

Organostibonsäureester. II [1]

Darstellung und Eigenschaften von Methanstibonsäureestern

Struktur von Di- μ -methoxy-bis[dibromo-methoxy-methyl-antimon(V)]

M. WIEBER*, J. WALZ und C. BURSCHKA

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Dimere alkoxyverbrückte Verbindungen des Typs $[\text{CH}_3\text{SbX}_2(\text{OR})(\mu\text{-OR})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) können durch Oxidation von $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{OR})_2$ mit Br_2 oder SO_2Cl_2 in CH_2Cl_2 unterhalb -60°C als lichtempfindliche kristalline Feststoffe erhalten werden. Die Struktur der Verbindung $[\text{CH}_3\text{SbBr}_2(\text{OCH}_3)(\mu\text{-OCH}_3)]_2$ konnte mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Umsetzungen mit Natriumalkoholaten in den entsprechenden Alkoholen bei 0°C führen zu dimeren Tetraalkoxymethylstiboranen. Austauschreaktionen von Tetramethoxymethylstiboran mit Ethanol ergeben das Ethoxyderivat und mit Diolen symmetrische spirocyclische Methanstibonsäureester.

Esters of Stibonic Acid. II. Preparation and Properties of Esters of Methanestibonic Acid; Structure of Di- μ -methoxy-bis[dibromo-methoxy-methyl-antimony(V)]

Abstract. Dimeric alkoxy-bridged compounds of the type $[\text{CH}_3\text{SbX}_2(\text{OR})(\mu\text{-OR})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) are prepared by oxidation of $\text{CH}_3\text{Sb}(\text{OR})_2$ with Br_2 or SO_2Cl_2 in CH_2Cl_2 below -60°C as light sensitive crystals. The structure of $[\text{CH}_3\text{SbBr}_2(\text{OCH}_3)(\mu\text{-OCH}_3)]_2$ was determined by X-Ray analysis. By reaction with sodium alkoxides in the corresponding alcohol at 0°C dimeric tetraalkoxymethylstiboranes are obtained. Exchange reactions of tetramethoxymethylstiborane with ethanol give the ethoxy derivative and with diols symmetric spirocyclic esters of methanestibonic acid.

Einleitung

In der Klasse der Organostibonsäurederivate sind überwiegend Arylverbindungen bekannt [2, 3] und erst innerhalb der letzten 20 Jahre konnten einige stabile Alkylstibonsäurederivate synthetisiert werden. Hiervon sind die unsymmetrischen spirocyclischen und cyclischen Ester der Methanstibonsäure [1], die mit Donoren stabilisierten Halogenverbindungen $\text{MeSbCl}_4 \cdot \text{L}$ [4], $\text{MeSbCl}_3(\text{oxinat})$ [5], das strukturell bestimmte $\text{MeSbCl}_3(\text{acac})$ [6–8] sowie das Salz $\text{Me}_4\text{N}[\text{MeSbCl}_4\text{N}_3]$ [9] zu nennen. Die einzige bisher ohne Donoren stabile halogenhaltige Verbindung ist das strukturell untersuchte trigonal bipyramidale $\text{MeSbCl}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [10].

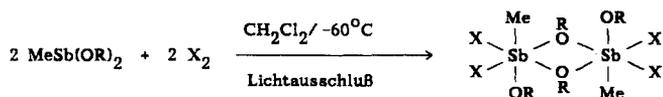
Röntgenstrukturanalysen von $[\text{Cl}_4\text{Sb}(\mu\text{-OR})_2]$ ($\text{R} = \text{Et}$ [11], Me [12]) und $[\text{Sb}(\text{OMe})_4(\mu\text{-OMe})_2]$ [13] weisen fast symmetrische Alkoxybrücken auf, die auch das, nach spektroskopischen Untersuchungen bei tiefen Temperaturen, dimere $[\text{Me}_2\text{Sb}(\text{OMe})_2(\mu\text{-OMe})_2]$ [14] zeigen sollte.

In der vorliegenden Arbeit wird zum erstenmal über die Darstellung offenkettiger Methanstibonsäureester und symmetrischer spirocyclischer Stiborane berichtet. Für die Verbindung $[\text{MeSbBr}_2(\text{OMe})(\mu\text{-OMe})_2]$ **3** wird die Struktur vorgestellt.

Darstellung und Eigenschaften

Die bisher bekannten Wege zur Darstellung von $\text{R}_3\text{Sb}(\text{OR}')_2$ [15–17] und $\text{R}_2\text{Sb}(\text{OR}')_3$ [14] aus den Sb^{III} -Verbindungen durch Oxidation mit Brom und Chlor bzw. Sulfurylchlorid zu $\text{Sb}(\text{V})$ -Halogeniden und anschließender Umsetzung mit Natriumalkoholaten führten nach eigenen Versuchen bei MeSbCl_2 nur zu Produktgemischen aus MeCl , $\text{Sb}(\text{OR})_3$, $\text{MeSbCl}(\text{OR})_3$ und $\text{MeSb}(\text{OR})_4$, was auf die Instabilität von MeSbCl_4 [4, 9] zurückzuführen ist. Durch protonenresonanzspektroskopische Untersuchungen konnte für MeSbCl_4 schon ein merklicher Zerfall unterhalb -30°C in Methylchlorid und Trichlorostiban nachgewiesen werden.

Aus diesem Grund oxidierten wir $\text{MeSb}(\text{OR})_2$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) mit Brom und SO_2Cl_2 unterhalb -60°C unter Lichtausschluß in Methylenchlorid und konnten nach der Umkristallisation in Methylenchlorid/n-Pentan-Gemischen bei -30 bis -50°C $[\text{MeSbX}_2(\text{OR})(\mu\text{-OR})_2]$ als lichtinstabile, äußerst hygroskopische farblose (**1**, **2**) bzw. gelbliche (**3**, **4**) Kristalle isolieren.



$\text{X} = \text{Cl}; \text{R} = \text{Me}$ **1** (Zersp. 91°C), Et **2** (Zersp. 124°C)

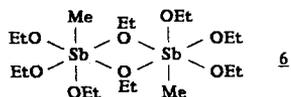
$\text{X} = \text{Br}; \text{R} = \text{Me}$ **3** (Zersp. 74°C), Et **4** (Zersp. 83°C)

Umsetzungen dieser Verbindungen mit vier Äquivalenten Natriumalkoholat im entsprechenden Alkohol bei 0°C führten zu pulvrigen Feststoffen, den Tetraalkoxymethylstiboranen, die als Alkoholaddukte anfallen.

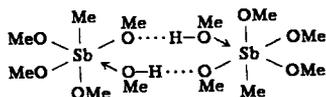


$\text{R} = \text{Me}$ ($n = 2\text{-}3$) **5** (Schmp. 46°C), Et ($n = 2$) **6a** (Schmp. 41°C), ($n = 0$) **6** (Schmp. 47°C)

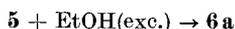
Nur für das Ethoxyderivat **6a** kann durch Ausfrieren in n-Pentan bei -78°C Ethanol abgetrennt und die dimere solvatfreie ethoxyverbrückte Verbindung **6** erhalten werden.



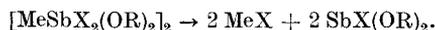
Vom Methoxyderivat **5** sind trotz intensivem Trocknen die Methanolgruppen nicht abzuspalten und es ist eine über Wasserstoffbrücken stabilisierte dimere Form ähnlich $[\text{SbCl}_4\text{OEt} \cdot \text{EtOH}]_2$ [18] anzunehmen.



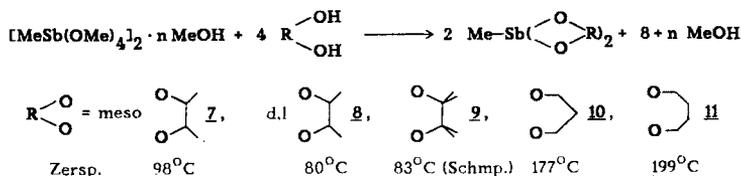
Die Umsetzung dieser Verbindung mit überschüssigem Ethanol ergibt das Ethoxyderivat **6 a**, welches durch analoge Aufarbeitung in n-Pentan zu Produkt **6** führt.



Alle offenkettigen Methanstibonsäureester sind äußerst hygroskopische Substanzen¹⁾. Die halogenhaltigen Produkte **1—4** zersetzen sich an Licht und in Lösung bei Raumtemperatur nach:



Umesterungen mit Diolen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln ergeben nach der Reinigung in n-Pentan bzw. Methylenchlorid/n-Pentan-Gemischen bei -78°C symmetrische spirocyclische Ester als farblose pulvrige Feststoffe bzw. für das Pinakolprodukt **9** nadelförmige Kristalle, die bei $100-105^\circ\text{C}/0,05$ mbar sublimierbar sind.



Die offenkettigen Ester **5** und **6** bilden in Lösung beim längeren Stehen ebenso wie die spirocyclischen Verbindungen **7**, **8**, **10** und **11** einen Niederschlag, der mit der Bildung von Addukten oder Polymeren zu erklären ist und für **5** und **6** durch Zugabe einer geringen Menge Alkohol aufgelöst werden kann. Auch bei der Molekulargewichtsbestimmung werden für frische Proben der spirocyclischen Verbindungen Werte von Monomeren, für ältere Proben dagegen höhere Werte bestimmt, die bis zu einem Polymerisationsgrad von 6 reichen.

Außer beim Pinakolderivat **9** können Wasserspuren, die sich ebenso wie Alkohol als Donor an die freie 6. Koordinationsstelle des Antimons anlagern können, nicht durch Trocknen entfernt werden.

In den Massenspektren werden für **5** und **6** zwar keine Signale für die dimeren alkoxyverbrückten Moleküle gefunden, jedoch liegen Fragmentierungsprodukte vor, die einmal um 15 (CH_3) zum anderen um 31 (OCH_3) bzw. 45 (OC_2H_5) Masseneinheiten unter den dimeren Molekülen liegen. Daneben kann auch der Basispeak

¹⁾ C,H-Analysen ergaben apparatbedingt nur Werte für die Hydrolyseprodukte.

beider Produkte $\text{MeSb}(\text{OR})_3^+$ zugeordnet werden, der zeigt, daß die Methylantimonbindung durch die Alkoxygruppen stabilisiert wird. Für die spirocyclische Verbindung **7** ist der Molpeak bei $m/e = 312/314$ zu finden.

Spektroskopische Untersuchungen

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **1–6** (Tab. 1) zeigen deutlich die dimere Struktur an, da jeweils zwei bzw. drei Peakgruppen für die Alkoxyliganden auftreten. Durch Vergleich der Spektren von **6a** und **6** (mit der gleichen Kopplungskonstante $J = 7$ Hz wie die Verbindungen **2** und **4**) können die Ethanol-Peaks gefunden und eine Zuordnung vorgenommen werden.

Tabelle 1 ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen **1–6**

Zuordnung ^{a)}	Verbindung						
	1	2	3	4	5	6	6a
^1H -NMR-Sp. ^{b)}							
Sb—CH ₃	2,50(s)	2,54(s)	2,94(s)	2,97(s)	1,45(s)	1,42(s)	1,42(s)
O—CH ₃ (Brücke)	3,94(s)		3,98(s)		3,65(s)		
(frei)	3,70(s)		3,53(s)		3,60(s)		
					3,57(s)		
O—CH ₂ (Brücke)		4,37(q)		4,44(q)		3,90(q)	3,88(q)
(frei)		4,03(q)		3,88(q)		3,78(q)	3,77(q)
HO—CH ₂							3,91(q)
C—CH ₃ (Brücke)		1,17(t)		1,20(t)		1,10(t)	1,07(t)
(frei)		0,97(t)		1,00(t)		0,95(t)(eq)	0,95(t)
						0,90(t)(ax)	0,89(t)
HOCH ₂ —CH ₃							1,00(t)
^{13}C -NMR-Sp. ^{c)}							
Sb—C	44,095	47,021	51,774	54,175	15,811	17,856	17,791
O—CH ₃ (Brücke)	54,630		55,671		54,565		
(frei)	54,142		54,175		52,745		
					(53,33, 52,22)		
O—CH ₂ (Brücke)		63,474		63,994		61,003	60,938
(frei)		61,523		61,653		60,548(ax)	60,483
						59,377(eq)	59,312
HO—CH ₂							59,735
C—CH ₃ (Brücke)		17,563		17,758		17,531	17,466
(frei)		17,466		16,880		18,961	18,896
HOCH ₂ —CH ₃							18,766

^{a)} Chemische Verschiebung δ [ppm]

^{b)} in CDCl_3 , Multiplizität: s = Singulett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett

^{c)} in CDCl_3

Tabelle 2 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten der Verbindungen 7–11

Zuordnung ^{a)}	Verbindung				
	7	8	9	10	11
Sb-CH_3	1,72(s)(3)	1,68(s)(3)	1,50(s)(3)	1,67(s)(3)	1,48(s)(3)
C-CH_3	1,30–0,90(2d) (12)	1,37–0,97(m) (12)	1,05(s) (24) 0,97(s)		
$\begin{array}{c} \\ \text{O-CH} \\ \end{array}$	4,3–3,8(m) (4)	3,67–3,24(m) (4)			
O-CH_2				4,47–3,90(m) (8)	4,34–3,64(m) (8)
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH}_2 \\ \diagup \end{array}$				2,14–1,57(m) (4)	1,77–1,30(m) (8)

^{a)} Chemische Verschiebung δ [ppm], Lösungsmittel: CHCl_3
 Multiplizität: s = Singulett, d = Dublett, m = Multipllett

Überraschenderweise unterscheidet sich die chemische Verschiebung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Tetraalkoxymethylstiborane **5** und **6** für die Sb-CH_3 -Gruppe mit Werten von $\delta \approx 17$ ppm von den halogenhaltigen Verbindungen **1–4** mit $\delta = 44–54$ ppm recht deutlich. Sie erscheint damit im Bereich von $\text{MeSb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ mit $\delta = 18,67$ ppm [10], was mit einer Elektronenzunahme am Antimon erklärt werden kann, die durch die Alkoxygruppen bewirkt wird. Für das Methoxyderivat **5** wird im Spektrum bei $+50^\circ\text{C}$ nur noch ein Singulett bei $\delta = 3,70$ ppm für die Methoxygruppen gefunden, was auf einen schnellen Austausch der Methoxygruppen und der Methanolmoleküle schließen läßt.

Die in Tab. 2 aufgeführten Protonenresonanzspektren der spirocyclischen Verbindungen weisen für **7** und **8** auf Berry-Pseudorotation [19] hin, da das meso-Produkt für die OCH-Gruppen zwei Multipletts und die CCH_3 zwei Dubletts zeigt, dagegen das d,l-Produkt nur jeweils ein Multipllett aufweist. Genauer untersuchten wir das Pinakolprodukt **9**, da die Ligand- CH_3 -Gruppen schon bei Raumtemperatur zwei Singulett bei $\delta = 1,05$ und $0,97$ ppm im Verhältnis 1:1 zeigen. Auch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 mit vier Peaks bei $\delta = 13,332$ (SbC), 24,848, 25,401 (CCH_3), 76,772 (OC) ppm beweist dynamisches Verhalten.

Temperaturabhängige Untersuchungen ergeben bei -70°C in CD_2Cl_2 und $+50^\circ\text{C}$ in CDCl_3 keine Änderung der Peaks, jedoch werden bei Temperaturerhöhung in $[\text{D}_8]$ Toluol die acht Methylgruppen der Liganden spektroskopisch äquivalent. Mit einer Koaleszenztemperatur von 70°C kann die Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger = 77,15$ KJ/mol²⁾ [20] für die „high temperature pseudorota-

²⁾ Wegen der Ungenauigkeit der Meßmethode stellt der berechnete ΔG^\ddagger -Wert nur eine grobe Näherung dar.

tion“ [21] berechnet werden. Dies stimmt in etwa mit dem Wert $\Delta G^\ddagger = 79,9$ KJ/mol der analogen Phenyl-Verbindung [1] überein, die ebenfalls bei Raumtemperatur zwei Singulett für die Methylgruppen der Pinakolliganden im Protonenresonanzspektrum zeigt. Mit den spektroskopischen Werten, die mit der Phenyl- [1, 22] und Toly-Verbindung [23] gut übereinstimmen, kann auch hier eine trigonal bipyramidale Struktur angenommen werden.

Die IR-Spektren zeigen die Sb—C-Valenzschwingung für $\bar{\nu}$ bei $\nu = 535$ und für die spirocyclischen Verbindungen im Bereich von $\nu = 550-570$ cm^{-1} .

Kristallstrukturuntersuchungen der Verbindung 3

Die geeigneten klaren, leicht gelblichen Kristalle werden aus einer Methylenchlorid/n-Pentanol-Lösung (1:1) bei -30°C unter völligem Lichtausschluß erhalten und nach Abdekantieren der überstehenden Lösung vorsichtig, zunächst im Stickstoffstrom, anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Bestimmung erfolgt unter Argonatmosphäre.

Mittels Drehkristallaufnahmen und „least-squares“-Berechnung mit 22 ausgesuchten Reflexen im Bereich von $2\theta = 18-22^\circ$ kann eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14 [24]) mit den Gitterkonstanten $a =$

Tabelle 3 Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren (pm^2) von 3

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Sb	0,0244(3)	0,1731(2)	0,9570(1)	552(15)	315(12)	286(12)	31(9)	121(10)	4(11)
Br ¹	0,3289(7)	0,3371(4)	0,9704(3)	751(29)	508(24)	751(28)	24(21)	258(23)	-143(21)
Br ²	-0,2217(7)	0,3332(5)	0,8415(3)	873(31)	644(27)	491(23)	223(10)	130(21)	188(24)
O ¹	0,1822(31)	0,0003(27)	1,0411(13)	434(128)	694(163)	213(103)	79(110)	-10(91)	-21(122)
O ³	0,0962(39)	0,0587(22)	0,8534(15)	1012(190)	186(112)	382(125)	49(96)	352(127)	143(119)
C ³	-0,0677(70)	0,2665(33)	1,0793(25)	1353(378)	131(166)	506(215)	46(153)	381(233)	327(203)
C ¹	0,1489(85)	0,1112(58)	0,7662(28)	1560(474)	1077(391)	439(230)	339(253)	507(273)	311(362)
C ²	0,3774(59)	0,0133(40)	1,1096(26)	698(253)	407(207)	578(228)	41(183)	-160(195)	-63(193)

Tabelle 4 Auswahl der Atomabstände und Winkel der Verbindung 3

Abstände	[pm]	Winkel	[°]
Sb—Br ¹	254,4(0,5)	Br ¹ —Sb—Br ²	97,0(0,2)
Sb—Br ²	255,2(0,4)	Br ¹ —Sb—O ¹	95,2(0,6)
Sb—O ¹	213,7(2,2)	Br ¹ —Sb—O ³	92,2(0,7)
Sb—O ^{1*}	213,4	Br ¹ —Sb—C ³	94,7(1,2)
Sb—O ³	196,2(2,0)	Br ² —Sb—O ¹	166,8(0,6)
Sb—C ³	215,9(3,3)	Br ² —Sb—O ³	93,4(0,7)
O ¹ —C ²	147,9(4,0)	Br ² —Sb—C ³	91,5(1,0)
O— ³ C ¹	145,1(4,1)	O ³ —Sb—O ¹	81,2(0,8)
Sb...Sb [*]	345,1(0,4)	O ³ —Sb—C ³	171,0(1,1)
Sb...C ¹	307,8	O ¹ —Sb—C ³	92,3(1,0)
O ¹ ...O ^{1*}	251,8	O ¹ —Sb—O ^{1*}	72,2
Br ¹ ...Br ²	391,3	Sb—O ¹ —Sb	107,8(1,6)
Br ¹ ...Br ¹	378,1	Sb—O ¹ —C ²	125,8(2,0)
		Sb—O ³ —C ¹	128,2(2,4)

684,50 pm, $b = 918,40$ pm, $c = 1427,70$ pm, $\beta = 102,53^\circ$, $V = 8,7618 \cdot 10^8 (\text{pm})^3$ bestimmt werden, die Raum für zwei Moleküle bietet ($Z = 2$; $\rho_{\text{calc}} = 2,84$ mg/mm³).

Im Bereich von $2\theta = 5-45^\circ$ (Syntex-P2₁-Diffraktometer, Mo-K _{α} -Strahlung: $\lambda = 71,069$ pm, Graphit-Monochromator, ω -Abtastung: $\Delta\omega = 0,9^\circ$) wurden von 1150 symmetrieunabhängigen Reflexen 1014 als beobachtet klassifiziert ($I_o > 1,96 \sigma(I_o)$).

Wegen der Zersetzung des Kristalls konnte nur eine Zersetzungskorrektur vorgenommen werden ($\mu_{\text{Mo}} = 12,79$ mm⁻¹).

Die Lösung der Struktur gelang über direkte Methoden (Programm SHELXS-86) in der Raumgruppe P2₁/n. Wasserstoffatome wurden nicht berücksichtigt. Die Verfeinerung über „least-squares“-Zyklen mit 73 Parametern (8 Atomen) und 1068 Reflexen (Einheitsgewichte) führte zu einem R-Wert von $R = 0,1021$ ($R_w = 0,1021$).

Die resultierenden Atomkoordinaten, sowie die isotropen Temperaturfaktoren sind in Tab. 3, eine Auswahl der Atomabstände und Winkel in Tab. 4 aufgeführt. Abb. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls und das Numerierungsschema der Atome.

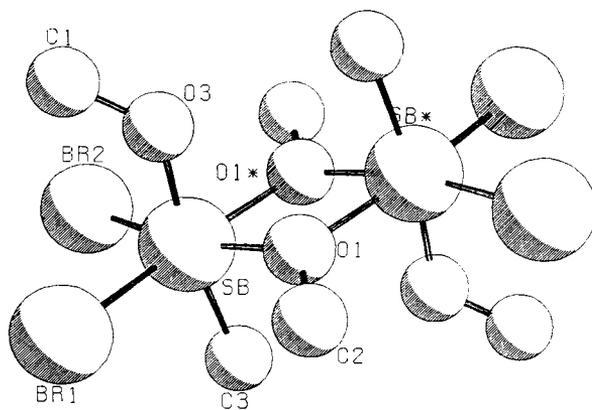


Abb. 1 $[\text{MeSbBr}_2(\mu\text{-OMe})(\text{OMe})]_2$ **3**; Molekülstruktur

Diskussion

Durch die Strukturbestimmung der Verbindung **3** konnte die NMR-spektroskopisch postulierte Struktur bestätigt werden. Im Gegensatz zum oktaedrischen $\text{MeSbCl}_3(\text{acac})$ [7, 8] besitzt dieses zentrosymmetrische Molekül axiale Methylgruppen bezüglich der Methoxybrückenebene, wobei der $\text{Sb}-\text{C}$ -Abstand mit 215,9 pm gegenüber 213,4 pm der äquatorialen Methylgruppe ebenso geringfügig länger ist wie im trigonal bipyramidalen $\text{MeSbCl}_2[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [10] mit 211,6 pm.

Die Symmetrie des Moleküls und die Methoxybrücken können sehr gut mit den dimeren methoxyverbrückten Verbindungen $[\text{Cl}_4\text{Sb}(\mu\text{-OMe})_2]$ **A** [12] und $[\text{Sb}(\text{OMe})_4(\mu\text{-OMe})_2]$ **B** [13] verglichen werden.

So sind die $\text{Sb}-\text{O}$ -Bindungen innerhalb des Sb_2O_2 -Vierringes mit 213,5 pm und in **B** mit etwa 210 pm gegenüber den axialen $\text{Sb}-\text{O}$ -Bindungen mit 196 pm bzw. 194 pm deutlich länger. Der Bindungswinkel $\text{Sb}-\text{O}-\text{Sb}$ von $107,8^\circ$ am Brückensauerstoff liegt ebenso in der Größenordnung von **A** mit $110,3^\circ$ und **B**

mit $107,0^\circ$ wie der O—Sb—O-Winkel von $72,2^\circ$ (A $69,7^\circ$, B $73,0^\circ$). Auch stimmt der O—O-Abstand der Brückenmethoxygruppen mit 252 pm in etwa mit den Werten von A 240 und B 251 pm überein.

Betrachtet man die oktaedrische Umgebung nur eines Antimonatoms, so erkennt man die größere Raumerfüllung der Methylgruppe gegenüber der axialen Methoxygruppe, da diese zu den Brückensauerstoffatomen geneigt ist ($92,3^\circ$ gegenüber $81,2^\circ$).

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Stickstoffatmosphäre mit absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei Raumtemperatur erstellten wir mit einem Varian T60 (60 MHz), die temperaturabhängigen Protonenresonanz- und die breitbandkoppelten $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren auf einem Jeol FX 90 (90 bzw. 22,6 MHz). Als interner Standard diente CDCl_3 ($\delta = 7,27$ bzw. $77,0$ ppm). Die Messung der IR-Spektren erfolgte am Perkin-Elmer-Gerät „Modell 283“ in Lösung oder als KBr-Preßling.

Die Elementaranalysen wurden für C, H verbrennungsanalytisch, die Halogengehalte nach alkalischer Hydrolyse titrimetrisch mit Quecksilberperchlorat gegen Diphenylcarbazon und die Antimonwerte durch Atomabsorptionsanalyse bestimmt. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse an einem Thermal-Analyser Mod. 990 Du Pont erhalten. Die Massenspektren wurden mit einem CH7 Varian MAT gemessen (Elektronenenergie 70 eV, Ionenquelle 200°C). Die Molekulargewichtsbestimmungen (MG) erfolgten mit einem Knauer-Osmometer.

Darstellung von 1–4

Alle Reaktionsschritte werden unter völligem Lichtausschluß durchgeführt. Zu Dialkoxymethylstiban in Methylenchlorid wird die äquivalente Halogenlösung (SO_2Cl_2 bzw. Br_2 in CH_2Cl_2) unterhalb -60°C zugetropft, die Reaktionslösung auf -10°C erwärmen lassen und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Die erhaltenen Rohprodukte kristallisieren in einem Methylenchlorid/n-Pentan-Gemisch (1:1) im Temperaturbereich von -30 bis -50°C innerhalb 2 bis 4 Tage. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung können die Kristalle isoliert werden.

Di- μ -methoxy-bis[dichloro-methoxy-methyl-antimon(V)] **1**. Edukt: $\text{MeSb}(\text{OMe})_2$ [25] 1,08 g (5,4 mmol); $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{Sb}_2$ 539,50; Ausbeute 59%; Zersp. 91°C ; C 12,94 (ber. 13,36); H 3,25 (3,36); Sb 44,2 (45,1); Cl 28,5 (26,3)%.

Di- μ -ethoxy-bis[dichloro-ethoxy-methyl-antimon(V)] **2**. Edukt: $\text{MeSb}(\text{OEt})_2$ [25] 4,10 g (18,1 mmol); $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{O}_4\text{Sb}_2$ 595,3; Ausbeute 81%; Zersp. 124°C ; Sb 41,0 (ber. 40,9); Cl 24,8 (23,8)%.

Di- μ -methoxy-bis[dibromo-methoxy-methyl-antimon(V)] **3**. Edukt: $\text{MeSb}(\text{OMe})_2$ [25] 1,23 g (6,2 mmol); $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}_4\text{O}_4\text{Sb}_2$ 717,32; Ausbeute 78%; Zersp. 74°C ; Sb 34,8 (ber. 33,9); Br 42,7 (44,6)%.

Di- μ -ethoxy-bis[dibromo-ethoxy-methyl-antimon(V)] **4**. Edukt: $\text{MeSb}(\text{OEt})_2$ [25] 2,16 g (9,5 mmol); $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{Br}_4\text{O}_4\text{Sb}_2$ 773,44; Ausbeute 89%; Zersp. 83°C ; Sb 31,6 (ber. 31,5); Br 40,6 (41,3)%; MS(Tiegeltemperatur: 35°C): m/e 753–761 $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ 0,1%; 723–731 $\text{M}^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$ 0,2%; 689–697 $\text{M}^+ - \text{Br}$ 0,6%; 339–345 $\text{MeSbBr}_2(\text{OEt})^+$ 4,6%; 311–315 $\text{SbBr}_2\text{OCH}_3^+$ 40,2%; 305–309 $\text{MeSbBr}(\text{OEt})_2^+$ 16,0%; 294–300 MeSbBr_2^+ 17,5%; 279–285 SbBr_2^+ 80,5%; 271/273 $\text{MeSb}(\text{OEt})_3^+$ 7%; 260–264 $\text{MeSbBr}(\text{OEt})^+$ 6,4%; 245–249 $\text{SbBr}(\text{OEt})^+$ 47,7%; 215–219 MeSbBr^+ 26,2%; 211/213 $\text{Sb}(\text{OEt})_2^+$ 11,7%; 200–204 SbBr^+ 43,5%; 181/183 MeSbOEt^+ 65%; 166/168 SbOEt^+ 3,5%; 136/138 MeSb^+ 9,8%; 94/96 MeBr^+ 70,7%; 45 OEt^+ 33,8%; 44 OC_2H_4^+ 10,2%; 43 OC_2H_3^+ 100%.

Darstellung von 5 und 6 (6a)

Zu den Produkten 1—4 in 10 ml des entsprechenden Alkohols wird unter Lichtausschluß bei 0°C die äquivalente Menge frisch hergestellter Natriumalkoholatlösung (frisch geschnittenes Natrium in 10 ml Alkohol gelöst) zugetropft und nach einstündigem Rühren das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene Rückstand wird in einem Methylenchlorid/Petrolether-(Sdp. 30—50°C) Gemisch (5:1) aufgeschlämmt, Unlösliches abgefrittet und vom Filtrat das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

Tetramethoxymethylstiboran **5** (Methanoladdukt). Lösungsmittel: Methanol; Edukt: a) **1** 2,19 g (4,06 mmol), b) **3** 3,34 g (4,65 mmol); $C_{12}H_{32}O_{10}Sb_2$ 585,86; Ausbeute: a), b) 90%; Schmp. 46°C; Sdp. 100—105°C/0,04 mbar; Sb 41,9 (ber. 41,6)%; IR (CH_2Cl_2): ν SbC 535 cm^{-1} .

MS (Tiegeltemperatur 40°C): m/e 505—509 $C_9H_{27}O_8Sb_2^+$ 0,7%; 489—493 $C_9H_{27}O_7Sb_2^+$ 3,8%; 443—447 $C_7H_{21}O_7Sb_2^+$ 1,5%; 245/247 $Sb(OMe)_4^+$ 2,3%; 229/231 $MeSb(OMe)_3^+$ 100%; 184/186 $HSb(OMe)_2^+$ 17%; 183/185 $Sb(OMe)_2^+$ 62%; 153/155 $HSbOMe^+$ 67%; 152/154 $SbOMe^+$ 27%; 136/138 $MeSb^+$ 3%.

Tetraethoxymethylstiboran **6** (**6a** Ethanoladdukt). Lösungsmittel: Ethanol; Edukt: a) **2** 2,05 g (3,44 mmol), b) **4** 2,40 g (3,10 mmol); **6a**, $C_{22}H_{58}O_{10}Sb_2$ 726,1; Ausbeute: a) 90%, b) 87%; Schmp. 41°C; Sdp. 120—125°C/0,5 mbar.

Umkristallisation in n-Pentan bei -78°C:

6 $C_{16}H_{46}O_8Sb_2$ 634,1; Ausbeute 70%; Schmp. 47°C; Sb 39,3 (ber. 38,4)%; MS (Tiegeltemperatur 40°C): m/e 617—621 $C_{17}H_{43}O_8Sb_2^+$ 0,1%; 587—591 $C_{16}H_{41}O_7Sb_2^+$ 0,7%; 543—547 $C_{14}H_{36}O_6Sb_2^+$ 0,3%; 513—517 $C_{12}H_{30}O_6Sb^+$ 7,4%; 301/303 $Sb(OEt)_4^+$ 1%; 271/273 $MeSb(OEt)_3^+$ 100%; 211/213 $Sb(OEt)_2^+$ 17%; 167/169 $HSbOEt^+$ 22%; 166/168 $SbOEt^+$ 8,5%; 136/138 $MeSb^+$ 2,5%.

Das gleiche Produkt wird beim Rühren von **5** in Ethanol und anschließender analoger Aufarbeitung erhalten.

Darstellung von 7—11

5 wird mit zwei Äquivalenten Diol im entsprechenden Lösungsmittel bei Raumtemperatur für die jeweils angegebene Zeit gerührt und das Lösungsmittel entfernt. Der anfallende schmierige Rückstand wird in wenig n-Pentan (**7—9**) bzw. Methylenchlorid/n-Pentan 1:1 (**10** und **11**) gelöst und auf -78°C abgekühlt. Für **7—10** wird nach Abdekantieren der überstehenden Lösung der Feststoff im Ölpumpenvakuum getrocknet. Bei **11** erfolgt beim Abkühlen Phasentrennung. Das Produkt kann aus der oberen Phase nach Entfernen des Lösungsmittels erhalten werden.

2, cis-4,5-cis-4',5'-Pentamethyl-2,2'-spirobi[1,3,2- λ^5 -dioxastibolan] 7. Diol: meso-2,3-Butandiol; Lösungsmittel: a) CH_2Cl_2 , b) Et_2O ; Reaktionszeit: a) 48 h, b) 14 h; **5**: a) 0,86 g (2,94 mmol), b) 0,39 g (1,33 mmol); $C_9H_{19}O_4Sb$ 313,0; Ausbeute: a) 50%, b) 48%; Zersp. 98°C; C 32,5 (ber. 34,5); H 5,85 (6,12); Sb 38,5 (38,9)%. MG (CH_2Cl_2): 300; IR(n-Pentan): ν SbC 570 cm^{-1} ; MS: m/e 312/314 M^+ 0,3%; 297/299 $M^+ - CH_3$ 2,4%.

2, trans-4,5,trans-4',5'-Pentamethyl-2,2'-spirobi[1,3,2- λ^5 -dioxastibolan] 8. Diol: d,l-2,3-Butandiol; Lösungsmittel: Et_2O ; Reaktionszeit 14 h; **5** 0,44 g (1,50 mmol); $C_9H_{19}O_4Sb$ 313,0; Ausbeute 79%; Zersp. 80°C; C 34,2 (ber. 34,5); H 6,2 (6,1); Sb 37,5 (38,9); IR($CHCl_3$): ν SbC 550 cm^{-1} .

2,4,4,4',4',5,5,5',5'-Nonamethyl-2,2'-spirobi[1,3,2- λ^5 -dioxastibolan] 9. Diol: Pinakol; Lösungsmittel: a) CH_2Cl_2 , b) Methanol; Reaktionszeit: a) 2 h, b) 3 h; **5**: a) 1,27 g (4,34 mmol), b) 1,50 g (5,10 mmol); $C_{13}H_{27}O_4Sb$ 368,75; Ausbeute: a) 64%, b) 65%; Schmp. 78°C.

Umkristallisation: langsames Abkühlen einer n-Pentanolösung auf -30°C ergibt farblose Kristallnadeln.

Schmp. 83°C; Sublp. 100—110°C/0,05 mbar; C 41,6 (ber. 42,3); H 7,48 (7,32); Sb 32,5 (33,0)%; MG ($CHCl_3$): 366; IR (KBr, Nujol, CH_2Cl_2): ν SbC 559 cm^{-1} ; Raman: ν SbC 560 cm^{-1} .

2-Methyl-2,2'-spirobi[1,3,2- λ^5 -dioxastibacyclohexan] **10**. Diol: 1,3-Propandiol; Lösungsmittel: Et₂O; Reaktionszeit: 48 h; **5**: 0,48 g (1,64 mmol); C₇H₁₅O₄Sb 284,75; Ausbeute 53%; Zersp. 177°C; C 30,3 (ber. 29,5); H 5,5 (5,3); Sb 43,0 (42,7)%; MG(CH₂Cl₂): 286; IR (KBr, CHCl₃): ν SbC 560 m(Sch) cm⁻¹.

2-Methyl-2,2'-spirobi[1,3,2- λ^5 -dioxastibacycloheptan] **11**. Diol: 1,4-Butandiol; Lösungsmittel: CH₂Cl₂; Reaktionszeit 48 h; **5**: 0,67 g (2,3 mmol); C₉H₁₉O₄Sb 313,0; Ausbeute 56%; Zersp. 199°C; C 34,3 (ber. 34,5); H 6,3 (6,1); Sb 36,6 (38,9)%; MG(CH₂Cl₂): 297.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- [1] WIEBER, M.; BAUMANN, N.: Z. anorg. allg. Chem. **418** (1975) 279.
- [2] DOAK, G. O.; FREEDMAN, L. D.: Organometallic Compounds of As, Sb and Bi; New York: Wiley & Sons 1970.
- [3] SAMAAAN, S.: Metallorganische Verbindungen: As, Sb, Bi; in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl); Stuttgart: Thieme-Verlag 1978, Bd. 13/8.
- [4] NISHII, N.; HASHIMOTO, K.; OKAWARA, R.: J. Organomet. Chem. **55** (1973) 133.
- [5] MEINEMA, H. A.; RIVAROLA, E.; NOLTES, J. G.: J. Organomet. Chem. **17** (1969) 71.
- [6] NISHII, N.; SHINDO, H.; MATSUMURA, Y.; OKAWARA, R.: Inorg. Nucl. Chem. Lett. **5** (1969) 529.
- [7] KANEHISA, N.; KAI, Y.; KASAI, N.: Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8** (1972) 375.
- [8] KANEHISA, N.; ONUMA, K.; UDA, S.; HIRABAYASHI, K.; KAI, Y.; YASUOKA, N.; KASAI, N.: Bull. Chem. Soc. Jpn. **51** (1978) 2222.
- [9] DEHNICKE, K.; NADLER, H. G.: Z. anorg. allg. Chem. **426** (1976) 253.
- [10] KOLONDRÁ, W.; SCHWARZ, W.; WEIDLEIN, J.: Z. Naturforsch. **40b** (1985) 872.
- [11] PREISS, H.: Z. anorg. allg. Chem. **363** (1968) 24.
- [12] PREISS, H.: Z. anorg. allg. Chem. **380** (1971) 65.
- [13] TEMPEL, N.; SCHWARZ, W.; WEIDLEIN, J.: Z. anorg. allg. Chem. **474** (1981) 157.
- [14] MEINEMA, H. A.; NOLTES, J. G.: J. Organomet. Chem. **36** (1972) 313.
- [15] SCHMIDBAUR, H.; ARNOLD, H. S.; BEINHOFER, E.: Chem. Ber. **97** (1964) 449.
- [16] MATSUMURA, Y.; SHINDO, M.; OKAWARA, R.: Inorg. Nucl. Chem. Lett. **3** (1967) 219.
- [17] DAHLMANN, J.; RIECHE, A.: Chem. Ber. **100** (1967) 1544.
- [18] LABER, R.-A.; SCHMIDT, A.: Z. anorg. allg. Chem. **409** (1974) 129.
- [19] BERRY, R. S.: J. Chem. Phys. **32** (1960) 933.
- [20] SANDSTRÖM, J.: Dynamic NMR-Spectroscopy; London: Academic Press 1982, 79 und 96.
- [21] HOLMES, R. R.: J. Am. Chem. Soc. **96** (1974) 4143.
- [22] WIEBER, M.; BAUMANN, N.; WUNDERLICH, H.; RIPPSTEIN, H.: J. Organomet. Chem. **133** (1977) 183.
- [23] HOLMES, R. R.; DAY, R. O.; CHANDRASEKHAR, V.; HOLMES, J. M.: Inorg. Chem. **26** (1987) 163.
- [24] CROMER, D. T.; WABER, J. T.: International Tables for X-Ray Crystallography; Birmingham: Kynoch Press 1974.
- [25] BAUMANN, N.; WIEBER, M.: Z. anorg. allg. Chem. **408** (1974) 261.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1989.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. M. WIEBER, J. WALZ, C. BURSCHKA, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ., Am Hubland, D-8700 Würzburg