

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

DARSTELLUNG UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON METHYL- UND ISOPROPYLANTIMONHALOGENIDEN

H. J. Breunig^a; W. Kanig^a

^a Fachbereich 03 (Chemie) der Universität Bremen, Bremen

To cite this Article Breunig, H. J. and Kanig, W.(1982) 'DARSTELLUNG UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON METHYL- UND ISOPROPYLANTIMONHALOGENIDEN', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 12: 2, 149 — 159

To link to this Article: DOI: 10.1080/03086648208077443

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03086648208077443>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

DARSTELLUNG UND SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN VON METHYL- UND ISOPROPYLANTIMONHALOGENIDEN

H. J. BREUNIG und W. KANIG

*Fachbereich 03 (Chemie) der Universität Bremen, Postfach 33 04 40, D-2800
Bremen 33*

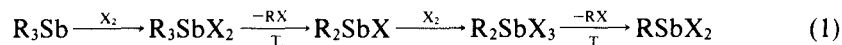
(Received May 21, 1981)

Halogenations of $i\text{Pr}_3\text{Sb}$ yield the dihalides $i\text{Pr}_3\text{SbX}_2$ $X = \text{Cl, Br, I}$. These compounds decompose thermally to $i\text{PrX}$ and $i\text{Pr}_2\text{SbX}$. Halogenations of $i\text{Pr}_2\text{SbX}$ produce unstable trihalides $i\text{Pr}_2\text{SbX}_3$, which eliminate $i\text{PrX}$ to give $i\text{PrSbX}_2$. By this procedure only the bromides and iodides $i\text{Pr}_2\text{SbX}$ and $i\text{PrSbX}_2$ $X = \text{Br, I}$ can be obtained in useful yields and purities. Pure $i\text{PrSbCl}_2$ and $i\text{Pr}_3\text{Sb}$ are products of exchange reaction of $i\text{Pr}_2\text{SbCl}$. The purity of the known methylcompounds Me_2SbX $X = \text{Cl, Br, I}$ obtained by decomposition of Me_3SbX_2 has been examined. MeSbI_2 and Me_3Sb are formed from Me_2SbI . Previously unpublished ir-, ^1H -nmr-, and ms-data of $i\text{Pr}_3\text{SbX}_2$, R_3SbX and RSbX_2 $\text{R} = \text{Me, iPr, X} = \text{Cl, Br, I}$ are discussed.

Durch Halogenierungen von $i\text{Pr}_3\text{Sb}$ entstehen die Dihalogenide $i\text{Pr}_3\text{SbX}_2$ $X = \text{Cl, Br, I}$. Diese zersetzen sich thermisch zu $i\text{PrX}$ und $i\text{Pr}_2\text{SbX}$. Durch Halogenierungen von $i\text{Pr}_2\text{SbX}$ werden die thermisch instabilen Trihalogenide $i\text{Pr}_2\text{SbX}_3$ gebildet, welche zu $i\text{PrX}$ und $i\text{PrSbX}_2$ zerfallen. Auf diesem Wege können nur die Bromide und Iodide $i\text{Pr}_2\text{SbX}$ und $i\text{PrSbX}_2$ $X = \text{Br, I}$ in brauchbarer Ausbeute und Reinheit erhalten werden. Reines $i\text{PrSbCl}_2$ und $i\text{Pr}_3\text{Sb}$ sind Produkte von Austauschreaktionen von $i\text{Pr}_2\text{SbCl}$. Die Reinheit der bekannten Methylverbindungen Me_2SbX $X = \text{Cl, Br, I}$, die bei der Zersetzung von Me_3SbX_2 entstehen, wird überprüft. MeSbI_2 und Me_3Sb wird aus Me_2SbI gebildet. Bisher nicht publizierte IR-, ^1H -NMR- und MS-Daten von $i\text{Pr}_3\text{Sb}$; R_3SbX_2 , R_2SbX und RSbX_2 $\text{R} = \text{Me, iPr; X} = \text{Cl, Br, I}$ werden diskutiert.

EINLEITUNG

Eine häufig angewendete Methode zur Darstellung von Alkylantimon(III)halogeniden ist die Synthese und thermische Zersetzung von Alkylantimon(V)halogeniden nach Morgan und Davies¹ (Gl. 1).



$\text{R} = \text{Alkyl X} = \text{Cl, Br, I}$

Im folgenden wird am Beispiel der Isopropylverbindungen erstmals über die Synthese einer vollständigen Reihe von höheren Alkylantimonchloriden, -bromiden und -iodiden berichtet. Ferner wird die schon häufig durchgeführte Darstellung der Methylantimonhalogenide nach Gl. 1 kritisch überprüft. Dies erschien geraten, da zur Zersetzung der Trialkylantimondihalogenide Temperaturen bis zu 220°C erforderlich sind, und deshalb mit dem Auftreten von Nebenprodukten auch dann zu rechnen ist, wenn die thermisch recht labilen Dialkylantimonhalogenide bei vermindertem Druck aus dem Reaktionsgemisch abdestillieren. Dementsprechende Hinweise finden sich bisher nur vereinzelt in der Literatur. So wurden Verunreinigungen von Me_2SbBr durch MeSbBr_2 ² erwähnt sowie Schwierigkeiten bei der Darstellung höherer Dialkylantimonchloride.^{3,4}

Aufgrund der Übersichtlichkeit ihrer ^1H -NMR-Spektren sind Isopropyl- und Me-

thylantimonhalogenide besonders geeignet für eine systematische Überprüfung der Leistungsfähigkeit der Methode von Morgan und Davies.¹ Dabei reichten im Fall der Methylverbindungen die 60 MHz-NMR-Spektren zur sicheren quantitativen Bestimmung der Produktzusammensetzung aus. Bei den Isopropylverbindungen gelang dies mit Spektren, die bei 360 MHz erhalten wurden.

Eine präparative Alternative zur genannten Methode bietet die partielle Alkylierung von Antimon(III)halogeniden. Diese gelingt im Fall der tert. Butylverbindungen glatt mit dem Grignardreagens.^{5,6,7} Bei PCl_3 ist es auch möglich, die weniger sperrige Isopropylgruppe über die Grignardreaktion partiell einzuführen und selektiv iPr_2PCl ¹⁵ zu erhalten. Obwohl beim größeren Antimonatom sterische Faktoren weniger wirksam sein sollten, war ein analoges Reaktionsverhalten homologer Antimonverbindungen nicht auszuschließen.

Da in der Literatur die für die präparative Praxis wichtigen IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten auch von den häufig hergestellten Alkylantimonhalogeniden nur unvollständig enthalten sind, bezogen wir auch spektroskopische Untersuchungen ein. Von besonderem Interesse waren dabei ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen der Diisopropylantimonhalogenide, da aufgrund der zu erwartenden Diastereotopie der Verbindungen eine Überprüfung ihrer Konfigurationsstabilität möglich war. Die Aufnahmen der Massenspektren dienten der sicheren Identifizierung der Produkte und darüber hinaus der Untersuchung des Fragmentierungsverhaltens. Dabei waren besonders die Trialkylantimon-dihalogenide interessant, bei denen die in Gl. (1) beschriebene Fragmentierung die Grundlage des untersuchten Verfahrens darstellt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Darstellung der Triisopropylantimon-dihalogenide

Obwohl die Titelverbindungen bereits durch Umsetzung von iPr_3Sb mit Halogenen hergestellt wurden,^{7,8} liegt für die Chlor- und die Iodverbindungen keine Beschreibung der Synthese vor.

Wir erhielten $\text{iPr}_3\text{SbCl}_2$ bei Umsetzungen von iPrMgCl und SbCl_3 im Molverhältnis 1:1 und 2:1. Dabei fand bei 0°C keine partielle Alkylierung zu Isopropylantimon(III)chloriden statt. Der Reaktionsverlauf läßt sich vielmehr leicht verstehen, wenn man annimmt, daß SbCl_3 aufgrund fehlender sterischer Behinderung im ersten Schritt vollständig zu iPr_3Sb alkyliert wird, das dann mit überschüssigem SbCl_3 zu $\text{iPr}_3\text{SbCl}_2$ reagiert. Eine derartige Oxidationsreaktion wurde auch für Me_3Sb und SbCl_3 ⁹ beschrieben und konnte durch eine getrennt durchgeführte Umsetzung nachgewiesen werden.

$\text{iPr}_3\text{SbCl}_2$ fällt in guter Ausbeute als farbloser, kristalliner Feststoff an, der durch Umkristallisation oder Sublimation gereinigt werden kann.

Führt man die Reaktion von iPrMgCl mit SbCl_3 bei tiefen Temperaturen durch, so ändert sich die Produktverteilung. Bei -30°C reagiert iPr_3Sb nicht mehr vollständig zu $\text{iPr}_3\text{SbCl}_2$ und kann isoliert werden. Daneben entsteht auch iPr_2SbCl in geringen Mengen. Bei -78°C wird die Ausbeute an partiell alkylierten Antimon(III)chloriden größer. Hauptprodukt bleibt jedoch $\text{iPr}_3\text{SbCl}_2$. Dieses Produktverhältnis kehrt sich um, wenn statt der reaktiveren Magnesiumverbindungen in situ hergestellte Zinkalkyle zum Einsatz kommen. In diesem Fall entstand überwiegend iPr_2SbCl , dessen saubere Abtrennung von iPr_3Sb und $\text{iPr}_3\text{SbCl}_2$ jedoch nicht unproblematisch war.

Für iPr_3SbBr_2 geben Hartmann und Kühl⁷ eine Synthesevorschrift an, bei der iPr_3Sb aus $SbCl_3$ und $iPrMgBr$ hergestellt und direkt in der Reaktionslösung bromiert wird. Bei der Anwendung dieses Verfahrens erhielten wir ein Produkt, das einen großen Anteil an iPr_3SbCl_2 enthielt, wie aufgrund des IR- und 1H -NMR Spektrums (vgl. Tabelle II) festgestellt wurde. Da aufgrund des Überschusses an Grignardreagens und der hohen Reaktionstemperatur auszuschließen ist, daß freies $SbCl_3$ die Entstehung von iPr_3SbCl_2 bewirkt, schließen wir auf einen Halogenaustausch zwischen iPr_3SbBr_2 und $MgCl_2$ in der Reaktionslösung.

Chloridfreies iPr_3SbBr_2 läßt sich leicht und fast quantitativ gewinnen, wenn iPr_3Sb vor der Halogenierung isoliert wird.¹⁰

Auch iPr_3SbI_2 ist auf diesem Weg leicht zugänglich.

Thermische Zersetzung der Isopropylantimon(V)halogenide

Vor dem Hintergrund der widersprüchlichen Aussagen in der Literatur, es ließen sich Me_2SbCl ^{1,11} und Bu_2SbCl ,¹⁶ nicht aber Et_2SbCl ³ und Pr_2SbCl ³ nach Gleichung 1 herstellen, prüften wir das Verhalten von iPr_3SbCl_2 beim Erwärmen. Dabei wird oberhalb von 220°C $iPrCl$ eliminiert. Das Verhältnis der übrigen Produkte variiert, wie Tabelle I zeigt, sehr stark mit den Zersetzungsbedingungen.

Den höchsten Anteil an iPr_2SbCl (ca. 60%) liefert die schonende Zersetzung bei vermindertem Druck, bei der die Zersetzungsprodukte aus der heißen Reaktionszone abdestillieren. Auch nach einer Redestillation wird jedoch neben iPr_2SbCl noch das leicht sublimierende Ausgangsprodukt sowie iPr_3Sb und $iPrSbCl_2$ gefunden. Eine Reindarstellung von iPr_2SbCl ist also auf diesem Wege nicht möglich.

Bei Zersetzungen, die bei Normaldruck durchgeführt werden, ergibt die nachfolgende Destillation iPr_2SbCl und $iPrSbCl_2$, da iPr_3SbCl_2 unter diesen Bedingungen nicht flüchtig ist und iPr_3Sb weitgehend zerfällt. Es ist möglich, mit diesem Produktgemisch nach Gleichung 1 weiterzuverfahren, mit SO_2Cl_2 zu chlorieren, entstehendes iPr_2SbCl_3 zu zersetzen, um $iPrSbCl_2$ zu erhalten, das vom ebenfalls (durch Chlorierung von $iPrSbCl_2$) entstehenden $SbCl_3$ jedoch nur schwer getrennt werden kann.

Analytisch reines $iPrSbCl_2$ entstand überraschenderweise, als die thermische Zersetzung von iPr_3SbCl_2 über mehrere Stunden ausgedehnt wurde.

TABELLE I

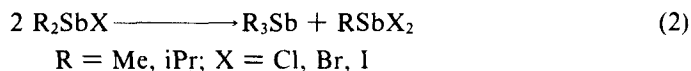
Verteilung der Produkte bei der Zersetzung von Isopropyl- und Methylantimon(V)halogeniden.

Ausgangsprodukt	Zersetzungsbedingungen			Gesamtausb. ^a (%)	Produkte im Destillat (%) ^a			
	Temp. (°C)	Druck (mm Hg)	Rk. Zeit h		R_3Sb	R_2SbX	$RSbX_2$	R_3SbX_2
iPr_3SbCl_2	220	90		ca. 60	10	60	0	25
iPr_3SbCl_2	220	760	1	ca. 90	0	55	35	5
iPr_3SbCl_2	220	760	4	70	0	0	95 ^b	0
iPr_3SbBr_2	170	90		80	0	85	0	10
iPr_3SbI_2	130	60		50	5	85	0	0
iPr_2SbBr_3	25	760		65	0	0	95 ^b	0
iPr_2SbI_3	25	760		55	0	95 ^b	0	0
Me_3SbCl_2	220	760		70	15	75	0	0
Me_3SbBr_2	180	80		75	10	80	0	0
Me_3SbI_2	140	70		75	0	95	0	0

^a abgerundete Durchschnittswerte.

^b Reinheit kann durch Redestillationen gesteigert werden.

Das Reaktionsgeschehen bei der Zersetzung von iPr_3SbCl_2 läßt sich am einfachsten mithilfe einer Folgereaktion nach Gleichung 2 deuten, die dann in den Vordergrund tritt, wenn die Zersetzungstemperaturen der Trialkylantimonidihalogenide die Grenze der thermischen Belastbarkeit der Dialkylantimonhalogenide erreichen. Wie die Reindarstellung von $iPrSbCl_2$ zeigt, läßt sich Gleichung 2 auch präparativ nutzen, wobei das ebenfalls entstehende iPr_3Sb thermisch zerfällt.



Die Zersetzungstemperatur von iPr_3SbBr_2 liegt deutlich niedriger ($170^\circ C$) als die der entsprechenden Chlorverbindung. Durch Zersetzung unter vermindertem Druck entsprechend der Literatur⁷ und Redestillation erhält man iPr_2SbBr in 80–90 %iger Reinheit neben iPr_3Sb und $iPrSbBr_2$. Bei der Zersetzung bei Normaldruck wächst wiederum der Anteil an $iPrSbBr_2$. Eine brauchbare Darstellung dieser Verbindung ist jedoch so nicht möglich. Sehr lange Zersetzungsdauern bewirken, daß $iPrBr$ in größeren Mengen entsteht, als einer 100 %igen Ausbeute entspricht. Offenbar ist die Eliminierungsreaktion nach Gleichung 1 nicht der einzige Prozeß, der Alkylhalogenid liefern kann.

Eine präparativ nutzbare Darstellung von $iPrSbBr_2$ ist mithilfe der Reaktionen nach Gleichung 1 möglich. Beim Bromieren des Zersetzungsprodukts von iPr_3SbBr_2 entsteht (nicht näher untersuchtes) iPr_2SbBr_3 , das schon bei Raumtemperatur $iPrBr$ abspaltet. Das dabei entstehende $iPrSbBr_2$ läßt sich durch eine anschließende Destillation von Nebenprodukten befreien.¹⁰

Die Zersetzung von iPr_3SbI_2 findet schon bei einer gegenüber den Chlor- und Iodverbindungen deutlich erniedrigten Temperatur statt. Daher war es sinnvoll, bei Normaldruck zu zersetzen, um den Anteil an Ausgangsverbindung im Produktgemisch zu vermindern. iPr_2SbI entsteht ebenfalls in 80–90 %iger Reinheit. Versuche, durch fraktionierte Destillationen die Reinheit zu erhöhen, führten aufgrund der Thermolabilität der Verbindung nicht zu präparativ brauchbaren Resultaten. Ihre Umsetzung mit Iod lieferte wiederum das entsprechende Triiodid, welches auch bei $25^\circ C$ $iPrI$ eliminiert. Wie bei der entsprechenden Bromverbindung ist auch bei $iPrSbI_2$ destillative Reinigung möglich.

Thermische Zersetzung der Trimethylantimonidihalogenide

Die im Titel genannten Verbindungen wurden entsprechend der Literatur^{1,12} durch Reaktion von $MeMgI$ mit $SbCl_3$, Destillation des entstandenen Me_3Sb/Et_2O -Gemischs und nachfolgende Halogenierung hergestellt. Einige Verbesserungen des Verfahrens erscheinen erwähnenswert. Die Chlorierung kann bequemer mit SO_2Cl_2 statt mit Chlorgas durchgeführt werden. Wegen der besseren Löslichkeit empfiehlt es sich, das zur Darstellung von Me_3SbI_2 erforderliche Iod in $Et_2O/EtOH$ statt in reinem Et_2O zu lösen. Die Ausbeuten an den Titelverbindungen (Lit.^{1,12} 50–70 %) können gesteigert werden, wenn sorgfältig auf die Vollständigkeit der Grignardreaktion geachtet wird. Andernfalls oxidiert $SbCl_3$ Me_3Sb schon in der Reaktionslösung zu Me_3SbCl_2 und entzieht es so dem weiteren Verfahren.

Die thermische Zersetzung der Trimethylantimon(V)halogenide wurde nach den von Morgan und Davies¹ und anderen^{11,13} angegebenen Bedingungen (Me_3SbCl_2 : $220^\circ C/760$ Torr; Me_3SbBr_2 $180^\circ C/80$ Torr; Me_3SbI_2 $140^\circ C/70$ Torr) durchgeführt, bei denen die Antimon(V)halogenide noch nicht sublimieren und die Dimethylantimonhalogenide aus der heißen Reaktionszone abdestillieren.

Die Zusammensetzungen der nach einer weiteren Destillation erhaltenen Produkte sind in Tabelle I aufgeführt.

Dimethylantimonchlorid und -bromid entstehen nur in ca. 80–90 %iger Reinheit. Als Nebenprodukte konnten Me_3Sb sowie Methylantimondihalogenide identifiziert werden. Auch die Trimethylantimondihalogenide treten als Verunreinigungen auf.

Der Anteil der Dihalogenide kann durch weitere Destillationen noch gesenkt werden.

Bei Me_2SbI ist entsprechend der niedrigen Zersetzungstemperatur der Anteil der Nebenprodukte deutlich geringer. Deren Entstehung läßt sich wiederum mithilfe der Austauschreaktionen nach Gleichung 2 erklären. Diese treten ebenso wie bei den Isopropylverbindungen in den Vordergrund, wenn Dimethylantimonhalogenide längere Zeit erhitzt werden.

Im Fall von Me_2SbI wurde ein Zerfall nach Gleichung 2 auch beobachtet, als eine Probe mehrere Stunden in Dimethoxyethan gerührt wurde. Die Ausbeute an MeSbI_2 und Me_3Sb betrug ca. 50%.

In der präparativen Praxis ist jedoch das klassische Verfahren zur Darstellung der Methylantimondihalogenide nach Gleichung 1 vorzuziehen. Die dabei aufgrund der Verunreinigungen der Dimethylantimonhalogenide auftretenden Nebenprodukte—vor allem Trimethylantimondihalogenide—lassen sich dabei problemlos abtrennen.

Die vorliegenden Befunde erlauben—falls Isopropylantimonverbindungen als repräsentativ angesehen werden—eine vergleichende Betrachtung der Anwendbarkeit der Methode von Morgan und Davies für die Synthese von Alkylantimon(III)-halogeniden:

1. Mit Ausnahme von Dimethylantimonchlorid lassen sich Dialkylantimonchloride nicht rein herstellen.
2. Auch Dialkylantimonbromide und -iodide enthalten bis zu 20% Nebenbestandteile (R_3SbX_2 , RSbX_2 , R_3Sb).
3. Die Reindarstellung der Alkylantimon(III)dihalogenide ist in der Regel unproblematisch. Höhere Alkylantimondichloride können durch thermische Behandlung der Dialkylantimonchloride nach Gl. (2) erhalten werden.

Spektroskopische Untersuchungen

^1H -NMR-Spektren Die ^1H -NMR-Spektren der Isopropylverbindungen wurden bei 360 MHz aufgenommen. Die dabei erzielte Auflösung gestattete auch die quantitative Analyse von Produktgemischen.

Mit Ausnahme der Diisopropylantimonhalogenide zeigen alle Verbindungen ein Dublett für die Methylprotonen und bei tieferem Feld ein Heptett für die Methinprotonen. Die Kopplungskonstanten sind für fast alle Verbindungen gleich.

Die ^1H -NMR Spektren der Diisopropylantimonhalogenide sind sehr auffällig und unterscheiden sich mit der Konzentration der Proben. Meist wird am Ort der Methylgruppen ein sehr breites Signal gefunden, manchmal auch zwei breite Signale. Die aufgrund der Diastereotopie der Methylgruppen erwarteten zwei scharfen Dubletts zeigten sich in keinem Fall bei Raumtemperatur. Sie traten, wie am Beispiel von iPr_2SbI gezeigt werden konnte, jedoch beim Abkühlen auf 198 K auf. Beim Erwärmen auf 380 K erschien nur ein Dublett.

Dies zeigt, daß Diisopropylantimonhalogenide im Gegensatz zu Tetraisopropyl-distiban¹⁰ nicht konfigurationsstabil sind. Da die Signalförmigen von der Konzentra-

TABELLE II

¹H-NMR- und IR-Daten von iPr₃Sb, Me₃Sb, Isopropyl- und Methylantimonhalogeniden

Verbindung	¹ H-NMR-Daten (ppm)		IR-Absorptionen (cm ⁻¹)	
	$\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$		νSbC	νSbX
Me ₃ Sb	0.65		510 st	^a
Me ₂ SbCl	0.95		510 st	280 st ^a
Me ₂ SbBr	1.02		510 st	200 st ^a
Me ₂ SbI	1.25		510 st	200 ^a
MeSbCl ₂	1.1			
MeSbBr ₂	1.4			
MeSbI ₂	1.85		500 m	^b
Me ₃ SbCl ₂	1.75		575 m	275 ^b
Me ₃ SbBr ₂	1.90		568 m	210 m ^b
Me ₃ SbI ₂	2.1		565 m	^b
iPr ₃ Sb	1.27 D ^c	1.73 H ^d	580 st 480 S	^a
iPr ₂ SbCl	1.19 D ^e	1.73 H ^d	502 st	325 st ^a
iPr ₂ SbBr	1.23 ^e	1.73 H ^d	504 st	200 ^a
iPr ₂ SbI	1.23 ^e	1.73 H ^d	500 st	
iPrSbCl ₂	1.27 D ^c	1.60 H ^d	483 st	320 st ^a
iPrSbBr ₂	1.27 D ^c	1.68 H ^d	480 st	200 ^a
iPrSbI ₂	1.27 D ^c	1.66 H ^d	475 st	^a
iPr ₃ SbCl ₂	1.35 D ^c	3.01 H ^d	504 st 481 m	325 st ^b
iPr ₃ SbBr ₂	1.32 D ^c	3.18 H ^d	498 st 478 m	^b
iPr ₃ SbI ₂	1.27 D ^f	3.28 H ^f	489 st 469 m	^b

^a Substanzfilm; ^b Nujolverreibung; ^c D = Dublett, J = 7.3 Hz (6H) = C(CH₃)₂; ^d H = Heptett, J = 7.3 Hz (1H) = CH—; ^e breites Signal (6H); ^f J = 6.9 Hz.

tion beeinflußt werden, schließen wir eher auf eine intermolekular ablaufende Inversion als auf einen intramolekularen Prozeß.

Die chemischen Verschiebungen der Protonenresonanzen zeigen innerhalb der Isopropylantimon(III)-Verbindungen keinen deutlichen Trend. Signifikante Unterschiede bestehen jedoch zu den Antimon(V)-Verbindungen, bei denen sowohl die Methyl- als auch verstärkt die Methinprotonen nach tiefem Feld verschoben sind. Dies ist wohl auf die—verglichen mit Sb(III)—stärkere elektronenziehende Wirkung des Sb(V) zurückzuführen. In der Folge wird der Unterschied der chemischen Verschiebung von α - und β -ständigen H-Atomen bei den Antimon(V)-Verbindungen viel größer als bei den Antimon(III)-Verbindungen. Dieser Effekt wurde auch beim Vergleich der Spektren von Et₃Sb und Et₃SbCl₂ beobachtet.¹⁷

Die Äquivalenz der Isopropylgruppen in den Triisopropylantimonidihalogeniden wird am einfachsten mit der gebräuchlichen⁸ Annahme einer trigonal bipyramidalen Struktur mit axialen Halogenatomen erklärt.

Die ¹H-NMR Spektren der Methylantimonhalogenide zeigen jeweils ein Singulett, das gegenüber dem von Me₃Sb nach tiefem Feld verschoben ist. Die Verschiebung nimmt dabei entgegen der Elektronegativität in der Reihe Cl < Br < I sowie mit der Zahl der Halogenatome zu. Sb(V)-Verbindungen erscheinen gegenüber den Sb(III)-Verbindungen wiederum deutlich tieffeldverschoben.

Massenspektren Die Identität der Produkte konnte mithilfe der Massenspektren (Tabelle III) bestätigt werden.

Allen Trialkylantimonidihalogeniden gemeinsam ist es, daß für das Molekülion kein intensives Signal erscheint.

TABELLE III

MS-Daten^a von iPr₃Sb, Methyl- und Isopropylhalogeniden

Verbindung	iPr ₃ Sb	iPr ₂ SbCl	iPr ₂ SbI	Me ₂ SbCl	Me ₂ SbBr	Me ₂ SbI	
e-Energie	70 eV	30 eV	70 eV	55 eV	40 eV	30 eV	
Ofentemp.	20°C	20°C	25°C	25°C	30°C	30°C	
Ionenquelle	150°C	150°C	100°C	200°C	160°C	160°C	
	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e	
R ₃ Sb	250(50)	R ₂ SbX	242(20)	334(20)	186(60)	230(70)	278(80)
R ₂ SbH	208(12)	RSbX	201(10)	291(10)	171(100)	215(100)	263(100)
R ₂ Sb	207(6)	R ₂ Sb	207(5)	207(5)	151(80)	151(20)	151(70)
RSbH	165(100)	RSb			136(20)	136(20)	136(20)
RSb	164(45)	CH ₂ Sb			135(18)	135(15)	135(17)
MeSb	136(24)	SbX	156(10)	248(10)	156(20)	200(20)	248(60)
Sb	121(10)						
iPr	43(95)						

Verbdg.	iPrSbCl ₂	iPrSbBr ₂	iPrSbI ₂	MeSbI ₂
e-Energie	30 eV	30 eV	70 eV	70 eV
Ofentemp.	25°C	25°C	25°C	100°C
Ionenquelle	150°C	200°C	100°C	200°C
	m/e	m/e	m/e	m/e
RSbX ₂	234(6)	324(3)	418(3)	390(65)
RSbX	201(1)		291(1)	263(100)
SbX ₂		281(5)		375(60)
SbX	156(1)	202(7)	248(10)	248(70)
iPr	43(100)	43(100)	43(100)	

Verbindung	iPr ₃ SbCl ₂	iPr ₃ SbBr ₂	iPr ₃ SbI ₂	Me ₃ SbCl ₂	Me ₃ SbBr ₂	Me ₃ SbI ₂
e-Energie	30 eV	20 eV	35 eV	35 eV	70 eV	70 eV
Ofentemp.	25°C	40°C	35°C	35°C	30°C	30°C
Ionenquelle	150°C	200°C	150°C	150°C	150°C	100°C
	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e	m/e
R ₃ SbX ₂	320(1)					
R ₂ SbX ₂	277(68)	367(70)		221(100)	309(3)	405(1)
RSbX ₂	232(2)				294(1)	390(10)
SbX ₂					279(12)	375(10)
R ₃ SbX	285(30)	331(100)	377(100)	201(60)	245(100)	293(100)
R ₂ SbXH			335(15)			
R ₂ SbX	242(16)	288(28)	334(40)	186(60)	230(50)	278(20)
RSbX	201(8)		291(40)	171(40)	215(20)	263(60)
MeSbI			263(8)			
SbX			248(50)	208(55)	200(18)	248(30)
R ₃ Sb	250(22)	250(29)	250(55)	166(5)	166(5)	166(20)
R ₂ SbH	206(8)					
R ₂ Sb	207(14)	207(9)	207(30)	151(20)	151(20)	151(40)
RSbH	165(18)	165(5)				
RSb	164(16)	164(4)	164(85)			
MeSb	136(4)		136(20)			136(5)
iPr	43(100)	43(100)	43(100)			

^a m/e Werte sind auf ¹²¹Sb, ³⁵Cl, ⁷⁹Br bezogen; relative Intensitäten in Klammern; Zuordnungen sind durch Vergleich mit berechneten Spektren gesichert; R = iPr, Me; X = Cl, Br, I.

ZU TABELLE III

Metastabile Signale

Verbindung	m* beob. ^a	Übergang m _A → m _E + (m _A - m _E)	m* ber.
iPr ₃ Sb	173; 175	250 → 208 + 42	173.1
	131; 133	208 → 165 + 43	130.9
	129	208 → 164 + 44	129.3
	113; 114.5	164 → 136 + 28	112.8
iPr ₃ SbCl ₂	131.5; 133.5	207 → 165 + 42	131.5
	112.5;	164 → 136 + 28	112.8
	90	165 → 122 + 43	90.2
	89	164 → 121 + 43	89.2
Me ₃ SbCl ₂	132; 134	221 → 171 + 50	132.3
	113.5	201 → 151 + 50	113.4
Me ₃ SbBr ₂	92.5 - 94.5	245 → 151 + 94	93.1
	84.5 - 86.5	324 → 166 + 158	85.1

^a Berechnungen nur für ¹²¹Sb, ⁷⁹Br.

Als Ion höchster Masse findet sich in der Regel das Fragment R₂SbX₂, das im Fall der Chlorverbindungen die relativ höchste Intensität besitzt. Die Brom- und Iodverbindungen fragmentieren hingegen bevorzugt unter Verlust eines Halogenatoms. Die Entstehung der übrigen Molekülfragmente läßt sich durch sukzessive Alkyl- und Halogenabspaltung erklären. Durch das Auftreten metastabiler Signale ist bei Me₃SbCl₂ und Me₃SbBr₂ jedoch gesichert, daß auch Halogen- und Alkylhalogenid-Moleküle abgespalten werden können.

In den Massenspektren der Isopropylverbindungen werden auch Fragmente beobachtet, die durch Eliminierung von C₃H₆ (Propen) und C₂H₄ (Ethylen) entstanden sind.

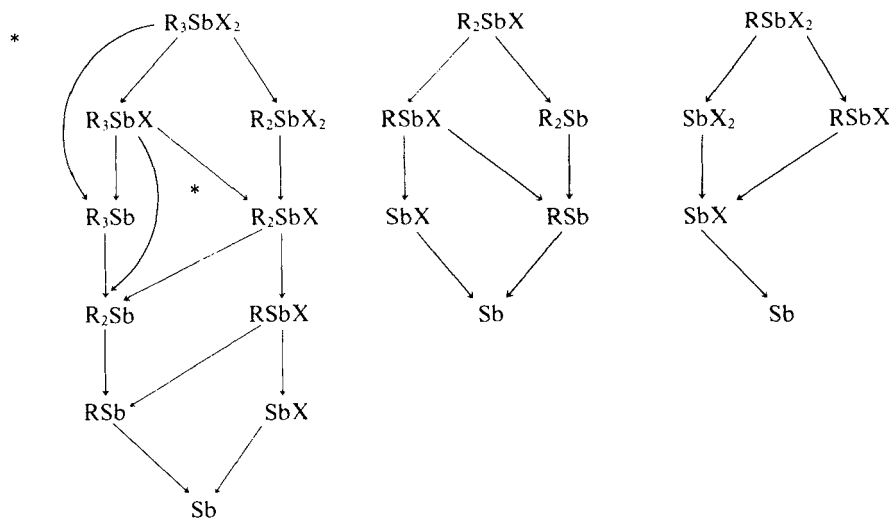
Die Spektren der Alkylantimon(III)halogenide zeigen alle ein häufig recht intensives Molekülion. Daneben treten bei den Dialkylantimonhalogeniden alle denkbaren Fragmente auf. Bei den Alkylantimondihalogeniden fehlen Bruchstücke der Zusammensetzung RSb. Offenbar dominiert hier die Abspaltung von Alkylhalogenid.

Die wichtigsten Zerfallswege der untersuchten Alkylantimonhalogenide sind in Abb. 1 schematisch dargestellt.

Infrarotspektren Zur Identifizierung und Reinheitskontrolle der Alkylantimon(III)halogenide können auch die IR-Spektren herangezogen werden. Die Frequenzen charakteristischer Gerüstschwingungen sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Im Untersuchungsbereich (4000–200 cm⁻¹) sind die Absorptionen der Diisopropylantimonhalogenide weitgehend mit denen von iPr₃Sb lagegleich. Die Substitution einer iPr-Gruppe durch ein Halogenatom beeinflusst die C—H—, C—C— und auch die Sb—C-Schwingungen nur wenig. Nur im Fall von iPr₂SbCl erscheint eine zusätzliche Absorption bei 325 cm⁻¹, die der Sb—Cl-Valenzschwingung zugeordnet werden kann, was durch den Vergleich mit Literaturdaten⁶ bestätigt wird. Die Absorptionsmaxima für die Sb—Br— und Sb—I-Valenzschwingung liegen unterhalb von 200 cm⁻¹.

Auch nach Substitution von zwei iPr-Gruppen durch Halogene sind die Unterschiede zu iPr₃Sb nicht sehr ausgeprägt. Lediglich die Verschiebung der Sb—C-Valenzschwingung nach tieferen Wellenzahlen tritt als allgemeines Charakteristikum aller Isopropylantimondihalogenide deutlich hervor.



* durch metastabile Signale belegt

ABBILDUNG 1 Fragmentierungen von Alkylantimonhalogeniden im MS.

Die sehr viel linienärmeren Spektren der Dimethylantimonhalogenide unterscheiden sich von dem von Me_3Sb lediglich im Bereich der ρCH_3 -Schwingung, wo statt der einen (Me_3Sb : ρCH_3 , 800 cm^{-1}) zwei Absorptionen beobachtet werden (Me_2SbX , $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$: ρCH_3 825 cm^{-1} , 760 cm^{-1}). Die Lage der Sb-C-Valenzschwingung bleibt konstant. Die Sb-Cl-Valenzschwingung von Me_2SbCl erscheint gegenüber iPr_2SbCl zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Da sich die eben besprochenen Spektren von den bekannten Absorptionen der Triisopropyl⁸—und Trimethylantimonhalogenide¹⁴ deutlich abheben, ist in begrenztem Umfang eine Beurteilung von Produktgemischen auch IR-spektroskopisch möglich.

EXPERIMENTELLES

Alle Arbeiten wurden in Argonatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Spektren wurden an folgenden Geräten vermessen: ^1H -NMR; Varian EM 360, 60 MHz, Methylverbindungen; Bruker WH 360, 360 MHz, Isopropylverbindungen; IR: Perkin Elmer PE 577; MS: Varian MAT CH 7 A; Direkteinlaß, Elektronenstoßionisation.

Triisopropylantimonchlorid

(a) 1.8 mol Grignardreagens wird aus 61 g (2.5 mol) Magnesium und 176.7 g (2.25 mol) Isopropylchlorid in 2 l Ether hergestellt und bei 0°C mit 342 g (1.5 mol) Antimontrichlorid in 500 ml Ether tropfenweise umgesetzt. Nach fünfständigem Rühren wird das graue Reaktionsgemisch 30 min unter Rückfluß erwärmt. Danach werden 500 ml Wasser zugegeben. Die Etherphase wird abdekantiert und der Rückstand mehrmals mit Ether ausgewaschen. Aus den mit Na_2SO_4 getrockneten Etherphasen wird das Lösungsmittel abdestilliert. Dabei fallen 202 g (66.7 %) Triisopropylantimonchlorid als farbloser, kristalliner Feststoff aus, der durch Umkristallisieren aus Methanol oder Sublimation bei 0.01 mm Hg/ 120°C gereinigt werden kann. Der Schmelzpunkt beträgt 100°C .

(b) Zu 6.5 g (0.026 mol) Triisopropylstibin¹⁰ werden in 30 ml Ether bei 0°C langsam mit 3.9 g (0.017 mol) Antimon(III)chlorid, in 30 ml Ether zugegeben, worauf sich das Reaktionsgemisch zuerst weiß und später gelb und schließlich schwarz färbt. Der Ether wird abgedampft und der Rückstand mehrmals mit Methanol und Aceton ausgewaschen. Beim Einengen dieser Lösungen werden 5.2 g (95%) Triisopropylantimonchlorid erhalten und durch spektroskopischen Vergleich mit dem oben erhaltenen Produkt identifiziert. Als Rückstand verbleiben 2.1 g eines schwarzen Feststoffs (vorwiegend Antimon).

Triisopropylantimonidibromid

Zu 21.6 g (86 mmol) Triisopropylstibin¹⁰ in 100 ml Pentan werden bei -30°C unter Rühren 13.7 g (86 mmol) Brom zugetropft. Beim Abziehen des Lösungsmittels fallen 34 g (99.5%) Triisopropylantimonidibromid als farblose, luftstabile Kristalle vom Schmelzpunkt 78°C (Lit.⁷ 80°C) aus, die aus Methanol umkristallisiert oder bei 0.01 mmHg/ 120°C sublimiert werden können.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{Sb}$ (410.8) Ber. C 26.3 H 5.2
Gef. C 25.7 H 5.0

Triisopropylantimondiiodid

33.8 g (0.135 mol) Triisopropylstibin¹⁰ werden in 150 ml Ether gelöst und bei 0°C portionsweise mit 34.2 g (0.135 mol) Iod versetzt. Gegen Ende der Reaktion bleibt die Iodfarbe bestehen. Beim Abdampfen des Ethers fallen 60 g (87%) Triisopropylantimondiiodid als schwach gelber Feststoff an, der sich oberhalb von 125°C zersetzt.

$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{I}_2\text{Sb}$ (504.8) Ber. C 21.4 H 4.2
Ger. C 21.9 H 4.2

Pyrolyse von Triisopropylantimonidichlorid

(a) In einer Destillationsapparatur werden 70 g (0.22 mol) $\text{iPr}_3\text{SbCl}_2$ zwei Stunden bei 90 mm Hg auf 220°C erwärmt. Dabei entweicht iPrCl in eine mit N_2 gekühlte Falle und eine farblose Flüssigkeit destilliert ab. Weiteres Produkt liefert die anschließende Destillation bei 0.01 mm Hg/ 28°C . Insgesamt werden 34 g eines Produktgemisches (60% iPr_2SbCl , 10% iPr_3Sb , 25% $\text{iPr}_3\text{SbCl}_2$) erhalten, das durch weitere Destillationen nicht getrennt werden konnte.

(b) *Isopropylantimonidichlorid*: 202 g (0.63 mol) $\text{iPr}_3\text{SbCl}_2$ werden bei Normaldruck/ 220°C vier Stunden lang zersetzt. Die Destillation des Rückstands bei 0.01 mm Hg ergibt bei 21°C wenig iPr_3Sb und bei 34°C 65 g (85%) iPrSbCl_2 als gelbe Flüssigkeit.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}_2\text{Sb}$ (235.7) MS Ber. C 15.3 H 3.0
Gef. C 15.4 H 2.7

Diisopropylantimonbromid

23 g (56 mmol) $\text{iPr}_3\text{SbBr}_2$ werden 2 h bei 90 mm Hg auf 160°C erhitzt. Dabei entweicht iPrBr in eine Kühlfalle. Aus dem Zersetzungsrückstand destilliert bei 0.01 mm Hg/ 27°C 13.5 g (ca. 80%) iPr_2SbBr als gelbe klare Flüssigkeit von ca. 80–90%iger Reinheit.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{BrSb}$ (287.8) MS Ber. C 25.1 H 4.9
Gef. C 22.0 H 4.3

Diisopropylantimoniodid: 18.3 g (0.031 mol) Triisopropylantimondiiodid werden bei 135°C 30 Min. lang zersetzt. Hierbei destillieren bei 89°C 4.7 g (89%) Isopropylidiod über. Die anschließende Vakuumdestillation ergibt beim Sdp.₅ 97°C Diisopropylantimoniodid als gelbe Flüssigkeit, die 16% Triisopropylstibin enthält.

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{ISb}$ (334.8) MS Ber. C 21.5 H 4.2
Gef. C 22.7 H 4.3

Isopropylantimondiiodid: 8.9 g (0.024 mol) Diisopropylantimoniodid werden in 50 ml Ether bei -78°C portionsweise mit 6.1 g (0.024 mol) Iod versetzt. Anschließend wird die Kühlung entfernt und bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum werden aus dem Rückstand bei $91^{\circ}\text{C}/0.6$ mm Hg destilliert. Im Vakuum werden aus dem Rückstand 6 g (54%) Isopropylantimondiiodid als gelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0.6} 91°C destilliert.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{I}_2\text{Sb}$ (418.7) MS Ber. C 8.6 H 1.7
C 9.3 H 1.8

Methylantimondiiodid: 15.5 g (0.05 mol) Dimethylantimoniodid werden in 80 ml Dimethoxyethan 12 h lang bei 25°C gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des flüchtigen Me_3Sb bei vermindertem Druck destillieren bei $80^{\circ}\text{C}/12$ mm Hg 6 g Ausgangsprodukt. 5.2 g (60%) gelbes MeSbI_2 kann aus dem Rückstand durch Sublimation bei 130°C gewonnen werden.

$\text{CH}_3\text{I}_2\text{Sb}$ (263.65) MS Ber. C 3.07 H 0.74
Gef. C 3.02 H 0.76

Die Darstellung der übrigen Methylverbindungen erfolgte im wesentlichen nach Literaturangaben.^{1,11,13}

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln. Frau. V. Breunig-Lyriti, den Herren W. Breitschuh und D. Müller danken wir für experimentelle Mitarbeit bei der Herstellung der Methylverbindungen. Frau M. Tegeler gilt unser Dank für die C, H Analysen.

LITERATUR

1. T. Morgan und G. R. Davies, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **110** A, 523 (1926).
2. A. D. Carey, H. A. Meinema und J. G. Noltes, *Inorg. Chem.*, **7**, 2643 (1968).
3. H. A. Meinema, H. F. Martens und J. G. Noltes, *J. Organometal. Chem.*, **51**, 223 (1973).
4. A. L. Rheingold, P. Choudhury und M. F. El-Shazly, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **8** (5 & 6), 453 (1978).
5. K. Issleib, B. Hamann und L. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.*, **339**, 289 (1965).
6. H. J. Breunig und W. Kanig, *Chemiker Ztg.*, **102**, 263 (1978).
7. H. Hartmann und G. Köhl, *Z. anorg. allg. Chem.*, **312**, 186 (1961).
8. L. Verdonck und G. P. van der Kelen, *Spectrochim. Acta*, **31** A, 1707 (1975).
9. R. R. Holmes und E. F. Bertaut, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2983 (1958).
10. H. J. Breunig und W. Kanig, *J. Organometal. Chem.*, **186**, C 5 (1980).
11. O. Scherer, P. Hornig und M. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, **6**, 259 (1966).
12. G. O. Doak, G. G. Long und M. E. Key, *Inorganic Syntheses*, **9**, 92 (1967).
13. K. Brodersen, R. Palmer und D. Breiting, *Chem. Ber.*, **104**, 360 (1971).
14. B. A. Nevett und A. Perry, *J. Organometal. Chem.*, **71**, 399 (1971).
15. W. Voskuil u. J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **82**, 302 (1963).
16. R. L. McKenny und H. H. Sisler, *Inorg. Chem.*, **6**, 1178 (1967).
17. J. C. Summers und H. H. Sisler, *Inorg. Chem.*, **9**, 862 (1970).