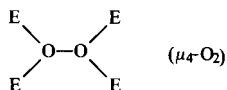


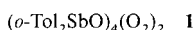
# Ein $\mu_4$ -Peroxokomplex des Antimons: Synthese und Struktur von $(o\text{-Tol}_2\text{SbO})_4(\text{O}_2)_2$ \*\*

Hans Joachim Breunig,\* Tamara Krüger und  
Enno Lork

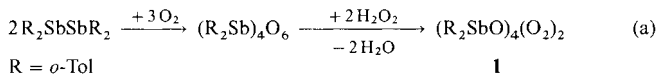
Peroxide von Hauptgruppenelementen enthalten die Disauerstoffgruppe in der Regel als verbrückende Einheit ( $\mu\text{-O}_2$ ) in der Anordnung E-O-O-E.<sup>[1]</sup> Die vierfach verbrückende Anordnung wurde bisher erst zweimal bei Übergangsmetallkomplexen realisiert.<sup>[2, 3]</sup>



Wir berichten hier am Beispiel von **1** ( $o\text{-Tol} = o\text{-Tolyl}$ ) über die Synthese und Struktur des ersten Hauptgruppenelementperoxids mit  $\mu_4\text{-O}_2$ -Koordination. Die bekannten Organoantimonperoxide wurden als  $\mu\text{-O}_2$ -Verbindungen beschrieben.<sup>[4–7]</sup>



Die Synthese von **1** gelingt gemäß Gleichung (a) durch vollständige Oxidation von Tetra-*o*-tolyl-distiban an der Luft und anschließende Umsetzung mit Wasserstoffperoxid. Die Vorstufe  $(o\text{-Tol}_2\text{Sb})_4\text{O}_6$  konnte massenspektrometrisch und elementaranalytisch nachgewiesen werden.



Das neuartige Peroxid **1** ist ein farbloser, bei Raumtemperatur stabiler Festkörper, der sich in organischen Solventien gut löst. Die verwandte Phosphorverbindung,  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OO}(\text{O})\text{PPh}_2$  zerfällt hingegen schon oberhalb von  $-80^\circ\text{C}$ .<sup>[8]</sup> Massenspektren von **1** zeigen unabhängig von der Ionisierungstechnik (DCI, EI) stets das Molekülion als Ion höchster Masse.

Die Struktur von **1** im Kristall wurde nach der Umkristallisation aus Toluol an einem Einkristall der Zusammensetzung  $\mathbf{1} \cdot 0.5$  Toluol durch Röntgenstrukturanalyse<sup>[9]</sup> bestimmt. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige Moleküle von **1** und ein Toluolmolekül. Die Struktur eines der Moleküle von **1** zeigt Abbildung 1. Die Antimonatome und die Sauerstoffatome bilden einen geschlossenen Käfig, der aus einem  $(\text{SbO})_4$ -Heterocyclus und zwei  $\text{O}_2$ -Brücken besteht. Die  $(\text{SbO})_4$ -Einheit kann annähernd als gefaltetes Viereck beschrieben werden, dessen Kanten aus schwach gewinkelten O-Sb-O-Gruppen bestehen. Die Faltung geschieht längs der Achsen, die zwei gegenüber stehende Sauerstoffatome verbinden. Sie bewirkt eine Annäherung der vier Antimonatome zu einem Quadrat, dessen Fläche oberhalb und unterhalb von den zueinander senkrecht stehenden  $\mu_4\text{-O}_2$ -Gruppen überdacht ist. Nach außen ist der kompakte Antimon-Sauerstoff-Käfig durch die ungefähr senkrecht aufeinander stehenden *o*-Tolylgruppen abgeschirmt, so daß enge zwischenmolekulare Kontakte der Käfigmoleküle untereinander oder zu den Toluolmolekülen unterbleiben. Die gute Löslichkeit und die vergleichsweise gute Beständigkeit von **1** kann

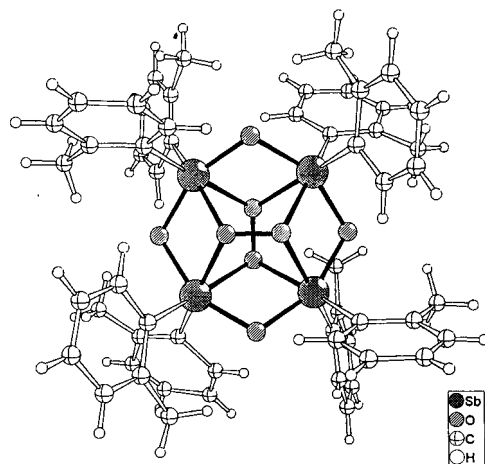


Abb. 1. Struktur eines der unabhängigen Moleküle von **1** im Kristall. Ausgewählte mittlere Bindungslängen [pm] und Winkel  $^\circ$ : O-O 147.8, Sb-O(Sb) 195.4, Sb-O(O) 222.5, O-Sb-O 153.3, Sb-O-O 113.5, O-Sb-O 74.2, Sb-O-Sb 93.7.

mit der koordinativen Absättigung der Atome im Käfig und dessen Abschirmung durch die *o*-Tolylgruppen erklärt werden. Die O-O-Bindungslängen der Peroxidbrücken betragen im Mittel 147 pm. Ähnliche Werte wurden auch im  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekül<sup>[1]</sup> und bei Organoantimonalkylperoxiden<sup>[5]</sup> gefunden. Die Sb-O-Distanzen innerhalb des  $(\text{SbO})_4$ -Rings liegen mit einem Mittelwert von 196 pm im üblichen Bereich der Sb-O-Einfachbindungslängen.<sup>[10]</sup> Dagegen sind die Bindungen von den Antimonatomen zu den Sauerstoffatomen der Peroxogruppen in **1** mit 226 pm deutlich länger. Sie übertreffen die Sb-O-Bindungslängen bei den Alkylperoxiden des Antimons um 15–20 pm.<sup>[5]</sup> Ähnlich lange Abstände treten manchmal bei Bindungen von Antimonatomen zu dreifach verbrückenden Sauerstoffatomen auf.<sup>[7]</sup> Vermutlich bleibt die Struktur von **1** auch in Lösung erhalten. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Benzol zeigt dementsprechend die Äquivalenz aller *o*-Tolylgruppen an. Das Raman-Spektrum zeigt im Erwartungsbereich für die O-O-Valenzschwingung von Peroxiden<sup>[2, 11]</sup> ein Signal mittlerer Intensität bei  $798.6\text{ cm}^{-1}$  sowie mehrere schwache Linien.

Vergleicht man die Molekülstruktur von **1** mit den beiden bisher bekannten Übergangsmetallkomplexen mit vierfach verbrückenden  $\text{O}_2$ -Liganden, so zeigen sich im Fall von  $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{O}_2)(\text{O}_2\text{CPh})_{12}(\text{OH}_2)_2]$ <sup>[2]</sup> wenig Gemeinsamkeiten, da die Peroxogruppe in diesem Eisenkomplex von den Metallatomen in ebener Anordnung umgeben ist. Verblüffend groß ist hingegen die Ähnlichkeit mit dem Anion von  $\text{K}_4[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2)_2]$ .<sup>[3]</sup> Die Struktur dieser anorganischen Molybdänverbindung kann von der von **1** direkt abgeleitet werden, wenn man die Antimonatome durch Molybdänatome und die *o*-Tolylgruppen durch Sauerstoffatome ersetzt. Diese Strukturverwandtschaft zwischen einem Organoantimonperoxid und einem Peroxomolybdat ist überraschend, aber nicht ganz ohne Beispiel. Eine ähnliche Beziehung gibt es auch zwischen  $(\text{Ph}_2\text{Sb})_4\text{O}_6$ <sup>[7]</sup> und dem Anion  $[(\text{Ph}_2\text{Sb})_2(\text{MoO}_2)_2\text{O}_6]^{2-}$ .<sup>[12]</sup> Sie läßt sich auf die Ähnlichkeit der Radien sechsfach koordinierter  $\text{Mo}^{6+}$ - (73 pm) und  $\text{Sb}^{5+}$ -Ionen (74 pm) zurückführen.

Zur Verdeutlichung der Geometrie von **1** ist auch ein Vergleich mit der  $\text{P}_4\text{O}_6$ -Struktur hilfreich, denn der Austausch von zwei Brückensauerstoffatomen durch Peroxogruppen führt zu analogen Käfigen. Die Betrachtung der räumlichen Strukturen offenbart jedoch deutliche Unterschiede: Während die Phosphoratome in  $\text{P}_4\text{O}_6$  einen Tetraeder bilden, ist die Anordnung der Antimonatome in **1** quadratisch.

[\*] Prof. Dr. H. J. Breunig, T. Krüger, Dr. E. Lork  
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie (FB 02)  
der Universität  
Postfach 330 440, D-28334 Bremen  
Telefax: Int. + 421/218 4042  
E-mail: breunig@chemie.uni-bremen.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Frau W. Buß und Herrn Prof. Dr. R. Minkwitz von der Universität Dortmund für die Aufnahme des Raman-Spektrums.

## Experimentelles

(*o*-Tol<sub>2</sub>Sb)<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: Durch eine gelbe Lösung von 3.01 g (4.97 mmol) Tetra(*o*-tolyl)distiban [13] in 150 mL Diethylether wurde zwei Stunden lang Luft geleitet. Dabei entfärbte sich die Lösung, und es entstanden 3.01 g (92.1 %) (*o*-Tol<sub>2</sub>Sb)<sub>4</sub>O<sub>6</sub> als weißes, in Kohlenwasserstoffen unlösliches Pulver. MS (DCI positiv, NH<sub>3</sub>): *m/z*(%) 1313 (16) [M<sup>+</sup> + H], 320 (100) [(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>SbH<sup>+</sup>].

**1:** Zu einer Suspension von 0.94 g (0.70 mmol) (*o*-Tol<sub>2</sub>Sb)<sub>4</sub>O<sub>6</sub> in 100 mL Diethylether wurden 75 mL einer 30proz. wäßrigen Lösung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> langsam unter Rühren zugegeben. Nach vierstündigem Rühren wurde ein weißer Festkörper erhalten, der mit Wasser und Diethylether gewaschen und bei vermindertem Druck getrocknet wurde. Die Ausbeute betrug 0.90 g (76.8 %). <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 2.47 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 6.72–6.78, 6.90–6.92, 6.98–7.02, 7.90–7.95 (m, 4H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); MS (DCI pos., NH<sub>3</sub>): *m/z*(%) 1345 (100) [M<sup>+</sup>].

Eingegangen am 11. Oktober 1996 [Z 9648]

**Stichworte:** Antimon · Hauptgruppenelemente · Peroxide

- [1] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1984.
- [2] W. Micklitz, S. G. Bott, J. G. Bentsen, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 372–374.
- [3] R. Stomberg, L. Trysberg, I. Larking, *Acta Chem. Scand.* **1970**, *24*, 2678–2679.
- [4] J. Dahlmann, A. Rieche, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1544–1549.
- [5] Z. A. Starikova, T. M. Shchegolova, V. K. Trunov, I. E. Pokrovskaya, *Kristallografiya* **1978**, *23*, 769–773; *Sov. Phys. Crystallogr. (Engl. Transl.)* **1978**, *23*, 547–549.
- [6] M. Mirbach, M. Wieber in *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Sb Organotin Compounds*, Part 5, 8th ed., Springer, Berlin, **1990**, S. 115.
- [7] J. Bordner, G. O. Doak, T. S. Everett, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4206–4213.
- [8] R. L. Damley, K. R. Kabre, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4805–4810.
- [9] Kristallabmessungen 0.4 × 0.2 × 0.1 mm, Kristallsystem triklin, Raumgruppe P1, Zellabmessungen *a* = 1375.80(10), *b* = 1812.3(3), *c* = 2321.0(3) pm, α = 92.320(10), β = 107.060(10), γ = 90.280(10)°, *V* = 0.55271(10) nm<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ<sub>ber.</sub> = 1.671 Mg m<sup>-3</sup>, 2θ<sub>max.</sub> = 47.2°, Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer, MoKα-Strahlung, λ = 0.71073 pm, Scanmodus ω/θ, *T* = 173(2) K, Zahl der gemessenen Reflexe 18 311, Absorptionskoeffizient 1.987 mm<sup>-1</sup>, Absorptionskorrektur semiempirisch aus Ψ-Scans, Strukturlösungsverfahren Direkte Methoden, Strukturprogramm SHELXS-86, Verfeinerungsverfahren Vollmatrix-kleinst-Quadrat-Verfeinerung an F<sup>2</sup>, Verfeinerungsprogramm SHELXL-93, Zahl der freien Parameter 1307, Wasserstoffatome geometrisch positioniert und mit einem Reitermodell verfeinert, endgültige *R*-Werte (*I* > 2σ(*I*), *R*<sub>1</sub> = 0.0480, *wR*<sub>2</sub> = 0.0917. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturdaten) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-156“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [10] (Ph<sub>2</sub>Sb)<sub>2</sub>O: Sb–O 197 pm; J. Bordner, B. C. Andrews, G. G. Long, *Cryst. Struct. Commun.* **1974**, *3*, 53–56; [tBuOOSb(Ph<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O: Sb–O(Sb) 197.4 pm, Sb–O(O) 208.8 pm [5].
- [11] S. Ahmad, J. D. McCallum, A. K. Shiemke, E. H. Appelman, T. M. Loehr, J. Sanders-Loehr, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2230–2233.
- [12] D. B. Sowerby in *The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1994**, S. 72.
- [13] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1490–1494.

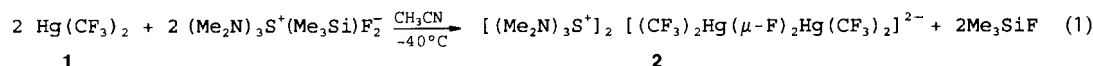
[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-F)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> – Synthese, Struktur und Reaktivität\*\*

Detlef Viets, Enno Lork, Paul G. Watson und Rüdiger Mews\*

Professor Oskar Glemser zum 85. Geburtstag gewidmet

Mercuraheterocyclen sind in jüngster Zeit erfolgreich als Wirtmoleküle für X<sup>-</sup>-Ionen (X = Cl, Br, I) eingesetzt worden.<sup>[1, 2]</sup> Als erstes anionisches Organoquecksilberderivat wurde das 2:1-Addukt von 1,2-Phenylendiquecksilberdichlorid und Tetraphenylphosphoniumchlorid röntgenographisch charakterisiert.<sup>[3]</sup> Auch einkernige Organoquecksilberverbindungen R<sup>1</sup>HgR<sup>2</sup> weisen Acceptoreigenschaften auf, die bei Perfluoralkylderivaten besonders ausgeprägt sind. Für Bis(trifluormethyl)quecksilber, der ersten perfluorierten metallorganischen Verbindung,<sup>[4]</sup> wiesen Emeléus und Lagowski konduktometrisch nach, daß in wäßriger Lösung X<sup>-</sup>-Ionen (X = Cl, Br, I) unter Bildung von [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HgX]<sup>-</sup> und [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HgX<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> addiert werden.<sup>[5]</sup> Durch Verwendung großer organischer Kationen (Ph<sub>4</sub>P<sup>+</sup>, Ph<sub>4</sub>As<sup>+</sup>) konnten Korpar-Čolig et al. unter ähnlichen Bedingungen kristalline Salze Ph<sub>4</sub>A<sup>+</sup>[(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HgX]<sup>-</sup> (A = P, As; X = Cl, Br, I) isolieren. Gemäß Röntgenstrukturanalyse liegen im Festkörper Halogenid-verbrückte Dimere vor, wie bei [(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg(μ-Cl)<sub>2</sub>Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> festgestellt wurde.<sup>[6]</sup> Alle Versuche, analoge Fluorokomplexe herzustellen, waren bisher erfolglos.

Durch Umsetzung von (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg **1** und TAS-Fluorid (Me<sub>2</sub>-N)<sub>3</sub>S<sup>+</sup>(Me<sub>3</sub>Si)F<sub>2</sub><sup>-</sup> [7] (TAS = (Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>S<sup>+</sup>) gelang uns nun die Synthese des ersten anionischen Fluoroquecksilberkomplexes [Gl. (1)].



Mit Diethylether wurde **2** bei –40 °C aus CH<sub>3</sub>CN quantitativ als farbloser Feststoff ausgefällt. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum weist die erwarteten zwei Signale bei δ = –35.3 (s, CF<sub>3</sub>) und –83.6 (s, br., HgF) auf. Hg–F-Kopplung (<sup>2</sup>*J* = 1324 Hz) tritt lediglich zu den CF<sub>3</sub>-Gruppen auf. Ob in Lösung Monomere oder Dimere vorliegen, kann diesen Daten nicht entnommen werden.

Gemäß Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1)<sup>[8]</sup> liegen im Kristall Dimere vor.<sup>[9]</sup> Die Struktur des Anions von **2** ist analog zu der des Chlorderivats.<sup>[6]</sup> Der zentrale viergliedrige Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub>-Ring (Hg–F-Abstände 239.5(7) und 241.8(7) pm, F–Hg–F-Winkel 82.4(2)°) wird durch Wechselwirkung freier Elektronenpaare der Fluoridbrücken mit leeren p-Orbitalen der Hg-Zentren gebildet. Die lineare C–Hg–C-Bindung des freien Hg(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[10, 11]</sup> wird merklich deformiert, der sp-Charakter dieser Bindung dominiert nach wie vor (C–Hg–C-Winkel 162.1(5)°).

Der Abstand von Hg zu den Fluoridbrücken ist so groß wie der Hg–F-Abstand im überwiegend ionisch aufgebauten HgF<sub>2</sub> (240 pm, KZ 8).<sup>[12]</sup> Der Hg–C-Abstand unterscheidet sich mit 208.6(14) und 210.5(13) pm nicht wesentlich von dem in **1** (210.9(16)<sup>[10]</sup> im Festkörper, 210.1(5) pm in der Gasphase).<sup>[11]</sup>

\* Prof. Dr. R. Mews, Dr. D. Viets, Dr. E. Lork, Dr. P. G. Watson  
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Universität  
Postfach 33 04 40, D-28334 Bremen  
Telefax: Int. + 421/218-4267  
E-mail: mews@chemie.uni-bremen.de

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.