

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>

DARSTELLUNG UND OXIDATION VON p-TOLYL-BIS(TRIMETHYLGERMYL)STIBAN (1) UND p-TOLYLBIS(TRIMETHYLSTANNYL)STIBAN (2)

H. J. Breunig^a; R. Kaller^a

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

To cite this Article Breunig, H. J. and Kaller, R.(1994) 'DARSTELLUNG UND OXIDATION VON p-TOLYL-BIS(TRIMETHYLGERMYL)STIBAN (1) UND p-TOLYLBIS(TRIMETHYLSTANNYL)STIBAN (2)', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 88: 1, 275 — 277

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408036932

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408036932>

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.

Communication

DARSTELLUNG UND OXIDATION VON p-TOLYL-BIS(TRIMETHYLGERMYL)STIBAN (1) UND p-TOLYLBIS(TRIMETHYLSTANNYL)STIBAN (2)

H. J. BREUNIG und R. KALLER

Fachbereich 02 (Chemie) der Universität Bremen, Postfach 33 04 40,
D-28334 Bremen

(Received December 17, 1993; in final form January 25, 1994)

Reaction of p-TolSb(SiMe₃)₂ with Me₃GeCl or Me₃SnCl gives p-TolSb(GeMe₃)₂ (**1**) or p-TolSb(SnMe₃)₂ (**2**). Product of action of air on **1** or **2** is p-Tolylantimony (**3**).

Die Reaktion von p-TolSb(SiMe₃)₂ mit Me₃GeCl oder Me₃SnCl führt zu p-TolSb(GeMe₃)₂ (**1**) oder p-TolSb(SnMe₃)₂ (**2**). Die Oxidation von **1** oder **2** ergibt p-Tolylantimon (**3**).

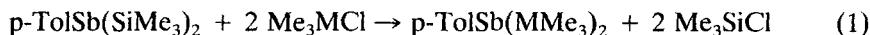
Key words: p-Tolylbis(trimethylsilyl)stibane; p-Tolylbis(trimethylgermyl)stibane; p-Tolylbis(trimethylstannyl)stibane, p-Tolylantimony.

EINLEITUNG

Im Zusammenhang mit der Synthese von Phenyl^{1–3} und p-Tolylantimon⁴ durch Luftoxidation der entsprechenden Arylbis(trimethylsilyl)stibane^{4–6} interessierten wir uns für die Homologen p-TolSb(GeMe₃)₂ (**1**) und p-TolSb(SnMe₃)₂ (**2**). Wir berichten nun über die Synthese von **1** und **2**, sowie deren Oxidation zu p-Tolylantimon (**3**).

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Trimethylsilylgruppen in (Me₃Si)₃Sb können durch die Trimethylgermyl- bzw. die Trimethylstannylgruppen ersetzt werden, indem die Silylverbindung ohne Lösungsmittel mit dem entsprechenden Trimethylmetallchlorid umgesetzt wird.⁷ Um diese Vorschrift bei der Synthese von p-TolSb(GeMe₃)₂ (**1**) und p-TolSb(SnMe₃)₂ (**2**) anzuwenden, wurde als Ausgangsverbindung p-TolSb(SiMe₃)₂⁴ hergestellt. Anschließend wurde p-TolSb(SiMe₃)₂ nach Gleichung (1) mit Me₃GeCl bzw. Me₃SnCl umgesetzt.

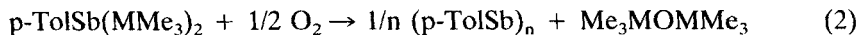


1: M = Ge, **2:** M = Sn

Nach Ablauf der Reaktion wurde das entstandene Me₃SiCl abdestilliert. Die neuen Stibane **1** und **2** sind gelbe, luft- und lichtempfindliche Öle, die unangenehm

riechen. Zur Identifizierung von **1** und **2** wurden ^1H -NMR- und Massenspektren aufgenommen und Elementaranalysen durchgeführt.

Die neuen Stibane **1** und **2** lassen sich nach der bekannten Vorschrift⁴ analog zu p-TolSb(SiMe₃)₂ in Tetrahydrofuran zu p-Tolylantimon (**3**) nach Gleichung (2) oxidieren.



1: M = Ge, **2**: M = Sn

Auch bei diesen Synthesen wurde p-Tolylantimon (**3**) in Form gelber, sehr dünner Nadeln erhalten, die wegen ihrer geringen Größe nicht röntgenographisch untersucht werden konnten. Deshalb konnte die Ringgröße im Kristall nicht bestimmt werden. Zur Identifizierung wurden ^1H -NMR-Spektren in C₆D₆ aufgenommen. Die Daten sind mit den bekannten identisch.⁴ In Lösung liegt überwiegend (p-TolSb)₅ vor.⁴

EXPERIMENTELLES

Alle Arbeiten wurden in einer Argonatmosphäre in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. Die Spektren wurden an folgenden Geräten vermessen: ^1H -NMR: Bruker WH 360, 360 MHz; MS: Varian MAT CH 7A Direkteinlaß, Elektronenstoßionisation. Bei der Aufnahme des Massenspektrums von **2** konnte der Kontakt mit der Luft nicht ganz vermieden werden. Es wurden daher auch sauerstoffhaltige Fragmente beobachtet.

p-Tolylbis(trimethylgermyl)stiban (1): 4.05 g (0.0113 mol) p-TolSb(SiMe₃)₂ und 4.28 g (0.028 mol) Me₃GeCl wurden in Substanz zusammengegeben und 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entstandene Me₃SiCl bei Normaldruck abdestilliert. Im Vakuum wurde das restliche Me₃SiCl und das überschüssige Me₃GeCl entfernt, worauf ein gelbes, licht- und luftempfindliches Öl erhalten wurde. Ausbeute: 4.51 g (89% d.Th.).

^1H -NMR: $\delta(\text{C}_6\text{D}_6)$ 0.50 (s, 18H, Me₃Ge), 2.07 (s, 3H, p-CH₃), 6.89 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, C₆H₄), 7.58 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, C₆H₄); MS (70 eV, 60°C) m/z (%): 450 (8) M⁺, 240 (13) SbGe⁺, 195 (100) p-TolGeMe₂⁺, 165 (15) p-TolGeMe⁺, 119 (97) Me₃Ge⁺, 91 (100) p-Tol⁺. CH-Analyse: gef. (%): C (34.95), H (5.35); ber. (%): C (34.83), H (5.62).

p-Tolylbis(trimethylstannyl)stiban (2): 4.00 g (0.0111 mol) p-TolSb(SiMe₃)₂ und 4.43 g (0.0222 mol) Me₃SnCl wurden in Substanz zusammengegeben und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das entstandene Me₃SiCl im Vakuum entfernt, worauf ein dunkelgelbes, luft- und lichtempfindliches Öl erhalten wurde. Ausbeute: 4.77 g (79% d.Th.).

^1H -NMR: $\delta(\text{C}_6\text{D}_6)$ 0.38 (s, 18H, Me₃Sn), 2.06 (s, 3H, p-CH₃), 6.83 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, C₆H₄), 7.54 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H, C₆H₄); MS (70 eV, 50°C) m/z (%): 542 (34) M⁺, 527 (16) M⁺-Me, 377 (56) p-TolSbSnMe₂⁺, 362 (53) p-TolSbSnMe₂⁺, 347 (47) p-TolSbSnMe⁺, 331 (100) Me₃SnOSnMe₂⁺, 301 (48) Me₃SnOSn⁺, 271 (21) MeSnOSn⁺, 241 (50) p-TolSnMe₂⁺, 211 (80) p-TolSn⁺; CH-Analyse: gef. (%): C (29.33), H (4.62); ber. (%): C (28.89), H (4.66).

Oxidation von 1 mit Luft. Zu 0.34 g (0.8 mmol) p-TolSb(GeMe₃)₂ (**1**) in einem NMR-Röhrchen wurde 1 ml THF gegeben. Durch langsame Oxidation mit Luftsauerstoff entstand p-Tolylantimon (**3**). Ausbeute: 0.03 g (18% d.Th.).

Oxidation von 2 mit Luft. Zu 0.90 g (1.7 mmol) p-TolSb(SnMe₃)₂ (**2**) in einem NMR-Röhrchen wurde 1 ml THF gegeben. Durch langsame Oxidation mit Luftsauerstoff entstanden p-Tolylantimon (**3**) und Me₃SnOSnMe₃, die mechanisch voneinander getrennt wurden. Ausbeute: 0.06 g (17% d.Th.).

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung.

LITERATUR

1. H. J. Breunig, K. Häberle, M. Dräger und T. Severengiz, *Angew. Chem.*, **97**, 62 (1985); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24**, 72 (1985).
2. H. J. Breunig, A. Soltani-Neshan, K. Häberle und M. Dräger, *Z. Naturforsch.*, **41b**, 327 (1986).
3. H. J. Breunig und T. Severengiz, in *Organometallic Syntheses*, **4**, R. B. King, J. J. Eisch (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam 1988, p. 593.
4. H. J. Breunig, S. Gülec und R. Kaller, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **64**, 107 (1992).
5. H. J. Breunig, T. Severengiz, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 395 (1982).
6. M. Ates, H. J. Breunig und S. Gülec, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **44**, 129 (1989).
7. M. Ates, Dissertation, Universität Bremen (1990).