

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>

SYNTHESE VON TETRAKIS-(TRIMETHYLSILYLMETHYL)DISTIBAN UND REAKTIONEN MIT DITELLURIDEN ODER TELLUR

H. J. Breunig^a; R. Kaller^a; A. Silvestru^b

^a Fachbereich 02 (Chemie) der Universität Bremen, Bremen Deutschland ^b Facultatea de Chimie, Universitatea Babes-Bolyai, Cluj-Napoca, Romania

To cite this Article Breunig, H. J. , Kaller, R. and Silvestru, A.(1994) 'SYNTHESE VON TETRAKIS-(TRIMETHYLSILYLMETHYL)DISTIBAN UND REAKTIONEN MIT DITELLURIDEN ODER TELLUR', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 91: 1, 165 – 168

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509408021942

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509408021942>

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.

SYNTHESE VON TETRAKIS- (TRIMETHYLSILYLMETHYL)DISTIBAN UND REAKTIONEN MIT DITELLURIDEN ODER TELLUR

H. J. BREUNIG und R. KALLER

*Fachbereich 02 (Chemie) der Universität Bremen, Postfach 330440,
D-28334 Bremen (Deutschland)*

und

A. SILVESTRU

*Facultatea de Chimie, Universitatea Babes-Bolyai,
RO-3400 Cluj-Napoca (Romania)*

(Received June 21, 1994)

Elimination of $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Br}$ from $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SbBr}_2$ leads to $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SbBr}$ (**1**). Reaction of **1** with Mg in tetrahydrofuran gives $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sb}]_2$ (**2**). Complete exchange reactions of **2** with RTeTeR afford $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SbTeR}$ (**3**: $\text{R} = \text{Ph}$, **4**: $\text{R} = p\text{-Tol}$). $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sb}]_2\text{Te}$ (**5**) is formed by insertion of Te into **2** or better by the reaction of **1** with Na_2Te .

Die Eliminierung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Br}$ aus $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SbBr}_2$ führt zu $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SbBr}$ (**1**). Die Reaktion von **1** mit Mg in Tetrahydrofuran ergibt $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sb}]_2$ (**2**). Durch vollständige Austauschreaktionen von **2** mit RTeTeR wird $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SbTeR}$ (**3**: $\text{R} = \text{Ph}$, **4**: $\text{R} = p\text{-Tol}$) synthetisiert. $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sb}]_2\text{Te}$ (**5**) wird durch Insertion von Te in **2** oder besser durch Umsetzung von **1** mit Na_2Te gebildet.

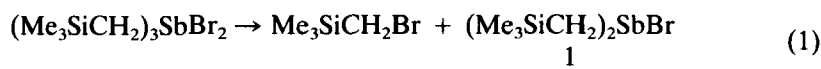
Key words: Trimethylsilylmethylantimony compounds, Distibane, organoantimony tellurides.

EINLEITUNG

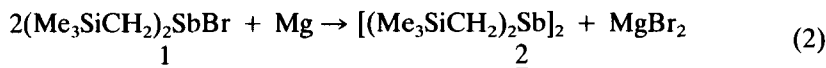
Metallorganische Verbindungen vom Typ R_2SbSbR_2 , R_2SbTeR oder $\text{R}_2\text{SbTeSbR}_2$ sind bereits mehrmals hergestellt und teilweise im Zusammenhang mit Thermochromieeffekten untersucht worden.^{1–5} Dabei zeigten sich besonders bei alkylierten Verbindungen sehr unangenehme Eigenschaften: Viele Derivate sind selbstentzündlich und riechen äußerst unangenehm. Auf der Suche nach stabileren und leichter zu handhabenden Stibanen interessierten wir uns für Verbindungen mit dem Trimethylsilylmethyl-Substituenten, der auch für die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse Vorteile versprach. Wir berichten hier über die Synthese und die Eigenschaften von R_2SbBr (**1**), R_2SbSbR_2 (**2**), $\text{R}_2\text{SbTeR}'$ (**3**, $\text{R}' = \text{Ph}$; **4**, $\text{R}' = p\text{-Tol}$) und $\text{R}_2\text{SbTeSbR}_2$ (**5**) mit $\text{R} = \text{Me}_2\text{SiCH}_2$.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

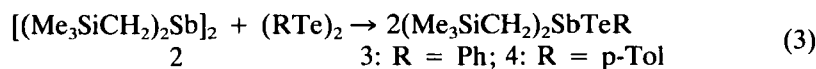
Das Bromid **1** wird nach Gleichung (1) durch reduktive Eliminierung von $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Br}$ aus $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_3\text{SbBr}_2$ ⁶ bei 200°C gebildet.



Die Reduktion zum Distiban 2 erfolgt in der üblichen Weise durch Umsetzung mit Magnesiumspänen in Tetrahydrofuran (THF) (Gleichung 2).

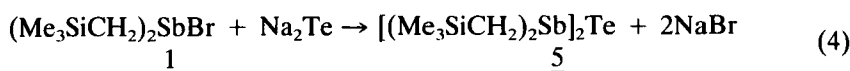


Dabei entsteht 2 in 57% Ausbeute. Auch das Reaktionsverhalten von 2 gegenüber Ditelluriden entspricht den Erwartungen. Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von 2 und Diphenylditellurid oder Di-p-tolylditellurid im Substanzgemisch entstehen quantitativ die neuen Aryltellurostibane 3 und 4 (Gleichung 3).



Als Triebkraft der vollständigen Dismutationen (3) kann nach Pauling⁷ die Zunahme an Ionen-Kovalenz-Resonanzenergie beim Übergang von homodinuclearen zu heterodinuclearen Bindungen angesehen werden. Auch zwischen Tetramethyl- oder Tetraethyldistiban und Ditelluriden^{2,4,5} sind die Austauschreaktionen zu den entsprechenden Tellurostibanen vollständig. Über Gleichgewichtsdismutationen wurde hingegen im Fall von Umsetzungen von Diarsanen oder Diphosphanen mit Ditelluriden berichtet.⁸

Eine Zunahme von Resonanzenergie ist auch bei einer Tellurinsektion in die zentrale Bindung von Distibanen zu erwarten. Dementsprechend wird $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sb}]_2\text{Te}$ (5) gebildet und kann ¹H-NMR spektroskopisch nachgewiesen werden, wenn 2 in Lösung oder ohne Lösungsmittel mit elementarem Tellur umgesetzt wird. Allerdings ist die Ausbeute gering und es werden Gemische von 2, 5 und Zersetzungsprodukten erhalten. Um zu prüfen, ob zwischen 5 einerseits und 2 und Te andererseits ein Gleichgewicht vorliegt und um eine bessere Synthese für 5 zu entwickeln, wurde nach Gleichung 4 die Umsetzung von 1 mit Na₂Te durchgeführt. Dabei wurde 5 in 82% erhalten.



5 ist allerdings wenig stabil und zerfällt im Licht und in Gegenwart von Spuren von Luftsauerstoff teilweise unter Bildung schwarzer Feststoffe. Das Distiban 2 befindet sich jedoch nicht unter den Zerfallsprodukten. Für den unvollständigen Ablauf der Bildung von 5 aus 2 und Te sind also vermutlich kinetische Gründe verantwortlich. Vollständige Insertionen wurden bei den Reaktionen von Te und Me₄Sb₂ oder Et₄Sb₂ beobachtet.³

Die neuen Verbindungen sind gelbe oder orangegelbe luftempfindliche Flüssigkeiten, die sich in Kohlenwasserstoffen sehr gut lösen. Die Massenspektren enthalten die Signale der Molekülonen in der korrekten Isotopenverteilung. Interessant sind gewisse Unterschiede im Fragmentierungsverhalten von 2 verglichen mit anderen Tetraalkyldistibanen⁹: Im Massenspektrum von 2 sind die sonst sehr intensiven Fragmentionen R₃Sb₂⁺ kaum zu erkennen. Dagegen haben die Signale von R₂Sb⁺ besonders hohe Intensität. Dies kann als ein Hinweis auf eine relativ stabilere Sb-C Bindung von 2 gewertet werden.

Auch die ^1H -NMR Spektren beweisen die Strukturen von **1**–**5**. Besonders aussagekräftig sind dabei die Signale der $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sb}$ -Gruppierungen. Neben den Singulett-Signalen für die Trimethylsilylprotonen werden in allen Fällen noch vier Signale von AB-Spinsystemen beobachtet. Sie werden den diastereotopen Protonen der Methylengruppen zugeordnet. Da diese Signale in den Spektren von **2**–**5** sehr schmal sind, beweisen sie die Stabilität der Konfiguration der Moleküle mit trigonal pyramidalen Umgebung am Antimon. Im Fall des Bromids **1** sind die vier Signale der Methylenprotonen deutlich verbreitert. Vermutlich findet hier in Lösungen eine langsame Inversion durch intermolekularen Halogen-austausch statt. Ähnliche Phänomene wurden auch bei Diisopropylantimonhalogeniden beobachtet.¹⁰

Beim Vergleich der Eigenschaften des Distibans **2** und seiner Tellurderivate mit bekannten Alkylverbindungen zeigen sich Vorteile in der Handhabung und der NMR-Analyse. Die neuen Verbindungen sind weit weniger luftempfindlich und riechen auch nicht so unangenehm wie beispielsweise das selbstentzündliche "Stibakakodyl" Me_4Sb_2 und seine Derivate.

Ungewöhnliche Farbwechsel wurden bei **1**–**5** nicht beobachtet. Dies war auch nicht zu erwarten, da die Thermochromieeffekte bei Distibanen¹ und verwandten Molekülen mit engen zwischenmolekularen Kontakten im Zusammenhang stehen und der Me_3SiCH_2 -Rest eine eher abschirmende Wirkung hat. Die Farben von **2**–**5** sind demnach auf isolierte Sb-Sb- bzw. Sb-Te-Chromophore zurückzuführen.

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. Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium Beller in Göttingen ausgeführt.

Bis(trimethylsilylmethyl) antimonbromid (1) 24.53 g (0.0452 mol) $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{SbBr}_2$ werden bei 200°C (Temperatur des Metallbads) so lange zersetzt bis kein $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Br}$ mehr abdestilliert. Zurück bleibt **1**, das durch Destillation bei 60°C, 0.01 kPa als gelbe luftempfindliche Flüssigkeit erhalten wird. Die Ausbeute beträgt 9.75 g (57% d. Th.).

^1H -NMR: δ (C_6D_6) 0.08 (s, 18 H, Me_3Si), AB Spinsystem mit A: 0.88, B: 1.36 $^2\text{J} = 13$ Hz (4 H, CH_2); MS (70 eV, 30°C) m/z (%): 376 (13) M^+ , 361 (66) $\text{M}^+ - \text{Me}$, 73 (100) Me_3Si . CH-Analyse: gef. (%) C 25.35, H 5.73, ber. (%) C 25.55, H 5.85.

Tetrakis(trimethylsilylmethyl)distiban (2) 6.13 g (0.0163 mol) **1** in 30 ml THF werden zu 0.6 g (0.0247 mol) Mg in 20 ml THF zugetropft und anschließend 16 h bei RT gerührt. Danach wird das THF im Vakuum entfernt. Zum schwarzen Rückstand werden 50 ml Petrolether gegeben. Es entsteht eine gelbe Lösung, die mit einer Umkehrfritte abgetrennt wird. Das Lösungsmittel wird in Vakuum entfernt und **2** als gelbes luftempfindliches Öl erhalten. Die Ausbeute beträgt 2.7 g (57% d. Th.).

^1H -NMR: δ (C_6D_6) 0.16 (s, 36 H, Me_3Si), AB Spinsystem mit A: 0.67, B: 0.96 $^2\text{J} = 13$ Hz (8 H, CH_2); MS (70 eV, 60°C) m/z (%): 592 (29) M^+ , 295 (50) $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sb}$, 207 (26) Me_3SiCHSb , 145 (70), 73 (100) Me_3Si . CH-Analyse: gef. (%) C 32.36, H 7.31, ber. (%) C 32.44, H 7.49.

Phenyltellurobis(trimethylsilylmethyl)stiban (3): Eine Mischung von 0.42 g (0.71 mmol) **2** und 0.29 g (0.71 mmol) Ph_2Te_2 wird 1 h bei 25°C gerührt. Dabei entsteht quantitativ die orangegelbe ölige Flüssigkeit **3**.

^1H -NMR: δ (C_6D_6) 0.08 (s, 18 H, Me_3Si), AB Spinsystem mit A: 0.82, B: 1.31 $^2\text{J} = 14$ Hz (4 H, CH_2), 6.85–6.90 (m, 2 H meta-Ph), 6.95–7.00 (m, 1 H para-Ph), 7.84–7.86 (m, 2 H, ortho-Ph). MS (70 eV, 30°C) m/z (%): 502 (29) M^+ , 415 (21) $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SbTePh}$, 295 (36) $(\text{Me}_3\text{SiCH}_2)_2\text{Sb}$, 145 (70), 73 (100) Me_3Si . CH-Analyse: gef. (%) C 33.75, H 5.54, ber. (%) C 33.57, H 5.39.

p-Tolytellurobis(trimethylsilylmethyl)stiban (**4**): Eine Mischung von 0.56 g (0.95 mmol) **2** und 0.41 g (0.95 mmol) *p*-Tol₂Te₂ wird 1 h bei 25°C gerührt. Dabei entsteht quantitativ die orangegelbe Flüssigkeit **4**.

¹H-NMR: δ (C₆D₆) 0.10 (s, 18 H, Me₃Si), AB Spinsystem mit A: 0.83, B: 1.33 ²J = 14 Hz (4 H, CH₂), 1.98 (s, 3 H, *p*-CH₃), 6.73–6.75 (m, 2 H, C₆H₄), 7.78–7.81 (m, 2 H, C₆H₄). MS (70 eV, 100°C) *m/z* (%): 516 (34) M⁺, 429 (20) Me₃SiCH₂SbTe-*p*-Tol, 295 (39) (Me₃SiCH₂)₂Sb, 221 (10) *p*-TolTe, 91 (30) *p*-Tol, 73 (100) Me₃Si. CH-Analyse: gef. (%) C 35.18, H 5.75, ber. (%) C 34.99, H 5.68.

1,1,3,3,3, Tetrakis(trimethylsilylmethyl)distibatelluran (**5**): Eine Lösung von 0.60 g (1.6 mmol) **1** in 10 ml THF wird zu 0.14 g (0.8 mmol) Na₂Te in 10 ml THF zugetropft und die Mischung wird 20 h bei RT gerührt. Es entstehen eine gelbe Lösung und ein schwarzer Niederschlag. Das THF wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit 10 ml Petrolether ausgewaschen. Die entstandene Lösung wird vom Rückstand abgetrennt und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Zurück bleiben 0.47 g (82%) **6** als orangegelbe Flüssigkeit.

¹H-NMR: δ (C₆D₆) 0.14 (s, 36 H, Me₃Si), AB Spinsystem mit A: 1.08, B: 1.52 ²J = 14 Hz (8 H, CH₂). MS (70 eV, 50°C) *m/z* (%): 720 (48) M⁺, 705 (8) M⁺ - Me, 295 (39) (Me₃SiCH₂)₂Sb, 145 (80), 73 (100) Me₃Si. CH-Analyse: gef. (%) C 27.68, H 6.26, ber. (%) C 26.70, H 6.12.

DANK

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Gewährung eines Stipendiums für A. S.

LITERATUR

1. A. J. Ashe III, *Adv. Organomet. Chem.*, **30**, 77 (1990).
2. A. J. Ashe III und E. G. Ludwig Jr., *J. Organomet. Chem.*, **308**, 289 (1986).
3. H. J. Breunig und H. Jawad, *J. Organomet. Chem.*, **277**, 257 (1984).
4. H. J. Breunig und S. Gülec, *Z. Naturforsch.*, **41b**, 1387 (1986).
5. H. J. Breunig, S. Gülec und R. Kaller, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, **67**, 33 (1992).
6. D. Seyferth, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1336 (1958).
7. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3570 (1932).
8. P. Dehnert, J. Grobe, W. Hildebrandt und Duc le Van, *Z. Naturforsch.*, **34b**, 1664 (1979).
9. H. J. Breunig und H. Jawad, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 1104 (1982).
10. H. J. Breunig und W. Kanig, *Phosphorus and Sulfur*, **12**, 149 (1982).