

Alkylantimonidichloride und -bromide

Mustafa Ateş, Hans Joachim Breunig* und Sabahittin Güleç

Universität Bremen, FB 02 (Chemie), Postfach 330 440, D-2800 Bremen 33 (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. August 1988)

Abstract

MeSbCl_2 is formed by the exchange reaction of equimolar amounts of Me_2SbCl with SbCl_3 . Alkylantimony dibromides of the type RSbBr_2 with $\text{R} = \text{Me, Et, n-Pr, n-Bu}$ are obtained by dismutation of the corresponding dialkylantimony bromides with SbBr_3 . Exchange as well as redox reactions occur in the R_3Sb and SbX_3 , or R_3Sb and RSbX_2 ($\text{R} = \text{Me, Et; X} = \text{Cl, Br}$) system. Ethylantimony dibromide can also be synthesized by elimination of EtBr from Et_2SbBr_3 . The ^1H NMR spectra of the alkylantimony dihalides in CDCl_3 and C_6D_6 exhibit major solvent effects.

Zusammenfassung

MeSbCl_2 entsteht durch Austauschreaktion äquimolarer Mengen von Me_2SbCl und SbCl_3 . Alkylantimonidibromide des Typs RSbBr_2 mit $\text{R} = \text{Me, Et, n-Pr, n-Bu}$ werden durch Dismutationen entsprechender Dialkylantimonbromide mit SbBr_3 gebildet. Sowohl Austausch- als auch Redoxreaktionen laufen in Systemen des Typs R_3Sb und SbX_3 oder R_3Sb und RSbX_2 ($\text{R} = \text{Me, Et; X} = \text{Cl, Br}$) ab. Ethylantimonidibromid wird auch durch Eliminierung von EtBr aus Et_2SbBr_3 gebildet. Die ^1H -NMR Spektren der Alkylantimonidihalogenide in C_6D_6 und CDCl_3 zeigen starke Lösungsmittelleffekte.

Einleitung

Alkylantimonidichloride und -bromide sind wichtige Ausgangsprodukte der anti-monorganischen Synthese [1]. Ihre Darstellung geschieht in klassischer Weise durch Eliminierung von Alkylhalogeniden aus Dialkylantimontrihalogeniden [1,2]. Daneben wurden einige Vertreter auch durch Umsetzung von SbCl_3 mit Bleitetraalkylen hergestellt [3]. In der Patentliteratur gibt es schließlich Hinweise auf die Bildung von MeSbCl_2 oder EtSbBr_2 durch Erwärmen der entsprechenden Trialkylstibane mit SbCl_3 oder SbBr_3 in Dimethylformamid oder Diethylacetamid [4]. Diese Austauschreaktion wäre im Prinzip die attraktivste Variante zur Darstellung der

Titelverbindungen. In Konkurrenz steht jedoch die Redoxreaktion zu Sb und den entsprechenden Trialkylantimon-dihalogeniden [5].

Wir berichten nun über eine neue einfache Synthese von Alkylantimon-dihalogeniden durch Austausch zwischen Dialkylantimonchloriden oder -bromiden und SbCl_3 oder SbBr_3 sowie über verwandte Reaktionen.

Ergebnisse und Diskussion

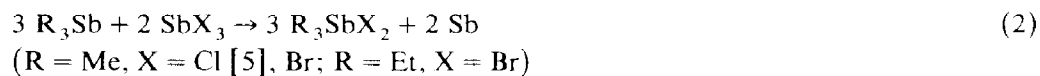
Äquimolare Mengen von Me_2SbCl und SbCl_3 reagieren bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel glatt zu MeSbCl_2 (**1**). Analog bildet sich MeSbBr_2 (**2**) als Hauptprodukt der Reaktion von Me_2SbBr und SbBr_3 . Auch die Umsetzungen von Et_2SbBr , $n\text{-Pr}_2\text{SbBr}$ oder $n\text{-Bu}_2\text{SbBr}$ mit SbBr_3 verlaufen nach diesem Schema (Gl. 1).



(**1**: $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{Cl}$; **2**: $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{Br}$; **3**: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Br}$;
4: $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $\text{X} = \text{Br}$; **5**: $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$, $\text{X} = \text{Br}$)

Die Dihalogenide **1–5** können häufig ohne weiteres für präparative Zwecke benutzt werden. Eine Reinigung der Produkte ist im Fall von **1**, **3** und **5** durch Destillation und im Fall von **2** und **4** durch Kristallisation aus Petrolether bei -20°C möglich.

Da Dialkylantimonhalogenide in einer zweistufigen Synthese aus Trialkylstibanen hergestellt werden [2], wäre die Darstellung von Alkylantimon-dihalogeniden durch die Reaktion eines Trialkylstibans mit SbCl_3 oder SbBr_3 vorteilhaft. Wir untersuchten dieses Prinzip am Beispiel der Umsetzungen von Me_3Sb mit SbCl_3 im Substanzgemisch, von Me_3Sb mit SbBr_3 in Diethylether und von Et_3Sb mit SbBr_3 ohne Lösungsmittel bei 25°C und bei 100°C . Die gewünschten Alkylantimon-dihalogenide entstanden jedoch nicht oder nur in geringem Anteil neben den entsprechenden Trialkylantimon-dihalogeniden und Sb. Dominierend war stets die Redoxreaktion (Gl. 2).

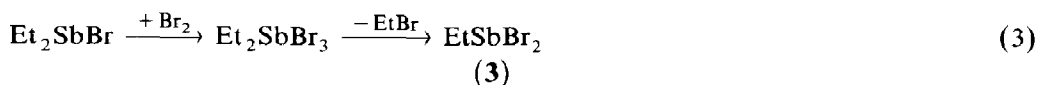


Exemplarisch wird im experimentellen Teil die Umsetzung von Et_3Sb und SbBr_3 beschrieben.

Der unterschiedliche Verlauf der Reaktionen in den Systemen vom Typ $\text{R}_2\text{SbX}/\text{SbX}_3$ einerseits und $\text{R}_3\text{Sb}/\text{SbX}_3$ andererseits gab Anlaß, auch das chemische Verhalten von Systemen des Typs $\text{RSbX}_2/\text{R}_3\text{Sb}$ zu untersuchen. Dies geschah am Beispiel der Umsetzung von **1** mit Me_3Sb im Molverhältnis 1/1 in Benzol, wobei sowohl die Redoxprodukte Me_3SbCl_2 und $(\text{MeSb})_x$ als auch das Austauschprodukt Me_2SbCl entstanden. Analoge Ergebnisse ergab auch die Umsetzung von **3** mit Et_3Sb .

Die bisher beschriebenen Reaktionen zeigen das in der Reihe $\text{R}_3\text{Sb} > \text{R}_2\text{SbX} > \text{RSbX}_2 > \text{SbX}_3$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) schwächer werdende Reduktionsvermögen an. In umgekehrter Reihenfolge wächst von R_2SbX zu SbX_3 die Oxidationskraft. Dies läßt sich leicht mit Blick auf die Unterschiede der induktiven Effekte von Alkylgruppen und Halogenen verstehen. Die Austauschreaktionen überwiegen, wenn das Redoxvermögen der Reaktionspartner für die oxidative Addition nicht ausreicht.

Im Fall der Synthese von EtSbBr_2 wurde zum Vergleich auch die Reaktionssequenz nach Gl. 3 untersucht.



Die Bromierung von Et_2SbBr verläuft ebenso wie die Eliminierung von EtBr aus Et_2SbBr_3 bei Raumtemperatur und ergibt eine Ausbeute an **3** von 90%. Allerdings ist die Darstellung nach Gl. 3 experimentell aufwendiger als die Synthese nach Gl. 1.

Zur Charakterisierung der Produkte wurden Elementaranalysen sowie $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren verwendet. Für **1** und **2** erscheinen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Singulett-Signale, die sich von denen möglicher Nebenprodukte gut unterscheiden. Vergleicht man die Spektren von **1** oder **2** in CDCl_3 und C_6D_6 so findet man eine Verschiebung um ca. 0.8 ppm nach höherem Feld. Einen ebenso deutlichen Lösungsmittelleffekt zeigen auch die Spektren von **3**: Bei 60 MHz erscheint in CDCl_3 annähernd ein Quartett-Triplett-Muster, das in Benzol zu einem schmalen Multiplett zusammenrückt. Auch bei 360 MHz zeigt das Spektrum von **3** in Benzol kein reines A_2X_3 Spinsystem. Zusätzlich erscheinen Aufspaltungen mit nicht-binomischen Intensitäten. Das beobachtete Muster läßt sich rechnerisch rekonstruieren, wenn man annimmt, daß die beiden Methylenprotonen magnetisch nicht äquivalent sondern überraschenderweise diastereotop sind. Auf eine vollständige Analyse der komplexen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **4** und **5** wurde verzichtet. Deutlich ausgeprägt ist wiederum ein Lösungsmittelleffekt in Benzol.

Die Massenspektren von **1–5** enthalten die charakteristischen Molekülionen sowie Fragmente, die durch Alkyl-, Alken- oder Halogenverlust entstehen.

Experimentelles

Alle Arbeiten werden unter Feuchtigkeitsausschluß in Argon durchgeführt. Me_2SbCl , Me_2SbBr , Et_2SbBr , $n\text{-Pr}_2\text{SbBr}$ und $n\text{-Bu}_2\text{SbBr}$ wurden nach bekannten Methoden [1] durch thermische Eliminierung von Alkylhalogenid aus den entsprechenden Trialkylantimondihalogeniden hergestellt und möglichst frisch verwendet. Folgende Meßgeräte wurden benutzt: NMR, 60 MHz, EM 360, Varian; 360 MHz, WH 360, Bruker; MS, CH 7A, MAT. Die Spektrensimulation bei **3** erfolgte mit dem Programm PANIC von Bruker. Die MS-Daten beziehen sich auf das jeweils intensivste Signal. Die NMR-Daten sind als δ -Werte in ppm angegeben.

Methylantimondichlorid (1)

Zu 6.0 g (0.026 mol) SbCl_3 in einem 50 ml Einhalskolben werden 4.9 g (0.026 mol) Me_2SbCl gegeben. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur ca. 2 h gerührt. Es entsteht praktisch vollständig **1** als farbloses Öl. Zur weiteren Reinigung wird bei $95^\circ\text{C}/20$ Torr (Lit. $\text{Kp}_{60} = 135^\circ\text{C}$) destilliert. Danach beträgt die Ausbeute 9.3 g (85%). **1**: $^1\text{H-NMR}$, $\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ 1.1; $\delta(\text{CDCl}_3)$ 1.9; Lit [6,7] ident. Werte). MS (70 eV, 30°C) m/z (%): 208 (40) M^+ , 193 (100), 173 (17), 136 (8), 121 (10).

Methylantimondibromid (2)

Zu 15.6 g (0.043 mol) SbBr_3 werden bei Raumtemperatur 10.0 g (0.043 mol) Me_2SbBr rasch zugegeben. Die flüssige Mischung wird 2 h gerührt. Die $^1\text{H-NMR}$ -

Analyse zeigt, daß zu ca. 90% **2** vorliegt, neben ca. 2.5% Me_2SbBr und ca. 8% Me_3SbBr_2 . Durch Aufnehmen in Petrolether und Ausfällen bei -18°C wird **2** als farbloser kristalliner Festkörper vom Fp. 40°C (Lit. [2]: 42°C) isoliert. **2**: $^1\text{H-NMR}$, $\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ 1.4; $\delta(\text{CDCl}_3)$ 2.2 (Lit. [6,7] ident. Werte). MS (70 eV, 30°C) m/z (%): 296 (33) M^+ , 281 (100), 217 (10), 202 (25), 121 (10).

Ethylantimondibromid (3)

(a) Zu 12.5 g (0.034 mol) SbBr_3 werden 8.9 g (0.034 mol) Et_2SbBr zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Es entsteht hellgelbes, flüssiges **3**, das durch Destillation bei $110^\circ\text{C}/5$ Torr weiter gereinigt werden kann.

(b) Zu 13.5 g (0.052 mol) Et_2SbBr werden 8.3 g (0.052 mol) Br_2 in 50 ml Diethylether langsam zugetropft. Danach wird die Lösung $1/2$ h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei zersetzt sich das gebildete Et_2SbBr_3 bereits. Es entsteht EtBr , das mit dem Lösungsmittel abdestilliert wird. Zurück bleibt **3**, das destillativ gereinigt wird. Danach ist die Ausbeute 14.6 g (90.3%).

3: $^1\text{H-NMR}$ 60 MHz $\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ 1.25–1.8 m; $\delta(\text{CDCl}_3)$ 1.75 t, 2.45 q; 360 MHz, $\delta(\text{C}_6\text{D}_6)$ 1.364 CH_3 , 1.558 1.563 CH_2 (3J 7.57, 7.89 Hz; 2J 26.8 ± 0.5 Hz). MS (70 eV, 30°C) m/z (%): 310 (55) M^+ , 282 (60), 281 (68), 230 (85), 202 (100); Gef.: C, 7.87; H, 1.51. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}_2\text{Sb}$) ber.: C, 7.73; H, 1.62%.

n-Propylantimondibromid (4)

12.0 g (0.041 mol) $n\text{-Pr}_2\text{SbBr}$ werden mit 15.0 g (0.041 mol) SbBr_3 5 h gerührt. Es entsteht ein braunes Öl, das in Petrolether aufgenommen wird. Bei -15°C fallen farblose Kristalle vom Fp. 55°C aus. Die Ausbeute beträgt 23.0 g (85%). **4**: $^1\text{H-NMR}$, 60 MHz, $\delta(\text{CDCl}_3)$ 1.12 t; 1.7–2.4 m; 2.4–2.8 m (3J 7 Hz). 360 MHz $\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ 0.717 t; 1.52–1.63 m; 1.67–1.72 m (3J 7.3 Hz). MS (70 eV, 50°C) m/z (%): 324 (10) M^+ , 281 (24), 244 (1), 164 (1), 121 (10), 43 (100). Gef.: C, 11.27; H, 2.20; ($\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}_2\text{Sb}$) ber.: C, 11.10; H, 2.10%.

n-Butylantimondibromid (5)

8.0 g (0.025 mol) $n\text{-Bu}_2\text{SbBr}$ werden mit 9.2 g (0.025 mol) SbBr_3 5 h gerührt. Es entsteht **5** als hellbraunes Öl, das beim Abkühlen erstarrt (Fp. 29°C). **5**: $^1\text{H-NMR}$ 360 MHz $\delta(\text{C}_6\text{D}_6)$ 0.766 t CH_3 ; 1.120 s, CH_2 , (3J 7.5 Hz), 1.52–1.61 m $\beta\text{-CH}_2$, 1.75–1.8 m $\alpha\text{-CH}_2$. MS (70 eV, 20°C) m/z (%): 338 (30) M^+ , 281 (60), 259 (5), 202 (100). Gef.: C, 12.93; H, 2.44. ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_2\text{Sb}$) ber.: C, 14.18; H, 2.68%.

Reaktion von Et_3Sb mit SbBr_3

2.7 g (0.012 mol) Et_3Sb werden mit 9.2 g (0.025 mol) SbBr_3 1.5 h gerührt. Dabei erwärmt sich die Mischung und färbt sich dunkel. Durch Aufnehmen in Diethylether wird Et_3SbBr_2 in einer Ausbeute von 4 g (84%) vom entstandenen Sb abgetrennt und durch Vergleich mit einer aus Et_3Sb und Br_2 erhaltenen Probe identifiziert. Et_3SbBr_2 : $^1\text{H-NMR}$, $\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ 1.42 t, 2.73 q.

Dank

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und Herrn Dr. W. Offermann für die Simulation und Interpretation des NMR-Spektrums von **3**.

Literatur

- 1 M. Wieber, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Sb Organoantimony Compounds, Part 2, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1981.
- 2 G.T. Morgan und G.R. Davies, Proc. Roy. Soc., London, A 110 (1926) 523.
- 3 A.L. Rheingold, P. Choudhury und M.F. El-Shazly, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 8 (1978) 453.
- 4 H.I. Weingarten und W.A. White, Monsanto Co. U.S. 3366655 (1965), C.A. 68 (1968) 95975.
- 5 R.R. Holmes und E.F. Bertaut, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 2983.
- 6 J.G. Stevens, J.M. Trooster, H.A. Meinema und J.G. Noltes, Inorg. Chem., 20 (1981) 801.
- 7 H.J. Breunig und W. Kanig, Phosphorus and Sulfur, 12 (1982) 149.