

Hubert Schmidbaur<sup>1)</sup>, Johann Weidlein<sup>2)</sup> und Karl-Heinz Mitschke<sup>1,3)</sup>

## Tetramethylantimonfluorid und -hydroxid — zwei einfache Molekülverbindungen

Aus den Instituten für Anorganische Chemie der Universitäten Würzburg und Stuttgart

(Eingegangen am 11. Juli 1969)

Die Reaktionen von Pentamethylantimon mit Trimethylzinnfluorid bzw. -hydroxid führen zu Tetramethylantimonfluorid (1) und -hydroxid (2). Nebenprodukt ist Tetramethylzinn. 2 entsteht neben Methan auch aus  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$  und Wasser. 1 und 2 wurden analytisch und spektroskopisch charakterisiert. Die beiden Verbindungen sind tief-schmelzende und leichtflüchtige Substanzen, die aus Monomeren aufgebaut sind. Die IR- und Raman-Spektren lassen eine trigonal-bipyramidale Struktur vermuten, in der F bzw. OH eine axiale Position besetzt ( $\text{C}_{3v}$ ).  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren beweisen einen raschen Platzwechsel der Liganden. Beide Male werden keine Anhaltspunkte für eine ionische „Stibonium-Struktur“  $[(\text{CH}_3)_4\text{Sb}]^{\oplus}\text{F,OH}^{\ominus}$  gefunden.

Aus  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$  und Alkoholen entstehen Tetramethylantimon-alkoxide  $(\text{CH}_3)_4\text{Sb-OR}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, i\text{-C}_3\text{H}_7$  und  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Es handelt sich in allen Fällen um monomere Molekülverbindungen des fünfwertigen Antimons.

Tetraorganoantimonhalogenide  $\text{R}_4\text{SbX}$  werden häufig als Tetraorganostiboniumhalogenide angesprochen, um damit ein ionisches Strukturprinzip  $[\text{R}_4\text{Sb}]^{\oplus}\text{X}^{\ominus}$  zum Ausdruck zu bringen. Eine ionische Betrachtungsweise lag nahe, da bei entsprechenden Verbindungen des Stickstoffs, Phosphors und Arsens in der Tat eine solche Struktur nachgewiesen ist. Auch im Falle des Antimons scheint die ionische Formulierung in vielen Fällen gerechtfertigt, da die allgemeinen physikalischen Eigenschaften, wie die Schwerlöslichkeit in unpolaren Solventien oder die mangelnde Flüchtigkeit, hierfür Hinweise zu geben scheinen. Dies trifft jedoch nur zu für die Verbindungen der schwereren Halogene Cl, Br und  $\text{I}^{4-7}$ . Bei einigen *Fluoriden* hingegen wurden Eigenschaften beobachtet, die nur mit einer kovalenten Molekülstruktur  $\text{R}_4\text{SbF}$  zu vereinbaren sind<sup>8-15</sup>. Ein eindeutiger Strukturbeweis für diese Verbindungen ist jedoch bisher nicht erbracht worden.

1) Univ. Würzburg.

2) Univ. Stuttgart.

3) Diplomarb., Univ. Würzburg 1968/1969.

4) E. Krause und A. v. Grosse, Die Chemie der Metallorganischen Verbindungen, Bornträger, Berlin 1937.

5) G. E. Coates, M. L. H. Green und K. Wade, Organometallic Compounds, Vol. I, Methuen & Co., London 1967.

6) M. Dub, Organometallic Compounds, Vol. III, Springer-Verlag, Berlin 1968.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den isosteren Hydroxidverbindungen des Typs  $R_4SbOH$ , von denen nur ganz wenige Vertreter bekannt sind<sup>6)</sup>. Bei den leichteren Homologen N, P und As scheinen sie überhaupt nicht existenzfähig zu sein, da zumindest in der aliphatischen Reihe bisher kein Vertreter in reiner Form isoliert wurde<sup>4,6)</sup>. Erst eine Röntgenstrukturanalyse von *Cotton* et al. am Tetraphenylantimonhydroxid, die während des Verlaufes unserer eigenen Untersuchungen erschien<sup>16)</sup>, sicherte für wenigstens einen Fall ein kovalent trigonal-bipyramidales Strukturprinzip, wie es auch für entsprechende Alkoxide nachgewiesen werden konnte<sup>17)</sup>. Vergleichbare Verbindungen aus der aliphatischen Reihe waren hingegen kaum untersucht.

Schon vor einigen Jahren haben wir zeigen können, daß auch Tetraalkylantimonalkoxide und -silanolate die Eigenschaften kovalent gebauter Verbindungen mit fünfbindigem Antimonatom aufweisen<sup>18–20)</sup>. Dieser Befund veranlaßte zu weiteren Studien, über die hier berichtet wird. Unser Interesse galt vor allem den Grundgliedern der homologen Reihen der Halogenide, Hydroxide und Alkoxide, nämlich Tetramethylantimonfluorid, -hydroxid und -methylat, die bislang noch nicht beschrieben waren.

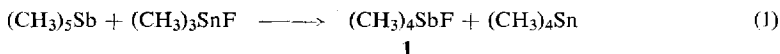
## 1. Tetramethylantimon-fluorid (1)

### Darstellung

In der Umsetzung von Pentamethylantimon<sup>21)</sup> mit Trimethylzinnfluorid haben wir eine sehr einfache Methode zur Reindarstellung von Tetramethylantimonfluorid gefunden, die als einziges, leicht abtrennbares Nebenprodukt Tetramethylzinn ergibt.

- 7) *D. Seyferth* und *R. B. King*, Annual Survey of Organometallic Chemistry, Voll. 1–4, Elsevier, Amsterdam 1964–1967.
- 8) *V. P. Glushkova*, *T. V. Tolalaeva*, *Z. P. Razmanova*, *G. S. Zhdanov* und *K. A. Kocheshkov*, Sborn. Statei Obshch. Khim. **2**, 992 (1953), C. A. **49**, 6859 (1955).
- 9) *K. D. Moffett*, *J. R. Simmler* und *H. A. Potratz*, Anal. Chem. **28**, 1356 (1956), C. A. **50**, 16281 (1956).
- 10) *H. E. Affsprung* und *A. B. Gainer*, Anal. Chim. Acta **27**, 578 (1962), C. A. **58**, 5023 (1963); *H. E. Affsprung* und *H. E. May*, Anal. Chem. **32**, 1164 (1960), C. A. **54**, 22174 (1960).
- 11) *A. N. Nesmeyanov*, *E. A. Borisov* und *N. V. Novikova*, Izv. Akad. Nauk SSR., Ser. Khim. **1964**, 1197, C. A. **61**, 12032 (1964).
- 12) *E. L. Muettterties*, *W. Mahler*, *K. J. Packer* und *R. Schmutzler*, Inorg. Chem. **3**, 1298 (1964).
- 13) *G. G. Long*, *G. O. Doak* und *C. G. Freedman*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 209 (1964).
- 14) *G. G. Long*, *C. G. Moreland*, *G. O. Doak* und *M. Miller*, Inorg. Chem. **5**, 1358 (1966).
- 15) *G. O. Doak* und *G. G. Long*, Vortrag auf dem 3. Internat. Symp. über Metallorg. Chemie, Kurzreferate S. 192, München 1967.
- 16) *A. L. Beauchamp*, *M. J. Bennett* und *F. A. Cotton*, J. Amer. chem. Soc. **91**, 297 (1969).
- 17) *K. Shen*, *W. E. McEwen*, *S. J. La Placa*, *W. C. Hamilton* und *A. P. Wolf*, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1718 (1968).
- 18) *H. Schmidbaur*, *H. S. Arnold* und *E. Beinhofer*, Chem. Ber. **97**, 449 (1964).
- 19) *H. Schmidbaur*, Chem. Ber. **97**, 842 (1964), und Angew. Chem. **75**, 137 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 94 (1963).
- 20) *H. Schmidbaur* und *M. Schmidt*, Angew. Chem. **73**, 655 (1961).
- 21) *G. Wittig* und *K. Torssell*, Acta chem. scand. **7**, 1293 (1953).

Dieses Verfahren gleicht dem der Darstellung von Dimethylgalliumfluorid aus Trimethylgallium und Trimethylzinnfluorid, über das wir vor kurzem berichtet haben<sup>22)</sup>.



Die Ausbeuten sind nahezu quantitativ<sup>22a)</sup>.

### Eigenschaften

**1** bildet farblose, an der feuchten Luft stark rauchende Kristalle vom Schmp. 50–51°, die i. Vak. bei 30–40° gut sublimierbar sind. Die Substanz ist auch in wenig polaren Lösungsmitteln, wie Petroläther und Benzol gut löslich. In letzterem wird einfaches Molekulargewicht gefunden. Daraus folgt, daß **1** zumindest in Lösung als monomere Molekülverbindung vorliegt.

### Spektren und Struktur

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung **1** zeigt sowohl in Benzol als auch in Methylenchlorid ein scharfes Singulettsignal, das auch bei tieferen Temperaturen (bis –70° in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ohne nennenswerte Verbreiterung bleibt. Daraus ist zu schließen, daß die Signalaufspaltungen aus der <sup>1</sup>H-C-Sb-<sup>19</sup>F-Kopplung und aus der Verteilung der Methylgruppen auf die evtl. vorhandenen unterschiedlichen Polyederpositionen einem raschen Ligandenplatzwechsel zum Opfer fallen. Dafür kommen sowohl intermolekulare (F<sup>-</sup>) als auch intramolekulare (CH<sub>3</sub>) Vorgänge in Frage<sup>12,23)</sup>. Die Aktivierungsparameter sind hierfür offenbar sehr klein anzusetzen (<8 kcal/Mol). Die Verhältnisse gleichen damit wenigstens zum Teil denen beim Pentamethylantimon<sup>12,23)</sup>. Beim Trimethylantimondifluorid sind die Parameter demgegenüber bereits groß genug, um verlässlich gemessen werden zu können<sup>7,14)</sup>.

Es verwundert danach nicht, daß auch das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum nur ein unaufgespaltenes Signal zeigt, das keine Feinstruktur erkennen läßt. Auch hier entfällt die <sup>1</sup>H-<sup>19</sup>F-Wechselwirkung.

Infrarot- und Raman-Spektren geben weitere Informationen über die Struktur des „Tetramethylstiboniumfluorids“. Hierfür stehen zunächst drei verschiedene Molekülformen zur Diskussion:

Symmetrie	C <sub>3v</sub>	C <sub>4v</sub>	T <sub>d</sub>
IR (Anzahl)	8	6	2
Ra "	8	9	4
Koinzidenzen	8	6	2

<sup>22)</sup> H. Schmidbaur, J. Weidlein, H. F. Klein und K. Eiglmeier, Chem. Ber. **101**, 2268 (1968).

<sup>22a)</sup> R. Dötzer hat (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>SbF in unabhängigen Arbeiten und auf anderen Wegen inzwischen ebenfalls erhalten (persönl. Mittell.). Vgl. 3. Internat. Symp. über Metallorg. Chemie, Kurzreferate S. 196, München 1967.

<sup>23)</sup> A. J. Downs, R. Schmutzler und J. A. Steer, Chem. Commun. **1966**, 221.

Hinzu kommen für den festen Zustand Formen mit intermolekularer Wechselwirkung, etwa die folgenden:

Symmetrie	$D_{4h}$	$C_{4v}$
IR (Anzahl)	5	8
Ra "	5	11
Koinzidenzen	0	8

Schließlich wären noch Oligomeren denkbar, die zu Dimeren, Trimeren etc. Anlaß geben; sie sollen außer acht gelassen werden, da für ihre Existenz keine Anhaltspunkte vorliegen.

Zur Klärung der Struktur in den jeweiligen Aggregatzuständen wurden IR- und Raman-Spektren des Festkörpers, der Schmelze und der Lösungen in Benzol und  $CCl_4$  aufgenommen (Tab. 1). Zur Erleichterung der Zuordnung können die Resultate von schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von Pentamethylantimon<sup>23)</sup> und von Trimethylantimondifluorid<sup>24)</sup> (beide Symmetrie  $D_{3h}$ ) zugezogen werden.

Auf Grund der beobachteten Zahl von 3 Sb—C-Valenzschwingungen entfallen für die Lösung und mit großer Wahrscheinlichkeit auch für die Schmelze die oligomeren, polymeren und ionischen Formulierungen, so daß lediglich zwischen den Molekülformen der Symmetrie  $C_{4v}$  und  $C_{3v}$  unterschieden werden muß.

Nach den theoretischen Voraussagen erfordern beide Punktgruppen drei SbC-Valenzbewegungen, von denen bei  $C_{4v}$ -Symmetrie, wegen eines teilweisen Alternativverbots<sup>\*</sup>), nur zwei im IR, dagegen alle drei im Raman-Effekt (2 depolarisiert und 1 polarisiert) beobachtet werden dürfen. Man findet aber im IR- wie auch im Ra-Spektrum jeweils drei koinzidierende Linien, von denen eine depolarisiert und zwei polarisiert sind. Dies entspricht den theoretischen Forderungen für eine Molekülstruktur der Symmetrie  $C_{3v}$ . Weiterhin treten im Schwingungsspektrum jeweils zwei antisymmetrische und symmetrische  $CH_3$ -Valenzschwingungen auf, wie bei Vorhandensein von zwei verschiedenen Arten von Methylgruppen zu erwarten (äquatoriale und axiale Positionen bei  $C_{3v}$ ).

Die Spektren des kristallisierten  $(CH_3)_4SbF$  zeigen gegenüber denen der Schmelze und der Lösungen einige Veränderungen. Augenfällig sind die Aufspaltungen der SbC-Valenzschwingungen und vor allem das Absinken der SbF-Valenzbewegung von 385 auf etwa 308/cm. Diese Frequenzerniedrigung deutet auf eine erhebliche koordinative Beanspruchung der Fluoratome durch intermolekulare Wechselwirkungen hin. Zunächst denkbare polymere Strukturen der Symmetrie  $D_{4h}$  oder ionische Formen ( $T_d$ ) können auf Grund der Zahl der SbC-Valenzschwingungen mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

<sup>\*</sup>) Schwingungen der Klassen  $B_1$  und  $B_2$  sind nur ramanaktiv, die der Klassen  $A_1$  und  $E$  müssen sowohl im IR- wie auch im Ra-Effekt vertreten sein.

<sup>24)</sup> E. Walter, Diplomarb., Univ. Stuttgart 1967.

Tab. 1. IR- und Raman-Spektren des Tetramethylantimonfluorids (I) (in  $\text{cm}^{-1}$ )

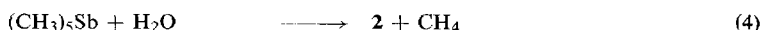
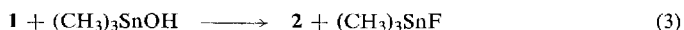
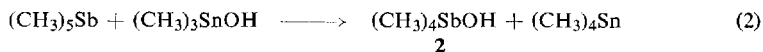
IR Schmelze	Ra Schmelze	Ra Lösung in $\text{CCl}_4/\text{C}_6\text{H}_6$	Polaris.-Grad	Zuordnung Symm. $\text{C}_{3v}$	IR Festkörper	Ra
3022 Sch	3023 s-m	3025 m	dp	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$	3018 m	3020 m
2988 m	2985 m	2986 m	dp	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3'$	2981 m	2980 s-m
2917 m	2924 sst	2926 sst	p	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$	2932 st-m	2933 sst
	2910 Sch	2915 st (Sch)	p	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3'$	2912 Sch	2911 st
	2800 ss			$2 \times \delta_{\text{as}}\text{CH}_3$		
1411 s-m	1410 (s-m (br))	1408 s	dp	$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$	1406 s-m	1405 s (br)
1233 s	1221	1218 st-m	p	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$	1215 Sch	1218
1218 s-m	1204	1204 Sch			1208	1203
	1193 m (Sch)		p	$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3'$	1195	
850 sst (br)				$\rho\text{CH}_3$	836 sst	
718 s-m				$\rho\text{CH}_3$	730 s-m (br)	
568 st	566 m	568 m	dp	$\nu_{\text{as}}\text{SbC}_3$	575 st	572 s
				$\nu_{\text{as}}\text{SbC}_3$	552 s-m	550 ss Sch
530 m	530 sst	529 sst	p	$\nu_{\text{s}}\text{SbC}_3$	529	526 sst
				$\nu_{\text{s}}\text{SbC}_3$	520	
508 sst	507 m	506 m	p	$\nu\text{SbC}'$	308 m (br)	
385 st (br)	385 s (br)	390 ss?	p	$\nu\text{SbF}$		
304 s? (evtl. Festkörper)						
243 st-m	240 m	241 s	p	$\delta_{\text{s}}\text{SbC}_3$	250 m (br)	198 st
198 st	196 st	195 st	dp	$\delta\text{SbC}_2$	200 st-m	143 Sch
138 s-m (br)	136 st	138 Sch	dp	$\delta\text{C}'\text{SbF}$		

Vermutlich ist mit einer gewissen Verzerrung der  $C_{3v}$ -Symmetrie (evtl. in Richtung  $C_{4v}$ ) zu rechnen, ohne daß genaueres darüber ausgesagt werden kann. Von Symmetriangaben wird daher in Tab. 1 Abstand genommen.

## 2. Tetramethylantimon-hydroxid (2)

### Darstellung

Die Synthese von Tetramethylantimonhydroxid gelingt nach mehreren Verfahren, doch ist in keinem Fall der Reaktionsverlauf so glatt und einheitlich wie bei der Synthese von **1**. So bildet sich bei der Umsetzung von  $Sb(CH_3)_5$  mit Trimethylstannol die gesuchte Verbindung, ihre Abtrennung von Nebenprodukten und unumgesetzten Ausgangsmaterialien ist aber schwierig und die Ausbeuten sind niedrig (Gl. (2)). Zu einem gewissen Erfolg führt auch die Reaktion von **1** mit Trimethylstannol nach Gl. (3), aber ebenfalls nur mit Einschränkung. Die besten Ausbeuten an Tetramethylantimonhydroxid entstehen bei der kontrollierten Hydrolyse von  $Sb(CH_3)_5$  mit stöchiometrischen Mengen Wasser (Gl. (4)).



Die Reaktion nach Gl. (4) kann gasvolumetrisch verfolgt werden. Schon *Wittig und Torsell*<sup>21)</sup> haben gezeigt, daß  $Sb(CH_3)_5$  mit Wasser zu einem Produkt hydrolysiert wird, das in Wasser stark alkalisch reagiert. Die Verbindung **1** wurde jedoch nicht isoliert.

### Eigenschaften

„Tetramethylstiboniumhydroxid“ bildet bei Raumtemperatur farblose, hygroskopische Kristalle vom Schmp. 62–63°, die an feuchter Luft wie **1** stark rauchen. Im Vakuum ist **2** schon bei Raumtemperatur langsam sublimierbar. Dabei tritt aber ebenso wie beim längeren Lagern bei 25° teilweise Zersetzung ein, die u. a. auch zu Trimethylstibinoxid führt. Frisch sublimiertes **2** ist in unpolaren Lösungsmitteln gut und rückstandslos löslich. In Benzol liegt es monomer vor. Wäßrige Lösungen reagieren so stark alkalisch, daß **2** als einwertige Base glatt mit Salzsäure gegen Methylorange titrierbar ist. Der thermische Zerfall von **2** soll noch weiter untersucht werden.

**2** gehört im übrigen zu den wenigen schon bei Raumtemperatur unverändert flüchtigen Metallhydroxiden<sup>25)</sup> und verdient deshalb Beachtung.

### Spektren und Struktur

Die  $^1H$ -NMR-Spektren von Benzollösungen des Hydroxids **2** zeigen die erwarteten beiden Signale mit dem Flächenverhältnis 12:1. Gealterte Proben und solche, bei deren Herstellung nicht auf völligen Wasserausschluß geachtet wurde, ergeben oft

<sup>25)</sup> O. Glemser und H. G. Wendlandt, *Advances Inorg. Chem. Radiochemistry*, Vol. 5, S. 215, Acad. Press, New York 1963; O. Glemser, *Angew. Chem.* **73**, 785 (1961).

stark intensivierte und verbreiterte OH-Signale, deren Lage von der Konzentration der Lösung und vom Wassergehalt abhängt. Dies ist angesichts der vermehrten Möglichkeiten zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen nicht ungewöhnlich. Das Singulettsignal der vier Methylgruppen muß wie bei **1** unter dem Aspekt der „Pseudorotation“ am Antimon gesehen werden<sup>12)</sup>.

Das IR-Spektrum der Nujollösungen von **2** gleicht in wesentlichen Partien dem des Fluorids **1** (Tab. 1). Obwohl für **2** noch keine Raman-Aufnahmen vorliegen, ist schon aus den IR-Daten auf eine Strukturanalogie zwischen **1** und **2** zu schließen. Dementsprechend wurden die Banden der Tab. 2 nach der Symmetrie  $C_{3v}$  zugeordnet. Ein Vergleich mit den schwingungsspektroskopischen Daten von  $(CH_3)_3Sb(OCH_3)_2$ <sup>26)</sup> und Organooxinatkomplexen<sup>27)</sup> des  $Sb^V$  sichert die getroffene Zuordnung der Sb—O-Valenzschwingung ab. Zusätzlich zu den Schwingungen des  $(CH_3)_4Sb$ -O-Gerüsts treten bei **2** die Valenz- und Deformationsschwingungen der OH-Gruppe auf. Erstere sind bei konzentrierten Lösungen stark verbreitert und lassen auf eine Assoziation über Wasserstoffbrückenbindungen schließen.

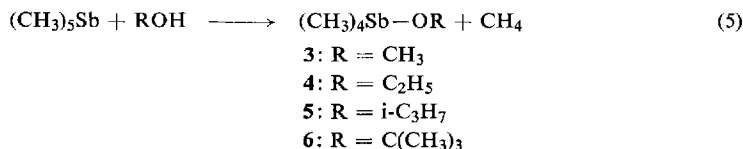
Tab. 2. Charakteristische IR-Absorptionen des Tetramethylantimonhydroxids (**2**) und der Tetramethylantimon-alkoxide **3–6** (**2** in Nujol, **3–6** als kapillare Flüssigkeiten; in  $cm^{-1}$ )

Zuordnung	$(CH_3)_4SbOH$ <b>2</b>	$(CH_3)_4SbOCH_3$ <b>3</b>	$(CH_3)_4SbOC_2H_5$ <b>4</b>	$(CH_3)_4SbO-i-C_3H_7$ <b>5</b>	$(CH_3)_4SbOC(CH_3)_3$ <b>6</b>
$\nu_{OH}$	{ 3480 st 3160 st, br Nujol				
$\delta_s CH_3 Sb$	{ 1238 ss 1217 m 1183 m 1171 s	1222 m 1206 s 1182 m 1163 s	1209 s 1186 s 1152 s	1220 s 1206 s 1184 s 1160 Sch	
$\delta_{OH}$	995 st, br				
$\rho CH_3 Sb$	{ 830 sst, br 700 st, br	838 st, br 805 Sch 690 st	836 st 810 Sch 691 Sch	824 sst 690 st	830 st 804 Sch 682 m
$\nu_{as} SbC_3$	564 sst	548 st	551 st	551 st	548 st
$\nu_s SbC_3$	529 st	510 Sch	521 s	519 m	519 m
$\nu_{SbC}$ ( $+\nu_{SbO}$ ?)	{ 482 sst	479 st	485 st	477 m	470 st

### 3. Tetramethylantimon-alkoxide (**3–6**)

#### Darstellung und Eigenschaften

Wird Pentamethylantimon nicht mit Wasser sondern mit Alkoholen zur Reaktion gebracht, so entstehen unter Methanentwicklung die entsprechenden Tetramethylantimon-alkoxide.

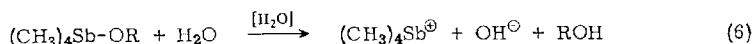


<sup>26)</sup> E. Walter, Dissertat., Univ. Stuttgart 1969.

<sup>27)</sup> H. A. Meinema, E. Rivarola und J. G. Noltes, J. organomet. Chem. **17**, 71 (1969).

Diese Umsetzungen verlaufen bei  $R = CH_3, C_2H_5$  schon bei Raumtemperatur zügig und sind leicht gasvolumetrisch zu verfolgen. Mit  $R = i-C_3H_7, C(CH_3)_3$  sind Temperaturen um  $90-100^\circ$  nötig, um eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen.

Die Produkte **3-6** werden durch Destillation gereinigt und als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten isoliert. Sie sind mit organischen Lösungsmitteln mischbar. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zeigen einfache Moleküle an. **3-6** sind stark hygroskopisch und rauchen deshalb an feuchter Luft. Bei ihrer Hydrolyse in Wasser entsteht (titrierbares) **2**:



### Spektren und Struktur

Analytische und spektroskopische Untersuchungen belegen die für diese Verbindungen vorgeschlagene Zusammensetzung und Struktur. Dies gilt vor allem für die  $^1H$ -NMR-Spektren, deren Zahlenwerte in Tab. 3 aufgeführt sind. Bei den IR-Spektren werden im Bereich der SbC- und Sb-O-Schwingungen mit wenigen Veränderungen die Banden erhalten, die für **1** bzw. **2** charakteristisch waren. Wir werten dies als Indiz

Tab. 3.  $^1H$ -NMR-Spektren der Verbindungen **1-6**<sup>a)</sup>

Nr.	Formel	Lösungs- mittel	$\delta CH_3Sb$	$\delta CH_3(O,C)$	$\delta CH_2$	$\delta CH$	$\delta OH$
1	$(CH_3)_4SbF$	$CH_2Cl_2$ Aceton Benzol	-76 <sup>b)</sup> -60 -366	— — —	— — —	— — —	— — —
2	$(CH_3)_4SbOH$	Benzol	-14 [12 H]	—	—	—	-55 [1 H]
3	$(CH_3)_4SbOCH_3$	—	-65.5 [12 H]	-205 [3 H]	—	—	—
4	$(CH_3)_4SbOC_2H_5$	$CH_2Cl_2$	-67 [12 H]	-65 (3) <sup>c)</sup> [3 H]	-213 (4) <sup>c)</sup> [2 H]	—	—
5	$(CH_3)_4SbOC_3H_7$	$CH_2Cl_2$	-61 [12 H]	-62 (2) <sup>d)</sup> [6 H]	—	-255 (7) <sup>d)</sup> [1 H]	—
6	$(CH_3)_4SbOC_4H_9$	—	-63 [12 H]	-67.5 [9 H]	—	—	—

<sup>a)</sup> Alle Werte in Hz bei 60 MHz; negative Werte für niedrigere Feldstärken, bezogen auf TMS ext.,  $35^\circ$ ; Konz. 5–10% [v/v].

<sup>b)</sup> Unverändert bei  $+20^\circ, +10^\circ, -70^\circ$  und  $-80^\circ$ <sup>28)</sup>.

<sup>c)</sup>  $J(HCCH)$  6.9 Hz.

<sup>d)</sup>  $J(HCCH)$  5.9 Hz.

für eine analoge Struktur. Die Kristallstruktur von Tetraphenylantimon-methoxid<sup>17)</sup> bestätigt ein solches Ergebnis ebenso wie die Resultate früherer Arbeiten über Siloxyverbindungen des fünfwertigen Antimons<sup>18-20)</sup>.

Die Erscheinungsform der Verbindungen selbst, als destillierbare und erst bei tiefen Temperaturen kristallisierende Flüssigkeiten, schließt hier sowohl eine ionische als auch eine oligomere Struktur von vornherein aus.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Verband der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*.

<sup>28)</sup> Für Tieftemperaturmessungen danken wir Herrn Doz. Dr. K. E. Schwarzthans, München.



## Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden zum Ausschluß von Feuchtigkeit unter einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorgetrocknet.

*Tetramethylantimonfluorid (1)*: In einem kleinen Kolben werden 3.433 g *Trimethylzinnfluorid* (18.8 mMol) in einer Lösung von 3.69 g *Pentamethylantimon* (18.8 mMol) in 20 ccm Diäthyläther suspendiert. Unter 6stdg. magnetischem Rühren bei Raumtemperatur löst sich der Bodenkörper allmählich völlig auf. Nach Abziehen des Äthers und des gebildeten *Tetramethylzinn* i. Vak. verbleibt **1** als farbloser kristalliner Festkörper, der bei 30–40°/1 Torr sublimiert werden kann. Ausb. 3.20 g **1** (85%), Schmp. 50–51°.  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  wurde im Destillat IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen.

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{FSb}$  (200.9) Ber. C 23.91 H 6.02 F 9.44  
 Gef. C 24.4 H 6.15 F 9.24  
 Mol.-Gew. 198 und 204 (kryoskop. in Benzol)

$^{19}\text{F}$ -NMR (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): –36.3 ppm gegen  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  ext.

### *Tetramethylantimonhydroxid (2)*

a) *Aus Pentamethylantimon und Wasser*: In einem kleinen Kolben werden 3.254 g  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$  (16.5 mMol) zu einer Lösung von 0.297 g  $\text{H}_2\text{O}$  (16.5 mMol) in 15 ccm Tetrahydrofuran gegeben und die Apparatur mit einer Gasbürette verbunden. Im Laufe eines Tages bei 50–60° werden unter magnetischem Rühren 16 mMol *Methan* entwickelt. Beim Versetzen der Reaktionslösung mit *n*-Hexan und Abkühlen fällt das Produkt aus und kann durch Filtration abgetrennt werden. Zur weiteren Reinigung genügt eine Sublimation bei 25°/1 Torr, wobei das Sublimat an einem Kühlfinger von –20° auszufrieren ist. Ausb. 2.4 g **2** (72%), Schmp. 62–63°, ab 110° rasche Zers.

$\text{C}_4\text{H}_{13}\text{OSb}$  (198.9) Ber. C 24.15 H 6.55 Gef. C 23.00 H 6.56

Äquiv.-Gew. (durch Titration in Wasser gegen Methylorange mit  $n/10$  HCl): Ber. 198.9, Gef. 198.1; Mol.-Gew. (kryoskop. in Benzol): 186.3

b) *Aus Pentamethylantimon und Trimethylstannol*: Man suspendiert 2.85 g (15.8 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$  in 15 ccm Äther und gibt 3.09 g (15.8 mMol)  $\text{Sb}(\text{CH}_3)_5$  hinzu. Nach 4tägigem Rühren wird der Äther abdestilliert. Bei 80–100° Badtemperatur geht langsam eine farblose Flüssigkeit über, die NMR-spektroskopisch als  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$  identifiziert wurde.

Eine Trennung von unumgesetztem  $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$  und gebildetem  $(\text{CH}_3)_4\text{SbOH}$  ist schwierig, weil beide Substanzen bei der Sublimation Zersetzung erleiden und fast gleiche Löslichkeiten zeigen. Die Ausbeute an reinem **2** lag unter 10% (0.3 g). NMR- und IR-spektroskopisch konnte seine Identität nachgewiesen werden (s. o.).

c) *Aus Tetramethylantimonfluorid und Trimethylstannol*: 1.27 g (6.01 mMol)  $(\text{CH}_3)_4\text{SbF}$  und 1.09 g (6.01 mMol)  $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$  werden vollständig in THF gelöst. Unter magnetischem Rühren bei ca. 60–70° fällt nach 2 Tagen unlösliches  $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$  aus. Die Umsetzung ist unvollständig und die Produkte  $(\text{CH}_3)_4\text{SbF}$ ,  $(\text{CH}_3)_4\text{SbOH}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$  lassen sich ebenfalls nur schwer trennen.

Die Ausbeute an **2** betrug weniger als 8% (100 mg).

$(\text{CH}_3)_3\text{SnOH}$  eignet sich für diese Reaktion als Hydroxylierungsmittel wohl deshalb nicht, weil diese Substanz bei 60–80° bereits eine Zersetzung erleidet<sup>29)</sup>.

<sup>29)</sup> H. Kriegsmann, H. Iloffmann und S. Pischtschan, Z. anorg. allg. Chem. **315**, 283 (1962).

Tab. 4. Darstellung, Eigenschaften und Analysen der Verb. 3—6

Tetramethylantimon-	Sb(CH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> g	ROH g	Ausb. g	Summen- formel	Analysen	
					C	H
-methoxid (3)	3.90	19.8	3.6	C <sub>5</sub> H <sub>15</sub> OSb	Ber. 28.20	7.06
Schmp. -28°; Sdp. <sub>25</sub> 70—72°		0.63 R = CH <sub>3</sub>	85		Gef. 28.50	7.05
-äthoxid (4)	3.90	19.8	3.2	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub> OSb	Ber. 31.75	7.48
Schmp. -36°; Sdp. <sub>25</sub> 74—76°		0.91 R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	71		Gef. 31.2	7.26
-isopropoxid (5)	3.90	19.8	3.45	C <sub>7</sub> H <sub>19</sub> OSb	Ber. 34.89	7.90
Schmp. -15°; Sdp. <sub>25</sub> 79—80°		1.18 R = i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	72		Gef. 34.3	7.64
-tert.-butoxid (6)	2.59	13.2	2.4	C <sub>8</sub> H <sub>21</sub> OSb	Ber. 37.68	8.22
Schmp. -40°; Sdp. <sub>15</sub> 69—71°		0.98 R = C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	71		Gef. 37.3	7.97

a) Kryoskop. in Benzol.

*Tetramethylantimon-alkoxide* (3–6): In einem kleinen Kolben wird eine genau abgewogene Menge des betreffenden *Alkohols* vorsichtig mit der äquiv. Menge *Pentamethylantimon* vermischt und langsam auf 90–100° erhitzt. Mit einer Gasbürette über dem Rückflußkühler kann der Reaktionsablauf verfolgt werden. Nach Abspalten eines Mols *Methan* wird abgebrochen und das Reaktionsgemisch i. Vak. abdestilliert. Dabei werden die Produkte in guten Ausbeuten erhalten, wie sie in Tab. 4 zusammen mit den Ansätzen und Analysen angegeben sind.

#### *Spektren*

Die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  entstammen Geräten vom Typ Varian A 60 (60 MHz)<sup>28)</sup> und Bruker HFX (90 MHz). Letzteres diente auch zu Aufnahme der  $^{19}\text{F-Spektren}$ . Für *IR-Spektren* standen die Apparate Perkin-Elmer 337, Beckman IR 11 und Beckman IR 12 zur Verfügung. *Raman-Spektren* wurden mit einem Gerät der Firma Applied Physics Corp. Modell Cary 81 aufgenommen.

[260/69]