

Hubert Schmidbaur und Karl-Heinz Mitschke

Schwefelverbindungen des fünfwertigen Antimons, 2<sup>1)</sup>

## Darstellung und thermischer Zerfall von Vertretern des Typs $R'_3Sb(SR)_2$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 2. März 1971)

Die Reaktionen von Pentamethylantimon mit Mercaptanen im Verhältnis 1 : 2 führen nicht zu Verbindungen des Typs  $(CH_3)_3Sb(SR)_2$ , sondern zu deren Zerfallsprodukten  $(CH_3)_3Sb$  und RSSR. Über die Umsetzungen von  $(CH_3)_3SbCl_2$  mit RSH in Gegenwart einer Hilfsbase bei tiefen Temperaturen waren jedoch erstmals Verbindungen dieses Typs (1–4; R =  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $CH_2C_6H_5$ ,  $C_6H_5$ ) synthetisierbar. Ihr kontrollierter thermischer Zerfall führt im Sinne einer innermolekularen Redoxreaktion wieder zu den oben genannten Produkten.

**Sulfur Compounds of Pentavalent Antimony, 2<sup>1)</sup>**

**The Type  $R'_3Sb(SR)_2$ , its Synthesis and Thermal Decomposition**

The reactions of pentamethylantimony with thiols in the ratio 1 : 2 do not yield compounds of the type  $(CH_3)_3Sb(SR)_2$ , but their decomposition products  $(CH_3)_3Sb$  and RSSR. However, via the reaction of  $(CH_3)_3SbCl_2$  with RSH in the presence of an auxiliary base at low temperature the synthesis of the desired species (1–4; R =  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $CH_2C_6H_5$ ,  $C_6H_5$ ) was successful. By an intramolecular redox process, these compounds undergo a controlled thermal decomposition, again yielding the above mentioned products.

Frühere Versuche zur Darstellung von Bis-mercaptoderivaten des fünfbindigen Antimons vom Typ  $R'_3Sb(SR)_2$  sind fehlgeschlagen und führten zu Zersetzungsprodukten<sup>2,3)</sup>. Da der Einsatz von Pentamethylantimon bei anderen Synthesen in der Organoantimonreihe neue Möglichkeiten eröffnet hatte<sup>1,4)</sup>, wurden jetzt auch entsprechende Untersuchungen zur Darstellung dieser bisher unbekannt Substanzklasse unternommen. Diese sind zunächst fehlgeschlagen, bis ein anderes, schonenderes Verfahren doch noch zum Erfolg führte.

### Reaktionen unter Normalbedingungen

Die Reaktion von  $Sb(CH_3)_5$  mit Mercaptanen führt unter schonenden Bedingungen zunächst zu  $(CH_3)_4SbSR$ , einer ersten isolierbaren Zwischenstufe<sup>1)</sup>, die den Primärprodukten im System  $(CH_3)_5Sb$ /Alkohol entspricht<sup>4)</sup>. Die Abspaltung einer zweiten Molekel Methan erfordert jedoch Temperaturen von 40–60°, bei denen sowohl die

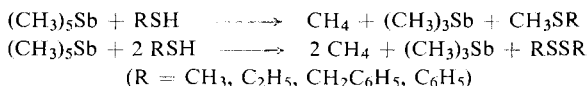
<sup>1)</sup> I. Mitteil.: H. Schmidbaur und K.-H. Mitschke, Chem. Ber. **104**, 1837 (1971), vorstehend.

<sup>2)</sup> Y. Matsumura, M. Shindo und R. Okawara, Inorg. nucl. Chem. Letters **3**, 219 (1967).

<sup>3)</sup> I. Otera und R. Okawara, J. organomet. Chem. **16**, 355 (1969).

<sup>4)</sup> H. Schmidbaur, J. Weidlein und K.-H. Mitschke, Chem. Ber. **102**, 4136 (1969).

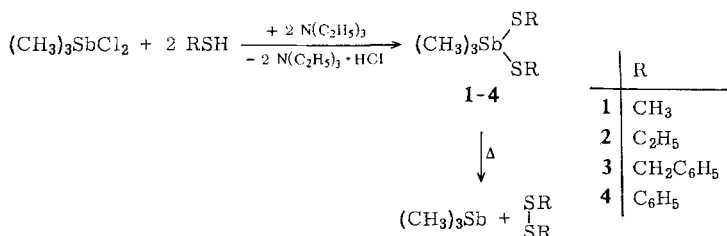
genannten Primärprodukte als auch die gewünschten Endstufen thermisch zerfallen. Als Produkte finden sich lediglich Trimethylantimon und die Disulfide  $RSSR$  sowie



geringe Mengen Thioäther  $CH_3SR$ . — Auch die Umsetzungen von Trimethylantimondichlorid mit Natriumercaptiden oder mit Mercaptanen in Gegenwart von Triäthylamin führten nur zu diesen Zersetzungsprodukten, wenn bei  $20^\circ$  oder darüber gearbeitet wurde.

### Umsetzungen bei tiefen Temperaturen

Besonders die letztgenannte Umsetzung kann jedoch auch bei stark erniedrigten Temperaturen durchgeführt werden und ergibt selbst bei  $-20^\circ$  noch mit brauchbarer Geschwindigkeit die gesuchten Verbindungen (1–4).



Diese rein erhaltenen Substanzen sind bei noch tieferen Temperaturen aus Diäthyläther farblos kristallisierbar und haben einen intensiven, üblen Geruch. Sie zerfallen bereits bei Raumtemperatur rasch in der angegebenen Weise, wobei sich die Kristalle verflüssigen, während Lösungen die eintretenden Veränderungen vor allem in ihren NMR-Spektren klar zu erkennen geben.

Die Spektrenfolge a)–d) der Abbild. gibt einen Eindruck vom Verlauf der Zerfallsreaktion, die bei  $+30^\circ$  in weniger als 5 Stunden beendet ist, erkennbar am völligen Verschwinden der Signale der Ausgangsverbindung und am Auftreten der leicht identifizierbaren Resonanzen von  $(CH_3)_3Sb$  und  $CH_3SSCH_3$ .

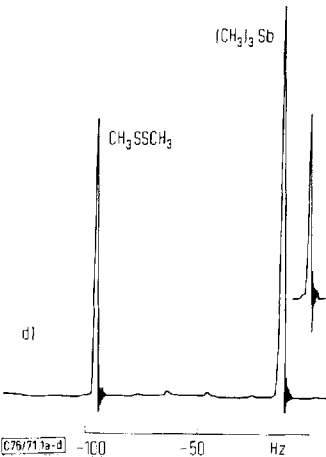
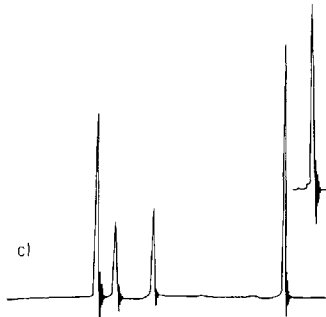
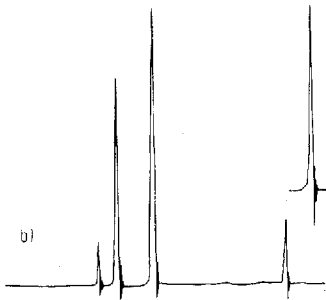
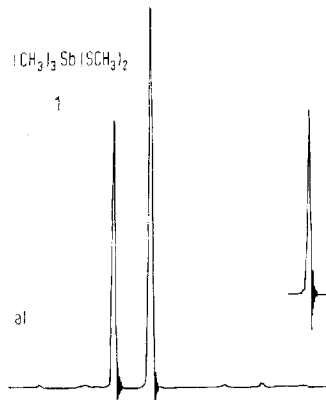
Analytische Daten und die Integrale der NMR-Spektren sichern zusammen mit den Ergebnissen einer Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung und Molekülgröße. Die NMR-Daten lassen eine trigonal-bipyramidale Struktur mit drei äquatorialen Methylgruppen vermuten. Da aber hier Pseudorotationsvorgänge nicht auszuschließen sind, kommen auch andere Ligandenverteilungen in Frage. Immerhin ist aber für die Dihalogen- und Dialkoxy-Analogen eine  $D_{3h}$ -Struktur bereits gesichert<sup>5–8)</sup>. Verlässliche Infrarotspektren bei tiefen Temperaturen konnten bisher nicht aufgenommen werden.

<sup>5)</sup> A. F. Wells, *Z. Krist.* **99**, 367 (1938).

<sup>6)</sup> K. Shen, W. E. McEwen, S. I. La Placa, W. C. Hamilton und A. P. Wolf, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1718 (1968).

<sup>7)</sup> T. N. Polynova und M. A. Porai-Koshits, *J. Struct. chem. (UdSSR) (Engl. Übersetzung)* **1**, 146 (1960); *Zh. Strukt. Khim.* **7**, 742 (1966), *C. A.* **66**, 59746 p (1967).

<sup>8)</sup> Yu. T. Struchov und T. L. Khot'syanova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **91**, 565 (1953), *C. A.* **48**, 422 (1954).



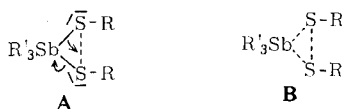
NMR-Spektroskopische Verfolgung  
des thermischen Zerfalls  
von  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}(\text{SCH}_3)_2$  (1),  
10proz. Lösung in Benzol, 30°:

- a) zu Beginn,
- b) nach 80 Min.,
- c) nach 200 Min.,
- d) nach 300 Min.

## Der thermische Zerfall

Eine Kenntnis des Mechanismus der oben formulierten Zerfallsreaktion wäre von einigem Interesse, da bei rein innermolekularem Verlauf an die Orbitalsymmetrien des Substrats und der Produkte bestimmte Forderungen zu stellen sind.

Eine einfache Formulierung des Übergangszustandes im Sinne einer cyclischen Elektronenpaarverschiebung wird dem sicher nicht gerecht (**A**), aber auch eine Formel **B** bedarf noch einer Erläuterung nach den genannten Gesichtspunkten.



Es wurden daher halbquantitative Versuche zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Zerfalls angestellt. Sie zeigten, daß der Vorgang innerhalb der Fehlergrenzen der standardisierten NMR-Experimente nicht von der Konzentration abhängt, sondern nach erster Reaktionsordnung verläuft.

Eine theoretische Behandlung dieses Problems soll in Angriff genommen werden.

## Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden zum Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter einer Schutzgasatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Lösungsmittel und Geräte waren entsprechend vorbehandelt.

Alle NMR-Daten wurden bei 60 MHz gegen TMS ext. bei 30–35° erhalten.

*Bis-methylmercapto-trimethyl-antimon (1)*: 2.291 g (48 mMol) auf –10° gekühltes *Methylmercaptan* und 5.654 g (24 mMol) *Trimethylantimonidichlorid*, gelöst in 70 ccm Aceton, werden unter Rühren und Kühlen des Gefäßes auf –60° vermischt und langsam mit einem Überschuß von *Triäthylamin* (5 g (50 mMol)) versetzt. Nach ca. 6stdg. Rühren bei –25 bis –30° wird unter Kühlung vom ausgefallenen Triäthylamin-hydrochlorid abfiltriert, das Filtrat i. Vak. eingeengt, der gekühlte Rückstand mit einem kalten Gemisch (–10 bis 0°) Äther/Pentan (1 : 1) aufgenommen und bei –60° kristallisiert. Ausb. 4.57 g (74%) **1**, farblose glänzende Nadeln, Schmp. 39–40° (Zers.).

$C_5H_{15}S_2Sb$  (261.1) Ber. C 23.00 H 5.79

Gef. C 24.03 H 5.92 Mol.-Gew. 252 (kryoskop. in Benzol)

$^1H$ -NMR ( $C_6H_6$ ):  $\delta_{CH_3Sb}$  –74 Hz (s, 9H);  $CH_3S$  –90 (s, 6H).

*Bis-äthylmercapto-trimethyl-antimon (2)*: 2.238 g (36 mMol) *Äthylmercaptan* und 4.287 g (18 mMol)  $(CH_3)_3SbCl_2$  werden wie oben mit 4 g (40 mMol)  $(C_2H_5)_3N$  umgesetzt. 4.07 g **2** (78%), farblose Nadeln aus Toluol/Äther/Pentan bei –60°, Schmp. 46–48° (Zers.).

$C_7H_{19}S_2Sb$  (289.1) Ber. C 29.08 H 6.62 Gef. C 29.33 H 6.85

$^1H$ -NMR ( $C_6H_6$ ):  $\delta_{CH_3Sb}$  –74 Hz (s, 9H);  $CH_3C$  –48 (t, 6H);  $CH_2$  –115.5 (q, 4H),  $J(HCCCH)$  7 Hz.

*Bis-benzylmercapto-trimethyl-antimon (3)*: Aus 2.96 g (24 mMol) *Benzylmercaptan*, 2.841 g (12 mMol)  $(CH_3)_3SbCl_2$  und 2.5 g (25 mMol)  $(C_2H_5)_3N$  wie oben 3.89 g (79%) **3** aus Toluol/Äther, Schmp. 61–63° (Zers.).

$C_{17}H_{23}S_2Sb$  (413.3) Ber. C 49.41 H 5.61 Gef. C 49.50 H 6.30

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta_{CH_3Sb}$  –57 Hz (s, 9H);  $CH_2$  –178 (s, 4H);  $C_6H_5$  –386.5 (m, 10H).

*Bis-phenylmercapto-trimethyl-antimon (4)*: Aus 3,38 g (31 mMol) *Thiophenol*, 3,63 g (15 mMol)  $(CH_3)_3SbCl_2$  und 3,5 g (35 mMol)  $(C_2H_5)_3N$  wie oben 4,66 g (79%) **4**, glänzende Kristalle aus Toluol/Äther, Schmp. 85–87° (Zers.).

$C_{15}H_{19}S_2Sb$  (385.2) Ber. C 46.77 H 4.97 Gef. C 46.50 H 5.60

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta_{CH_3Sb}$  –59.5 Hz (s, 9H);  $C_6H_5$  –384 (m, 10H).

*Thermischer Zerfall von 4*: Werden 5,39 g (49 mMol) *Thiophenol*, 5,804 g (25 mMol)  $(CH_3)_3SbCl_2$  und 5,00 g (50 mMol)  $(C_2H_5)_3N$  in 60 ccm Aceton bei Raumtemp. umgesetzt und wie oben aufgearbeitet, so kristallisieren aus Äther 4,78 g (90%) *Diphenyldisulfid*, Schmp. 60–61° (Lit.<sup>9)</sup>: 61°).

$C_{12}H_{10}S_2$  (218.3) Ber. C 66.02 H 4.62 Gef. C 65.4 H 4.37

Das i. Vak. entfernte *Trimethylantimon* fand sich im Inhalt der Kühlfallen und ergab auf Zusatz von *Brom* einen Niederschlag von *Trimethylantimondibromid*, Schmp. 195–196°.

Der Zerfall von **1–3** wurde NMR-spektroskopisch verfolgt (vgl. Bsp. der Abbild. a–d). Zur halbquantitativen Verfolgung der Vorgänge wurden benzolische Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen nach bestimmten Zeitintervallen vermessen und die Zerfallsgeschwindigkeit gegen die Zeit graphisch aufgetragen. Das Ergebnis zeigte vor allem bei **1** grob einen Verlauf nach der ersten Ordnung.

<sup>9)</sup> *J. Stenhouse*, Liebigs Ann. Chem. **149**, 249 (1869).