[10] oder durch die Unterstützung starker Donoren, wie N-heterocyclische Carbene, stabilisiert werden.^[11] Unsere Gruppe ist besonders an der Stabilisierung der monomeren Stammverbindungen des Typs $H_2E-E'H_2$ ($E =$ Gruppe-15-Atom, $E' =$ Gruppe-13-Atom) interessiert. Wir entdeckten anfänglich die Synthese der Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylborane $H_2P-BH_2 \cdot NMe_3$ ^[12] durch die photochemisch-induzierte Eliminierung von $W(CO)_5$ aus $(CO)_5W \cdot H_2P-BH_2 \cdot NMe_3$ in Gegenwart von $P(OMe)_3$. In der Folge fanden wir, dass die Salzeliminierungsreaktion zwischen $LiE(SiMe_3)_2 \cdot 2thf$ ($E = P, As$) und $ClBH_2 \cdot NMe_3$ in siedendem *n*-Hexan zu $(Me_3Si)_2E-BH_2 \cdot NMe_3$ führt, das dann durch Methanolyse die Stammverbindung ergibt, wobei erstmalig die Erzeugung von $H_2As-BH_2 \cdot NMe_3$ gelang.^[13] Während der erste Weg nur für Phosphanylborane anwendbar ist, konnte der zweite Weg auch nicht auf das schwerere Analogon, das Stibanylboran übertragen werden. Hierzu ist die extreme thermische Instabilität von primären Stibanen, die kleine Substituenten tragen, bekannt.^[14] Einfache primäre Stibane^[15,16] zersetzen sich innerhalb von Minuten oder Stunden bei Raumtemperatur.^[17] Primäre Stibane, die bei Umgebungstemperatur hinlänglich stabil sind, erfordern sterisch anspruchsvolle Substituenten, wie Neopentyl (Me_3CCH_2) ^[18] oder $CH(SiMe_3)_2$,^[19] und müssen in der Dunkelheit gelagert werden. Für $(Me_3Si)_2CHSbH_2$ konnte das koordinationschemische Verhalten erforscht werden.^[20] Sterisch überfrachtete Substituenten, wie 9-Trypticeny^[21] oder Terphenyl,^[22] führen zu primären Stibanen, die bis 195°C stabil sind. Im Folgenden präsentieren wir eine selektive Synthese der Stibanylborane $H_2Sb-BH_2 \cdot LB$ als erste stabile primäre Stibane ohne sperrige Substituenten und erste Stibanylborane mit einer σ -Bindung zwischen beiden Elementen.

Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen^[23] (Tabelle 1) zeigen, dass stärkere Donoren die E-B-Bindung ($E =$ Gruppe-15-Element) der Pnictogenylborane erheblich schwächen. Dies ist teilweise auf die stärkere Stabilisierung von radikalischen BH_2 -Spezies durch stärkere Lewis-Basen zurückzuführen. Die B-Sb-Bindungsenergie von ca. 162–264 kJ mol⁻¹ sollte zur Isolierung von Verbindungen ausreichen, die diese Bindung enthalten. Allerdings konnte die

[*] C. Marquardt, O. Hegen, M. Hautmann, Dr. G. Balázs, Dr. M. Bodensteiner, Prof. Dr. M. Scheer
Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@ur.de

Dr. A. V. Virovets
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
Lavrentiev str. 3, Novosibirsk 630090 (Russland)
und
Novosibirsk State University
Pirogova str. 2, Novosibirsk 630090 (Russland)
Prof. Dr. A. Y. Timoshkin
St. Petersburg State University
University pr. 26, 198504 Old Peterhoff, St. Petersburg (Russland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201505773> zu finden.

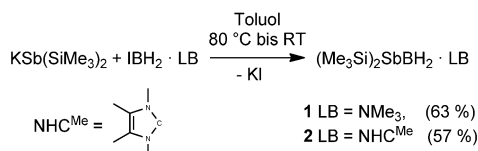
Tabelle 1: Standarddissoziationsenthalpien ΔH°_{298} in kJ mol^{-1} für B-E-Homolysen, berechnet auf B3LYP/def2-TZVPP-Niveau.

Prozess	N	P	As	Sb	Bi
$\text{H}_2\text{EBH}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{E}^\bullet + \bullet\text{BH}_2$	576	355	314	264	234
$\text{H}_2\text{EBH}_2\cdot\text{NMe}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{E}^\bullet + \bullet\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3$	441	300	271	231	207
$\text{H}_2\text{EBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}} \rightarrow \text{H}_2\text{E}^\bullet + \bullet\text{BH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$	309	210	189	162	155

NHC^{Me} = 1,3,4,5-Tetramethylimidazolylden.

monomere Stammverbindung $\text{H}_2\text{Sb-BH}_2\cdot\text{LB}$ bisher nicht erhalten werden.

Wird in der Reaktion mit $\text{KSb}(\text{SiMe}_3)_2$ anstelle von $\text{ClBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ das Iodderivat verwendet, verläuft die Salzmetathese bereits bei tieferen Temperaturen (Schema 1). Auf diese Weise werden durch Verwendung von $\text{IBH}_2\cdot\text{NMe}_3$ oder $\text{IBH}_2\cdot\text{NHC}^{\text{Me}}$ (NHC^{Me} = 1,3,4,5-Tetramethylimidazolylden) die silylierten Stibanylborane $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Sb-BH}_2\cdot\text{LB}$ (**1**: $\text{LB} = \text{NMe}_3$ (63 %), **2**: $\text{LB} = \text{NHC}^{\text{Me}}$ (57 %)) in guten Ausbeuten erhalten. Die Verbindungen **1** und **2** können einfach mittels Extraktion mit *n*-Hexan und anschließende Kristallisation bei -28°C isoliert werden.



Schema 1. Synthese der silylierten Stibanylborane **1** und **2**. Ausbeuten in Klammern.

1 und **2** sind abgesehen von den bereits erwähnten Lewis-Säure/Base-Addukten^[5] die ersten Verbindungen mit einer definierten 2-Zentren-2-Elektronen- σ -Bindung zwischen Antimon und Bor. In den EI-MS-Spektren werden für **1** und **2** die Molekülionenpeaks gefunden. Die IR-Spektren von **1** und **2** zeigen Absorptionen für die B-H-Streckschwingungen zwischen 2306 cm^{-1} und 2406 cm^{-1} . Die ^{11}B -NMR-Spektren zeigen Signale bei $\delta = -8.5\text{ ppm}$ (**1**) und -39.0 ppm (**2**), die in Triplets mit typischen $^1J_{\text{B,H}}$ -Kopplungskonstanten aufspalten (**1**: $^1J_{\text{B,H}} = 114\text{ Hz}$, **2**: $^1J_{\text{B,H}} = 103\text{ Hz}$). Die Festkörperstrukturen der Stibanylborane (Abbildung 1) weisen Sb-B-Bindungslängen von $2.295(6)\text{ \AA}$ (für **1**) und $2.350(2)\text{ \AA}$ (für **2**) auf. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit der berechneten Summe der Kovalenzradien von Bor und Antimon ($\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb,B}) = 2.29\text{ \AA}$).^[24] Verbindung **1** zeigt einen ähnlichen E-B-N-Bindungswinkel im Vergleich mit $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E-BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ ($\text{E} = \text{P, As}$)^[13] und nimmt auch ein synperiplanare Anordnung ein (für SiMe_3 - und H-Substituenten, Blick entlang der Sb-B-Achse), während **2** etwas von der synperiplanaren Anordnung abweicht.

Die Methanolyse von **1** und **2**, jedoch bei tiefen Temperaturen, führt zur monomeren Stammverbindung der Stibanylborane $\text{H}_2\text{Sb-BH}_2\cdot\text{LB}$ (Schema 2).

Für **1** erfolgte selbst mit einem großen Überschuss an Methanol und einer langen Reaktionszeit keine vollständige Abspaltung der SiMe_3 -Gruppen, obwohl DFT-Studien darauf

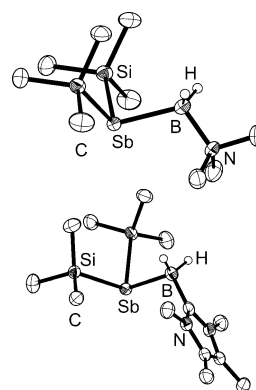
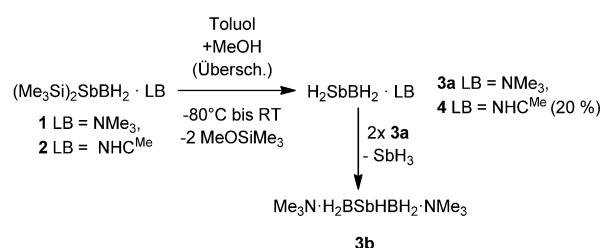


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** (oben) und **2** (unten) im Festkörper. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet. Wasserstoffatome an den Methylgruppen sind zur Vereinfachung weggelassen.^[25]



Schema 2. Methanolyse der silylierten Stibanylborane **1** und **2**. Ausbeuten in Klammern.

hinweisen, dass beide Methanolysen von **1** und **2** stark exotherm und exergonisch sind (um mehr als 180 kJ mol^{-1} bei 298 K). Das Stibanylboran $\text{H}_2\text{Sb-BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**3a**) kann in den ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren detektiert werden ($\delta(^1\text{H}) = -0.78\text{ ppm}$, SbH_2), jedoch wurden nur ca. 50 % der SiMe_3 -Gruppen von **1** abgespalten und eine Mischung aus **1**, **3a** und anderen, nicht näher zuzuordnenden Reaktionsprodukten erhalten. Alle Versuche, **3a** aus der Reaktionsmischung zu isolieren, schlugen infolge von Zersetzung fehl. Zahlreiche Versuche wurden unternommen, um **3a** zu isolieren. Stattdessen wurden einige Kristalle von $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{B-HSb-BH}_2\cdot\text{NMe}_3$ (**3b**) erhalten und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Der Verlauf der Zersetzung von **3a** ist unbekannt, aber wir vermuten, dass **3a** erzeugt wird einhergehend mit der Eliminierung von SbH_3 , wobei das sekundäre Stiban **3b** entsteht. Diese Vermutung wird weiterhin durch das Auftreten von elementarem Antimon gestützt. Rechnungen zeigen, dass die Reaktion $2\text{ 3a(sol)} \rightarrow \text{SbH}_3(\text{g}) + \text{3b(sol)}$ in Toluol bei 298 K um 12 kJ mol^{-1} exergonisch ist. Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung wurde das Signal bei $\delta = -2.45\text{ ppm}$ der SbH -Gruppe in **3b** zugeordnet. Das zentrale Strukturmotiv von **3b** ist das B-Sb-B-Rückgrat. In der Festkörperstruktur von **3b** (Abbildung 2) nimmt eine der beiden Sb-B-Untereinheiten eine antiperiplanare Konformation ein, während die zweite Untereinheit eine synclinale Konformation zeigt, was zu einem Diederwinkel von $32.3(3)^\circ$ zwischen den beiden N-Sb-B-Einheiten führt. Die Sb-B-Bindungslängen von $2.291(4)\text{ \AA}$ und $2.297(4)\text{ \AA}$ sind mit der Ausgangs-

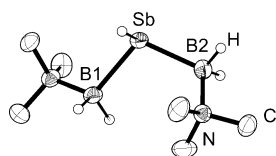


Abbildung 2. Molekülstruktur von **3b** im Festkörper. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeichnet. Wasserstoffatome an den Methylgruppen sind zur Vereinfachung weggelassen.^[25]

Verbindung **1** (2.295(6) Å) identisch. Verbindung **3b** ist eine neutrale Spezies und erinnert an die unlängst entdeckten kationischen Ketten der Pnictogenylborane.^[26]

Die Reaktion der NHC^{Me}-stabilisierten Spezies **2** mit einem Überschuss an Methanol führt zur Bildung der monomeren Stammverbindung H₂Sb-BH₂-NHC^{Me} (**4**), die als farbloser Feststoff in 20% Ausbeute isoliert werden kann. Verbindung **4** ist sehr instabil und zersetzt sich bereits während der Kristallisation in elementares Antimon (sehr wahrscheinlich über eine SbH₃-Eliminierung)^[27] und das Boranaddukt BH₃·NHC^{Me}. Neben der hohen Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff, wird die Zersetzung von **4** durch Einwirkung von Licht und Temperaturen oberhalb von –30°C induziert. DFT-Rechnungen zeigen, dass die Reaktion 4(g) → Sb(s) + BH₃NHC^{Me}(g) + ½H₂(g) um 133 kJ mol^{–1} bei 298 K exergonisch ist. Das Stibanylbوران **4** repräsentiert das erste Beispiel einer Lewis-Base-stabilisierten monomeren Stammverbindung des Stibanylbوران. Im ¹H-NMR-Spektrum von **4** erscheint das Signal für die SbH₂-Gruppe bei δ = –0.96 ppm als ein Pseudotriplett infolge der Kopplung zur Boranyleinheit, die ein breites Quartett bei δ = 2.44 ppm ergibt. Das wurde weiterhin durch ¹H, ¹H-COSY-NMR-Experimente bestätigt, welche die Kreuzpeaks für die ³J_{H,H}-Kopplung zwischen den H-Atomen der SbH₂- und der BH₂-Gruppen klar anzeigen. Das ¹¹B-NMR-Spektrum von **4** zeigt ein Signal bei δ = –38.6 ppm, das in ein Triplett (¹J_{B,H} = 103 Hz) aufspaltet. In den EI-MS-Spektren wird der Moleküllonenpeak für **4** detektiert. Die IR-Spektren von **4** zeigen Absorptionen für die B-H-Schwingungen zwischen 2395 cm^{–1} und 2281 cm^{–1} und eine sehr markante Absorption für die Sb-H-Steckschwingungen bei 1818 cm^{–1} (1870 cm^{–1} für Me₃CCH₂SbH₂^[18] und 1860 cm^{–1} für (Me₃Si)₂CHSbH₂^[19]). Kristalle von **4** werden durch Lagerung einer *n*-Hexan-Lösung bei –28°C erhalten. Das Stibanylbوران **4** zeigt im Festkörper (Abbildung 3) eine gestaffelte Anordnung der Substituenten um die Sb-B-Einheit (das freie Elektronenpaar

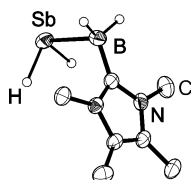


Abbildung 3. Molekülstruktur von **4** im Festkörper. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeichnet. Wasserstoffatome an den Methylgruppen sind zur Vereinfachung weggelassen.^[29]

am Sb-Atom ist in einer antiperiplanaren Konformation bezüglich des NHC^{Me}). Die Stammverbindungen H₂E-BH₂·NMe₃ (E = P, As) zeigen die gleiche Konformation des freien Elektronenpaares am Pnictogenatom und der Lewis-Base.^[12,13] Rechnungen an stabilisierten Pnictogenylboranen haben gezeigt, dass die Energiedifferenz zur synperiplanaren Konformation, berechnet für die Gasphase, sehr niedrig ist (6–7 kJ mol^{–1}), und dass die gefundene Konformation sehr wahrscheinlich auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen ist.^[28] Die Sb-B-Bindungslänge beträgt 2.318(2) Å und liegt deshalb innerhalb des erwarteten Bereiches für eine Sb-B-Einfachbindung (Σr_{kov}(Sb,B) = 2.29 Å,^[24] die berechnete Sb-B-Bindungslänge für **4** beträgt 2.3448 Å^[23]). Diese ist etwas kürzer im Vergleich zum Ausgangsstoff **2** (2.350(2) Å) und ähnlich den Sb-B-Bindungslängen von **1** (2.295(6) Å) und den Addukten X₃B·Sb(SiMe₃)₃ (X = Cl, Br oder I; 2.257(8)–2.268(17) Å).^[5]

Zusammenfassend kann man feststellen, dass durch Verwendung von IBH₂·LB (LB = NMe₃, NHC^{Me}) die direkte Synthese und Isolierung einer Serie stabiler Stibanylbوران erreicht wurde. Die silylsubstituierten Verbindungen **1** und **2** sind einzigartige Vertreter mit einer definierten 2-Zentren-2-Elektronen-σ-Bindung zwischen Antimon und Bor. Weiterhin war es erstmals möglich, die Lewis-Base-stabilisierte monomere Stammverbindung **4** des Stibanylbوران „H₂SbBH₂“ zu synthetisieren, zu isolieren und umfassend zu charakterisieren. Diese Verbindung repräsentiert ein einzigartiges primäres Stiban ohne sperrigen Substituenten, wie er üblicherweise für stabile primäre Stibane benötigt wird. Ferner wurde das Diboranylstiban **3b** als Zersetzungsprodukt des primären Stibans erhalten, das eine erste längere neutrale B-Sb-B-Kette repräsentiert.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. Der SIPs COST-Aktion CM1302 wird gedankt.

Stichwörter: Antimon · Bor · Gruppe-13/15-Elemente · Pnictogenylborane · Primäre Stibane

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13122–13125
Angew. Chem. **2015**, *127*, 13315–13318

- [1] S. Schulz, *Adv. Organomet. Chem.* **2003**, *49*, 225–316.
- [2] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. O. Ciftci, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 482–489.
- [3] S. Bağci, S. Duman, H. M. Tütüncü, G. P. Srivastava, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 125326.
- [4] H. L. Zhuang, R. G. Hennig, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 153109.
- [5] M. S. Lube, R. L. Wells, P. S. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 285–286.
- [6] S. A. Jasper, Jr., S. Roach, J. N. Stipp, J. C. Huffman, L. J. Todd, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3072–3080.
- [7] A. B. Burg, L. R. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1–5.
- [8] A. B. Burg, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 217–218.
- [9] A. C. Malcolm, K. J. Sabourin, R. McDonald, M. J. Ferguson, E. Rivard, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12905–12916.

- [10] G. Alcaraz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7170–7179; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7326–7335.
- [11] a) N. E. Stubbs, T. Jurca, E. M. Leita, C. H. Woodall, I. Manners, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9098–9100; zur Stabilisierung von reaktiven Hauptgruppenverbindungen durch NHCs vgl.: b) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11815–11832; c) Y. Wang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337–345; d) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337; e) R. C. Fischer, P. P. Power, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3877–3923; f) Y. Wang, M. Chen, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 509–513.
- [12] K.-C. Schwan, A. Y. Timoskin, M. Zabel, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4900–4908.
- [13] C. Marquardt, A. Adolf, A. Stauber, M. Bodensteiner, A. V. Virovets, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11887–11891.
- [14] M. Brynda, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2013–2034.
- [15] A. L. Rheingold, P. Choudhury, M. F. El-Shazly, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1978**, *8*(5&6), 453–465.
- [16] E. Wiberg, K. Mödritzer, *Z. Naturforsch. B* **1957**, *12*, 128–130.
- [17] „Sb Organoantimony Compounds“: M. Wieber, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Springer, Berlin, **1981**.
- [18] D. G. Hendershot, J. C. Pazik, A. D. Berry, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 833–837.
- [19] G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, W. Offermann, *Organometallics* **2001**, *20*, 2666–2668.
- [20] G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, S. Mason, *Organometallics* **2003**, *22*, 576–585.
- [21] R. J. Baker, M. Brym, C. Jones, M. Waugh, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 781–790.
- [22] B. Twamley, C.-S. Hwang, N. J. Hardman, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 152–160.
- [23] Siehe die Hintergrundinformationen für Details.
- [24] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [25] Die Wasserstoffatome an den B- und Sb-Atomen wurden entsprechend der Restelektronendichte lokalisiert und frei (**2**, **3b**) oder mit eingeschränkten B-H-Abständen (**1**) verfeinert. Siehe die Hintergrundinformationen für weitere Informationen.
- [26] C. Marquardt, C. Thoms, A. Stauber, G. Balázs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3727–3730; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3801–3804.
- [27] Die Entstehung von H₂ wurde im ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆ anhand eines Signals bei $\delta = 4.46$ ppm detektiert. Vgl.: G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [28] K.-C. Schwan, A. Adolf, C. Thoms, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Dalton Trans.* **2008**, 5054–5058.
- [29] Das Antimonatom ist über zwei Positionen fehlgeordnet. Nur die Hauptkomponente (80%) ist hier gezeigt; die zweite Komponente zeigt eine etwas kürzere Sb-B-Bindung. Die Wasserstoffatome am Sb-Atom wurden aus der Restelektronendichte lokalisiert und mit eingeschränkten Sb-H-Abständen verfeinert. Siehe die Hintergrundinformationen für weitere Informationen.

Eingegangen am 23. Juni 2015

Online veröffentlicht am 4. September 2015