

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>

ORGANOANTIMON-SILOXY, -GERMOXY UND -STANNOXYVERBINDUNGEN

Markus Wieber^a; Markus Schröpf^a; Udo Simonis^a

^a Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Würzburg, Germany

To cite this Article Wieber, Markus , Schröpf, Markus and Simonis, Udo(1995) 'ORGANOANTIMON-SILOXY, -GERMOXY UND -STANNOXYVERBINDUNGEN', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 104: 1, 215 — 221

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509508042593

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509508042593>

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.

ORGANOANTIMON-SILOXY, -GERMOXY UND -STANNOXYVERBINDUNGEN

MARKUS WIEBER,* MARKUS SCHRÖPF und UDO SIMONIS

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland,
D-97074 Würzburg, Germany*

(Received March 20, 1995)

Synthesis and properties of Organo-bis(triorganoelementoxy)stibanes $RSb(OER')_2$ ($R = Me, Ph; E = Si, Ge, Sn; R' = Me, Et, Ph$) are discussed. The compounds generated from $RSb(OMe)_2$ ($R = Me, Ph$) and 1,1',3,3'-Tetraorganodisiloxan-1,3-diols appear to be twelve membered ring-systems.

Es werden die Synthese und Eigenschaften von Organo-bis(triorganoelementoxy)-stibanen $RSb(OER')_2$ ($R = Me, Ph; E = Si, Ge, Sn; R' = Me, Et, Ph$) diskutiert. Die Umsetzung von $RSb(OMe)_2$ ($R = Me, Ph$) mit 1,1',3,3'-Tetraorganodisiloxan-1,3-diolen liefert 12-gliedrige Ringsysteme.

Key words: Organo-bis(triorganoelementoxy)stibanes, tris(triorganoelementoxy)-stibanes, distibacyclo-dodecanes, IR and NMR spectra, molecular weight measurements.

EINLEITUNG

Bis heute beschränkt sich die Zahl der bekannten Antimon-Siloxy-Verbindungen auf wenige Beispiele. Die ersten Verbindungen dieser Art stellten H. Schmidbaur *et al.* durch Umsetzung von Halogenodiorganostibananen, Dihalogenotriorgano- λ^5 -stibananen und Halogeno-tetraorgano- λ^5 -stibananen mit Natriumtrimethylsilanolat dar.^{1–3}

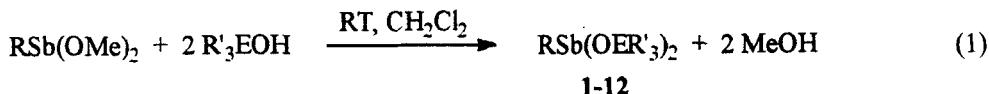
In der Regel fallen die Produkte der Zusammensetzung $R_2SbOSiMe_3$, $R_3Sb(OSiMe_3)_2$ und $R_4SbOSiMe_3$ ($R = Me, Ph$) in hoher Ausbeute als farblose Flüssigkeiten an. Bei den Trimethylsiloxydiorganostibananen handelt es sich um äußerst empfindliche, übelriechende Substanzen. Im Gegensatz dazu sind die Verbindungen des Typs $R_3Sb(OSiMe_3)_2$ überraschend stabil. Sie lassen sich unzersetzt destillieren und werden durch Wasser und Alkohole nur sehr langsam hydrolysiert. Trimethylsiloxytetraorgano- λ^5 -stibane sind sehr hygroskopisch und zersetzen sich rasch zu Trimethylsilanol und Hydroxotetramethyl- λ^5 -stiban.^{1–3}

Im Jahre 1975 berichteten sowjetische Autoren erstmals über die Darstellung von Triphenylsiloxytetraphenyl- λ^5 -stiban.⁴ Zu entsprechenden Germoxy-Verbindungen gelangt man durch Umsetzung von Bromotetraphenyl- λ^5 -stiban mit Triphenylgermanol, wobei Ammoniak als Hilfsbase zugesetzt wird.⁴

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

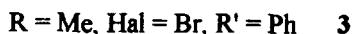
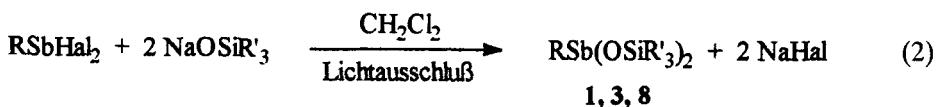
Die Umsetzung von Organodimethoxystibananen $RSb(OMe)_2$ ($R = Me, Ph$) mit Triorganosilanolen, -stannolen und Triphenylgermanol führt in guten Ausbeuten

unter Alkoholabspaltung zu den entsprechenden Organo-bis(triorganoelementoxy)-stibananen (Gleichung(1)). Daneben konnten die Verbindungen **1**, **3** und **8** auch



$\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Me}, \text{E} = \text{Si}$	1	$\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}, \text{E} = \text{Sn}$	7
$\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Et}, \text{E} = \text{Si}$	2	$\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Me}, \text{E} = \text{Si}$	8
$\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}, \text{E} = \text{Si}$	3	$\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Ph}, \text{E} = \text{Si}$	9
$\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Ph}, \text{E} = \text{Ge}$	4	$\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Ph}, \text{E} = \text{Ge}$	10
$\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Me}, \text{E} = \text{Sn}$	5	$\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Me}, \text{E} = \text{Sn}$	11
$\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Et}, \text{E} = \text{Sn}$	6	$\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Ph}, \text{E} = \text{Sn}$	12

durch Reaktion des Halogenostibans mit den entsprechenden Natriumtriorganosilanaten gemäß Gleichung (2) erhalten werden.



Die Substanzen erhält man als übelriechende, luftempfindliche Flüssigkeiten bzw. Feststoffe (**3-5**, **7**, **9**, **10**, **12**). Mit Ausnahme der Stannoxy-Verbindungen lösen sie sich gut in Alkoholen, Chlorkohlenwasserstoffen und Aromaten.

Die Organostibane zersetzen sich bei thermischer Belastung in Organostibanol und die entsprechenden Hexaorganoelementoxane. Gleichung (3) verdeutlicht dies am Beispiel des Methylbis(triorganosiloxy)stibans **1**.

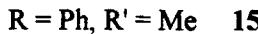
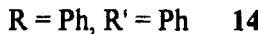
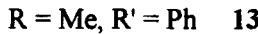
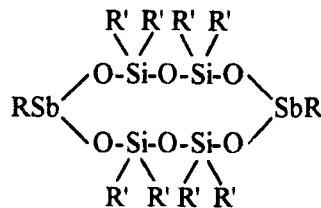
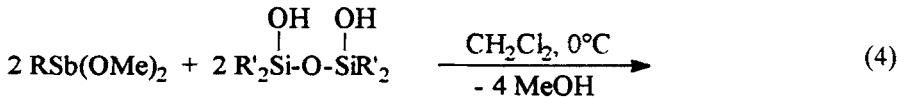


Hierzu wurde **1** auf 200°C erhitzt und anschließend die Zersetzungprodukte analytisch untersucht, wobei Hexamethyldisiloxan ¹H-NMR-spektroskopisch bzw. gaschromatographisch und Methylstibanol elementaranalytisch nachgewiesen wurde.

Die Zersetzungstemperaturen steigen von den Methyl-bis(triorganostannoxy)- zu den Methylbis(triorganosiloxy)stibanen hin an. Ein Vergleich von **8** mit den bereits literaturbekannten Verbindungen $\text{Ph}_2\text{SbOSiMe}_3^1$ und $\text{Sb}(\text{OSiMe}_3)_3^5$ zeigt, daß die thermische Beständigkeit der Substanzen bei gleichbleibendem Substitutionsmuster des Elementoxyrestes OER_3 sowohl von der Natur des sauerstoffgebundenen Elements E (Si, Ge, Sn) als auch von der Anzahl dieser Liganden abhängt. So nimmt beispielsweise in der Reihe der Siloxyverbindungen die Beständigkeit in der Reihenfolge $\text{Sb}(\text{OSiMe}_3)_3^5 > \text{PhSb}(\text{OSiMe}_3)_2 > \text{Ph}_2\text{SbOSiMe}_3^1$ ab.

Allgemein erfordert die Darstellung der Bis(triorganoelementoxy)phenylstibane **1–7** verglichen mit den Methyl-bis(triorganoelementoxy)stibanen **8–12** verlängerte Reaktionszeiten. Alle Verbindungen liegen, mit Ausnahme von **8**, soweit durch Molmassenbestimmungen (osmometrisch) bestätigt, in CH_2Cl_2 monomer vor.

Die Umsetzung von $\text{RSb}(\text{OMe})_2$ ($\text{R} = \text{Me, Ph}$) mit 1,1',3,3'-Tetraorganodisiloxan-1,3-diolen liefert bei 0°C die entsprechenden Distibacyclododecane (Gleichung (4)).



Es handelt sich dabei um farblose Feststoffe (**15** farblose Flüssigkeit), die in Chlorkohlenwasserstoffen, Alkoholen und Benzol gut löslich sind. Die Verbindungen können unter Inertgas bei Raumtemperatur mehrere Wochen aufbewahrt werden. Sie sind kurzzeitig luftstabil und hydrolysieren nur sehr langsam.

IR-SPEKTREN

Die IR-spektroskopische Untersuchung ergab eine weitgehende Übereinstimmung der Wellenzahlen für die CH-, SbO- und SbC-Valenzschwingungen innerhalb der

dargestellten Organoantimonverbindungen. Dagegen nehmen die Wellenzahlen der asymmetrischen $E\text{Ph}_3$ -Valenzschwingung ($E = \text{Si, Ge, Sn}$) von Silicium zum Zinn hin ab. Ein Vergleich mit Tris(triphenylsiloxy)stibane⁵ zeigt, daß neben der Atommasse von E auch die Anzahl der gebundenen Elementoxy-Liganden einen, wenn auch geringen, Einfluß auf die Lage der $E\text{Ph}_3$ -Absorptionsbande im IR-Spektrum hat (Tabelle I).

NMR-SPEKTREN

Die chemischen Verschiebungen der Antimon-Methyl-Gruppe bei **1–7** unterscheiden sich weder im ^1H - noch im ^{13}C -NMR-Spektrum wesentlich. Vergleicht man jedoch die chemische Verschiebung des Sb-C-Atoms von Dimethoxymethylstiban mit den entsprechenden Werten der Methyl-bis(triorganoelementoxy)stibane im ^{13}C -NMR-Spektrum, so zeigt sich eine starke Tieffeldverschiebung (von 7.12 auf ca. 28 ppm), die auf eine reduzierte Elektronendichte am Antimonatom zurückzuführen ist. Im Gegensatz dazu sind die Signale der ipso-C-Atome antimongebundener Phenylgruppen bei **8–12** nur um ca. 0.5–0.6 ppm nach tieferem Feld verschoben.

Die NMR-spektroskopischen Daten von **8** deuten auf eine dimere, siloxyverbrückte Struktur in CH_2Cl_2 -Lösung hin, was durch Molmassenbestimmungen bestätigt werden konnte (Abbildung 1).

Für eine dimere Struktur dieser Verbindung sprechen außerdem der im ^{13}C -NMR-Spektrum zu beobachtende Tieffeldshift der verbrückenden Siloxygruppe sowie die zwei unterschiedlichen Resonanzen im ^{29}Si -NMR-Spektrum. Interessanterweise ist diese Aufspaltung in verbrückende und terminale Elementoxygruppen auf die Si-Verbindung **8** beschränkt und tritt bei den Stannoxy-Derivaten nicht mehr auf. Ob die Ursache für dieses Verhalten in der eingeschränkten Fähigkeit

TABELLE I
Lage der $E\text{Ph}_3$ -Valenzschwingung im
IR-Spektrum

Verbindung	$\nu_{AS} [\text{EPh}_3]$ [cm $^{-1}$]
	$E = \text{Si, Ge, Sn}$
$\text{PhSb(OSiPh}_3)_2$ 30	516 (s)
$\text{Sb(OSiPh}_3)_3$ 37	508 (s)
$\text{PhSb(OGePh}_3)_2$ 32	464 (s)
$\text{PhSb(OSnPh}_3)_2$ 34	448 (s)

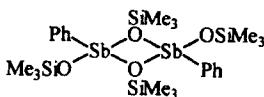


ABBILDUNG 1 Dimere Struktur von **8** in Lösung.

des Zinnatoms zur Verbrückung liegt, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei Dibromomethyl-bis(triorganoelementoxy)- λ^5 -stibanen zu beobachten.⁶

Ein Vergleich der Verschiebungswerte der Antimon-Methyl-Gruppe von **13** im ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektrum mit denen der Methyl-bis(triorganoelementoxy)-stibane zeigt weitgehende Übereinstimmung.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Versuche wurden unter sauerstofffreiem, getrocknetem Argon als Inertgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet. Die Elementaranalysen für Kohlenstoff und Wasserstoff wurden verbrennungsanalytisch, für Antimon mittels Atomabsorptionsspektroskopie (Perkin-Elmer-AAS-Spektrometer 1100) durchgeführt. Molmassen wurden osmometrisch in Benzol bzw. Dichlormethan (Knauer Vapour Pressure Osmometer) ermittelt. Die Bestimmung der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte erfolgte mittels Differentialthermoanalyse (DuPont Thermal Analyzer 9000). Zur Aufnahme der ¹H-NMR- Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung: Jeol PMX 60 und Bruker AMX 400. ¹³C-, ²⁹Si-, ³¹P- und ¹¹⁹Sn-NMR-Spektren wurden an dem Multikerngerät Jeol FX 90 Q vermessen. Die Angabe der chemischen Verschiebungen erfolgt in der δ -Skala.

Alle Ausgangsstoffe wurden nach literaturbekannten Vorschriften synthetisiert.

Vorschrift für die Darstellung der Stibane **1–7** nach Gleichung (1)

Zu einer Lösung von Dimethoxymethylstiban in Dichlormethan wird bei Raumtemperatur langsam unter Röhren die entsprechende Triorganoelementol/Dichlormethan-Lösung (die Stannole werden in Methanol gelöst) zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 30 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält farblose, übelriechende, sehr oxidationsempfindliche Flüssigkeiten. Die im Falle von **3–5** und **7** ausgefallenen farblosen Feststoffe werden abgetrennt und aus Dichlormethan/Petrolether umkristallisiert.

Vorschrift für die Darstellung der Stabane **1,3** und **8** nach Gleichung (2)

Eine Lösung von RSbHal₂ (R = Me, Ph; Hal = Cl, Br) in Dichlormethan wird unter Lichtausschluß bei 0°C spatelweise mit Natriumtrimethylsilanolat versetzt. Nach 12 h Röhren trennt man das ausgefallene Natriumhalogenid ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Zurück bleiben klare, farblose Flüssigkeiten.

Methyl-bis(trimethylsiloxy)stiban, 1. Ausbeute 93% d. Th. C₇H₂₁O₂SbSi₂ (315.15). Molmassenbestimmung (Benzol): Ber.: 315.15, gef.: 313.0 Analyse: Ber.: C, 26.7; H, 6.75; Sb, 38.6; gef.: C, 26.7; H, 6.75; Sb, 38.6. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ [ppm] = 0.02 (s, 18 H, SiCH₃), 0.87 (s, 3 H, SbCH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 3.21 (s, SiC), 27.61 (s, SbC). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 5.17 (s). IR (Film) [cm⁻¹]: 524 (m) [ν (SbC)], 684 (s), 734 (m) [ν (SbO)], 956 (s), 1104 (s) [ν (SiO)], 1284 (s) [ν (SiC)], 2898 (s), 2956 (vs) [ν (CH)].

Bis(trimethylsiloxy)methylstiban, 2. Ausbeute 98% d. Th. C₁₃H₃₃O₂SbSi₂ (399.34). Molmassenbestimmung (Benzol): Ber.: 399.34, gef.: 402.0 Analyse: Ber.: C, 39.1; H, 8.26; Sb, 30.5; gef.: C, 39.0; H, 8.69; Sb, 30.1. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ [ppm] = 0.37 (t, 18 H, CCH₃), 0.67 (s, 3 H, SbCH₃), 0.69 (q, 12 H, SiCH₂). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 6.88 (s, CH₃), 7.18 (s, SiC), 28.11 (s, SbC). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 2.41. IR (Film) [cm⁻¹]: 532 (w) [ν (SbC)], 665 (m), 690 (s) [ν (SbO)], 979 (s), 1016 (m), 1238 (m) [ν (SiC)], 2867 (m), 2911 (s), 2953 (vs) [ν (CH)].

Methyl-bis(triphenylsiloxy)stiban, 3. Schmp. 108°C. Ausbeute 95% d. Th. C₃₇H₅₃O₂SbSi₂ (687.60). Molmassenbestimmung (Benzol): Ber.: 687.60, gef.: 692.0. Analyse: Ber.: C, 64.6; H, 4.91; Sb, 18.0; gef.: C, 64.6; H, 4.84; Sb, 17.7. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ [ppm] = 0.97 (s, 3 H, SbCH₃), 7.14–7.47 (m, 30 H, PhH). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 28.26 (s, SbC), 127.72 (s, m-C), 129.58 (s, p-C), 135.10 (s, o-C), 136.89 (s, i-C). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -16.48. IR (Film) [cm⁻¹]: 512 (m) [ν (SiPh₃)], 550 (s) [ν (SbC)], 1028 (m), 1066 (s), 1116 (vs) [ν (SiO)], 1428 (vs) [ν (SiC)], 1590 (s) [ν (CC)], 3022 (s), 3048 (vs), 3070 (vs) [ν (CH)].

Methyl-bis(triphenylgermoxy)stibian, 4. Schmp. 91°C. Ausbeute 96% d. Th. C₃₇H₃₃Ge₂O₂Sb (776.61). Molmassenbestimmung (CH₂Cl₂): Ber.: 776.61, gef.: 776.0. Analyse: Ber.: C, 57.2; H, 4.29; Sb, 15.7; gef.: C, 58.0; H, 4.54; Sb, 15.7. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ [ppm] = 0.80 (s, 3 H, SbCH₃), 7.22–7.73 (m, 30 H, PhH). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 28.11 (s, SbC), 128.18 (s, m-C), 128.44 (s, p-C), 134.36 (s, o-C), 137.54 (s, i-C). IR (Film) [cm⁻¹]: 464 (vs) [ν(GePh₃)], 546 (m) [ν(SbC)], 676 (m) [ν(SbO)], 1432 (s) [δ(CH)], 1484 (s) [ν(CC)], 3026 (s), 3048 (vs) [ν(CH)].

Methyl-bis(trimethylstannoxy)stibian, 5. Schmp. 54°C. Ausbeute 81% d. Th. C₇H₂₁O₂SbSn₂ (496.37). Analyse: Ber.: C, 16.9; H, 4.26; Sb, 24.5; Sn, 47.8; gef.: C, 17.3; H, 4.79; Sb, 24.4; Sn, 47.5. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ [ppm] = 0.21 (s, 18 H, SnCH₃), 0.90 (s, 3 H, SbCH₃). IR (Film) [cm⁻¹]: 532 (m) [ν(SbC)], 1448 (vs) [δ(CH)], 2893 (s), 2956 (vs) [ν(CH)].

Bis(trimethylstannoxy)methylstibian, 6. Ausbeute 98% d. Th. C₁₃H₃₃O₂SbSn₂ (580.54). Molmassenbestimmung (CH₂Cl₂): Ber.: 580.54, gef.: 572.0. Analyse: Ber.: C, 26.9; H, 5.73; Sb, 21.0; Sn, 41.0; gef.: C, 26.8; H, 5.94; Sb, 20.2; Sn, 40.3. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ [ppm] = 0.83–1.48 (m, SbCH₃, SnCH₂CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.03 (s, CH₃), 9.41 (s, SnC), 29.01 (SbC). ¹¹⁹Sn-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -287.34 (s). IR (Film) [cm⁻¹]: 510 (m) [ν(SbC)], 1013 (s), 1046 (s) [ν(SnO)], 2868 (m), 2907 (s), 2945 (vs) [ν(CH)].

Methyl-bis(triphenylstannoxy)stibian, 7. Schmp. 73°C. Ausbeute 92% d. Th. C₃₇H₃₃O₂SbSn₂ (868.84). Analyse: Ber.: C, 51.2; H, 3.84; Sb, 14.0; Sn, 27.3; gef.: C, 50.6; H, 3.92; Sb, 13.3; Sn, 26.1; ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ [ppm] = 0.97 (s, 3 H, SbCH₃), 7.45–8.19 (m, 30 H, PhH). IR (KBr) [cm⁻¹]: 448 (s) [ν(SnPh₃)], 570 (m) [ν(SbC)], 658 (m) [ν(SbO)], 1680 (vs) [ν(CC)], 3035 (vs), 3064 (vs) [ν(CH)].

Vorschrift für die Darstellung der Stibane 8 und 9 nach Gleichung (1)

Zu einer Lösung von Dimethoxyphenylstibian in Benzol wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung des Triorganosilanols in Benzol getropft. Nach 2 h Refluxieren entfernt man das Lösungsmittel im Ölumpenvakuum. Man nimmt den Rückstand in Dichlormethan/Petrolether (5:1) auf, zentrifugiert unlösliche Bestandteile ab und zieht das Lösungsmittel ab.

Bis(trimethylsiloxy)phenylstibian, 8. Ausbeute 82% d. Th. C₁₂H₂₂O₂SbSi₂ (377.24). Molmassenbestimmung (CH₂Cl₂): Ber.: 377.24, gef.: 722.0. Analyse: Ber.: C, 38.3; H, 6.15; Sb, 32.3; gef.: C, 39.7; H, 6.45; Sb, 33.4. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ [ppm] = -0.05 (s, 9 H, CH₃), 0.02 (s, 9 H, CH₃), 7.25–7.85 (m, 5 H, PhH). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 2.84 (s, CH₃), 3.20 (s, CH₃), 128.76 (s, m-C), 129.32 (s, p-C), 133.28 (s, o-C), 148.50 (s, i-C). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 12.12 (s), 15.37 (s). IR (Film) [cm⁻¹]: 524 (m) [ν(SbC)], 696 (m), 732 (m) [ν(SbO)], 900 (s), 1068 (m) [ν(SiO)], 1248 (s) [ν(SiC)], 1432 (s) [δ(CH)], 2956 (s) [ν(CH)].

Bis(triphenylsiloxy)phenylstibian, 9. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen ölichen Rückstand, der nach Überschichten mit Petrolether zur Kristallisation gebracht werden kann. Schmp. 122°C. Ausbeute 75% d. Th. C₄₂H₃₃O₂SbSi₂ (749.66). Molmassenbestimmung (CH₂Cl₂): Ber.: 749.66, gef.: 707.0. Analyse: Ber.: C, 67.3; H, 4.71; Sb, 16.2; gef.: C, 67.7; H, 4.79; Sb, 17.2. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ [ppm] = 7.05–7.82 (m, PhH). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 127.72 (s, m-C, SiPh), 128.31 (s, m-C, SbPh), 129.41 (s, p-C, SbPh), 129.61 (s, p-C, SiPh), 134.90 (s, o-C, SbPh), 135.10 (s, o-C, SiPh), 136.27 (s, i-C, SiPh). ²⁹Si-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = -16.35 (s). IR (KBr) [cm⁻¹]: 516 (s) [ν(SiPh₃)], 548 (m) [ν(SbC)], 1064 (s), 1116 (s) [ν(SiO)], 1428 (s) [ν(SiC)], 1588 (m) [ν(CC)], 2996 (s), 3048 (s), 3064 (s) [ν(CH)].

Bis(triphenylgermoxy)phenylstibian, 10. Eine Lösung von Dimethoxyphenylstibian in Dichlormethan wird bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von Triphenylgermanol in Methanol versetzt. Man röhrt 30 min und erhält nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches im Vakuum einen farblosen Rückstand. Dieser wird in wenig Dichlormethan aufgenommen und von unlöslichen Bestandteilen abgetrennt. Versetzt man die überstehende Lösung mit Petrolether, so kristallisiert 10 nach 24 h bei -30°C aus. Man filtriert ab und wäscht mehrmals mit Pentan. Schmp. 106°C. Ausbeute 75% d. Th. C₄₂H₃₃Ge₂O₂Sb (838.67). Molmassenbestimmung (CH₂Cl₂): Ber.: 838.67, gef.: 812.0. Analyse: Ber.: C, 60.2; H, 4.21; Sb, 14.5; gef.: C, 59.1; H, 4.12; Sb, 14.8. ¹H-NMR (CH₂Cl₂): δ [ppm] = 7.21–7.89 (m, PhH). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 128.05 (s, m-C, SbPh), 128.47 (s, m-C, GePh), 129.35 (s, p-C, SbPh), 130.03 (s, p-C, GePh), 134.10 (s, o-C, GePh), 134.45 (s, o-C, SbPh), 137.61 (s, i-C, GePh), 143.11 (i-C, SbPh). IR (KBr) [cm⁻¹]: 464 (s) [ν(GePh₃)], 682 (m) [ν(SbO)], 1435 (s) [δ(CH)], 1590 (s) [ν(CC)], 3058 (s) [ν(CH)].

Vorschrift zur Darstellung der Stibane 11 und 12 nach Gleichung (1)

Man legt Dimethoxyphenylstiban in Dichlormethan vor und tropft bei Raumtemperatur langsam eine Lösung des Triorganostannols in Methanol hinzu, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach beendeter Zugabe wird das Lösungsmittelgemisch im Olpumpenvakuum entfernt und der ölige Rückstand in Petrolether aufgenommen. Man dekantiert vorsichtig ab, versetzt mit wenig Methanol und zentrifugiert den ausgefallenen Niederschlag ab.

Bis(trimethylstannoxy)phenylstiban, 11. Nach Abziehen des Methanols verbleibt eine farblose Flüssigkeit, die durch Destillation im Vakuum gereinigt wird. Ausbeute 74% d. Th. $C_{12}H_{23}O_2SbSn_2$ (558.44). Analyse: Ber.: C, 25.8; H, 4.15; Sb, 21.8; Sn, 42.5; gef.: C, 26.8; H, 4.01; Sb, 21.5; Sn, 42.0. 1H -NMR (CH_2Cl_2): δ [ppm] = 0.17 (s, 18 H, CH_3), 7.20–7.70 (m, 5 H, PhH). ^{13}C -NMR (d_6 -Toluol): δ [ppm] = –3.73 (s, CH_3), 128.77 (s, m-C), 129.10 (s, p-C), 133.78 (s, o-C), 137.35 (s, i-C). ^{119}Sn -NMR (d_6 -Toluol): δ [ppm] = 124.67 (s). IR (Film) [cm^{-1}]: 678 (m) [$\nu(SbO)$], 1450 (m) [$\delta(CH)$], 3025 (m) [$\nu(CH)$].

Bis(triphenylstannoxy)phenylstiban, 12. Nach Entfernen des Lösungsmittelgemisches nimmt man in Dichlormethan auf, zentrifugiert von unlöslichem ab und versetzt die überstehende Lösung mit wenig Petrolether. Bei –85°C kristallisiert 12 innerhalb 24 h aus. Man filtriert ab und wascht mit Petrolether. Schmp. 89°C. Ausbeute 69% d. Th. $C_{42}H_{35}O_2SbSn_2$ (930.87). Analyse: Ber.: C, 54.2; H, 3.79; Sb, 13.1; Sn, 25.5; gef.: C, 56.3; H, 4.00; Sb, 12.3; Sn, 26.3. IR (KBr) [cm^{-1}]: 448 (s) [$\nu(SnPh_3)$], 660 (s) [$\nu(SbO)$], 1428 (s) [$\delta(CH)$], 3020 (s), 3044 (s), 3064 (s) [$\nu(CH)$]. Wegen der in allen für die Spektroskopie gebräuchlichen Lösungsmittel zu geringen Löslichkeit konnten keine verlässlichen NMR-Daten erhalten werden.

Vorschrift für die Darstellung der Stibane 13–15 nach Gleichung (4).

Das Dimethoxyorganostiban wird in Dichlormethan bei 0°C vorgelegt, die Lösung des Diols in Dichlormethan langsam zugetropft und 30 Minuten bei 0°C gerührt. Im Falle von 13 und 14 erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum farblose Feststoffe, bei 15 eine farblose Flüssigkeit.

2,8-Dimethyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa- 4,4',6,6',10,10',12,12'-octaphenyl-4,6,10,12-tetrasila-2,8-distibacyclododecan, 13. Ausbeute 96% d. Th. $C_{56}H_{46}O_6Sb_2Si_4$ (1057.5). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 1057.5, gef.: 1160.0. Analyse: Ber.: C, 54.7; H, 4.19; Sb, 22.2; gef.: C, 54.0; H, 4.10; Sb, 22.1. 1H -NMR (CH_2Cl_2): δ [ppm] = 1.05 (s, 6 H, CH_3), 7.00–7.86 (m, 40 H, PhH). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 27.94 (s, CH_3), 127.54 (m-C), 127.67 (s, p-C), 129.70 (s, o-C), 134.36 (s, i-C). IR (KBr) [cm^{-1}]: 516 (m) [$\nu(SbC)$], 691 (m) [$\nu(SbO)$], 990 (m), 1051 (s), 1114 (s) [$\nu(SiO)$], 1428 (s) [$\delta(CH)$], 2976 (m, sh), 3001 (m), 3046 (s), 3070 (s) [$\nu(CH)$].

1,3,5,7,11-Hexaoxa-2,4,4',6,6',8,10,10',12,12'-decaphenyl- 4,6,10,12-tetrasila-2,8-distibacyclododecan, 14. Ausbeute 98% d. Th. $C_{60}H_{50}O_6Sb_2Si_4$ (1222.9). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 1222.9, gef.: 1247.0. Analyse: Ber.: C, 58.9; H, 4.12; Sb, 19.9; gef.: C, 58.6; H, 3.98; Sb, 19.9. 1H -NMR (CH_2Cl_2): δ [ppm] = 6.83–7.90 (m, PhH). IR (KBr) [cm^{-1}]: 512 (m) [$\nu(SbC)$], 696 (s) [$\nu(SbO)$], 1016 (s), 1068 (m), 1124 (s), 1188 (m) [$\nu(SiO)$], 1428 (vs) [$\delta(CH)$], 1592 (s) [$\nu(CC)$], 3004 (s), 3020 (vs), 3048 (vs), 3068 (vs) [$\nu(CH)$].

4,4',6,6',10,10',12,12'-Octamethyl-1,3,5,7,9,11-hexaoxa-2,8-diphenyl- 4,6,10,12-tetrasila-2,8-distibacyclododecan, 15. Ausbeute 82% d. Th. $C_{20}H_{34}O_6Sb_2Si_4$ (726.33). Molmassenbestimmung (CH_2Cl_2): Ber.: 726.33, gef.: 703.0. Analyse: Ber.: C, 33.1; H, 4.72; Sb, 33.5; gef.: C, 35.5; H, 4.92; Sb, 31.8. 1H -NMR (CH_2Cl_2): δ [ppm] = 0.17 (s, 24 H, CH_3), 7.30–8.10 (m, 10 H, PhH). ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 12.07 (s, CH_3), 128.70 (s, m-C), 129.25 (s, p-C), 133.31 (s, o-C), 148.53 (s, i-C). ^{29}Si -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = –13.68 (s).

LITERATUR

- H. Schmidbaur, H. S. Arnold und E. Beinhofer, *Chem. Ber.*, **97**, 449 (1964).
- H. Schmidbaur und M. Schmidt, *Angew. Chem.*, **19**, 655 (1961).
- H. Schmidbaur, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **326**, 272 (1964).
- G. A. Razuvayev, N. A. Osanova, T. G. Brilkina, T. I. Zinovjiva und V. V. Sharutin, *J. Organomet. Chem.*, **99**, 93 (1975).
- Y. Abe und I. Kijima, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **42**, 1148 (1969).
- U. Simonis, Dissertation, Universität Würzburg, 1992.