

This article was downloaded by:

On: 29 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>

NEUE DARSTELLUNG, SCHWEFELINSERTION UND HYDROLYSE DER PHENYL(TRIMETHYLSILYL)STIBANE

M. Ateş^a; H. J. Breunig^a; S. Güleç^a

^a Fachbereich 02 (Chemie) der Universität Bremen, Bremen

To cite this Article Ateş, M. , Breunig, H. J. and Güleç, S.(1989) 'NEUE DARSTELLUNG, SCHWEFELINSERTION UND HYDROLYSE DER PHENYL(TRIMETHYLSILYL)STIBANE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 44: 1, 129 — 133

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426508908043715

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426508908043715>

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.

NEUE DARSTELLUNG, SCHWEFELINSERTION UND HYDROLYSE DER PHENYL(TRIMETHYLSILYL)STIBANE

M. ATEŞ, H. J. BREUNIG* und S. GÜLEÇ

*Fachbereich 02 (Chemie) der Universität Bremen, Postfach 33 04 40, D-2800
Bremen 33*

(Received September 29, 1988)

Reaction of Mg and Me_3SiCl with Ph_2SbCl or PhSbCl_2 gives $\text{Ph}_2\text{SbSiMe}_3$ (**1**) or $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**). Sulfur inserts into **1** to give $\text{Ph}_2\text{SbSSiMe}_3$ (**3**). Products of action of S_8 on **2** are **3**, $\text{PhSb}(\text{SSiMe}_3)_2$ (**4**), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$, and Sb_2S_3 . Hydrolysis or methanolysis of **1**, or **2** give Ph_2SbH (**5**), or PhSbH_2 (**6**) respectively.

Die Reaktion von Mg und Me_3SiCl mit Ph_2SbCl oder PhSbCl_2 führt zu $\text{Ph}_2\text{SbSiMe}_3$ (**1**) oder $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**). Schwefel inseriert in **1** unter Bildung von $\text{Ph}_2\text{SbSSiMe}_3$ (**3**). Produkte der Reaktion von S_8 mit **2** sind **3**, $\text{PhSb}(\text{SSiMe}_3)_2$ (**4**), $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ und Sb_2S_3 . Durch Hydrolyse oder Methanolyse von **1** oder **2** entstehen Ph_2SbH (**5**) oder PhSbH_2 (**6**).

Key words: Diphenyl(trimethylsilyl)stibane; phenylbis(trimethylsilyl)stibane; diphenyl(trimethylsilylthio)stibane; diphenylstibane; phenylstibane.

EINLEITUNG

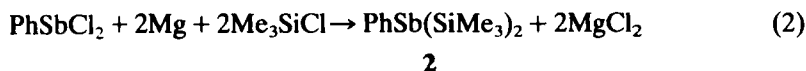
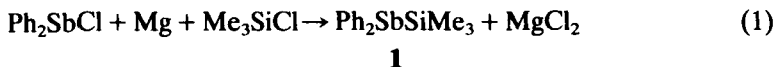
Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität Si-Sb Bindungen^{1–4} interessierten wir uns für die Reaktionen der Silylstibane $\text{Ph}_2\text{SbSiMe}_3$ (**1**) und $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**) mit Schwefel einerseits und mit Wasser oder Methanol andererseits. Wir berichten nun über eine neue Darstellung von **1** und **2**, über die erste Synthese von $\text{Ph}_2\text{SbSSiMe}_3$ (**3**) und den Nachweis von $\text{PhSb}(\text{SSiMe}_3)_2$ (**4**) sowie über eine einfache Darstellung von Ph_2SbH (**5**) und PhSbH_2 (**6**) durch Reaktion von **1** und **2** mit Wasser oder Methanol.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

*Neue Darstellung von $\text{Ph}_2\text{SbSiMe}_3$ (**1**) und $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ (**2**)*

Das Silylstiban **1** wurde bisher durch Umsetzung von Ph_2SbLi mit Me_3SiCl ¹ oder durch Reaktionen von Ph_2SbBr mit Mg und Me_3SiCl ² in Tetrahydrofuran hergestellt. Zur Synthese von **2** wurde die Umsetzung von PhSbBr_2 mit Mg und Me_3SiCl benutzt.^{2,4} Es gelang nun, bei den zuletzt genannten Synthesen die Phenylantimonbromide durch die entsprechenden Chloride zu ersetzen, die aus

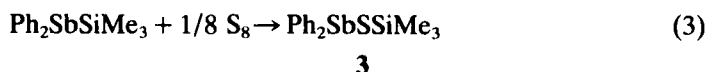
SbCl_3 und Ph_3Sb leicht zugänglich sind.⁵ Der Vorteil der neuen Synthesen nach Gl. 1 und 2 liegt darin, daß SbCl_3 wesentlich wohlfeiler ist als SbBr_3 .



Die Ausbeuten sind mit ca 60% den früheren Synthesen ebenbürtig.

Darstellung und Eigenschaften von Diphenyl(trimethylsilylthio)stiban (3)

Schwefel reagiert mit $\text{Ph}_2\text{SbSiMe}_3$ in Benzol oder ohne Lösungsmittel exotherm zu $\text{Ph}_2\text{SbSSiMe}_3$ (**3**) (Gl. 3).



Das neue Silylthiostiban ist eine hellgelbe, übelriechende Flüssigkeit, die sich in organischen Solventien gut löst und bei vermindertem Druck destillierbar ist. Beim Erwärmen zersetzt sich **3** langsam zu Ph_3Sb , Sb_2S_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$. Auch bei der Reaktion von Schwefel mit **2** wird vorwiegend die Verbindung **3** gebildet. Das primär zu erwartende $\text{PhSb}(\text{SSiMe}_3)_2$ (**4**) läßt sich nur in Spuren nachweisen. Weitere Produkte sind Sb_2S_3 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$. Ähnliche Verhältnisse sind auch bei den analogen Phenyl(trimethylsiloxi)stibanen anzutreffen.³

Für die Struktur von **3** sind die beiden Alternativen

S

$\text{Ph}_2\text{Sb-SiMe}_3$ (**3a**) und $\text{Ph}_2\text{Sb-S-SiMe}_3$ (**3b**)

möglich. Nur **3b** wird durch die spektroskopischen Befunde gestützt. Besonders aussagekräftig ist das IR-Spektrum von **3**, denn es zeigt für die Sb-S Valenzschwingung eine starke Bande bei 353 cm^{-1} . Die Lage dieser Absorption stimmt mit den Erwartungen für **3b** (vgl. Me_2SbSMe , $\nu \text{ SbS } 340 \text{ cm}^{-1}$, Lit.⁶) viel besser überein als mit **3a** (vgl. Me_3SbS , $\nu \text{ SbS } 431 \text{ cm}^{-1}$, Lit.⁷). Ferner wäre bei **3a** auch noch eine Bande für $\nu \text{ Sb-Si}$ zu erwarten. Das entsprechende Signal geht jedoch bei der Reaktion von **1** mit Schwefel verloren.

Im Hinblick auf die Strukturdiskussion weniger aussagekräftig ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3**. Es zeigt die erwarteten zwei Signale: Ein Multiplett für die Phenylprotonen und ein Singulett für die Trimethylsilylgruppe. Letzteres ist gegenüber **1** nur geringfügig verschoben. Das Massenspektrum von **3** zeigt ein intensives Signal des Molekülions, das im häufigsten Zerfallsschritt das Molekül PhSiMe_3 eliminiert. Daneben findet auch noch Abspaltung von Ph_2 statt. Nur untergeordnet sind die Fragmentierungen unter Verlust von $\text{Me}_3\text{SiS-}$ oder Phenylgruppen. Die Abspaltung von S, wie sie bei **3a** zu erwarten wäre, findet nicht statt.

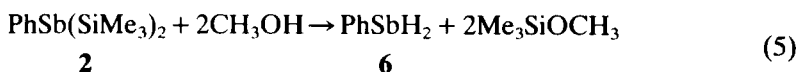
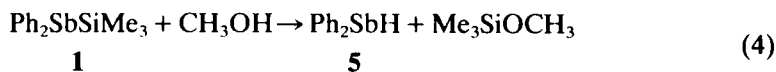
Nach diesen Befunden ist **3a** sicher nicht die Struktur des Endprodukts. Wahrscheinlich wird **3a** primär beim Schwefelabbau durch **1** gebildet und lagert dann zum Insertionsprodukt **3b** um.

Darstellung von Ph_2SbH (5) und PhSbH_2 (6) durch Hydrolyse oder Methanolyse von 1 und 2

Die Stibane 5 und 6 sind bekannte Verbindungen, die bisher stets durch Umsetzung entsprechender Phenylantimonhalogenide mit komplexen Hydriden bei tiefen Temperaturen gewonnen wurden. Eine Übersicht über ihre Synthesen und Eigenschaften findet sich bei Lit.⁸ Auf der Suche nach einem schonenden Zugang zu 5 und 6 untersuchten wir die Hydrolyse und Methanolyse von 1 und 2. Entsprechende Reaktionen der Sb-Si Bindung waren schon im Prinzip bekannt und am Beispiel der Hydrolyse von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ und SbH_3 beschrieben worden.⁹

Ganz analog verläuft auch die Umsetzung von 1 oder 2 mit Wasser unter Bildung von 5 oder 6 und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$.

An Stelle der Hydrolyse kann mit gleichem Erfolg auch die Methanolyse durchgeführt werden, wobei als zweites Produkt nicht $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$ sondern Me_3SiOMe entsteht. Der Vorteil dieser Reaktionen liegt in der leichten Aufarbeitung. Es genügt, die flüchtigen Silylkomponenten mit dem Lösungsmittel in der Kälte abzdampfen. Zurück bleiben 5 und 6 in für viele Zwecke ausreichender Reinhert. Die Methanolyse entsprechend den Gleichungen 4 und 5 hat dabei noch den Vorteil, daß auch überschüssiges Reagens leichter entfernt werden kann.



Zur Identifizierung von 5 und 6 wurden IR- und erstmals auch ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Charakteristisch sind im IR die starken und breiten Signale der Sb-H Valenzschwingungen bei 1835 cm^{-1} (Lit.⁸: 1835 bzw. 1850 cm^{-1}).

Die ^1H -NMR-Daten von 5 und 6, SbH_3 ¹⁰ und SbPh_3 sind in der Tabelle I wiedergegeben. Man erkennt eine deutliche Tieffeldverschiebung der SbH Signale mit zunehmender Phenylsubstitution.

Ein ähnlicher Trend liegt auch in der Reihe SbH_3 , MeSbH_2 , Me_2SbH vor.¹¹

Bei den Phenylstibanen ändert sich auch die Morphologie der Multipletts der C_6H_5 Gruppe charakteristisch. Bei 6 erscheinen zwei getrennte Multipletts im Intensitätsverhältnis 2:3, die beim Übergang zu 5 zu einem breiten Signal

TABELLE I
 ^1H -NMR-Daten der Stibane $\text{Ph}_n\text{SbH}_{(3-n)}$ $n = 0-3$

Verbindung	δSbH	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	Lösungsmittel
SbH_3	1,38 s		CCl_4 , ¹⁰ (CDCl_3)
PhSbH_2 (6)	3,85 s[2H]	7,15–7,42 m[3H]; 7,57–7,85 m[2H]	CDCl_3
Ph_2SbH (5)	5,96 s[1H]	7,1–7,8 m[10H]	CDCl_3
Ph_3Sb		7,2–7,5 m	CDCl_3

zusammenrücken. Für Ph_3Sb erscheint nurmehr ein relativ schmales Multipllett. Derartige Muster sind nicht nur auf Phenylstibane beschränkt, sondern finden sich in ähnlicher Weise auch bei andern Vertretern der Typen PhSbX_2 und Ph_2SbX mit $\text{X} = \text{Me}_3\text{Si}$, Cl , Br .

EXPERIMENTELLES

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

Diphenyl(trimethylsilyl)stiban (1) Eine Lösung von 15,0 g (0,048 mol) Ph_2SbCl in 50 ml THF wird zu 1,2 g (0,048 mol) Mg und 5,2 g (0,048 mol) Me_3SiCl in 50 ml THF zugetropft und die Mischung wird 2 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wird mehrmals mit Petrolether ausgewaschen. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels liefert 10,5 g (63%) **1** als farbloses luftempfindliches Öl.

Phenylbis(trimethylsilyl)stiban (2) Eine Lösung von 13,0 g (0,048 mol) PhSbCl_2 in 50 ml THF wird langsam zu 2,4 g (0,096 mol) Mg und 10,4 g (0,096 mol) Me_3SiCl in 80 ml THF zugetropft und die Mischung wird 4 h gerührt. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., Aufnehmen in Petrolether und erneutes Entfernen liefert **2**, das durch Destillation bei 80–90°C, 0,01 Torr gereinigt wird und dann als farbloses, luftempfindliches Öl vorliegt. Die Ausbeute beträgt 9,6 g (58% d. Th.).

Diphenyl(trimethylsilylthio)stiban (3) (a) Zu 2,5 g (7,16 mmol) **1** in 40 ml Benzol werden 0,23 g (7,18 mmol) Schwefel gegeben, die Mischung wird mit kaltem Wasser gekühlt und 1/2 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt im Kugelrohr bei 160°C, 0,01 Torr destilliert. Im Rückstand verbleiben Ph_3Sb und ein brauner Festkörper. Im Destillat sind 1,3 g (48% d. Th.) **3** als hellgelbe Flüssigkeit.

MS (25 eV, 30°C) m/z (r.I.): 380 (100) M^+ , 365 (5) $\text{M}^+ - \text{Me}$, 303 (7) $\text{M}^+ - \text{Ph}$, 275 (5) Ph_2Sb , 230 (60) PhSbS , 226 (20) Me_3SiSSb , 135 (60) Me_2SiPh , 73 (100). ^1H -NMR: $\delta(\text{CDCl}_3)$ 0,4 s Me_3Si , 7,0–7,6 m Ph_2Sb . IR (Film): 353 cm^{-1} , m, ν SbS. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{SSbSi}$ (381,2) Ber. C 47,3, H 4,99, Gef. C 48,3, H 5,04.

Reaktion von 2 mit Schwefel. 1,1 g (3 mmol) **2** und 0,2 g (6 mmol) Schwefel werden in 30 ml Benzol 1/2 h unter Kühlung gerührt. Danach wird vom braunen Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak entfernt. Zurück bleibt ein Produktgemisch, das überwiegend **3** neben wenig **4** und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ enthält. MS (25°C, 25 eV); **4**: m/z 408 M^+ . $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$: m/z (r.I.) 178 (20) M^+ , 163 (100) $\text{M}^+ - \text{Me}$, 106 (10), 91 (80), 73 (75).

Diphenylstiban (5) Zu 15 ml Methanol werden 4,0 g (11,5 mmol) **1** in 20 ml Benzol zugetropft und bei 25°C 2 h gerührt. Danach wird die Lösung gefrített und die flüchtigen Komponenten werden i. Vak entfernt. Zurück bleiben 2,2 g (70% d. Th.) **5**.

Phenylstiban (6) Zu 3,5 g (0,01 mol) **2** in 40 ml Diethylether werden bei –50°C 8 ml Methanol zugetropft. Danach wird 1/2 h gerührt und die flüchtigen Komponenten werden bei –25°C i. Vak. (0,01 Torr) entfernt. Zurück bleiben 1,4 g (70%) **6** als farblose selbstentzündliche Flüssigkeit.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung.

LITERATUR

1. H. J. Breunig und T. P. Knobloch, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **446**, 119 (1978).
2. H. J. Breunig und T. Severengiz, *Z. Naturforsch.*, 37b, **395**, (1982).
3. H. J. Breunig, A. Soltani-Neshan, K. Häberle und M. Dräger, *Z. Naturforsch.*, **41b**, 327 (1986).

4. H. J. Breunig und T. Severengiz, in *Organometal. Synth.*, Vol. 4. R. B. King, J. J. Eisch, ed., Elsevier, Lausanne, 1987.
5. M. Nunn, D. B. Sowerby und D. M. Wesolek, *J. Organometal. Chem.*, **252**, C 45 (1983).
6. H. J. Breunig und Sabahittin Güleç, *Z. Naturforsch.*, **41b**, 1387 (1986).
7. G. N. Chremos und R. A. Zingaro, *J. Organometal. Chem.*, **22**, 637 (1970).
8. M. Wieber, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Sb Organoantimony Compounds*, part 2, Springer Verlag, Berlin, 1981.
9. H. Bürger und U. Götze, *J. Organometal. Chem.*, **12**, 451 (1968).
10. E. A. V. Ebsworth und G. M. Sheldrick, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1071 (1967).
11. N. A. D. Carey, H. A. Meinema und J. G. Noltes, *Inorg. Chem.* **7**, 2643 (1968).