

Strukturen und Reaktionen von Methylantimondihalogeniden und Versuche zur Darstellung von Methylantimon

Hans Joachim Breunig, Michael Denker und Klaus H. Ebert

Fachbereich 2 der Universität Bremen, Postfach 330440, D-28334 Bremen (Deutschland)

(Eingegangen den 1. September 1993)

Abstract

MeSbCl₂ (1) and SbCl₃ give the adduct MeSbCl₂ · 0.6SbCl₃ (1a). MeSbBr₂ (2) reacts with NaI to form MeSbI₂ (3) and with Cr(CO)₅ THF to give Me(Br)₂SbCr(CO)₅ (4). The crystal structures of 1a, 2 and 4 are reported. Derivatives of methyl antimony are obtained by reaction of 2 or 4 with Mg in tetrahydrofuran.

Zusammenfassung

MeSbCl₂ (1) und SbCl₃ bilden das Addukt MeSbCl₂ · 0.6SbCl₃ (1a). MeSbBr₂ (2) reagiert mit NaI zu MeSbI₂ (3) und mit Cr(CO)₅ THF zu Me(Br)₂SbCr(CO)₅ (4). Die Kristallstrukturen von 1a, 2 und 4 werden mitgeteilt. Derivate des Methylantimons werden bei der Umsetzung von 2 oder 4 mit Mg in Tetrahydrofuran erhalten.

Key words: Antimony; Chromium; Crystal structure

1. Einleitung

Die Enthalogenierung von Alkylantimondihalogeniden mit Mg in THF führt in der Regel zu Antimonringen, (RSb)_n (n = 4, 5). Ringe mit sperrigen Substituenten sind im Kristall stabil, während Ringe mit schlanken Substituenten (R = Et, Pr, Bu) beim Einengen von Lösungen reversibel polymerisieren [1]. Vom Methylantimon sind bisher keine Ringe, sondern nur polymere Formen unterschiedlicher Farben beschrieben worden [1–4]. Wir berichten hier über die Bildung von Methylantimonketten mit Brom- oder Methylendgruppen und über Versuche, Methylantimonringe in Komplexen vom Typ (MeSb)_n (Cr(CO)₅)_m zu stabilisieren. Im Zusammenhang mit der Chemie des Methylantimon haben wir uns auch für die Methylantimondihalogenide als Ausgangsverbindungen interes-

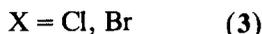
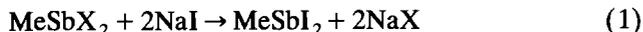
siert. Effektive Synthesen für MeSbCl₂ (1) und MeSbBr₂ (2) [5] und die Resultate der Röntgenstrukturanalyse von MeSbI₂ (3) [6] waren unlängst publiziert worden. Wir ergänzen diese Arbeiten nun durch eine einfache Methode zur Darstellung von MeSbI₂ (3) und durch Untersuchungen zur Struktur von 1, 2 und Me(Br)₂SbCr(CO)₅ (4), dem Edukt für Methylantimonringkomplexe.

2. Synthese und Strukturen von MeSbCl₂ · 0.6SbCl₃ (1a), MeSbBr₂ (2), MeSbI₂ (3) und Me(Br)₂SbCr(CO)₅ (4)

Farblose nadelförmige Einkristalle der Verbindung (1a) entstanden als Nebenprodukt von 1 bei der Synthese aus Me₂SbCl und SbCl₃ [5]. Einkristalle von 2 wurden durch Sublimation erhalten. Die bisher beschriebenen [6,7] Darstellungsweisen für MeSbI₂ ergeben häufig nur unzureichende Ausbeuten. Nahezu quantitativ wird MeSbI₂ durch Halogenaustausch aus

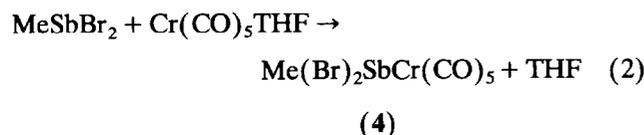
Correspondence to: Prof. Dr. H.J. Breunig.

MeSbCl₂ oder MeSbBr₂ und NaI in Aceton nach Gl. (1) gewonnen.



Der Austausch setzt sofort nach der Zugabe von NaI ein und ist nach kurzer Zeit vollständig. Das gebildete NaCl oder NaBr läßt sich leicht abtrennen. Auf ähnlichem Wege wurde unlängst auch PhSbI₂ synthetisiert [8]. Am Beispiel der Umsetzung von **2** mit NaI im Molverhältnis 1:1 wurde auch der partielle Austausch untersucht. Massenspektrometrisch konnte neben **2** und **3** auch das gemischte Halogenid MeSbBrI anhand seines Moleküliions nachgewiesen werden. Im ¹H-NMR-Spektrum in Benzol finden sich die Signale von **2**, **3** und ein neues Signal für MeSbBrI. Alle drei Signale sind stark verbreitert.

Der Komplex Me(Br)₂SbCr(CO)₅ (**4**) wurde durch Umsetzung von MeSbBr₂ mit Cr(CO)₅ THF nach Gl. (2) hergestellt.



Einkristalle von **4** entstanden bei der Umkristallisation aus Petrolether.

Die Kristalldaten von **1a**, **2**, und **4** sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Lage- und Temperaturparameter enthält die Tabelle 2. Wichtige Abstände

TABELLE 1. Kristalldaten von **1a**, **2** und **4** (Mo-K_α-Strahlung, λ = 71.073 pm)

	1a	2	4
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Orthorombisch
Kristallform	Nadeln	Nadeln	Nadeln
Kristallfarbe	Farblos	Farblos	Orange
Raumgruppe	P1 (quer)	P1 (quer)	Pbca
Z	2	2	8
a (pm)	903.5(5)	440.4(4)	652.1(2)
b (pm)	1000.0(5)	722.5(6)	1230.1(3)
c (pm)	117.05(7)	876.7(6)	3064.0(9)
α (°)	114.12(4)	85.16(6)	
β (°)	90.35(5)	88.69(6)	
γ (°)	89.57(4)	72.48(7)	
V (Å ³)	993.7(1)	265.1(4)	2457.7(12)
Summenformel	C ₅ H ₁₅ Cl ₁₉ Sb ₈	CH ₃ Br ₂ Sb	C ₆ H ₃ Br ₂ CrO ₅ Sb
Molare Masse	1722.78	296.6	488.7
d _{rönt} (Mg m ⁻³)	2.860	3.716	2.641
R (%)	3.71	4.83	3.70
R _w (%)	4.40	5.89	3.82
w = (σ ² (F) + gF ²) ⁻¹			
g	0.0002	0.0010	0.0004
GOOF	1.95	1.31	0.99

TABELLE 2. Atomkoordinaten (×10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (pm² × 10⁻¹) von von **1a**, **2**, und **3** mit Standardabweichungen

	x	y	z	U _{eq} ^a
Verbindung 1a				
Sb(1)	1212(1)	4508(1)	6941(1)	20(1)
Cl(11)	-704(2)	6002(2)	6657(2)	31(1)
Cl(12)	2981(2)	6011(2)	6581(2)	28(1)
C(11)	1266(10)	5737(8)	8916(7)	32(3)
Sb(2)	4416(1)	63(1)	3136(1)	20(1)
Cl(21)	3827(2)	2588(2)	4017(2)	26(1)
Cl(22)	5567(3)	106(3)	1407(2)	52(1)
Cl(23)	6608(2)	508(2)	4316(2)	33(1)
Sb(3)	582(1)	-532(1)	7874(1)	21(1)
Cl(31)	1164(2)	1972(2)	8543(2)	31(1)
Cl(32)	-1680(2)	-47(2)	8920(2)	32(1)
Cl(33)	-451(5)	-718(4)	6053(4)	38(1)
Sb(4)	3821(1)	5456(1)	3016(1)	20(1)
Cl(41)	5674(2)	6703(2)	2383(2)	31(1)
Cl(42)	1978(2)	6726(2)	2400(2)	34(1)
Cl(41)	3818(9)	3628(7)	1231(7)	29(3)
Verbindung 2				
Sb(1)	2089(2)	2999(1)	1778(1)	12(1)
Br(1)	4465(3)	5792(2)	2153(1)	19(1)
Br(2)	7346(3)	229(2)	1788(1)	18(1)
Cl(1)	1494(21)	2398(13)	4370(10)	2(2)
Verbindung 4				
Sb(1)	6077(1)	5605(1)	1583(1)	16(1)
Br(1)	4206(2)	4043(1)	1909(1)	35(1)
Br(2)	5090(3)	7012(1)	2126(1)	38(1)
Cl(1)	8973(20)	5230(9)	1852(4)	30(4)
Cr(1)	4946(3)	6192(1)	819(1)	13(1)
Cl(11)	6095(20)	7578(9)	941(3)	21(3)
O(1)	6737(12)	8422(6)	1012(3)	28(3)
Cl(12)	7463(23)	5729(8)	560(3)	23(4)
O(2)	8986(14)	5480(6)	400(3)	34(3)
Cl(13)	3730(19)	4793(9)	700(4)	23(4)
O(3)	2972(16)	3990(6)	628(3)	38(3)
Cl(14)	2387(21)	6660(8)	1039(3)	20(3)
O(4)	823(14)	6937(6)	1163(3)	31(3)
Cl(15)	4094(19)	6697(8)	277(4)	21(3)
O(5)	3529(14)	7004(6)	-61(3)	37(3)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

und Winkel befinden sich in Tabelle 3 und experimentelle Daten zu den Kristallstrukturen in Tabelle 5.

Im Kristall von **1a** wechseln sich zwei Schichten ab, von denen eine nur MeSbCl₂ enthält, während die andere zu 3/4 aus SbCl₃ und zu 1/4 aus MeSbCl₂ besteht. In den MeSbCl₂-Schichten gibt es zwei Arten von MeSbCl₂ Molekülen, die sich nur geringfügig unterscheiden. Die Bindungswinkel liegen in beiden Fällen nahe bei 90° und die Antimonatome besetzen die Spitzen von trigonalen Pyramiden, deren Basis aus Chlor- und Kohlenstoffatomen gebildet wird. Die Sb-Cl Bindungsabstände (239.2(3)–244.2(3) pm) sind etwas größer als bei SbCl₃ (236 pm [9]). Im Kristall sind die

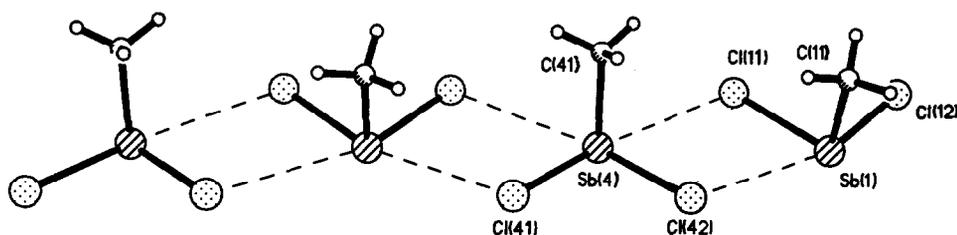
Abb. 1. Assoziation im MeSbCl₂-Strang von 1a.

TABELLE 3. Abstände und Winkel von 1a, 2 und 4 mit Standardabweichungen

Abstände (pm)	Bindungswinkel (°)		
Verbindung 1a			
Sb(1)–Cl(11)	242.2(3)	Cl(11)–Sb(1)–Cl(12)	90.9(1)
Sb(1)–Cl(11)	212.9(7)	Cl(12)–Sb(1)–C(11)	93.3(2)
Sb(1)–Cl(12)	239.2(3)	Cl(11)–Sb(1)–C(11)	92.4(2)
Sb(4)–Cl(41)	243.0(3)	Cl(41)–Sb(4)–Cl(42)	90.8(1)
Sb(4)–Cl(41)	214.1(6)	Cl(42)–Sb(4)–Cl(41)	93.4(2)
Sb(4)–Cl(42)	239.8(3)	Cl(41)–Sb(4)–C(41)	92.1(2)
Sb(4)...Cl(11)	335.2(3)		
Sb(4)...Cl(12)	341.7(3)		
Sb(1)...Cl(42)	344.0(3)		
Sb(1)...Cl(41)	333.7(3)		
Verbindung 2			
Sb(1)–Br(1)	258.3(3)	Br(1)–Sb(1)–Br(2)	97.6(1)
Sb(1)–Br(2)	256.4(3)	Br(1)–Sb(1)–C(1)	92.6(3)
Sb(1)–C(1)	230.1(9)	Br(2)–Sb(1)–C(1)	91.2(2)
Sb(1)...Br(1)	338.2(3)		
Sb(1)...Br(2)	329.8(3)		
Verbindung 4			
Sb(1)–Br(1)	248.6(2)	Br(1)–Sb(1)–Br(2)	98.1(1)
Sb(1)–Br(2)	248.6(2)	Br(1)–Sb(1)–C(1)	96.5(3)
Sb(1)–C(1)	211.2(12)	Br(2)–Sb(1)–C(1)	97.0(3)
Sb(1)–Cr(1)	255.6(2)	Br(1)–Sb(1)–Cr(1)	116.4(1)
Cr(1)–C(11)	189.1(2)	Br(2)–Sb(1)–Cr(1)	109.9(1)
Cr(1)–C(13)	193.0(12)	C(1)–Sb(1)–Cr(1)	132.6(3)
Cr(1)–C(15)	185.9(11)	Sb(1)–Cr(1)–C(11)	87.7(3)
Cr(1)–C(12)	191.0(14)	Sb(1)–Cr(1)–C(12)	92.8(3)
Cr(1)–C(14)	188.9(13)	Sb(1)–Cr(1)–C(13)	92.3(3)
C(11)–O(1)	114.0(14)	Sb(1)–Cr(1)–C(14)	90.8(3)
C(12)–O(2)	114.8(16)	Sb(1)–Cr(1)–C(15)	176.8(3)
C(13)–O(3)	112.6(14)	C(11)–Cr(1)–C(12)	90.6(5)
C(14)–O(4)	114.0(16)	C(11)–Cr(1)–C(13)	178.9(5)
C(15)–O(5)	116.2(14)	C(11)–Cr(1)–C(14)	90.3(5)
		C(11)–Cr(1)–C(15)	89.6(5)
		C(12)–Cr(1)–C(13)	90.5(5)
		C(12)–Cr(1)–C(14)	176.3(5)
		C(12)–Cr(1)–C(15)	89.1(5)
		C(13)–Cr(1)–C(14)	88.6(5)
		C(13)–Cr(1)–C(15)	90.3(5)
		C(14)–Cr(1)–C(15)	87.3(5)
		Cr(1)–C(11)–O(1)	178.2(10)
		Cr(1)–C(12)–O(2)	178.0(9)
		Cr(1)–C(13)–O(3)	178.1(10)
		Cr(1)–C(14)–O(4)	178.5(9)
		Cr(1)–C(15)–O(5)	178.8(9)

MeSbCl₂ Moleküle über zwischenmolekulare Sb...Cl Kontaktabstände von 333.7–355.2 pm zu Ketten assoziiert. Vergleichbare Kontakte gibt es bei SbCl₃ (Sb...Cl > 350 pm [9]) oder PhSbCl₂ (344.3 (2) pm [8]). Die Anordnung der Moleküle in der Kette ist in der Abb. 1 gezeigt. Aus der gewellten Schicht der Sb- und Cl-Atome ragen die Methylgruppen nach einer Seite heraus. Nebeneinanderliegende Moleküle öffnen ihre SbCl₂-Winkel in entgegengesetzter Richtung.

In den Kristallen von MeSbBr₂ (2) liegen ebenfalls trigonal pyramidale Moleküle vor. Die Sb–Br-Abstände (258.3 (3) pm und 256.4 (3) pm) sind etwas größer als die von kristallinem SbBr₃ (250 und 249 pm) [9]. Die Winkel Br–Sb–C liegen nahe bei 90°. Der Br–Sb–Br-Winkel ist demgegenüber mit 97.6(1)° deutlich aufgeweitet. Entsprechende Winkel am SbBr₃ betragen 95°. Auch die MeSbBr₂-Moleküle sind im Kristall zu Ketten assoziiert. Die zwischenmolekularen Sb...Br Kontaktabstände betragen 329.8 bzw. 338.2 pm. Sie sind also deutlich kürzer, als bei den beiden Strukturen von SbBr₃ (350 pm, 375 pm [9]) oder bei PhSbBr₂ (362.0 (1) pm [8]). In Abb. 2 sind die Kettenassoziate von MeSbBr₂ dargestellt. Anders als in der MeSbCl₂-Kette liegen hier die Moleküle hintereinander und die SbBr₂-Winkel öffnen sich gleichsinnig zum benachbarten Sb-Atom. Die Methylgruppen ragen stets auf der gleichen Seite aus der Ebene von Brom- und Antimonatomen heraus. Eine ähnliche koordinationspolymere Struktur besitzt auch MeSbI₂ [6].

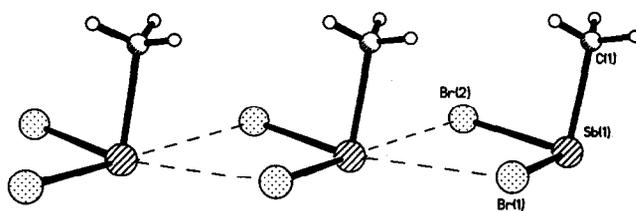
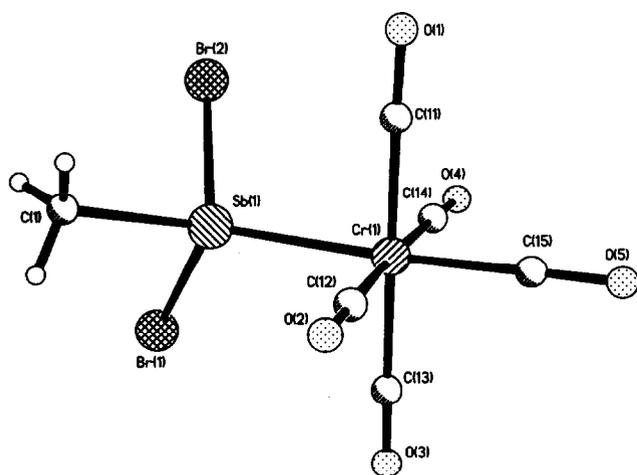
Abb. 2. Anordnung der MeSbBr₂-Moleküle in der Struktur von 2.

TABELLE 4. Mittlere Abstände und Winkel bei Methylantimon-dihalogeniden

Verbindung	X	Abstände (pm)			Winkel (°)
		Sb-X	Sb...X	Sb...X/Sb-X	
MeSbCl ₂ in 1a	Cl	242	342	1.4	164
MeSbBr ₂	Br	257	334	1.3	165
MeSbI ₂ [6]	I	278	343	1.2	167

Eine Auswahl von Abständen und Winkeln von MeSbCl₂ in 1a, von MeSbBr₂ und von MeSbI₂ ist zu Vergleichszwecken in der Tabelle 4 zusammengestellt. Als ungefähres Maß für die Stärke der zwischenmolekularen Wechselwirkungen dient dabei der Quotient der längeren und kürzeren Antimon-Halogen-Abstände. Der Vergleich zeigt die erwartete Zunahme der Wechselwirkungen mit schwerer werdendem Halogen. Die gleiche Tendenz zeigt sich auch bei der von Pauling [10] eingeführten Abschätzung der Bindungsstärken: Für die zwischenmolekularen Antimon-Halogen-Wechselwirkungen ergeben sich bei MeSbCl₂, MeSbBr₂ oder MeSbI₂ ungefähr die Werte 0.1, 0.2 bzw. 0.3.

In den Kristallen des Komplexes 4 liegen Me-(Br)₂SbCr(CO)₅-Einheiten vor, die nur wenig untereinander assoziiert sind (Abb. 3). Die Komplexierung führt zu Veränderungen der Geometrie von MeSbBr₂. So werden die Sb-Br- und Sb-C-Bindungen verkürzt und die C-Sb-Br-Winkel gespreizt. Letztere sind bei 4 aber noch deutlich kleiner als der Tetraederwinkel, der bei Antimonatomen, mit vier gleichen Liganden gefunden wird [6]. Entsprechend groß sind die Br-Sb-Cr-Winkel und besonders der C-Sb-Cr-Winkel von 132°. Die fast ekliptische Stellung der CH₃-Gruppe am Sb

Abb. 3. Struktur von Me(Br)₂SbCr(CO)₅ (4).

zu einer CO Gruppe am Cr mag für dieses "Abkippen" der CH₃SbBr₂-Pyramide verantwortlich sein.

3. Reduktion von CH₃SbBr₂ (2) und CH₃(Br)₂SbCr(CO)₅ (4)

Als Reduktionsmittel von Alkylantimon-dihalogeniden haben sich Magnesiumspäne in THF bewährt. Auch MeSbBr₂ wird durch dieses Reagens enthalogeniert. Anders als beispielsweise im Fall von EtSbBr₂ [1], wird das Brom dabei nur unvollständig entfernt. Aus der farblosen Reaktionslösung fällt ein Feststoff aus, dessen durchschnittliche Zusammensetzung ungefähr der Formel Br(MeSb)₁₂Br entspricht. Das Massenspektrum dieses Produkts zeigt die Signale von Me₂SbBr und von Oligomeren des Typs (MeSb)_n (n = 3–5). Die Entfernung der Bromatome gelingt, wenn der Festkörper mit überschüssigem Me₄Sb₂ und Mg in THF umgesetzt wird. Dabei entsteht, wie NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, zunächst das in Kohlenwasserstoffen gut lösliche Tristiban Me(SbMe)₃Me [11]. Dieses eliminiert nach der Aufarbeitung Me₄Sb₂ und es bildet sich ein schwarzer, glänzender Festkörper dessen Analyse der Zusammensetzung Me(SbMe)₁₃Me entspricht. Auch dieser Feststoff ist in Wasser und in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Er kann bei vermindertem Druck und einer Temperatur von ca. 150°C unter teilweiser Bildung von Me₃Sb und Me₄Sb₂ sublimiert werden. Dabei entstehen Schichten, die an der Luft langsam violett, braun und gelb werden. In EI-Massenspektren des schwarzen Produkts finden sich bei einer Elektronenenergie von 70 eV intensive Signale von Me₄Sb₂ und von (MeSb)₃. Daneben treten auch die Signale der höheren Oligomeren der Formel (MeSb)_n (n = 4, 5) mit geringer Intensität auf. Bei vermindelter Elektronenenergie steigt die relative Intensität der höheren Oligomeren nicht an. Dies zeigt, daß die Ionen des trimeren Methylantimons vermutlich keine Fragmente der Tetrameren oder Pentameren sind. Molekülionen der Oligomeren treten auch im DCI-Massenspektrum auf. Dabei wird zusätzlich ein Signal des Hexameren gefunden. Diese Befunde lassen sich mit der Annahme deuten, daß im schwarzen Festkörper Ketten von MeSb-Einheiten mit Me₂Sb-Endgruppen vorliegen, die unter MS-Bedingungen und möglicherweise auch bei der Sublimation zu Methylantimonringen und Tetramethyldistiban zerfallen. Die Existenz von Methylantimonringen in der Gasphase ist freilich damit nicht bewiesen. Sie kann vor dem Hintergrund der massenspektroskopischen Befunde allerdings auch nicht ausgeschlossen werden. In kondensierter Phase ergaben unsere Untersuchungen bisher keine Hinweise auf Methylantimonringe des Typs (MeSb)_n (n = 3–6).

Es wurde daher versucht, Methylantimonringe als Metallocarbonylkomplexe abzufangen. Zu diesem Zweck wurde **4** (oder **2** und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$) mit Mg in THF umgesetzt. Es entstanden orangefarbene Festkörper, die in Kohlenwasserstoffen löslich sind. Dabei handelt es sich vermutlich um ein Gemisch verschiedener Methylantimonringkomplexe. Die Massenspektren zeigen die Signale der Ionen $(\text{MeSb})_n[\text{Cr}(\text{CO})_5]_m^+$ ($n = 5, m = 1, 2; n = 4, m = 1-3; n = 3, m = 1$) und in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in C_6D_6 sind viele Singulettensignale zu erkennen. Die IR-Spektren zeigen das für $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Einheiten übliche Muster. Versuche, aus dem Produktgemisch einzelne Komplexe zu isolieren, blieben bisher ohne Erfolg.

4. Experimenteller teil

Alle Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen wurden in Ar- Atmosphäre in Ar-gesättigten, getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von MeSbCl_2 (**1**) und MeSbBr_2 (**2**) erfolgte wie beschrieben [5] durch Umsetzung äquimolarer Mengen der entsprechenden Dimethylantimonhalogenide und Antimontrihalogenide. Im Fall der Synthese von **1** wuchsen zur Röntgenstruktur geeignete Einkristalle der Zusammensetzung $\text{MeSbCl}_2 \cdot 0.6\text{SbCl}_3$ (**1a**) beim Abkühlen der öligen Reaktionsmischung. Einkristalle von MeSbBr_2 wurden durch Sublimation gewonnen. Experimentelle Daten zu den Strukturanalysen enthält die Tabelle 5. Folgende Spektrometer wurden benutzt: MS CH7A, Varian MAT, NMR, Bruker WH 360, 360 Mz. Die MS-Daten beziehen sich auf das intensivste Signal einer Signalschar. Die Zuordnung stützt sich auf den Vergleich von gemessenen und theoretisch berechneten Isotopenverteilungen.

4.1. Methylantimondiiodid (**3**)

(a) Zu 0.75 g (3.6 mmol) **1** in 40 ml Aceton werden 1.08 g (7.2 mmol) NaI in 5 ml Aceton langsam unter

Rühren bei 5°C zugetropft. An der Eintropfstelle entsteht sofort eine Gelbfärbung. Nach einstündigem Rühren wird das gebildete NaCl in der Fritte abgetrennt. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels fällt Methylantimondiiodid als gelber Feststoff (Fp. 112°C, Lit. [12] 110°C) an. Die Ausbeute beträgt 1.05 g (75% d. Th.) Die $^1\text{H-NMR}$ - und MS-Daten stimmen mit der Literatur [13] überein.

(b) Wie oben beschrieben werden 2.41 g (8.1 mmol) **2** in 20 ml Aceton und 2.43 g (16.2 mmol) NaI in 10 ml Aceton umgesetzt. Dabei werden 3.10 g (98% d. Th.) MeSbI_2 erhalten.

4.2. Pentacarbonyl(methyldibromostiban)chrom (**4**)

3.0 g (13.6 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 125 ml THF gelöst und 5 h bestrahlt bis die CO Entwicklung beendet ist. Diese Lösung von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ THF wird langsam zu einer Lösung von 4.0 g (13.5 mmol) MeSbBr_2 in ca. 30 ml THF zugetropft. Dann wird 15 h bei RT gerührt und anschließend das THF i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird erst mit 100 ml und dann mehrmals mit 50 ml Petrolether ausgewaschen. Aus den Petroletherlösungen fallen bei -25°C 1.66 g (25.2% d. Th.) gelbe Kristalle von $\text{MeSbBr}_2\text{Cr}(\text{CO})_5$ (Fp. $73^\circ\text{C}-76^\circ\text{C}$) aus. Weiteres Produkt fällt beim Einengen der Lösungen an. MS (70 eV, 60°C) m/e (rel. Int.) 488 (33) M^+ , 404 (8) $\text{M}^+ - 2\text{CO}$, 376 (45) $\text{M}^+ - 4\text{CO}$, 348 (50) $\text{M}^+ - 5\text{CO}$, 296 (5) MeSbBr_2 , 281 (23) SbBr_2 , 52 Cr (100). $^1\text{H-NMR}$; $\delta = 1.51$ ppm s, IR (Nujol) ν (CO) 2075.8 m, 1981.5 m, 1963.8 (st); Gef.: C, 14.74; H, 0.80; Br, 32.73; $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{CrO}_5\text{Sb}$ ber.: C, 14.75; H, 0.62; Br, 32.70%.

4.3. Reduktion von Methylantimontribromid (**2**)

30 g (0.10 mol) **2** in 160 ml THF werden langsam zu 2.5 g (0.10 mol) Mg getropft. Unter leichtem Erwärmen bildet sich ein schwarzer Festkörper, der mehrmals mit THF gewaschen wird. Die Ausbeute dieses bromhaltigen Rohprodukts der ungefähren Zusammensetzung $(\text{MeSb})_{12}\text{Br}_2$ beträgt 12.6 g (84% d. Th.). MS-EI (70

TABELLE 5. Daten zur Kristallstrukturbestimmung von **1a**, **2** und **4**

Allgemeines:

Messgerät: Siemens P4, 2 θ -Bereich: $5-55^\circ$; Graphitmonochromator; Mo - $\text{K}\alpha$ Strahlung; Meßmethode: 2θ -w; 3 Referenzreflexe; Lösung und Verfeinerung mit dem Programmpaket SHELXTL (VMS) [14]. $T = 153$ K. Absorptionskorrektur mit dem Programm DIFABS [15];

1a: Meßbereich: $0 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 12$, $-15 \leq l \leq 15$; 4935 gemessene Reflexe; 4577 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 1.10\%$); 3654 Reflexe mit $F > 6\sigma(F)$; $\mu = 6.638 \text{ mm}^{-1}$; Lösung durch direkte Methoden; Verfeinerung: Full-Matrix Least-Squares (Sb, Cl und C anisotrop; H-Atome reitend auf den C-Atomen); Reflex/Parameterverhältnis: 24.9.

2: Meßbereich: $-5 \leq h \leq 5$, $-9 \leq k \leq 9$, $-11 \leq l \leq 11$; 2519 gemessene Reflexe; 1231 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 2.01\%$); 929 Reflexe mit $F > 6\sigma(F)$; $\mu = 20.095 \text{ mm}^{-1}$; Lösung durch direkte Methoden; Verfeinerung: Full-Matrix Least-Squares (Sb und Br anisotrop; C isotrop; H-Atome reitend auf den C-Atomen); Reflex/Parameterverhältnis: 27.3.

4: Meßbereich: $0 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 16$, $-39 \leq l \leq 39$; 6484 gemessene Reflexe; 2840 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 1.53\%$); 1337 Reflexe mit $F > 6\sigma(F)$; $\mu = 9.581 \text{ mm}^{-1}$; Lösung durch direkte Methoden; Verfeinerung: Full-Matrix Least-Squares (Sb, Cr, Br, O und C anisotrop; H-Atome reitend auf C-Atomen); Reflex/Parameterverhältnis: 9.8.

eV, 150°C) *m/e* (rel. Int.) 684 (1) Me₅Sb₅, 669 (1) Me₄Sb₅, 548 (2) (MeSb)₄, 533 (2) Me₃Sb₄, 410 (90) Me₃Sb₃, 395 (70) Me₂Sb₃, 380 (30) MeSb₃, 365 (30) Sb₃, 232 (50) Me₂SbBr, 217 (70) MeSbBr, 166 (35) Me₃Sb, 151 (100) Me₂Sb, 136 (35) MeSb. Gef.: C, 5.73; H, 1.86; Sb 82.77. C₁₂H₃₆Sb₁₂Br₂ ber.: C 8.00; H 2.01, Sb 81.1%. Zum vollständigen Methylieren und Reinigen werden 1.6 g dieses Rohproduktes in 50 ml THF mit 7 g Me₄Sb₂ und 1 g Mg-Spänen 12 h gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Petrolether ausgewaschen. Aus den gelben PE-Lösungen werden das Lösungsmittel und der Überschuß an Me₄Sb₂ abdestilliert. Zurück bleiben 0.43 g eines schwarzen Feststoffs der Zusammensetzung Me(MeSb)₁₃Me (29.5% d.Th.) MS-EI (70 eV, 150°C) *m/e* (rel. Int.): 684 (1) Me₅Sb₅, 669 (1) Me₄Sb₅, 548 (2) Me₄Sb₄, 533 (2) Me₃Sb₄, 410 (30) Me₃Sb₃, 395 (25) Me₂Sb₃, 380 (30) MeSb₃, 365 (100) Sb₃, 304 (50) Me₄Sb₂, 289 (60) Me₃Sb₂, 151 (100) Me₂Sb, 136 (20) MeSb. MS-DCI(+) (NH₃, *m/e* (rel. Int.)): 823 (1) Me₆Sb₆H, 685 (5) Me₅Sb₅H, 549 (8) Me₄Sb₄H, 410 (4) Me₃Sb₃, 168 (100). Gef.; C, 9.95 H, 2.63 C₁₅H₄₅Sb₁₃ ber.: C 9.96, H 2.51%.

4.4. Reduktion von Pentacarbonyl(methyldibromostibin)chrom (4)

3.2 g (14.5 mmol) Cr(CO)₆ werden in 150 ml THF ca. 5 h bestrahlt und zu 5.0 g (17 mmol) MeSbBr₂ getropft. Die Lösung wird 12 h bei RT gerührt, sodas sich der Komplex 4 bildet. Danach werden 0.42 g (17 mmol) Mg-Späne zugegeben und die Mischung wird weitere 4 h gerührt. Hierauf wird das THF i. Vak. entfernt und der Rückstand mit PE ausgewaschen. Bei -25°C entstehen im Verlauf von fünf Tagen 1.2 g rote Festkörper. MS (70 eV, 150°C) *m/e* (rel. Int.): 1295 (1) (MeSb)₅[Cr(CO)₅]₃, 1121 (1) (MeSb)₄[Cr(CO)₅]₃, 1067 (4) (MeSb)₅[Cr(CO)₅]₂, 929 (2) (MeSb)₄Cr(CO)₅, 875 (5) (MeSb)₅Cr(CO)₅, 847 (1), 817 (1), 789 (1), 763 (4),

575 (5) (MeSb)₃Cr(CO)₄, 410 (100) (MeSb)₃, 395 (80), 365 (80).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 M. Ates, H.J. Breunig, S. Gülec, W. Offermann, K. Häberle, und M. Dräger, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 473.
- 2 A.L. Rheingold und P. Choudhury, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 155.
- 3 P. Choudhury und A.L. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta*, 28 (1978) L 127.
- 4 P. Choudhury, M.F. El Shazly, C. Spring und A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 543
- 5 M. Ates, H.J. Breunig und S. Gülec, *J. Organomet. Chem.*, 364 (1989) 67.
- 6 H.J. Breunig, K.H. Ebert, S. Gülec, M. Dräger, D.B. Sowerby, M.J. Begley und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 427 (1992) 39.
- 7 M. Wieber, in *Gmelin Handbook of Inorganic Compounds, Sb Organoantimony Compounds*, Part 2, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1981, p. 114.
- 8 O. Mundt, G. Becker, H. Stadelmann und H. Thurn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 617 (1992) 59.
- 9 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon, Oxford, 1975, p. 707.
- 10 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- 11 M. Ates, H.J. Breunig, K. Ebert, S. Gülec, R. Kaller und M. Dräger, *Organometallics*, 11 (1992) 145.
- 12 K. Broderick, R. Palmer und D. Breiting, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 360.
- 13 H.J. Breunig und W. Kanig, *Phosphorus and Sulfur*, 12 (1982) 149.
- 14 Siemens SHELXTL PLUS: Release 4.0 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, WI, USA, 1989.
- 15 N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.