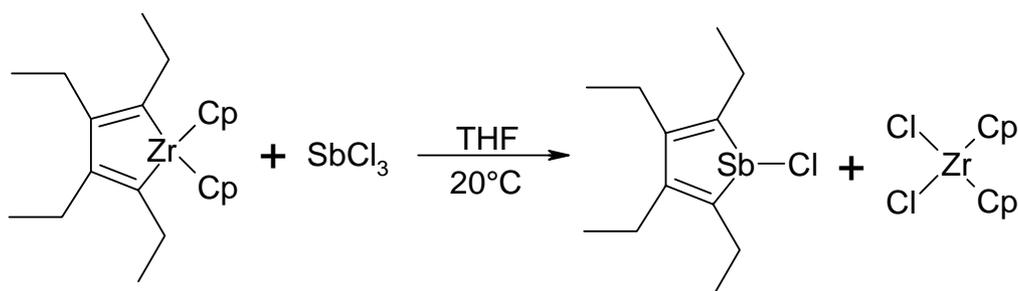


V1: Darstellung von Chloro-2,3,4,5-tetraethylstibol

Als Ausgangssubstanzen für die Reaktion werden Bis(cyclopentadienyl)-2,3,4,5-tetraethyl-1-zirkonacyclopenta-2,4-dien (dunkelroter Feststoff) und Antimontrichlorid (weißes Pulver) verwendet; als Lösungsmittel dient THF. Bei der Reaktion handelt es sich um eine Substitutionsreaktion, wobei das Zirkonium aus dem Fünfring durch das Antimon verdrängt wird:



Lit.: keine Literatur; gearbeitet wurde nach Vorgaben des Assistenten (Grundlagenforschung)

Versuchsdurchführung:**09.04.**

In einen zuvor ausgeheizten und mit Schutzgas (Argon) befüllten 100 ml Schlenk Kolben gibt man im Ar-Strom 4,50 g (= 11,67 mmol) der Zirkoniumverbindung und 50 ml THF. Etwa fünf Minuten später, wenn alles gut suspendiert ist, gibt man unter Argon 2,66 g (= 11,67 mmol / Molverhältnis also 1:1) SbCl_3 dazu und läßt das dunkle Gemisch ca. 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren (Start: 9.4., 11.00 Uhr; Ende: 10.4., 10.45 Uhr).

10.04.

Das fast schwarze Reaktionsgemisch wird nun unter Argon mit einer ausgeheizten Fritte filtriert. Als Filtrat erhält man eine goldbraune Lösung, während schwarze Abfallprodukte zurückbleiben.

Nach dem Abtrennen des Lösemittels unter Vakuum und leichtem Erhitzen kann die Ausbeute bestimmt werden.

Ausbeutebestimmung:

Man erhält 3,60 g (= 11,2 mmol) Chloro-2,3,4,5-tetraethylstibol als gelboranges, viskoses Öl. Das entspricht einer Ausbeute von 96 % d. Th.

Charakterisierung des Produkts:

Leider wurde eigens kein NMR-Spektrum aufgenommen. Theoretisch erhält man im ^1H -Spektrum jedoch jeweils zwei leicht gegeneinander verschobene Triplets und Quartetts, die durch die Protonen der Methyl- bzw. Methylengruppen verursacht werden (jeweils zwei der vier vorhandenen Ethylgruppen sind chemisch äquivalent! (C_2 -Achse, σ -Spiegelebene; s. Zeichnung unten)).

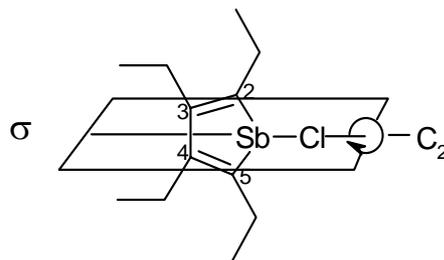
Meßwerte der NMR-Untersuchungen des Assistenten (NMR-Spektrum liegt nicht vor):

^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6):

$\delta = 0,87$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); $1,13$ (t, $-\text{CH}_3$, $^3J_{\text{HH}} = 7,2$ Hz); $1,98$ (m, $-\text{CH}_2-$); $2,38$ (m, $-\text{CH}_2-$)

^{13}C -NMR (100 MHz, C_6D_6):

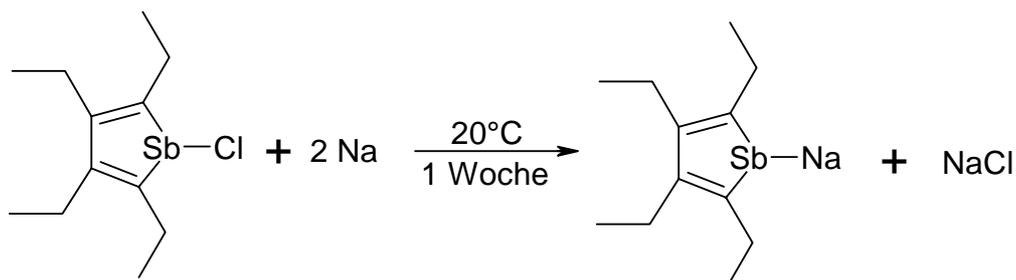
$\delta = 14,26$ (s, $-\text{CH}_3$); $16,95$ (s, $-\text{CH}_3$); $22,47$ (s, $-\text{CH}_2-$); $24,92$ (s, $-\text{CH}_2-$); $153,54$ ($-\text{C}_3$ und $-\text{C}_4$); $157,59$ (s, $-\text{C}_2$ und $-\text{C}_5$)



Nachreaktion zu V1:

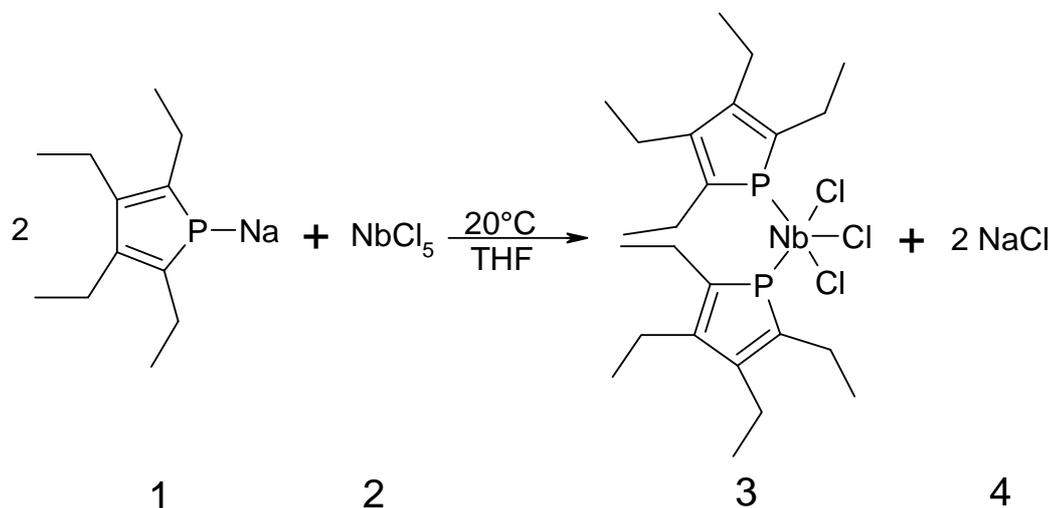
Um die Antimon-Chlor-Bindung zu brechen und Natrium in das Molekül einzuführen gibt man frisch geschnittenes, elementares Natriummetall in kleinen Würfelchen im Überschuß zu dem goldbraunen Produkt und läßt bei Raumtemperatur rühren. Nach etwa 30 Minuten tritt eine Verdunkelung der Flüssigkeit ein. Laut Aussage des Assistenten dauert der quantitative Umsatz der Substanzen bei diesen Bedingungen ca. eine Woche. Somit konnten im Rahmen des Praktikums leider keine analytischen Untersuchungen des Reaktionsprodukts vorgenommen werden.

Reaktionsgleichung:



V2:

In Anlehnung an den Nachversuch zu V1 wird eine solche Natriumverbindung (jedoch Phosphor statt Antimon im Fünfring) mit Niobpentachlorid umgesetzt. Dabei sollen zwei Phosphoratome unter Abspaltung von Natriumchlorid an das Niob binden:



Versuchsdurchführung:

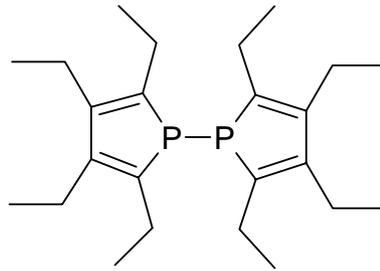
1,52 g (= 6,00 mmol) von Edukt 1 (schwarzer Feststoff) werden in 125 ml THF bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst (Schutzgas!), um eine definierte Lösung herzustellen. Davon gibt man nun 42,0 ml (also 2,0 mmol von 1) in einen vorher ausgeheizten und mit Argon gefluteten 100 ml Schlenkkolben. Bevor jetzt 270,16 mg (=1,0 mmol) NbCl_5 hinzugegeben werden, kühlt man den Kolben mit Acteon / fl. Stickstoff ($T \approx -90^\circ\text{C}$). Dies ist erforderlich, da die Reaktion zuvor noch nicht durchgeführt wurde (\rightarrow Grundlagenforschung) und so einem evtl. stark exothermen Reaktionsverlauf entgegengewirkt werden soll. Nach Zugabe von 2 läßt man das Reaktionsgemisch unter langsamer Erwärmung auf Raumtemperatur einige Zeit rühren, um dann verschiedene NMR-Spektren (^1H , ^{31}P , ^{13}C) aufzunehmen und die bis dahin entstandenen Produkte zu charakterisieren.

Auswertung:

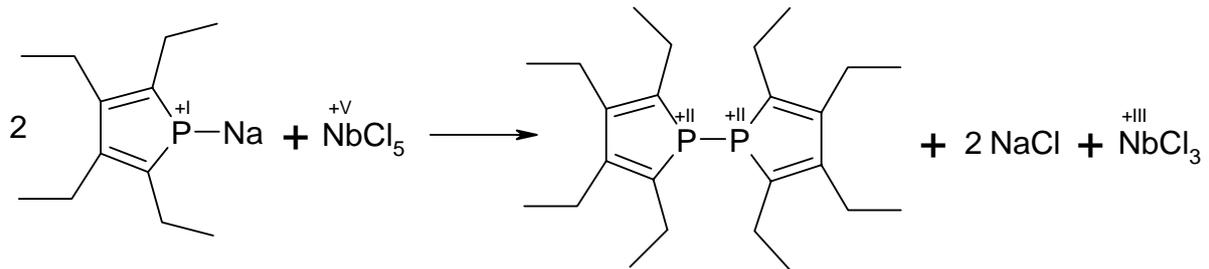
Nach zwei Tagen war eine dunkelgrüne Lösung entstanden, welche nach Aufarbeitung (wie bei V1) per NMR-Spektroskopie untersucht wurde (Spektren nicht verfügbar).

Hierbei stellte sich heraus, daß nicht das gewünschte Produkt 3, sondern ein Diphosphol entstanden ist:

Diphosphol:



Grund dafür könnte eine Redoxreaktion sein, bei der nach folgender Reaktionsgleichung das Niob V zum Niob III reduziert und die beiden Phosphoratome von +I auf +II oxidiert werden:



Bei genügend großer sterischer Hinderung durch die Substituenten am C₂- bzw. C₅-Atom im Fünfring (also z.B. Phenyl- statt Ethylrest) kann die Bindungs-knüpfung zwischen zwei Phosphoratomen erfolgreich verhindert werden.