

## Preliminary communication

---

### DIE KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SbBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>

W. SCHWARZ\*, W. KOLONDRÁ und J. WEIDLEIN

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,  
D-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. Oktober 1983)

#### Summary

Bis(dimethyldibromostiborano)methane, [Me<sub>2</sub>SbBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, crystallizes in the triclinic space group  $P\bar{1}$  with  $a$  705.1(2),  $b$  953.6(3),  $c$  2289.6(7) pm;  $\alpha$  92.28(2),  $\beta$  94.16(3),  $\gamma$  109.65(2)° and  $Z = 4$ . The unit cell contains 2 × 2 symmetry-independent molecules, both differ from each other most in their twisting angle of 66.6 and 72.8°, respectively. The structure was refined to an  $R$ -value of 0.049.

#### Zusammenfassung

Bis(dimethyldibromostiborano)methan, [Me<sub>2</sub>SbBr<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterkonstanten  $a$  705.1(2),  $b$  953.6(3),  $c$  2289.6(7) pm;  $\alpha$  92.28(2),  $\beta$  94.16(3),  $\gamma$  109.65(2)° und  $Z = 4$ . Die Einheitszelle enthält 2 × 2 symmetrieunabhängige Moleküle, die sich hauptsächlich in den Verdrillungswinkeln der Molekülhälften (66.6 bzw. 72.8°) unterscheiden. Die Struktur wurde bis zu einem  $R$ -Wert von 0.049 verfeinert.

---

Kürzlich berichteten wir über die Molekülspektren der einfachen methylenverbrückten Organoantimonderivate [Me<sub>2</sub>Sb]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> und [Me<sub>2</sub>SbHal<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (mit Hal = Cl, Br) [1]. Für Bis(dimethylstibino)methan konnte an Hand von Aufspaltungen der aussagekräftigen Sb—C—Sb-Valenzschwingungen im IR- und Ramanspektrum die Existenz von Rotameren nachgewiesen werden.

Die Schwingungsspektren der gelösten (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) oder festen (Kristallpulver) Halogenoderivate zeigen keine vergleichbaren Aufspaltungen der Brückenvalenzschwingungen, woraus wir auf das Vorliegen nur einer Spezies geschlossen, was letztlich die Röntgenstrukturanalyse des Chlorids bestätigte [1].

An Einkristallen der Dihalogenoderivate durchgeführte Ramanmessungen

zeigen aber deutliche Unterschiede auf. Während für das Chlorid, abgesehen von den Eigenschwingungen des im Gitter eingebauten Lösungsmittels  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , keine nennenswerten Diskrepanzen zum Spektrum des Kristallpulvers oder der Lösung festzustellen sind, zeichnet sich das Spektrum des Bromhomologen durch einige Veränderungen gegenüber den ersten Messungen aus: da der  $[\text{Me}_2\text{SbBr}_2]_2\text{CH}_2$ -Einkristall kein im Gitter eingelagertes Lösungsmittel enthält, sind die neu beobachteten Aufspaltungen der Sb—C—Sb Brückenschwingungen ( $\nu_{\text{g}}(\text{Sb}_2\text{C})$  bei 475, 463 und  $455\text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $475\text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\nu_{\text{as}}(\text{Sb}_2\text{C})$  bei 670 und  $655\text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $655\text{ cm}^{-1}$  für die Lösungs- oder die Kristallpulveraufnahmen) nur mit dem Vorliegen verschiedener Rotamerer im Kristallgitter zu erklären. Ob sich diese nebeneinander existenten Einheiten in deutlich verschiedenen Sb—C—Sb-Bindungswinkeln oder in den Verdrillungswinkeln der  $\text{Me}_2\text{Br}_2\text{Sb}$ -Molekülhälften unterscheiden, ist schwingungsspektroskopisch nicht zweifelsfrei zu ermitteln, so dass zur Klärung des Sachverhaltes auch für dieses Antimonorganyl eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt worden ist.

### Röntgenstruktur

Die Darstellung von  $[\text{Me}_2\text{SbBr}_2]_2\text{CH}_2$  erfolgte nach den in [1] gegebenen ausführlichen Hinweisen. Geeignete Einkristalle konnten durch Umkristallisation aus Methylenchlorid erhalten werden; im Gegensatz zum Chlorhomologen erfolgt kein Einbau von Lösungsmittelmolekülen in das Kristallgitter der Verbindung.

Die Ermittlung der Gitterkonstanten sowie die Messung der Beugungsintensitäten erfolgte auf einem Vierkreisdiffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung und Graphitmonochromator bei ca. 173 K. Aus den optimierten und durch Ausgleichsrechnung verfeinerten Werten von 17 ausgesuchten Reflexen wurde eine triklin Elementarzelle mit den Kristalldaten:  $a$  705.1(2);  $b$  953.6(3);  $c$  2289.6(7) pm;  $\alpha$  92.28(2);  $\beta$  94.16(3);  $\gamma$  109.65(2)°;  $V$   $1444.2 \times 10^6\text{ pm}^3$ ;  $d_{\text{r00}}$   $2.931\text{ g cm}^{-3}$  und  $Z = 4$  erhalten. Die gemessenen Intensitäten (bis  $2\theta_{\text{max}} 50^\circ$  waren dies 5102, davon unbeobachtet 541 mit  $I < 2\sigma(I)$ ) wurden in  $F$ -Werte umgerechnet, eine empirische Absorptionskorrektur ( $\mu$   $154.6\text{ cm}^{-1}$ ) wurde angebracht. Die Lösung der Struktur gelang mit dem Programm Multan [3]; die auf Grund der vier Formeleinheiten je Einheitszelle vermutete Raumgruppe  $P\bar{1}$  [2] stellte sich im Laufe der Strukturbestimmung als richtig heraus. Eine mit den Lagen der Sb- und Br-Atome berechnete Differenz-Fourier-Synthese lieferte die Ortsparameter der C-Atome. Die Verfeinerung mit voller Matrix konvergierter mit anisotropen Temperaturfaktoren bei einem  $R$ -Wert von 0.049 ( $R = \Sigma ||F_{\text{o}}| - |F_{\text{c}}|| / \Sigma |F_{\text{o}}|$ ).

Die Atomparameter und die isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1 zusammenstellt; die Listen der berechneten und beobachteten Strukturparameter sowie weitere Parametertabellen können von den Autoren angefordert werden.

### Diskussion

In Tabelle 2 sind die Bindungsabstände und -winkel für  $[\text{Me}_2\text{SbBr}_2]_2\text{CH}_2$  enthalten; die Bezeichnung der Atome ist in Fig. 1 angegeben. Die Ergebnisse zeigen einige Übereinstimmung mit dem Chlorhomologen: so stimmen die

TABELLE 1

ATOMPARAMETER ( $\times 10^4$ ) UND ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN ( $\text{pm}^2 \times 10^2$ ) FÜR  $[\text{Me}_2\text{SbBr}_2]_2\text{CH}_2$

	Molekül 1				Molekül 2			
	$x/a$ ( $\sigma$ )	$y/b$ ( $\sigma$ )	$z/c$ ( $\sigma$ )	$B$ ( $\sigma$ )	$x/a$ ( $\sigma$ )	$y/b$ ( $\sigma$ )	$z/c$ ( $\sigma$ )	$B$ ( $\sigma$ )
Sb(1)	8095(1)	3949(1)	985(1)	90(2)	7727(1)	6318(1)	6462(1)	102(3)
C	7773(25)	2414(17)	1668(7)	170(40)	6813(21)	4471(15)	5840(6)	100(34)
Sb(2)	7208(1)	131(1)	1466(1)	90(2)	8042(1)	2722(1)	5928(1)	93(3)
Br(11)	10436(2)	2741(2)	461(1)	170(4)	8317(3)	4652(2)	7312(1)	263(5)
Br(12)	5771(3)	5138(2)	1517(1)	223(5)	7054(3)	7912(2)	5612(1)	246(5)
Br(21)	3983(2)	57(2)	809(1)	194(4)	11589(2)	4736(2)	5755(1)	175(4)
Br(22)	10511(3)	277(2)	2115(1)	251(5)	4530(3)	966(2)	6192(1)	236(5)
C(11)	10594(22)	5954(16)	1137(7)	149(38)	5492(22)	6713(18)	6949(7)	161(39)
C(12)	6150(23)	3539(18)	198(7)	160(39)	10806(22)	7752(18)	6588(8)	165(40)
C(21)	5377(25)	-1133(19)	2107(7)	212(44)	7879(23)	1688(17)	5080(7)	175(41)
C(22)	8139(23)	-943(18)	779(7)	207(44)	9581(28)	1867(20)	6582(8)	194(42)

TABELLE 2

BINDUNGSABSTÄNDE (pm) UND BINDUNGSWINKEL ( $^\circ$ ) FÜR  $[\text{Me}_2\text{SbBr}_2]_2\text{CH}_2$

	Molekül 1		Molekül 2	
Sb(1)—Br(11)	264.5(2)	263.5(2)	Br(11)—Sb(1)—Br(12)	179.4(1)
Sb(1)—Br(12)	263.2(2)	260.9(2)	Br(11)—Sb(1)—C(11)	89.2(4)
Sb(1)—C(11)	212.1(15)	212.2(17)	Br(11)—Sb(1)—C(12)	89.2(4)
Sb(1)—C(12)	212.9(16)	213.6(16)	Br(11)—Sb(1)—C	90.5(4)
Sb(1)—C	213.7(15)	213.0(14)	Br(12)—Sb(1)—C(11)	90.9(4)
Sb(2)—C	211.1(15)	212.9(15)	Br(12)—Sb(1)—C(12)	91.2(4)
Sb(2)—Br(21)	261.4(2)	265.5(2)	Br(12)—Sb(1)—C	89.0(4)
Sb(2)—Br(22)	263.2(2)	260.3(2)	C(11)—Sb(1)—C(12)	121.1(6)
Sb(2)—C(21)	214.0(17)	213.4(15)	C(11)—Sb(1)—C	114.7(6)
Sb(2)—C(22)	211.7(16)	212.1(19)	C(12)—Sb(1)—C	124.2(6)
Weitere wichtige Abstände:			Br(21)—Sb(2)—Br(22)	178.4(1)
			Br(21)—Sb(2)—C(21)	90.8(5)
			Br(21)—Sb(2)—C(22)	90.5(5)
Br(11)—Br(22)	454	425	Br(21)—Sb(2)—C	88.8(5)
Br(11)—C(22)	347	348	Br(22)—Sb(2)—C(21)	90.6(5)
			Br(22)—Sb(2)—C(22)	89.5(5)
Verdrillungswinkel der Ebenen			Br(22)—Sb(2)—C	90.0(5)
C,Sb(1),C(11),C(12) und C,Sb(2),C(21),C(22):			C(21)—Sb(2)—C(22)	120.9(7)
	66.6 $^\circ$	72.8 $^\circ$	C(21)—Sb(2)—C	108.2(7)
			C(22)—Sb(2)—C	131.0(6)
			Sb(1)—C—Sb(2)	120.5(8)
				120.5(7)

Sb—C-Bindungslängen mit 212–213 pm und auch die Sb—C—Sb-Valenzwinkel mit etwa 118–120 $^\circ$  weitgehend überein. Die schwingungsspektroskopisch postulierte trigonal-bipyramidale Koordination der Antimonatome ist bestätigt, wobei die Halogenatome stets die Spitzenpositionen der Bipyramiden besetzen und die Sb-Halogen-Bindungslängen mit  $\sim 248$  pm (Chlorid) bzw.  $\sim 263$  pm (Bromid) den Gegebenheiten bei den jeweiligen Trimethyldihalogeniden [5] entsprechen. Abgesehen von eingelagerten Lösungsmittelmolekülen beim Chlorid unterscheiden sich aber die Strukturen der beiden Halogenide in weiteren signifikanten Punkten: während die Fundamental-

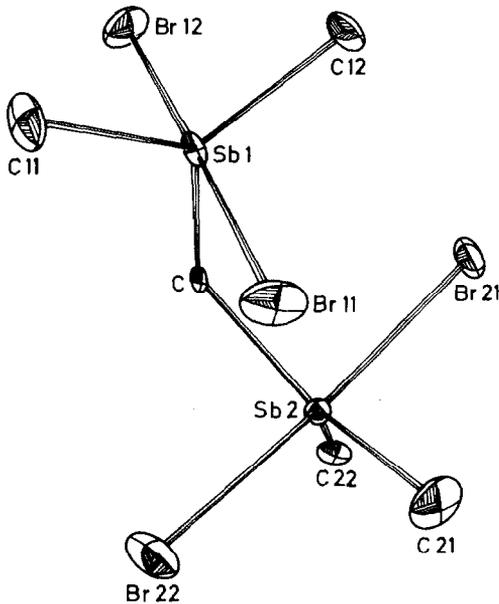


Fig. 1. Molekülstruktur von  $[\text{Me}_2\text{SbBr}_2]_2\text{CH}_2$  (zur Darstellung der Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit) wurde das Programm ORTEP [4] verwendet). Die Figur zeigt das stärker verdrillte Molekül 2.

einheit der Struktur beim Chlorid nur ein Molekül enthält werden beim Bromid zwei unabhängige Moleküle gefunden, welche paarweise in der Elementarzelle auftreten. Diese verschiedenen Moleküle unterscheiden sich am deutlichsten im Grad der Verdrillung der Molekülhälften. Sie beträgt  $66.6$  bzw.  $72.8^\circ$  und ist damit beträchtlich grösser, als beim Chlorid mit nur  $52.6^\circ$ . Bezüglich der durch die Atome Sb(1), C und Sb(2) gelegten Ebene ist die Auslenkung der Molekülhälften aber nicht (gegen)gleich. Sie beträgt beim Chlorid  $29.3$  bzw.  $34.2^\circ$ , differiert also nicht markant, so dass in guter Näherung die Molekülsymmetrie  $C_2$  gewahrt ist. Für die weniger verdrillte Bromideinheit errechneten wir die entsprechenden Werte zu  $32.5$  bzw.  $45.6^\circ$ ; für das zweite Molekül Teilverdrillungen von  $23.3$  bzw.  $60.9^\circ$ . (Die Summe dieser Winkel entspricht nicht den angegebenen Verdrillungswinkeln, da für die Berechnung der Teilverdrillungen ein anderes Bezugssystem zugrunde zu legen ist). In zunehmenden Masse weichen somit die Molekülstrukturen von der Idealsymmetrie  $C_2$  ab, was sich krass in unterschiedlichen  $\text{H}_3\text{C}-\text{Sb}-\text{CH}_2$ -Bindungswinkeln äussert. Beim Chlorid sind diese Winkel für beide Molekülhälften noch in guter Übereinstimmung ( $120.2$  und  $129.0$  gegenüber  $121.3$  und  $124.8^\circ$  [1]) wogegen beim Bromid Winkelunterschiede bis zu  $18^\circ$  auftreten (s. Tab. 2), was zweifellos sterischen Effekten zugeschrieben werden muss. So nähert sich einer der Brom-Brom Abstände der Molekülteile (Br(11)—Br(22)) mit Werten um  $430$  pm schon deutlich dem Van der Waals-Abstand von  $390$  pm und der kürzeste Brom-Kohlenstoffabstand zwischen den Molekülhälften (C(22)—Br(11)) ist mit etwa  $350$  pm bereits geringer, als eine Brom-Methylgruppen-Van der Waals-Distanz von  $\sim 395$  pm. Es bestehen also merkliche Wechselwirkungen, die möglicherweise die sehr leichte Abgabe von Bromid-

Ionen an Lewissäuren und eventuell auch das Auftreten von elementarem Brom bei der thermischen Zersetzung von Bis(dimethyldibromostiborano)-methan erklären.

### *Experimentelles*

Durch geringfügige Änderung der angegebenen Arbeitsvorschrift [1] konnte die Ausbeute an  $[\text{Me}_2\text{SbBr}_2]_2\text{CH}_2$  auf knapp 70% gesteigert werden. Dazu ist Bis(dimethylstibino)methan (8.4 g  $\hat{=}$  26.4 mmol in 150 ml reinstem  $\text{CCl}_4$  gelöst) mit der stöchiometrischen Brommenge (kein Überschuss wie in [1]; hier also 8.44 gr  $\cong$  2.7 ml in 80 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst) tropfenweise innerhalb von 1 h versetzt worden; die weitere Aufarbeitung erfolgte wie in [1] beschrieben. Durch langsames (etwa 1 Woche) Umkristallisieren des vorgereinigten Produkts aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lassen sich Einkristalle von mehreren mm Kantenlänge züchten. Die Elementaranalyse ergab 9.48 (ber.: 9.42)%C; 2.32(2.21)%H; 50.00(50.15)%Br und 38.4(38.21)%Sb.

Sämtliche Berechnungen wurden mit dem Programmsystem "XTL" der Fa. Syntex [3] auf einem NOVA-1200-Rechner durchgeführt. Bei Strukturfaktorrechnungen wurden für die Atomformfaktoren die Werte von Cromer und Waber [6] verwendet.

**Dank.** Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die grosszügige finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

### Literatur

- 1 W. Kolondra, W. Schwarz und J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem., 501 (1983) 137.
- 2 International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, (U.K.), 1974.
- 3 XTL/E-XTL Programmsystem zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Syntex Analytical Instruments, Inc. Cupertino, Kalifornien (U.S.A.), 1976.
- 4 C.K. Johnson, ORTEP Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (U.S.A.), 1965.
- 5 A.F. Wells, Z. Kristallogr., 99 (1938) 367; W. Schwarz, unveröffentlicht, 1980.
- 6 D.T. Cromer und J.T. Waber, in International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, S. 771 ff., The Kynoch Press, Birmingham, (U.K.), 1974.