

Journal of Organometallic Chemistry, 154 (1978) 21–32
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIMETHYLTRIETHYLSTIBORAN UND TRIMETHYLANTIMONDIPROPIN: ZWEI GEMISCHTE PENTAALKYLE DES ANTIMONS

N. TEMPEL, W. SCHWARZ und J. WEIDLEIN *

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart-80, Pfaffen-
 waldring 55 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 3. Februar 1978)

Summary

The methylation of Et_3SbCl_2 with LiMe in ether gives Me_2SbEt_3 in good yield. H-acidic compounds interact with this pentaalkylstiboran with splitting off of CH_4 . The monosubstitution products MeEt_3SbX (with $\text{X} = \text{OR}, \text{ONR}_2, \text{O}_2\text{CMe}, \text{O}_2\text{PMe}_2, \text{Cl}$ and O_2PF_2) are formed. The ^1H NMR, IR and Raman spectra are discussed. The monomeric compound $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2$ can be prepared from Me_3SbCl_2 and $\text{LiC}\equiv\text{CMe}$. The X-ray structure determination of this dipropin shows a monoclinic space group $C2/c$ with a 1781.7; b 660.3; c 1475.7 pm and β 143.46°. The structure was refined to an R value of 0.046.

Zusammenfassung

In guten Ausbeuten entsteht Me_2SbEt_3 aus Et_3SbCl_2 und LiMe in Ether als Lösungsmittel. Mit H-aciden Verbindungen reagiert dieses Pentaalkylstiboran unter Abspaltung von CH_4 und unter Bildung von Monosubstitutionsprodukten der Zusammensetzung MeEt_3SbX (mit $\text{X} = \text{OR}, \text{ONR}_2, \text{O}_2\text{CMe}, \text{O}_2\text{PMe}_2, \text{Cl}$ und O_2PF_2). Die ^1H -NMR-, IR- und Ramanspektren werden diskutiert. Aus Me_3SbCl_2 und $\text{LiC}\equiv\text{CMe}$ ist monomeres $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2$ zugänglich. Die Röntgenstrukturanalyse dieses Dipropins führte zu der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit den Gitterkonstanten a 1781.7; b 660.3; c 1475.7 pm und β 143.46°. Die Struktur wurde bis zu einem R -Wert von 0.046 verfeinert.

1. Einleitung

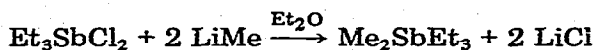
Über gemischte Methyl-ethylstiborane ($\text{Me}_n\text{SbEt}_{5-n}$ mit $n = 1-4$) ist von Meinema und Noltés [1] bereits berichtet worden. Für die Darstellung von Me_3SbEt_2 und Me_2SbEt_3 , den beiden Mittelgliedern dieser Reihe, wurde der gebräuchliche Weg der Alkylierung der Chloride Me_3SbCl_2 und Et_3SbCl_2 mit

MgEt₂ bzw. LiMe beschriften. Dabei resultierten aber stets Pentaalkylgemische aller möglichen Alkylkombinationen, die nur durch fraktionierte Destillationen bei vermindertem Druck in die Komponenten aufgetrennt werden konnten.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an pentavalenten Derivaten von Antimonalkylen stellten wir fest, dass zumindest Me₂SbEt₃ ohne nennenswerte Verunreinigung durch andere Methylethylstiborane aus Et₃SbCl₂ und LiMe dargestellt werden kann. In der vorliegenden Arbeit wird über die chemische und spektroskopische Untersuchung dieses bemerkenswert stabilen Dimethyltriethylstiborans, über einige Monosubstitutionsprodukte, sowie über die Darstellungsversuche anderer gemischter Antimonalkyle berichtet.

2. Darstellung und Eigenschaften

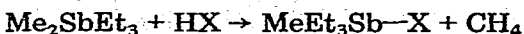
Me₂SbEt₃ lässt sich, analog dem Pentamethylstiboran [2], aus Et₃SbCl₂ und LiMe in etherischer Lösung bei -10 bis -20°C herstellen:



Nach Abtrennen des Feststoffs und des Lösungsmittels kann das Alkyl durch eine Vakuumdestillation bei etwa 50°C/1 mmHg (lit. [1] 42°C/0.03 mmHg) gereinigt werden. Die in über 85%iger Ausbeute anfallende, hellgelbe, etwas ölige Flüssigkeit löst sich gut in Ether, Benzol oder Toluol und ist, wie SbMe₅, gegenüber Luft und Feuchtigkeit sehr empfindlich. Ausserdem ist die Verbindung lichtempfindlich; besonders im Laserramanlicht tritt rasch Zersetzung ein, wobei unter Abspaltung eines Alkens ein Gemisch von Antimon(III)-alkylen unbekannter Zusammensetzung gebildet wird.

Auch aus Me₂SbCl₃ und der berechneten Menge an LiEt ist Me₂SbEt₃ zugänglich. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der nach beiden Methoden synthetisierten Produkte sind in allen Punkten identisch; wir konnten keinerlei Anzeichen für die Existenz strukturisomerer Dimethyltriethylstiborane erkennen.

Bei der Umsetzung mit H-aciden Reaktanden im Verhältnis 1/1 bildet Me₂SbEt₃ Monosubstitutionsprodukte, wobei stets eine Methylgruppe gegen den Säurerest X ersetzt wird, also ausschliesslich Methan abgespalten wird, was sich durch die IR-Aufnahme des entweichenden Alkangases zweifelsfrei nachweisen lässt:



Je nach Art der Reaktionskomponente HX entstehen monomere Stiboranderivate mit fünffach koordiniertem Zentralatom (HX z.B. HOR oder HONR₂), solche mit sechsfacher Koordination am Antimon (HX z.B. HOOCR oder HOOPMe₂) oder schliesslich ionische Verbindungen mit Methyltriethylstiboniumkationen und Säurerestanionen (HX z.B. HCl oder HOOPF₂). Die wichtigsten physikalischen Daten dieser Verbindungen und einige Darstellungsbedingungen sind in Tab. 1 zusammengefasst.

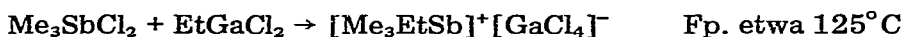
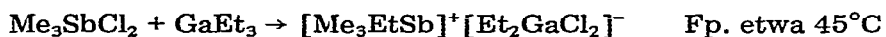
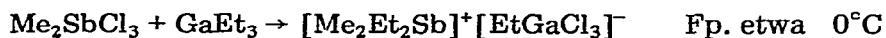
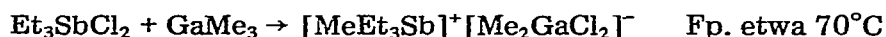
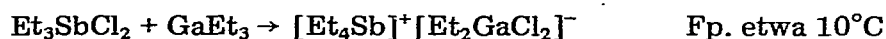
Im Vergleich zu den entsprechenden Derivaten des Pentamethylstiborans [3,4] sind keine markanten Abweichungen festzustellen. Auffällig sind allerdings die sehr niedrigen Schmelzpunkte der ionischen Verbindungen; ein Charak-

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE DATEN EINIGER MONOSUBSTITUTIONSPRODUKTE VON Me_2SbEt_3

Reaktionskomponente HX	Verbindung	Kp. ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)	Darstellungsbedingungen		
			Lösungsm.	Rk-Zeit (h)	T ($^{\circ}\text{C}$)
MeOH	$\text{MeEt}_3\text{SbOMe}$	82/9		1	50
CD_3OH	$\text{MeEt}_3\text{SbOCD}_3$	80/2		1.5	50
EtOH	$\text{MeEt}_3\text{SbOEt}$	60/1		2	70
MeNH ₂ OH	$\text{MeEt}_3\text{SbONHMe}$	62/1		1	50
MeCOOH	$\text{MeEt}_3\text{SbO}_2\text{CMe}$	81/10 ⁻²	Pentan	1	35
CD_3COOH	$\text{MeEt}_3\text{SbO}_2\text{CCD}_3$	80/10 ⁻²	Pentan	1	35
Me_2POOH	$\text{MeEt}_3\text{SbO}_2\text{PMe}_2$	160/10 ⁻²	Pentan	3	30
HCl	$[\text{MeEt}_3\text{Sb}]^+\text{Cl}^-$	Fp. 10/Zers. 190	Ether	3	-30
F_2POOH	$[\text{MeEt}_3\text{Sb}]^+\text{O}_2\text{PF}_2^-$	Fp. 45-47	Ether	3	-10

teristikum, das offensichtlich allen Salzen mit Alkylstiboniumkationen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Me}_{4-n}\text{SbEt}_n]^+$ mit $n = 1-4$ zukommt, so z.B. auch der Reihe von Alkylchlorogallaten, welche bei folgenden Umsetzungen gebildet werden:



Als Lösungsmittel für diese Reaktionen kann Methylenchlorid oder auch Benzol verwendet werden, wobei die Gallate, im Gegensatz zu den homologen Tetramethylstiboniumsalzen, in Lösung bleiben und erst nach Entfernen des Lösungsmittels und Abkühlen auf Temperaturen um 0°C zögernd in kristalliner Form anfallen. Zur endgültigen Reinigung sind die Methylethylstiboniumgallate aus CH_2Cl_2 umkristallisierbar.

Unsere weiteren Versuche zur Synthese einfacher gemischter Pentaalkyle des Antimons waren wenig erfolgreich. So entsteht beispielsweise aus Me_3SbCl_2 und Li-t-Bu eine gelbe, ölige Flüssigkeit, bei der es sich nach Aussage des Protonenresonanzspektrums zwar hauptsächlich um das erwartete $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{t-Bu})_2$ handelt, doch ist diese Verbindung bei Raumtemperatur extrem unbeständig, so dass uns wegen der geringen Ausbeute und der Zersetzlichkeit keine exakte chemische und physikalische Charakterisierung möglich war. Die Alkylierung von Dimethylantimontrichlorid oder von höheren Trialkylantimondihalogeniden mit LiBu,

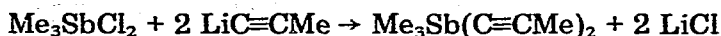
TABELLE 2
 WERTE DER CHEMISCHEN VERSCHIEBUNGEN δ (in ppm) DER METHYL- UND METHYLENPROTONEN BEI ETWA 30°C

Verbindung	$\delta(\text{Sb}-\text{CH}_2-)$	$\delta(\text{Sb}-\text{C}-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{Sb}-\text{CH}_3)$	$J(\text{HCCH})$ (Hz)	$\delta(\text{CH}_2-)$ bzw. CH_3 -Ligand	Lösungsmittel
Et_3Sb	1.27(q) ^a	1.26(t)				C_6D_6
Me_2SbEt_3	1.18(a, br)	1.18(q, br)	0.49 (e)			C_6D_6
$\text{MeEt}_3\text{SbOMe}$	1.43(q)	1.19(t)	0.65 (e)	6.0	3.54 (s)	C_6D_6
$\text{MeEt}_3\text{SbOEt}$	1.41(q)	1.23(t)	0.51 (e)	7.0	3.66 (q) $\delta(\text{CH}_2)$	C_6D_6
$\text{MeEt}_3\text{SbO}_2\text{PMe}_2$	1.2 (br)	1.2 (br)	1.2 (br)		2.1 (d) $\delta(\text{PCH}_3)$	C_6D_6
$\text{Et}_3\text{Sb}(\text{OMe})_2$	1.82 (q)	1.32 (t)		7.0	3.45 (s)	Toluol-d ₈
$[\text{Me}_4\text{Sb}]^+[\text{MeGaCl}_3]^-$			1.85 (e)			CD_2Cl_2
$[\text{Me}_3\text{EtSb}]^+[\text{GaCl}_4]^-$	2.43 (q)	1.40 (t)	1.72 (e)	8.0		CD_2Cl_2
$[\text{Me}_2\text{Et}_2\text{Sb}]^+[\text{EtGaCl}_3]^-$	2.39 (q)	1.30 (t)	1.60 (e)	8.3		CD_2Cl_2
$[\text{MeEt}_3\text{Sb}]^+[\text{Me}_2\text{GaCl}_2]^-$	2.32 (q)	1.28 (t)	1.48 (e)	7.7		CD_2Cl_2
$[\text{MeEt}_3\text{Sb}]^+\text{Cl}^-$	2.27 (q)	1.29 (t)	1.38 (e)	8.0		CD_2Cl_2
$[\text{Et}_4\text{Sb}]^+[\text{Et}_2\text{GaCl}_2]^-$	2.31 (q)	1.31 (t)		7.7		CD_2Cl_2
$\text{Me}_3\text{Sb}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2$			1.64 (e)		1.72 (s) $\delta(\text{C}\equiv\text{CCH}_3)$	C_6D_6

^a Für die Multiplizität der Signale steht s für Singlett, d für Dublett, t für Triplet, q für Quartett und br für sehr breit.

bzw. LiEt oder LiMe lieferte stets Gemische Verschiedener Alkyle, deren Instabilität ebenfalls keine Isolierung analytisch einheitlicher Produkte zuließ.

Dagegen konnte durch Umsetzung von Me_3SbCl_2 mit Li-propin ein sehr stabiles Antimonalkyl erhalten werden:



Die Verbindung kann zur Reinigung bei $60\text{--}70^\circ\text{C}/10^{-3}$ mmHg sublimiert oder aus Benzol oder Toluol umkristallisiert werden. In Benzol oder Cyclohexan liegt sie nach kryoskopischen Molmassebestimmungen streng monomer vor, und sie zeigt bezüglich der chemischen und physikalischen Eigenschaften eine gewisse Verwandtschaft zum Ausgangsprodukt Me_3SbCl_2 (Fp. $130\text{--}132^\circ\text{C}$).

Die Umsetzung mit einwertigen "Säuren" führt zur Abspaltung von Propin, was IR-spektroskopisch bewiesen werden konnte.

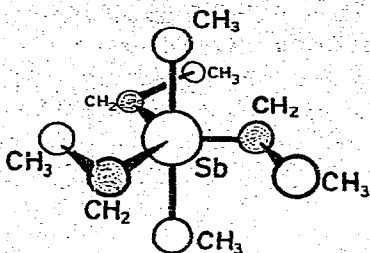
3. Spektren und Strukturen

Tab. 2 enthält die Werte der chemischen Verschiebungen δ der Methyl- und Ethylprotonen. Für Me_2SbEt_3 konnten wir die früheren Angaben [1] bestätigen; auch bei Tieftemperaturmessungen (bis -80°C) war keine Aufspaltung des breiten, aber einfachen Signals der Ethylprotonen zu beobachten. Diese Aufspaltung in das Quartettsignal der Methylen- bzw. das Triplettsignal der Methylprotonen für die drei Ethylliganden tritt dagegen in den Spektren der Monosubstitutionsprodukte auch bei Raumtemperatur deutlich auf, ebenso für die ionischen Derivate mit den verschiedenen Methylethylstiboniumkationen. Neben den Messwerten des Trimethyldipropins (welche vollkommen den Erwartungen entsprechen) sind zum Vergleich noch die $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen SbEt_3 und $\text{Et}_3\text{Sb}(\text{OMe})_2$ mit in die Liste aufgenommen worden.

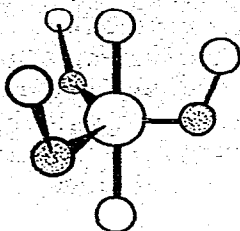
An einer trigonal-bipyramidalen Struktur der beiden gemischten Pentaalkyle $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2$ und Me_2SbEt_3 ist auf Grund ihrer Eigenschaften, ihrer Protonenresonanz- und nicht zuletzt auch ihrer Schwingungsspektren nicht zu zweifeln. Für das Dipropin, dessen Röntgenstrukturanalyse im folgenden Abschnitt beschrieben ist, lassen eine Reihe von Vibrationen auf ein Molekül der Symmetrie D_{3h} schliessen. So findet man die beiden SbC_3 -Valenzen der Basisfläche der Bipyramide mit $568 (E')$ und $524 (A_1')$ cm^{-1} exakt im Bereich entsprechender Schwingungen von pentavalenten Me_3SbX_2 -Derivaten mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ oder OMe [6,7], wobei die symmetrische Bewegung nur im Raman zu finden ist. Die beiden SbC_2 -Vibrationen der axialen Propinliganden sind deutlich unterhalb 400 cm^{-1} , dem Bereich der Sb-C -Schwingungen des Antimontripropins [8], zu suchen. Wir ordnen die symmetrische Bewegung der relativ intensiven und polarisierten Ramanlinien bei $265 \text{ cm}^{-1} (A_1')$ zu; die zugehörige asymmetrische Valenz der Rasse A_2'' bei 275 cm^{-1} wird von einer sehr starken Deformationsbande des Propinliganden teilweise überdeckt. Alle bisher genannten Angaben gelten für die gelöste Substanz. Im Festkörperspektrum sind Aufspaltungen und Verbreiterungen der Gerüstvalenzen zu erkennen, woraus auf eine (geringfügige) Störung der trigonal-bipyramidalen Struktur geschlossen werden kann. Im Bereich der Eigenschwingungen der Propinliganden sind keine auffälligen Besonderheiten festzustellen, so dass $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2$ schon auf Grund des Pseudohalogencharakters des Propinrests mehr zur Klasse der kovalenten Disub-

stitutionsprodukte des Pentamethylstiborans als zur Klasse der Pentaalkylstiborane gerechnet werden muss.

Me_2SbEt_3 besitzt maximal eine Struktur der Symmetrie C_{3h} (Modell A), doch ist auch eine Struktur der geringeren Symmetrie C_{3v} (Modell B) denkbar, bei der die Ethylreste mehr oder minder stark aus der Basisfläche der trigonalen Bipyramide herausgedrillt sind.



Modell A



Modell B

Da beide Modelle sehr ähnliche Erwartungsspektren besitzen, bieten sich zur Unterscheidung nur wenige Gerüstschwingungen an. Die äquatorialen SbC_3 -Vibrationen liegen, wie in den zum Vergleich herangezogenen Spektren der Dihalogenide $\text{Et}_3\text{SbHal}_2$ [9], zwischen $450\text{--}530\text{ cm}^{-1}$. Die Tatsache, dass die symmetrische Bewegung mit 469 cm^{-1} nur im Ramanspektrum auftritt, kann als erstes Indiz für eine Struktur der Symmetrie C_{3h} angesehen werden. Erhärtet wird diese Annahme durch die IR- bzw. Ramanalternanz der beiden SbC_2 -Valenzen der axial gebundenen Alkylreste: $\nu_{\text{as}}(\text{SbC}_2)$ mit 435 cm^{-1} nur im IR; $\nu_{\text{s}}(\text{SbC}_2)$ mit 418 cm^{-1} nur im Raman, beide Schwingungen entsprechen bezüglich Frequenzlage und Intensität denen des Pentamethylstiborans [10].

Da keine weiteren Gerüstschwingungen für die Unterscheidung der möglichen Strukturmodelle herangezogen werden können (teilweise Überlagerung durch intensive Eigenabsorptionen der Ethylreste), kann die Struktur der Symmetrie C_{3h} , trotz der klar erscheinenden Anzeichen, nicht als gesichert angesehen werden, zumal die genannten IR- und Ramanbanden häufig relativ breit sind, was durchaus auf eine Störung der höchstmöglichen Symmetrie zurückgeführt werden kann.

In Tabelle 3a und 3b sind die wichtigsten Frequenzwerte der IR- und Ramanspektren von $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2$ und Me_2SbEt_3 zusammengefasst. Auf eine Aufzählung der zahlreichen Eigenschwingungen der verschiedenen Alkylgruppen der Antimonatome wurde grössenteils verzichtet, da diese zur Strukturermittlung keinen relevanten Beitrag leisten und bereits von anderer Seite diskutiert worden sind [6–10].

Bei der Diskussion der Spektren von Monosubstitutionsprodukten von Me_2SbEt_3 kann das Vergleichsmaterial der homologen Derivate des Pentamethylstiborans [3,4] herangezogen werden. Die markantesten Unterschiede treten im Bereich der Schwingungen der Sb-ständigen Alkylreste auf, während die äquivalenten Molekülteile (d.h. die Substituenten X) zu nahezu frequenzgleichen IR- und Ramanbanden führen. Für die pentavalenten MeEt_3SbX -Derivate kann in erster Näherung von Strukturen der Symmetrie C_3 ausgegangen werden. Schon geringfügige Verdrillungen der drei Basis-Ethylgruppierungen verursachen eine

TABELLE 3

(a) WICHTIGE IR- UND RAMANFREQUENZEN VON $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2$

IR (Int) ^a fest	IR (Int) Lös.	RE (Int) fest	RE (Int) Lös.	Zuordnung nach D_{3h} Schwingung (Rasse)
2130st	2134st-m	2140; 70	2135; 70, p	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ ($A'_1 + A''_2$)
1387s-m	1373s	1387; 11	1377; 10, p	$\delta_s(\text{CH}_3)$
985st	971st			$(-\text{C}\equiv\text{C}-)$
570st	670m	569; 40	568; 15, dp }	$\nu(\text{C}-\text{CH}_3)$ (A''_2)
—	—	558; 26		$\nu_{as}(\text{SbC}_3)$ (E')
373m	374s-m	526; 100	524; 100, p }	$\nu_s(\text{SbC}_3)$ (A'_1)
275(Sch)	270s, Sch	520; 80	369; 4, dp	$\delta(\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})$
		372; 10		$\nu_{as}(\text{SbC}'_2)$ (A''_2)
		266 } ; 35	265; 20, p	$\nu_s(\text{SbC}'_2)$ (A'_1)
		258 }		
240sst(br)	245st-m	243; 4	250; 5, (Sch) dp	$\delta(\text{C}_3\text{SbC}'_2)$ (E'')+
		174; 7		$\delta(\text{C}-\text{C}\equiv\text{C})$
		1150; 20		$\delta(\text{SbC}_3)$
		110; 40		$\delta(\text{Sb}-\text{C}\equiv\text{C})$ (E')
				$\delta(\text{SbC}'_2)$

(b) WICHTIGE IR- UND RAMANFREQUENZEN VON Me_2SbEt_3

IR (Int) flüssig	RE (Int) flüssig	Zuordnung nach C_{3h} Schwingung	(Rasse)
1199(Sch)	1197; 60, p	$\delta(\text{CH}_2)(\text{Et}) +$ $\delta_s(\text{CH}_3)(\text{Me})$	
1187s-m	1187; 8, (Sch) dp		
1159s-m	1158; 45, p		
1006m	1008; 10, dp	$\nu(\text{C}-\text{C})(\text{Et})$	
952m(br)	958; 8		
808m(br)		$\rho(\text{CH}_3) + \rho(\text{CH}_2)(\text{Me} + \text{Et})$	
707st(br)			
498m(br)	500; 15 (Sch) dp	$\nu_{as}(\text{SbC}_3)$	(E')
—	469; 100, p	$\nu_s(\text{SbC}_3)$	(A'_1)
435st	—	$\nu_{as}(\text{SbC}'_2)$	(A'')
—	417; 80, p	$\nu_s(\text{SbC}'_2)$	(A'_1)
250m, br	254; 40, br, tp	$\delta(\text{C}_3\text{SbC}'_2) + \delta_s(\text{SbCC})$ $\delta(\text{SbC}_3)$ $\delta(\text{SbC}'_2)$	$(E'' + A'_1)$
	200; (Sch)		
	140; 10, dp		
	73; 15, dp		(E')

^a Angaben in cm^{-1} ; dabei bedeutet st = stark, st-m = stark bis mittel, m = mittel, s = schwach, br = breit, Sch = Schulter, p = polarisiert und dp = depolarisiert. Die Ramanintensitäten sind relative, nicht korrigierte Intensitätsangaben.

drastische Symmetrierniedrigung, was sich in den Spektren durch die Aufspaltung von Gerüstvalenzen äussern kann. Trotz dieser Problematik kann schwingungsspektroskopisch zumindest die trigonal-bipyramidale Struktur der Alkoxide sowie des Hydroxylaminderivats bestätigt werden: die beiden SbC_3 -Valenzen der äquatorialen Liganden liegen in dem für diese Schwingungen charakteristischen Bereich zwischen $490\text{--}525\text{ cm}^{-1}$; die Streckschwingung der noch vorhandenen axial gebundenen Methylgruppe koppelt sehr stark mit der $\text{Sb}-\text{O}$ -Vibration der *trans*-ständigen $-\text{OR}$ bzw. $-\text{ONHR}$ -Gruppierung, was zu zwei weiteren, ebenfalls spezifischen Gerüstschwingungen [4] führt. Die wichtigsten Frequenz-

TABELLE 4

(a) GERÜSTVALENZFREQUENZEN DER MONOSUBSTITUTIONSPRODUKTE VON Me_2SbEt_3 ^a

Verbindung	$\nu_{\text{as}}(\text{SbC}_3)$	$\nu_{\text{s}}(\text{SbC}_3)$	$\nu(\text{SbC}')$	$\nu(\text{SbO})$	Schwingungen des Liganden
$\text{MeEt}_3\text{SbOMe}$	{ 532 520	498	474	393	1063 $\nu(\text{—O—C})$
$\text{MeEt}_3\text{SbOCD}_3$	{ 532 524	494	474	384	988 $\nu(\text{—O—C})$
$\text{MeEt}_3\text{SbOEt}$	{ 536 516	493	472	422	1059 $\nu(\text{—O—C})$
$\text{MeEt}_3\text{SbONHMe}$	523(br)	493	473	360	827 $\nu(\text{—O—N})$
$\text{MeEt}_3\text{SbO}_2\text{CMe}$	{ 563 542	500	468		1603 $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, 1383 $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$
$\text{MeEt}_3\text{SbO}_2\text{CCD}_3$	{ 562 543	505	418		1597 $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$, 1375 $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$
$\text{MeEt}_3\text{SbO}_2\text{PMe}_2$	{ 569 544	511	460		1170 $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_2)$, 1061 $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$

(b) GERÜSTVALENZFREQUENZEN DER METHYLETHYLSTIBONIUMKATIONEN

Kation	$[\text{Me}_4\text{Sb}]^+$	$[\text{Me}_3\text{EtSb}]^+$	$[\text{Me}_2\text{Et}_2\text{Sb}]^+$	$[\text{MeEt}_3\text{Sb}]^+$	$[\text{Et}_4\text{Sb}]^+$
Symmetrie	T_d	" C_{3v} "	" C_{2v} "	" C_{3v} "	" T_d "
$\nu_{\text{as}}(\text{SbC}_n\text{C}'_{4-n})$	576	568 (552)	567 542	(564) 543	543 537
$\nu_{\text{s}}(\text{SbC}_n\text{C}'_{4-n})$	536(RE)	518	511	507	504(RE)

^a Als Gegenionen fungierten die Chlorogallatanionen, im Falle des Methyltriethylstiboniumions auch Cl^- und O_2PF_2^- . Bei den in Klammern angeführten Werten handelt es sich um schwache und diffuse Begleiter der "Hauptbande".

angaben können Tab. 4 entnommen werden.

Im günstigsten Falle weisen die Derivate des Me_2SbEt_3 mit sechsfacher Koordination des Zentralatoms die Symmetrie C_6 auf. Nach der Theorie sollten für diese Spezies insgesamt 4 Sb—C-Vibrationen zu beobachten sein. Zu erkennen sind im Bereich zwischen $535\text{—}575\text{ cm}^{-1}$ zwei depolarisierte Ramanlinien sowie frequenzgleich zwei IR-Absorptionen hoher Intensität, welche zweifellos Schwingungen asymmetrischen Charakters zuzuordnen sind. Die zugehörigen symmetrischen Bewegungen fallen zusammen und ergeben eine sehr starke und polarisierte Ramanlinie in der Größenordnung von 500 cm^{-1} . Diese Werte unterscheiden sich deutlich von den SbC-Moden der zuvor genannten pentavalenten Molekülverbindungen, was zusammen mit den aussagekräftigen Gerüstschwingungen der zweizähligen Liganden X (ν_{as} - und $\nu_{\text{s}}(\text{CO})_2$ für den Acetatrest bzw. ν_{as} - und $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_2)$ für den Dimethylphosphinatrest) als Beweis für die verzerrt oktaedrische Koordination der letztgenannten Methylethylstiboranderivate anzusehen ist.

Bei den ionischen Verbindungen erscheint die Reihe der gemischten Methylethylstiboniumkationen $[\text{Me}_{4-n}\text{SbEt}_n]^+$ mit $n = 1\text{—}4$ von Interesse. Da die Teilspektren der jeweiligen Metallatanionen bekannt sind [5], ist trotz zum Teil enger Nachbarschaft eine exakte Bestimmungen der Valenzfrequenzen der Komplexkationen gewährleistet.

Ausgehend von einer Spezies der hohen Symmetrie T_d ($[\text{SbMe}_4]^+$), entspre-

chend der allgemeinen Formulierung mit $n = 0$) ist der stufenweise Ersatz von Me- gegen Et-Liganden mit einer Symmetrieabnahme und demzufolge mit einer Zunahme der Anzahl von Sb—C-Valenzen verbunden. Beginnt man diese Betrachtungen beim zweiten Endglied der Reihe ($[\text{SbEt}_4]^+$ entsprechend der allgemeinen Formulierung mit $n = 4$), so resultiert erneut das Stiboniumkation $[\text{Me}_2\text{SbEt}_2]^+$ als Molekulation der geringsten Symmetrie in dieser Reihe. Da die Ethylreste zu Störungen führen können, kann die Zuordnung der Spektren der Kationen nur in erster Näherung nach C_{3v} ($[\text{Me}_3\text{SbEt}]^+$ und $[\text{MeSbEt}_3]^+$), C_{2v} ($[\text{Me}_2\text{SbEt}_2]^+$) oder T_d ($[\text{SbEt}_4]^+$) erfolgen.

In den Teilspektren aller Stiboniumkationen findet man stets nur eine Bande, die den jeweils möglichen symmetrischen $\text{SbC}_n\text{C}'_{4-n}$ -Valenzschwingungen gemeinsam zugeordnet werden muss. Sie liegt im Bereich zwischen $500\text{--}540\text{ cm}^{-1}$, wobei die Frequenz mit zunehmender Zahl von Methylresten stufenweise ansteigt. Die Intensitäten und IR- bzw. Ramanaktivitäten entsprechen den theoretischen Vorhersagen (d.h. für die Endglieder der Reihe nur im Raman zu beobachten). Die asymmetrischen $\text{SbC}_n\text{C}'_{4-n}$ -Valenzen der gemischten Alkylstiboniumkationen sind stets aufgespalten (also auch im Spektrum des Ions $[\text{SbEt}_4]^+$), was auf die schon erwähnte Störung der optimal angenommenen Symmetrien durch die strukturellen Gegebenheiten der Ethylreste zurückzuführen ist. Man findet diese Schwingungen zwischen $535\text{--}575\text{ cm}^{-1}$, wobei die Vibrationen der Spezies mit einem hohen Methylanteil an der oberen Grenze des Bereichs zu finden sind.

Zusammen mit den wichtigsten Frequenzen der kovalenten Monosubstitutionsprodukte sind die $\text{SbC}_n\text{C}'_{4-n}$ -Valenzen der Alkylstiboniumkationen in Tab. 4 enthalten.

4. Kristall- und Molekülstruktur von $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{CCMe})_2$

Durch Umkristallisation aus Toluol erhielten wir die für die Strukturuntersuchung erforderlichen Einkristalle. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte bei etwa 173 K an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Fa. Syntex, durch Optimierung und Verfeinerung von 15 Reflexen: die Verbindung kristallisiert monoklin (Raumgruppe $C2/c$) mit den Gitterkonstanten a $1781.7(17)$; b $660.6(3)$ und c $1475.7(12)$ pm; β $143.46(3)^\circ$ und das Zellvolumen beträgt $1034.1 \times 10^6\text{ pm}^3$. Bei einer pyknometrisch gemessenen Dichte von 1.56 g cm^{-3} ergibt sich die Zahl der in der Einheitszelle enthaltenen Formeleinheiten zu 4, sowie eine röntgenographische Dichte zu 1.573 g cm^{-3} .

Die Messung der Beugungsintensitäten (ebenfalls 173 K , Mo- K_α -Strahlung, ω -Scan, Graphitmonochromator) lieferte bis zu $2\theta = 50^\circ$ 1491 Reflexe, die alle eine Intensität $I > 2\sigma(I)$ hatten. Die aus den Intensitäten auf üblichem Wege berechneten $|F_0|$ -Werte wurden gewichtet, wobei zur Berechnung der Gewichte die Standardabweichung auf Grund des statistischen Fehlers der Messung diente. Eine Absorptionskorrektur wurde nicht angebracht. (Kristallabmessungen: $0.02 \times 0.03 \times 0.06\text{ cm}$; μ 26.4 cm^{-1}).

Die systematischen Auslöschungen (hkl : $h + k = 2n + 1$ und $h0l$: $l = 2n + 1$) liessen die Raumgruppen Cc und $C2/c$ zu, von denen sich die zentrosymmetrische Raumgruppe $C2/c$ [11] im Verlauf der Strukturbestimmung als richtig erwies. Aus einer Patterson-Synthese konnte die Lage des Antimons entnommen werden. Eine damit berechnete Differenz-Fourier-Synthese lieferte die

TABELLE 5
ORTS- UND TEMPERATURPARAMETER ^a

Atom	x/a	y/b	z/c	B
Sb	0	910(1)	2500	109
C(1)	-1551(8)	953(9)	2011(10)	183
C(2)	-2403(8)	1026(9)	1735(9)	159
C(3)	-3443(8)	1111(12)	1394(10)	213
C(4)	-1189(8)	-723(10)	436(9)	191
C(5)	0	4165(12)	2500	312

^a Für die Ortsparameter sind die 10^4 -fachen Werte, für die Parameter $B = 8\pi^2U(\text{pm}^2)$ des isotropen Temperaturfaktors sind die 10^{-2} -fachen Werte angegeben. Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die letzten Dezimalen. Die Bezeichnung der Atome entspricht der in Fig. 1.

Ortsparameter der Kohlenstoffatome. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix führte mit isotropen Temperaturfaktoren zu R 0.060 und mit anisotropen Temperaturfaktoren zu R 0.046. Die H-Atome wurden nicht berücksichtigt. Eine Liste der beobachteten und berechneten Strukturformfaktoren sowie der anisotropen Temperaturfaktoren kann von den Autoren erhalten werden.

Sämtliche Berechnungen wurden mit dem Syntex-XTL-Programmsystem auf einem Nova 1200-Rechner durchgeführt. Zur Berechnung der Atomformfaktoren wurden die Koeffizienten von Cromer und Waber [12] verwendet. In Tab.

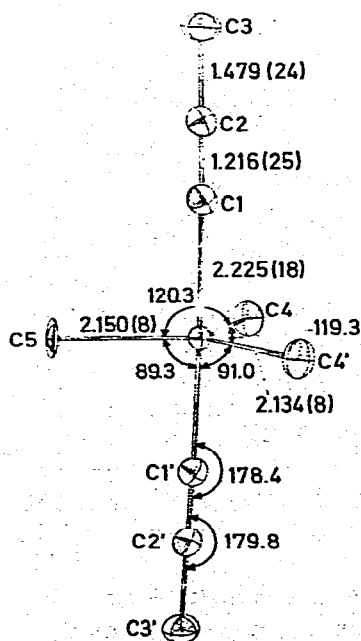


Fig. 1. Molekülstruktur von $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{C}=\text{CMe})_2$. Bindungslängen (in $\text{pm} \times 10^{-2}$) und Bindungswinkel (in $^\circ$). Zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das ORTEP-Programm [13] verwendet.

5 sind die Orts- und Temperaturparameter zusammengefasst; die wichtigsten Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Fig. 1 zu ersehen.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse stehen mit der Deutung der Schwingungsspektren in guter Übereinstimmung. Beim Vergleich mit den Strukturen der Trimethylantimonidhalogenide [14] findet man für die äquivalenten SbMe_3 -Molekülteile von Me_3SbCl_2 und $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2$ die ähnlichsten Bindungsabstände und -winkel, womit auch die fast identischen SbC_3 -Valenzfrequenzen erklärt sind.

5. Experimentelles

Für die Darstellung von Me_2SbEt_3 wurden 21 g (0.075 mol) Et_3SbCl_2 in etwa 100 ml absolutem Ether suspendiert und auf -10°C abgekühlt. In diese Suspension wurden langsam 100 ml einer 1.6-molaren Lösung von LiMe in Ether zugegeben. Die Tropfgeschwindigkeit ist so zu wählen, dass keine Gasentwicklung (Zersetzung des thermisch empfindlichen Pentaalkyls) eintritt. Die Reak-

TABELLE 6
ANALYTISCHE DATEN

Verbindung	Analyse gef. (ber.) (%)			Mol.-gew. gef. (ber.)
	C	H	Cl	
Me_2SbEt_3	40.1 (40.20)	8.91 (8.86)		236 ± 5 (239.01)
$\text{MeEt}_3\text{SbOMe}$	37.4 (37.68)	8.22 (8.30)		250 ± 10 (255.01)
$\text{MeEt}_3\text{SbOCD}_3$	37.3 (37.24)	9.1 (D = 2H) (9.38)		254 ± 10 (258.02)
$\text{MeEt}_3\text{SbOEt}$	40.0 (40.18)	8.55 (8.62)		264.5 (269.03)
$\text{MeEt}_3\text{SbONHMe}$	35.3 (35.59)	8.18 (8.21)	N = 5.13 (5.19)	265.7 (270.02)
$\text{MeEt}_3\text{SbO}_2\text{CMe}$	38.0 (38.19)	7.45 (7.48)		270 ± 15 (283.02)
$\text{MeEt}_3\text{SbO}_2\text{CCD}_3$	37.4 (37.80)	8.4 (D = 2H) (8.46)		n. best. (285.98)
$\text{MeEt}_3\text{SbO}_2\text{PMe}_2$	34.0 (34.10)	7.76 (7.63)		n. best. (317.01)
$\text{MeEt}_3\text{SbO}_2\text{PF}_2$	25.4 (25.87)	5.67 (5.58)		— (324.94)
MeEt_3SbCl	31.2 (32.41)	6.85 (6.99)	13.43 (13.67)	— (259.43)
$[\text{MeEt}_3\text{Sb}][\text{Me}_2\text{GaCl}_2]$	27.2 (27.39)	6.20 (6.13)	17.7 (17.97)	— (394.67)
$[\text{Me}_2\text{Et}_2\text{Sb}][\text{EtGaCl}_3]$	23.0 (23.15)	5.15 (5.18)	25.2 (25.62)	— (415.08)
$[\text{Me}_3\text{EtSb}][\text{Et}_2\text{GaCl}_2]$	27.8 (27.39)	6.08 (6.13)	17.5 (17.97)	— (394.67)
$[\text{Me}_3\text{EtSb}][\text{GaCl}_4]$	14.7 (14.74)	3.41 (3.46)	24.9 (34.80)	— (407.45)
$\text{Me}_3\text{Sb}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2$	44.1 (44.13)	6.11 (6.17)		240 ± 5 (244.97)
$\text{Et}_3\text{Sb}(\text{OMe})_2$	35.2 (35.46)	7.96 (7.81)		265.7 (271.01)

tion ist nach etwa 2 Stunden beendet, worauf das LiCl , zweckmässigerweise durch Abzentrifugieren, entfernt wird. Die Ausbeute an Me_2SbEt_3 nach einmaliger Destillation des Etherrückstandes betrug 15.4 g (0.064 mol) bezogen auf Et_3SbCl_2 . Die C- und H-Analysenwerte sind in Tab. 6 angegeben.

In analoger Weise entstanden aus 12.9 g (0.054 mol) Me_3SbCl_2 und 5 g (0.108 mol) $\text{LiC}\equiv\text{CMe}$ in etwa 120 ml THF als Lösungsmittel nach einmaligem Umkristallisieren des Reaktionsrückstandes etwa 8 g (etwa 60%ige Ausbeute) $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{C}\equiv\text{CMe})_2$.

Die Präparation der verschiedenen Monosubstitutionsprodukte des Dimethyltriethylstiborans erfolgte nach bereits beschriebenen Methoden [3,4], ebenso kann die Darstellung der Alkylstibonium-gallate nach erprobten Arbeitsvorschriften [5] vorgenommen werden. Die Schmelz-, Sublimations- bzw. Siedepunkte dieser Derivate sind in Tab. 1 zusammengefasst; als wichtigste analytische Daten sind die C-, H- und z. Tl. auch Cl-Anteile in Tab. 6 angeführt. Soweit es die Löslichkeitsverhältnisse zulassen, sind von allen Verbindungen kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt worden. In keinem Fall waren nennenswerte Abweichungen vom Einfachen Formelgewicht feststellbar.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Spektrographen der Fa. Perkin-Elmer, Modell 283, für die Ramanaufnahmen stand ein Gerät der Fa. Coderg(PhO) zur Verfügung, dabei diente die gelbgrüne 5145 Å-Linie eines Argonlasers zur Anregung. Schliesslich fand für die Protonenresonanzmessungen ein Bruker-WP 60 NMR-Gerät Verwendung.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die grosszügigen Unterstützungen dieser Untersuchungen. Herrn Dr. Rudolf Merten von der Bayer-AG in Leverkusen schulden wir Dank für die Materialspenden.

Literatur

- 1 H.A. Meinema und J.G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, 22 (1970) 653.
- 2 G. Wittig und K. Torsell, *Acta Chem. Scand.*, 7 (1953) 1293.
- 3 B. Eberwein und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 420 (1976) 229.
- 4 B. Eberwein, R. Ott und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 431 (1977) 95.
- 5 H.J. Widler, W. Schwarz, H.-D. Hausen und J. Weidlein, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 435 (1977) 179; H.J. Widler, unveröffentlichte Ergebnisse, 1977.
- 6 B.A. Nevettt und A. Perry, *J. Organometal. Chem.*, 71 (1974) 399.
- 7 E. Maslowsky jr., *J. Organometal. Chem.*, 70 (1974) 153; siehe dort weitere Lit.
- 8 R.E. Sacher, B.C. Pant, F.A. Miller und F.R. Brown, *Spectrochim. Acta*, 28 (1972) 1361.
- 9 L. Verdonck und G.P. van der Kelen, *Spectrochim. Acta A*, 31 (1975) 1707.
- 10 B.A. Nevettt und A. Perry, *J. Mol. Spectrosc.*, 66 (1977) 331; s. dort weitere Lit.
- 11 *International Tables for X-Ray Crystallography*, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 12 D.T. Cromer und J.T. Waber, in *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. IV, The Kynoch Press, Birmingham, 1974, S. 771 ff.
- 13 C.K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A., 1965.
- 14 A.F. Wells, *Z. Kristallogr.*, 99 (1938) 367; W. Schwarz, unveröffentlichte Ergebnisse, 1977.