

SPALTUNG VON TETRAMETHYLDISTIBAN MIT BROM, IOD UND METHYLIODID. BILDUNG DES ADDUKTS $\text{MeSbI}_2 \cdot 2 \text{Me}_4\text{SbI}$

HANS JOACHIM BREUNIG * und HUSSAIN JAWAD

Fachbereich 3 (Chemie) der Universität Bremen, Postfach 330 440, D-2800 Bremen 33 (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. September 1982)

Summary

Very pure halides Me_2SbX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) are obtained by cleavage reactions of $\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2$ with equimolar amounts of Br_2 or I_2 . Me_3Sb and Me_2SbI are formed in the reaction of $\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2$ and MeI in a 1/1 molar ratio. With excess MeI the products are: Me_4SbI , Me_3SbI_2 and an adduct of composition $\text{MeSbI}_2 \cdot 2\text{Me}_4\text{SbI}$, which can also be formed by the reaction of its components.

Zusammenfassung

Durch Spaltung von $\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2$ mit äquimolaren Mengen an Br_2 und I_2 werden die Halogenide Me_2SbX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) sehr rein hergestellt. Me_3Sb und Me_2SbI sind Produkte der Reaktion von $\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2$ mit MeI im Molverhältnis 1/1. Mit einem Überschuss an MeI entstehen die Produkte Me_4SbI , Me_3SbI_2 und ein Addukt der Zusammensetzung $\text{MeSbI}_2 \cdot 2\text{Me}_4\text{SbI}$, das auch durch Reaktion seiner Bestandteile gebildet wird.

Einleitung

Zentrale Metall–Metall-Bindungen werden bei zweikernigen Metallorganyle häufig als reaktive Zentren genutzt, die sowohl reduzierend als auch oxidierend geöffnet werden können. Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur antimonorganischen Synthese [1,2] interessierten wir uns daher für Reaktionen unter oxidativer Spaltung von Sb–Sb-Bindungen und wählten dabei als Modell-Substrat das in hoher Ausbeute und Reinheit leicht zugängliche $\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2$ [3], dessen Reaktionen aufgrund der Übersichtlichkeit seines $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums spektroskopisch leicht zu verfolgen sind. Nach Untersuchungen zur Oxidation mit Sauerstoff und Schwefel [2] interessierten wir uns für die Reaktionen mit Brom, Iod und Methyljodid.

Reaktionen von $\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2$ mit Brom und Iod

Die Spaltungen von $\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2$ mit Brom und Iod wurden schon früh [4] qualitativ beschrieben, ohne dass über die Ausbeute und Reinheit der nach Gl. 1 erhaltenen Dimethylantimonhalogenide Aussagen getroffen wurden. Dies war von



(X = Br, I)

besonderem Interesse, da bei den üblichen Präparationen stets schwer abtrennbare Nebenprodukte auftreten [1].

Die Reaktionen (Gl.1) führen zu quantitativen Ausbeuten sehr reiner Produkte wenn man bei 25°C Lösungen von Brom oder Iod in C_6H_6 langsam zu Lösungen von Me_4Sb_2 in C_6H_6 zutropft. Dabei verschwindet die Farbe der Halogene und es bilden sich bei streng äquimolarem Umsatz klare Lösungen der entsprechenden Dimethylantimonhalogenide, die, wie die ^1H -NMR-Spektren zeigen, von Nebenprodukten frei sind und durch Destillationen isoliert werden können. Eine vergleichbare Synthese von Me_2SbCl ist bereits bekannt [5].

Reaktionen von $\text{Me}_2\text{SbSbMe}_2$ mit Methyljodid

Bei der Reaktion eines Distibans R_2SbSbR_2 mit einem Alkyljodid sollten als stabile Endprodukte eines äquimolaren Umsatzes ein Stibin, R_3Sb , und ein Iodid, R_2SbI , entstehen. Ein entsprechender Reaktionsverlauf wurde bei Umsetzungen der Beispiele Et_4Sb_2 [6] und Ph_4Sb_2 [7] mit MeI auch beobachtet. Im Fall der Spaltung von Me_4Sb_2 mit MeI wurden jedoch andere Produkte beschrieben. Neben Me_4SbI [8,9] soll sich eine Verbindung der merkwürdigen Zusammensetzung $\text{Me}_4\text{SbI} \cdot 2\text{Me}_2\text{SbI} \cdot \text{MeI}$ [9] bilden. Da in beiden Untersuchungen [8,9] MeI im Überschuss eingesetzt wurde, war zu vermuten, dass die Entstehung der beschriebenen Produkte auf Folgereaktionen von Me_3Sb und Me_2SbI zurückzuführen ist.

Wir setzten daher zunächst äquimolare Mengen von Me_4Sb_2 und MeI um und fanden, dass die Reaktion (Gl.2) im Verlauf von wenigen Minuten vollständig abläuft.



Dabei entstehen Me_3Sb und Me_2SbI in hoher Ausbeute und können destillativ getrennt werden. Führt man die Umsetzung in C_6H_6 durch so verlangsamt sich die Geschwindigkeit der Spaltung (Gl.2) und auch in Gegenwart von überschüssigem MeI lassen sich die Spaltprodukte ^1H -NMR-spektroskopisch nachweisen.

Weniger übersichtlich ist der Reaktionsverlauf, wenn Me_4Sb_2 ohne Lösungsmittel mit überschüssigem MeI umgesetzt wird. Dabei entsteht eine gelbliche uneinheitliche Festsubstanz in der sich spektroskopisch (MS, ^1H -NMR) die Komponenten Me_4SbI , Me_3SbI_2 , Me_2SbI und MeI nachweisen lassen. Durch Umkristallisation aus Methanol oder Ethanol können aus dem Gemisch drei kristalline Produkte isoliert werden, von denen zwei farblos und eines gelbgefärbt ist. Die beiden farblosen Produkte sind Me_4SbI [8,9] und Me_3SbI_2 , das in geringerer Menge anfällt.

Die Bildung des Stiboniumiodids ist durch die Reaktion von Me_3Sb mit weiterem MeI leicht zu verstehen. Überraschend war jedoch zunächst der rasche Ablauf der

Reaktion (Gl.3), für die in der Literatur [10,11] sehr lange Reaktionszeiten (Wochen) und geringe Ausbeuten angegeben werden.



Eine zum Vergleich durchgeführte Umsetzung von Me_3Sb und MeI in Substanz zeigte jedoch, dass dabei das Stiboniumiodid sehr rasch und in präparativ brauchbarer Menge und Qualität entsteht. Die angegebenen langen Reaktionszeiten sind demnach auf das Arbeiten in verdünnter Lösung [10,11] zurückzuführen. Den raschen Ablauf der Reaktion (Gl.3) erwähnt bereits Landolt [12] qualitativ.

Zur Charakterisierung von Me_4SbI wurde auch ein Massenspektrum aufgenommen, das entsprechend der ionischen Struktur dieser Verbindung erst bei hohen Ofentemperaturen zu beobachten ist. Mit nur geringer Intensität treten dabei Ionen von Fragmenten des Me_4SbI -Moleküls auf. Die intensiven Signale stammen von MeI und Me_3Sb , was anzeigt, dass unter den Bedingungen der MS-Aufnahme die Reaktion (Gl.3) in umgekehrter Richtung abläuft.

Die Entstehung von Me_3SbI_2 ist auf die Reaktion von Me_2SbI mit überschüs-

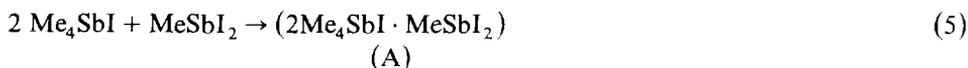


sigem MeI zurückzuführen (Gl.4), wie eine getrennt durchgeführte Umsetzung dieser Komponenten ergab. Die Ausbeute ist entsprechend der geringen Nucleophilie von Me_2SbI jedoch so gering, dass der Reaktion (Gl.4) keine präparative Bedeutung zukommt.

Als drittes Spaltprodukt wurden gelbe Kristalle isoliert, die in Wasser, Pentan und Benzol unlöslich sind, sich aber in Methanol, Ethanol, Aceton und Dimethylsulfoxid lösen. Ihre analytische Zusammensetzung entspricht der von Morgan und Davies [9] verwendeten und auch durch Molgewichtsbestimmungen gesicherten Formel $\text{Me}_9\text{Sb}_3\text{I}_4$. Die von diesen Autoren angegebene Formulierung $\text{Me}_4\text{SbI} \cdot 2\text{Me}_2\text{SbI} \cdot \text{MeI}$ trifft jedoch nicht zu, obwohl es richtig ist, dass durch Zusammenfügen dieser Komponenten und Umkristallisation ein identisches Produkt erhalten wird [9]. Methyljodid nimmt jedoch an dieser Reaktion nicht teil, denn auch aus Me_4SbI und Me_2SbI lassen sich die gleichen Kristalle herstellen.

Die korrekte Formulierung für die Verbindung $\text{Me}_9\text{Sb}_3\text{I}_4$ ist $2 \text{Me}_4\text{SbI} \cdot \text{MeSbI}_2$ (A). Dies zeigen zunächst die spektroskopischen Befunde. Im IR finden sich die charakteristischen Absorptionen für beide Komponenten von A, das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Singulett-Signale im richtigen Intensitätsverhältnis und im Massenspektrum der gelben Kristalle finden sich nur Signale, die auch in den Spektren von Me_4SbI und MeSbI_2 auftreten. Auffallend ist, dass die Signale von Me_4SbI im MS von A schon bei deutlich niedrigeren Ofentemperaturen auftreten als im Spektrum der Reinsubstanz. Offensichtlich lässt sich Me_4SbI als Komponente des Addukts A leichter verdampfen als im reinen Kristall, was für einen stärker kovalenten Charakter von A spräche. Dieser zeigt sich auch in der unterschiedlichen Löslichkeit: A ist im Gegensatz zu Me_4SbI in Wasser vollständig unlöslich. Es löst sich allerdings auch nicht in unpolaren Lösungsmitteln, wie n-Pentan oder Benzol, die die zweite Komponente, MeSbI_2 gut aufnehmen.

Ein weiterer Beweis für die Formulierung von A ist seine Synthese aus den Komponenten. Die Synthese (Gl.5) gelingt durch Lösen von MeSbI_2 und Me_4SbI in warmem Ethanol im Molverhältnis 1/2.



Vorstellungen zur Struktur des Addukts in Lösung lassen sich zunächst aufgrund einer Abschätzung des Donor-Acceptor-Verhaltens der Komponenten entwickeln, die ja, wie die MS-Analyse zeigt, bei der Addukt-Bildung weitgehend intakt bleiben. MeSbI_2 könnte, ebenso wie MeAsI_2 , das zwei Donor-Moleküle zu binden vermag [13], als Akzeptor fungieren. Von Me_4SbI wäre das weniger leicht vorstellbar. Die Iod-Atome dieses Bestandteils kämen jedoch als Donatoren in Frage, so dass die Anordnung $(\text{Me}_4\text{SbI})_2\text{SbMeI}_2$ resultierte. Eine deutliche Veränderung der chemischen Umgebung von MeSbI_2 durch die Addukt-Bildung spiegelt sich in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wieder: Wir beobachten eine deutliche Tieffeldverschiebung beim Übergang von freiem MeSbI_2 ($\delta(\text{DMSO})$ 1.89 ppm), zum Addukt ($\delta(\text{DMSO})$ 2.10 ppm). Die chemische Verschiebung von Me_4SbI bleibt dagegen unbeeinflusst.

Nach der Identifizierung der Bestandteile von A stellt sich die Frage, woher die MeSbI_2 -Komponente stammt, wenn A aus Me_4Sb_2 und MeI oder aus Me_2SbI und Me_4SbI synthetisiert wird. Eine Antwort gibt Gl. 6, die eine für Me_2SbI bereits bekannte Substitution [1] beschreibt.



Experimentelles

Alle Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen wie Me_4Sb_2 , Me_2SbBr , Me_2SbI wurden in Ar-Atmosphäre in Ar-gesättigten, getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Folgende Spektrometer wurden benutzt: IR, PE 577, Fa. Perkin-Elmer; NMR, EM 360, Fa. Varian; MS, CH 7 A, Fa. Varian MAT. Analysen wurden bei der Fa. Beller, Göttingen durchgeführt. MS-Daten sind auf ^{121}Sb bezogen.

Dimethylantimonbromid

Zu 0.95 g (3.1 mmol) Me_4Sb_2 in 5 ml C_6H_6 werden bei 25°C langsam 0.50 g (3.1 mmol) Br_2 in 5 ml C_6H_6 zugetropft. Nach Entfernen des C_6H_6 bei 70 Torr destillieren bei 50°C/10 Torr 1.3 g (90%) Me_2SbBr (K.p. Lit. [14]: 43°C/2.8 Torr). $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6) δ 1.02 ppm S, (Lit. [1] ident. Wert).

Dimethylantimoniodid

Zu 1.9 g (6.3 mmol) Me_4Sb_2 in 10 ml C_6H_6 werden bei 25°C 1.6 g (6.3 mmol) Iod in 60 ml C_6H_6 zugetropft. Nach Entfernen des C_6H_6 i. Vak. destillieren bei 48°C/0.01 Torr 3.4 g (97%) Me_2SbI . $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6) δ 1.25 ppm S (Lit. [1] ident. Wert).

Spaltung von Me_4Sb_2 mit MeI (1/1)

Zu 1.26 g (4.2 mmol) Me_4Sb_2 werden 0.59 g (4.2 mmol) MeI zugegeben. Nach einigen Minuten ist die exotherme Reaktion abgeschlossen und bei 0.05 Torr werden 0.6 g Me_3Sb (86%) in eine Kühlfalle kondensiert. Die Destillation des Rückstands ergibt bei 48°C/0.01 Torr 0.86 g (73.5%) Me_2SbI . $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6) Me_3Sb δ 0.65 ppm S; Me_2SbI δ 1.25 ppm S (Lit. [1] ident. Werte).

Reaktion von Me_4Sb_2 mit überschüssigem MeI ; $2\text{Me}_4\text{SbI} \cdot \text{MeSbI}_2$ (A)

(a) Zu 2.0 g (6.6 mmol) Me_4Sb_2 werden 2.4 g (19.0 mmol) MeI zugegeben. Nach wenigen Minuten erwärmt sich das Reaktionsgemisch und wird fest. Im MS (40 eV, 60°C) des Rohprodukts erscheinen Signale für Me_4SbI (m/z 293, rel. Int. 5%, $M^+ - \text{Me}$), Me_3Sb (166, 18%, M^+ ; 151, 70%), Me_2SbI (278, 90%, M^+ ; 263, 100%) und MeSbI_2 (390, 1% M^+ ; 375 1%). Durch wiederholte fraktionierte Kristallisation aus MeOH werden 1.4 g Me_4SbI ($^1\text{H-NMR}$, D_2O , δ 1.71 ppm S, Lit. [8] 1.75 ppm), 0.35 g Me_3SbI_2 ($^1\text{H-NMR}$, C_6H_6 δ 2.16 ppm S, Lit. [1] 2.1 ppm; Analysen: Gef.: C, 8.58; H, 2.18. $\text{C}_3\text{H}_9\text{I}_2\text{Sb}$ ber.: C, 8.56; H, 2.14%) und 0.7 g gelber Kristalle des Addukts A vom F.p. 180°C (Zers.) erhalten. ($^1\text{H-NMR}$, DMSO , δ 1.58 ppm S (9H) $(\text{CH}_3)_4\text{Sb}$, δ 2.12 ppm S (1H) $\text{CH}_3\text{Sb}=\text{}$. MS, 40 eV, 60°C, m/z (rel. Int. %): 390 (1) MeSbI_2^+ , 293 (5) Me_3SbI^+ , 278 (90), 263 (100), 166 (18), 151 (70). IR, Nujol, 850st, 460m ($\nu(\text{CH}_3)$), $\nu(\text{SbC})$ von Me_4SbI), 505s ($\nu(\text{SbC})$ von MeSbI_2) cm^{-1} . Die Absorptionen stimmen mit denen der Komponenten überein.

Analysen; Gef.: C, 10.69; H, 2.74; I, 49.20; Sb, 36.65; $\text{C}_9\text{H}_{27}\text{I}_4\text{Sb}_3$ ber.: C, 10.71; H, 2.7; I, 50.5; Sb, 36.2%.

(b) Ein spektroskopischen und analytisch (Gef. C, 10.88; H, 2.73) identisches Produkt A wurde bei der Vereinigung von 0.64 g (2.1 mmol) Me_4SbI und 1.16 g (4.2 mmol) Me_2SbI [1], einstündigem Rühren und Erstarren des Gemischs durch Umkristallisation aus EtOH erhalten. Ausbeute 0.26 g.

(c) A kristallisiert auch nach Lösen von 56 mg (0.14 mmol) MeSbI_2 [1] und 89 mg (0.28 mmol) Me_4SbI in heissem EtOH in einer Ausbeute von 57 mg (39%) aus. IR- und NMR-Daten wie bei (a).

Tetramethylstiboniumiodid

Zu 5.3 g (31.8 mmol) Me_3Sb [9] werden 6.0 g (42.3 mmol) MeI zugegeben und einige Stunden bei 25°C gerührt. Dabei entsteht Me_4SbI als farbloser Feststoff und wird durch Umkristallisation aus EtOH gereinigt. Danach beträgt die Ausbeute 4.63 g (47%). $^1\text{H-NMR}$ (D_2O) δ 1.71 ppm S, Lit. [8]: 1.75 ppm; (DMSO), δ 1.58 ppm. MS, 30 eV, Ofentemp. 225°C, m/z , (rel. Int. %); 293 (1) Me_3SbI^+ , 278 (1) Me_2SbI^+ , 263 (1) MeSbI^+ , 181 (30) Me_4Sb^+ , 166 (50) Me_3Sb^+ , 151 (100) Me_2Sb^+ , 142 (100) MeI^+ , 136(50) MeSb^+ , 127 (70) I^+ . Analysen: Gef.: C, 15.61; H, 3.87. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{ISb}$ ber.: C, 15.5; H, 3.8%.

Dank

Wir danken Frau I. Erxleben für MS-Aufnahmen und Herrn D. Mohammad für experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 H.J. Breunig und W. Kanig, Phosphorus Sulfur, 12 (1982) 149.
- 2 H.J. Breunig und H. Jawad, Z. Naturforsch., im Druck.
- 3 H.J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und T.P. Knobloch, Chemiker-Ztg., 9 (1977) 399.
- 4 F.A. Paneth und H. Loleit, J. Chem. Soc., (1935) 366.
- 5 H.A. Meinema, H.F. Martens und J.G. Noltes, J. Organometal. Chem., 51 (1973) 223.
- 6 K. Issleib und B. Hamann, Z. Anorg. Allg. Chem., 339 (1965) 289.
- 7 K. Issleib und B. Hamann, Z. Anorg. Allg. Chem., 343 (1966) 196.
- 8 W. Levason und B. Sheikh, J. Organometal. Chem., 208 (1981) 1.

- 9 G.T. Morgan und G.R. Davies, Proc. Roy. Soc. (London), 110 A (1926) 523.
- 10 G. Wittig und K. Torsell, Acta Chem. Scand., 7 (1953) 1293.
- 11 W.V.E. Doering und A.K. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc., 77 (1955) 521.
- 12 H. Landolt, Ann. Chem., 78 (1851) 91.
- 13 J.C. Summers und H.H. Sisler, Inorg. Chem., 9 (1970) 862.
- 14 A.G. Davies und S.C. Hook, J. Chem. Soc. C, (1971) 1660.