

# Isolierung und Charakterisierung Lewis-Base-stabilisierter 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 „ $H_2Sb\text{-}BH_2$ “. Über eine Salzmetathese wurden die silyl-substituierten Verbindungen ( $Me_3Si$ )<sub>2</sub>Sb-BH<sub>2</sub>·LB (LB =  $NMe_3$ ,  $NHC^{Me}$ ) synthetisiert, die Derivate mit einer Sb-B- $\sigma$ -Bindung repräsentieren. Unter sehr milden Bedingungen konnten sie in die Zielverbindungen  $Me_3N\text{-}H_2B\text{-}HSb\text{-}BH_2\text{-}NMe_3$  bzw.  $H_2Sb\text{-}BH_2\text{-}NHC^{Me}$  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 extensiv 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.<sup>[1]</sup> Insbesondere die bisher unbekannte BSb-Verbindung könnte einige interessante Eigenschaften für optoelektronische Bauteile aufweisen.<sup>[2–4]</sup> Allerdings sind Beispiele von Verbindungen mit einer direkten Sb-B-Bindung sehr selten. Neben den drei Lewis-Säure/Base-Addukten des Typs X<sub>3</sub>B·Sb(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (X = Cl, Br oder I)<sup>[5]</sup> und dem Stibaboran-Cluster *closo*-1,1-( $Me_2PPh$ )<sub>2</sub>-1,2,3-PdSb<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>9</sub><sup>[6]</sup> wurden bisher keine definierten molekularen Stibaborane isoliert. Das publizierte

( $H_3C$ )<sub>2</sub>Sb-BH<sub>2</sub><sup>[7]</sup> erhalten durch die Reaktion von ( $H_3C$ )<sub>2</sub>SbBr mit NaBH<sub>4</sub>, wurde später als eine Mischung aus ( $H_3C$ )<sub>3</sub>Sb, ( $H_3C$ )<sub>2</sub>SbH und B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> identifiziert.<sup>[8]</sup> Reaktive Hauptgruppenverbindungen, wie das schwer fassbare H<sub>2</sub>N-BH<sub>2</sub>, können durch die Donor-Akzeptor-Komplexierung<sup>[9]</sup> in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen<sup>[10]</sup> oder durch die Unterstützung starker Donoren, wie N-heterocyclische Carbene, stabilisiert werden.<sup>[11]</sup> Unsere Gruppe ist besonders an der Stabilisierung der monomeren Stammverbindungen des Typs H<sub>2</sub>E-E' H<sub>2</sub> (E = Gruppe-15-Atom, E' = Gruppe-13-Atom) interessiert. Wir entdeckten anfänglich die Synthese der Lewis-Base-stabilisierten Phosphanylborane H<sub>2</sub>P-BH<sub>2</sub>·NMe<sub>3</sub><sup>[12]</sup> durch die photochemisch-induzierte Eliminierung von W(CO)<sub>5</sub> aus (CO)<sub>5</sub>W·H<sub>2</sub>P-BH<sub>2</sub>·NMe<sub>3</sub> in Gegenwart von P(OMe)<sub>3</sub>. In der Folge fanden wir, dass die Salzeliminierungsreaktion zwischen LiE(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2thf (E = P, As) und ClBH<sub>2</sub>·NMe<sub>3</sub> in siedendem *n*-Hexan zu ( $Me_3Si$ )<sub>2</sub>E-BH<sub>2</sub>·NMe<sub>3</sub> führt, das dann durch Methanolysen die Stammverbindung ergibt, wobei erstmalig die Erzeugung von H<sub>2</sub>As-BH<sub>2</sub>·NMe<sub>3</sub> gelang.<sup>[13]</sup> 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.<sup>[14]</sup> Einfache primäre Stibane<sup>[15,16]</sup> zersetzen sich innerhalb von Minuten oder Stunden bei Raumtemperatur.<sup>[17]</sup> Primäre Stibane, die bei Umgebungstemperatur hinlänglich stabil sind, erfordern sterisch anspruchsvolle Substituenten, wie Neopentyl ( $Me_3CCH_2$ )<sup>[18]</sup> oder CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,<sup>[19]</sup> und müssen in der Dunkelheit gelagert werden. Für ( $Me_3Si$ )<sub>2</sub>CHSbH<sub>2</sub> konnte das koordinationschemische Verhalten erforscht werden.<sup>[20]</sup> Sterisch überfrachtete Substituenten, wie 9-Trypticenyl<sup>[21]</sup> oder Terphenyl,<sup>[22]</sup> führen zu primären Stibanen, die bis 195°C stabil sind. Im Folgenden präsentieren wir eine selektive Synthese der Stibanylborane H<sub>2</sub>Sb-BH<sub>2</sub>·LB als erste stabile primäre Stibane ohne sperrige Substituenten und erste Stibanylborane mit einer  $\sigma$ -Bindung zwischen beiden Elementen.

Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen<sup>[23]</sup> (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<sub>2</sub>-Spezies durch stärkere Lewis-Basen zurückzuführen. Die B-Sb-Bindungsenergie von ca. 162–264 kJ mol<sup>-1</sup> 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.

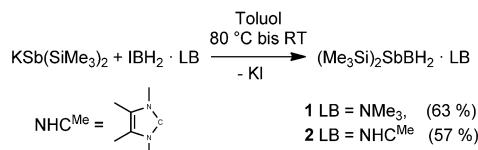
**Tabelle 1:** Standarddissoziationsenthalpien  $\Delta H^\circ_{298}$  in kJ mol<sup>-1</sup> für B-E-Homolyse, berechnet auf B3LYP/def2-TZVPP-Niveau.

Prozess	N	P	As	Sb	Bi
$H_2EBH_2 \rightarrow H_2E^\bullet + \cdot BH_2$	576	355	314	264	234
$H_2EBH_2 \cdot NMe_3 \rightarrow H_2E^\bullet + \cdot BH_2 \cdot NMe_3$	441	300	271	231	207
$H_2EBH_2 \cdot NHC^{Me} \rightarrow H_2E^\bullet + \cdot BH_2 \cdot NHC^{Me}$	309	210	189	162	155

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

monomere Stammverbindung  $H_2Sb-BH_2 \cdot LB$  bisher nicht erhalten werden.

Wird in der Reaktion mit  $K\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_2$  anstelle von  $C\text{IBH}_2 \cdot NMe_3$  das Iodderivat verwendet, verläuft die Salzmethathese bereits bei tieferen Temperaturen (Schema 1). Auf diese Weise werden durch Verwendung von  $IBH_2 \cdot NMe_3$  oder  $IBH_2 \cdot NHC^{Me}$  ( $NHC^{Me}$  = 1,3,4,5-Tetramethylimidazolyliden) die silylierten Stibanylborane  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Sb-BH}_2 \cdot LB$  (**1**:  $LB = NMe_3$  (63 %), **2**:  $LB = NHC^{Me}$  (57 %)) in guten Ausbeuten erhalten. Die Verbindungen **1** und **2** können einfach mittels Extraktion mit *n*-Hexan und anschließende Kristallisation bei  $-28^\circ\text{C}$  isoliert werden.

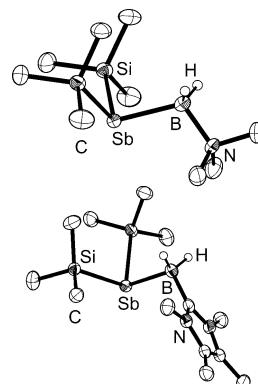


**Schema 1.** Synthese der silylierten Stibanylborane **1** und **2**. Ausbeuten in Klammern.

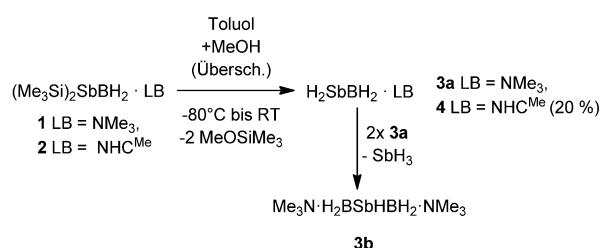
**1** und **2** sind abgesehen von den bereits erwähnten Lewis-Säure/Base-Addukten<sup>[5]</sup> die ersten Verbindungen mit einer definierten 2-Zentren-2-Elektronen- $\sigma$ -Bindung zwischen Antimon und Bor. In den EI-MS-Spektren werden für **1** und **2** die Molekülionenpeaks gefunden. Die IR-Spektren von **1** und **2** zeigen Absorptionen für die B-H-Streckschwingungen zwischen  $2306\text{ cm}^{-1}$  und  $2406\text{ cm}^{-1}$ . Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren zeigen Signale bei  $\delta = -8.5\text{ ppm}$  (**1**) und  $-39.0\text{ ppm}$  (**2**), die in Triplets mit typischen  $^1J_{\text{B},\text{H}}$ -Kopplungskonstanten aufspalten (**1**:  $^1J_{\text{B},\text{H}} = 114\text{ Hz}$ , **2**:  $^1J_{\text{B},\text{H}} = 103\text{ Hz}$ ). Die Festkörperstrukturen der Stibanylborane (Abbildung 1) weisen Sb-B-Bindungslängen von  $2.295(6)\text{ \AA}$  (**1**) und  $2.350(2)\text{ \AA}$  (**2**) auf. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den berechneten Summen der Kovalenzradien von Bor und Antimon ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb},\text{B}) = 2.29\text{ \AA}$ ).<sup>[24]</sup> Verbindung **1** zeigt einen ähnlichen E-B-N-Bindungswinkel im Vergleich mit  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E-BH}_2 \cdot NMe_3$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}$ )<sup>[13]</sup> und nimmt auch eine synperiplanare Anordnung ein (für SiMe<sub>3</sub>- und H-Substituenten, Blick entlang der Sb-B-Achse), während **2** etwas von der synperiplanaren Anordnung abweicht.

Die Methanolysen von **1** und **2**, jedoch bei tiefen Temperaturen, führt zur monomeren Stammverbindung der Stibanylborane  $H_2Sb-BH_2 \cdot LB$  (Schema 2).

Für **1** erfolgte selbst mit einem großen Überschuss an Methanol und einer langen Reaktionszeit keine vollständige Abspaltung der SiMe<sub>3</sub>-Gruppen, obwohl DFT-Studien darauf

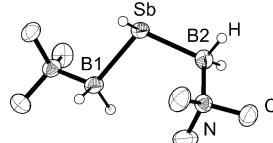


**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **1** (oben) und **2** (unten) im Festkörper. Thermische Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % gezeichnet. Wasserstoffatome an den Methylgruppen sind zur Vereinfachung weggelassen.<sup>[25]</sup>



**Schema 2.** Methanolysen 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  $180\text{ kJ mol}^{-1}$  bei  $298\text{ K}$ ). Das Stibanylboran  $H_2Sb-BH_2 \cdot NMe_3$  (**3a**) kann in den  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren detektiert werden ( $\delta(^1\text{H}) = -0.78\text{ ppm}$ ,  $\text{SbH}_2$ ), jedoch wurden nur ca. 50 % der SiMe<sub>3</sub>-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  $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{B-Sb-BH}_2 \cdot NMe_3$  (**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  $\text{SbH}_3$ , wobei das sekundäre Stibian **3b** entsteht. Diese Vermutung wird weiterhin durch das Auftreten von elementarem Antimon gestützt. Rechnungen zeigen, dass die Reaktion  $2 \text{ } 3\text{a}(\text{sol}) \rightarrow \text{SbH}_3(\text{g}) + \text{3b}(\text{sol})$  in Toluol bei  $298\text{ K}$  um  $12\text{ kJ mol}^{-1}$  exergonisch ist. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung wurde das Signal bei  $\delta = -2.45\text{ ppm}$  der SbH-Gruppe in **3b** zugeordnet. Das zentrale Strukturmotiv 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.<sup>[25]</sup>

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

Die Reaktion der NHC<sup>Me</sup>-stabilisierten Spezies **2** mit einem Überschuss an Methanol führt zur Bildung der monomeren Stammverbindung H<sub>2</sub>Sb-BH<sub>2</sub>-NHC<sup>Me</sup> (**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 SbH<sub>3</sub>-Eliminierung)<sup>[27]</sup> und das Boranaddukt BH<sub>3</sub>-NHC<sup>Me</sup>. 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) + BH<sub>3</sub>-NHC<sup>Me</sup>(g) + 1/2H<sub>2</sub>(g) um 133 kJ mol<sup>–1</sup> bei 298 K exergonisch ist. Das Stibanylboran **4** repräsentiert das erste Beispiel einer Lewis-Base-stabilisierten monomeren Stammverbindung des Stibanylborans. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** erscheint das Signal für die SbH<sub>2</sub>-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 <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-COSY-NMR-Experimente bestätigt, welche die Kreuzpeaks für die <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub>-Kopplung zwischen den H-Atomen der SbH<sub>2</sub>- und der BH<sub>2</sub>-Gruppen klar anzeigen. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **4** zeigt ein Signal bei δ = –38.6 ppm, das in ein Triplet (J<sub>B,H</sub> = 103 Hz) aufspaltet. In den EI-MS-Spektren wird der Molekülionenpeak für **4** detektiert. Die IR-Spektren von **4** zeigen Absorptionen für die B-H-Schwingungen zwischen 2395 cm<sup>–1</sup> und 2281 cm<sup>–1</sup> und eine sehr markante Absorption für die Sb-H-Steckschwingungen bei 1818 cm<sup>–1</sup> (1870 cm<sup>–1</sup> für Me<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>SbH<sub>2</sub>)<sup>[18]</sup> und 1860 cm<sup>–1</sup> für (Me<sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>CHSbH<sub>2</sub>).<sup>[19]</sup> Kristalle von **4** werden durch Lagerung einer *n*-Hexan-Lösung bei –28°C erhalten. Das Stibanylboran **4** zeigt im Festkörper (Abbildung 3) eine gestaffelte Anordnung der Substituenten um die Sb-B-Einheit (das freie Elektronenpaar

am Sb-Atom ist in einer antiperiplanaren Konformation bezüglich des NHC<sup>Me</sup>). Die Stammverbindungen H<sub>2</sub>E-BH<sub>2</sub>-NMe<sub>3</sub> (E = P, As) zeigen die gleiche Konformation des freien Elektronenpaares am Pnictogenatom und der Lewis-Base.<sup>[12,13]</sup> Rechnungen an stabilisierten Pnictogenylboranen haben gezeigt, dass die Energiedifferenz zur synperiplanaren Konformation, berechnet für die Gasphase, sehr niedrig ist (6–7 kJ mol<sup>–1</sup>), und dass die gefundene Konformation sehr wahrscheinlich auf Packungseffekte im Festkörper zurückzuführen ist.<sup>[28]</sup> Die Sb-B-Bindungslänge beträgt 2.318(2) Å und liegt deshalb innerhalb des erwarteten Bereiches für eine Sb-B-Einfachbindung ( $\Sigma r_{\text{kov}}(\text{Sb}, \text{B}) = 2.29$  Å,<sup>[24]</sup> die berechnete Sb-B-Bindungslänge für **4** beträgt 2.3448 Å<sup>[23]</sup>). 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 X<sub>3</sub>B·Sb(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (X = Cl, Br oder I; 2.257(8)–2.268(17) Å).<sup>[5]</sup>

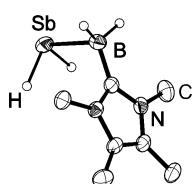
Zusammenfassend kann man feststellen, dass durch Verwendung von IBH<sub>2</sub>·LB (LB = NMe<sub>3</sub>, NHC<sup>Me</sup>) die direkte Synthese und Isolierung einer Serie stabiler Stibanylborane erreicht wurde. Die silylsubstituierten Verbindungen **1** und **2** sind einzigartige Vertreter mit einer definierten 2-Zentren-2-Elektronen-σ-Bindung zwischen Antimon und Bor. Weiterhin war es erstmals möglich, die Lewis-Base-stabilisierte monomere Stammverbindung **4** des Stibanylborans „H<sub>2</sub>SbBH<sub>2</sub>“ 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



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

- [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. Bağcı, 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. Leitao, 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 H<sub>2</sub> wurde im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> anhand eines Signals bei δ = 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 lokalisierte und mit eingeschränkten Sb-H-Abständen verfeinert. Siehe die Hintergrundinformationen für weitere Informationen.

Eingegangen am 23. Juni 2015

Online veröffentlicht am 4. September 2015