

Silylierte Pentaalkylverbindungen und Ylide des Antimons

Hubert Schmidbaur* und Georg Haßlberger

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 8. November 1977

Durch Methylierung oder Trimethylsilylmethylierung entsprechender Alkylantimonhalogenide werden die fünf Pentaalkylstiborane $(\text{CH}_3)_n\text{Sb}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_{5-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) erhalten. Ihre thermische Zersetzung führt, wahrscheinlich über eine ylidische Zwischenstufe, zu Trialkylstibinen. Aus **1** ($n = 0$) entsteht mit HCl das kovalent gebaute $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_4\text{SbCl}$ (**8**), das bei Dehydrohalogenierung in ein instabiles Ylid **7** übergeht. Letzteres kann thermisch in ein beständigeres Isomeres **10** umgelagert werden. Aus $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{I}$ entsteht das Stiboniumsalz $[(\text{CH}_3)_3\text{SbCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{I}$ (**9**), das bei der Umylidierung mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3$ kein definiertes Produkt ergibt.

Silylated Pentaalkyls and Ylides of Antimony

The five pentaalkylstiboranes $(\text{CH}_3)_n\text{Sb}[\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_{5-n}$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$) are obtained by methylation or trimethylsilylmethylation of the corresponding alkylantimony halides. Their thermal decomposition leads to trialkylstibines, probably *via* an ylidic intermediate. From **1** ($n = 0$) and HCl the covalent $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_4\text{SbCl}$ (**8**) is synthesized, which on dehydrohalogenation is transformed into an unstable ylide **7**. The latter can be isomerized thermally to the more stable ylide **10**. From $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ and $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{I}$ the stibonium salt $[(\text{CH}_3)_3\text{SbCH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]\text{I}$ (**9**) is formed, which upon transylidation with $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3$ yields no defined product.

A) Einführung

Antimon bildet im Gegensatz zu allen seinen Homologen (N,P,As,Bi) als einziges Element der 5. Hauptgruppe leicht Pentaalkylverbindungen (R_5Sb). Erste Vertreter dieser Reihe haben 1955 Wittig und Torssell beschrieben¹⁾ und in der Folgezeit waren weitere Beispiele wiederholt Gegenstand von Untersuchungen²⁾. Pentaalkylarsenderivate R_5As sind erst wesentlich später hinzugekommen^{2,3)} und sind ebenso wie analoge Phosphorverbindungen R_5P auf wenige Ausnahmen beschränkt geblieben^{2,4)}. Von den Elementen Stickstoff und Wismut existieren überhaupt keinerlei Pentaalkyle R_5N bzw. R_5Bi .

Demgegenüber dominieren bei den Elementen Phosphor und Arsen die Ylide des Typs $\text{R}_3\text{P}=\text{CR}'_2$ bzw. $\text{R}_3\text{As}=\text{CR}'_2$, die ihrerseits beim Antimon kaum vertreten sind²⁾. (Bei Stickstoff und Wismut sind auch die Ylide nur in Ausnahmefällen zugänglich):



¹⁾ G. Wittig und K. Torssell, Acta Chem. Scand. 7, 1293 (1955).

²⁾ H. Schmidbaur, Adv. Organomet. Chem. 14, 234 (1976), als Literaturübersicht.

³⁾ K.-H. Mitschke und H. Schmidbaur, Chem. Ber. 106, 3645 (1973).

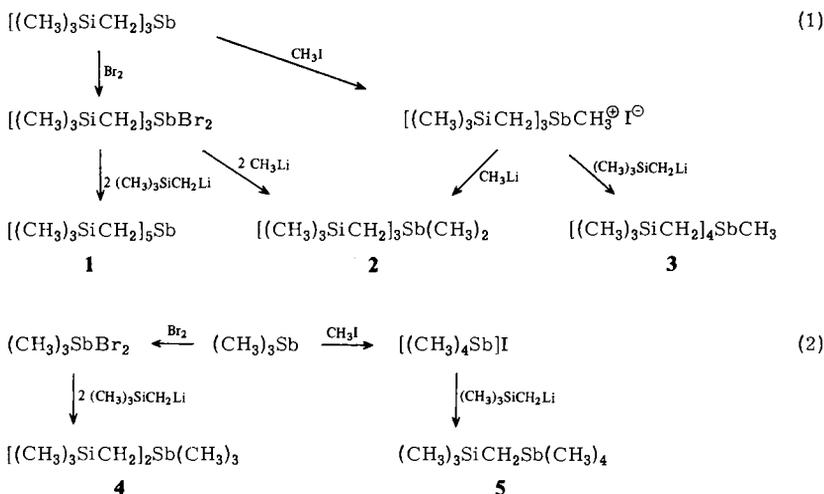
⁴⁾ H. Schmidbaur, P. Holl und F. H. Köhler, Angew. Chem. 89, 748 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 16, 722 (1977).

Ausgehend von Beobachtungen, daß Silylsubstituenten sowohl ylidische Funktionen⁵⁾ als auch Metallalkyle⁶⁻⁸⁾ erheblich zu stabilisieren vermögen, wurden deshalb Synthese und Eigenschaften *silylierter Pentaalkyle* oder *Ylide* des Antimons studiert, für die es bisher keine Literaturhinweise gab. Wir ergänzen damit auch frühere Arbeiten über das Reaktionsverhalten der Antimonpentaalkyle⁹⁾ sowie über die eng verwandten Siloxyverbindungen¹⁰⁾.

B) Ergebnisse

I. Silylierte Pentaalkylstiborane

Die Synthese von Verbindungen des Typs $(\text{CH}_3)_n\text{Sb}[(\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_{5-n}$ gelingt durch doppelte Umsetzung zwischen einem entsprechenden Organoantimonhalogenid und Lithiumalkylen. Als Ausgangsmaterialien eignen sich Trimethylstibin und das von *Seyferth* schon beschriebene Tris[(trimethylsilyl)methyl]stibin¹¹⁾:



Die so dargestellten silylierten Stiborane fallen nicht immer in reiner Form an, sondern es kommt im Zuge der Reaktion, offenbar unter Katalyse durch das anwesende Lithiumalkyl, zur Disproportionierung. So enthält **5** immer auch **4** und $(\text{CH}_3)_5\text{Sb}$, die erst destillativ abgetrennt werden müssen. *Noltes* und *Meinema* hatten schon früher beobachtet, daß Antimonpentaalkyle zur Ligandenumverteilung (Methyl/Ethyl) neigen¹²⁾.

Die durch Destillation gereinigten Produkte zeigen bei Raumtemperatur diesen Austauschprozeß jedoch nicht mehr. Erst oberhalb von ca. 150°C kommt es wieder zur

⁵⁾ H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. **8**, 62 (1975).

⁶⁾ M. R. Collier, M. F. Lappert und M. M. Truelock, J. Organomet. Chem. **25**, C 36 (1970).

⁷⁾ G. Yagupsky, W. Mowat, A. Shortland und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. D **1970**, 1369.

⁸⁾ H. Schmidbaur, Chem. Ber. **97**, 270 (1964).

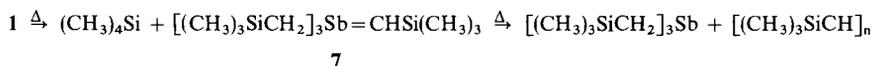
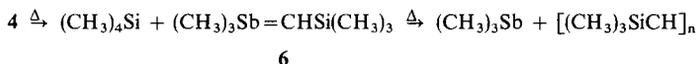
⁹⁾ H. Schmidbaur und K.-H. Mitschke, Chem. Ber. **104**, 1837 und 1842 (1971); Z. Anorg. Allg. Chem. **386**, 139 und 147 (1971).

¹⁰⁾ H. Schmidbaur, H. S. Arnold und E. Beinhofer, Chem. Ber. **97**, 449 (1964).

¹¹⁾ D. Seyferth, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1336 (1958).

¹²⁾ H. A. Meinema und J. G. Noltes, J. Organomet. Chem. **22**, 653 (1970).

Zersetzung, doch überwiegt dann ein Zerfall unter Reduktion des Antimons zur dreiwertigen Stufe. Auffallend ist nun auch das Auftreten von *Tetramethylsilan* neben wechselnd zusammengesetzten, zähflüssigen Polymeren. Die Bildung dieser Produkte läßt sich am besten durch die folgenden Gleichungen beschreiben:

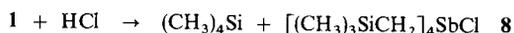


Ein solcher Zerfall über die (nicht isolierten) instabilen Ylide **6** bzw. **7** würde nicht nur die tatsächlich erhaltenen Produkte erklären, sondern entspräche auch dem beim $(\text{CH}_3)_5\text{As}$ gefundenen Verlauf der thermischen Zersetzung³⁾. Es war nicht zu erwarten, daß die Ylide **6** oder **7** unter den Bedingungen der Thermolyse von **1–5** noch beständig sind. Zu ihrer Synthese waren deshalb andere Wege einzuschlagen (s. u.). Die Eigenschaften und die analytische und spektroskopische Charakterisierung der silylierten Pentaalkylstiborane sind im Experimentalteil angegeben.

Das fünffach silylierte Stiboran **1** zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auch noch bei -120°C in CF_2Cl_2 nur äquivalente CH_2 - und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen an. Offenbar sind die innermolekularen Platzwechselfvorgänge mit so geringen Aktivierungsenergien verbunden, daß **1** als nicht-starres Molekül in bezug auf seine Einordnung in tetragonal-pyramidale oder trigonal-bipyramidale Modelle anzusehen ist. Es verhält sich demnach trotz größerer sterischer Hinderung wie die Stammverbindung $(\text{CH}_3)_5\text{Sb}^{1-3)}$.

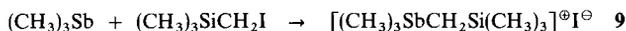
II. Silylierte Stiboniumsalze

Zur Darstellung eines *möglichst vollständig* mit Silylgruppen substituierten Antimonylids war eine entsprechende Stiboniumsalz-Vorstufe von entscheidender Bedeutung. Es wurde deshalb versucht, das Pentakis[(trimethylsilyl)methyl]stiboran **1** in ein *Tetrakis*[(trimethylsilyl)methyl]stiboniumsalz zu verwandeln. Es zeigte sich, daß die Einwirkung etherischer HCl auf **1** ein Derivat **8** der gesuchten Zusammensetzung liefert, doch ist dieses offenbar als nicht-ionische Molekülverbindung zu klassifizieren.



8 ist auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Pentan oder Ether löslich und zeigt nach kryoskopischen Messungen einfache Molekülmasse^{*)}. (Salze dieses Typs sind durch Umsetzung von $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_3\text{Sb}$ mit Trimethylsilylmethylhalogeniden praktisch nicht zugänglich, da die große sterische Hinderung der Reaktionen außerordentlich geringe Umsetzungsgeschwindigkeiten bedingt.) Diese günstigen Lösungseigenschaften von **8** sind für Versuche zur Umwandlung in Antimonylide auch unter schonenden Bedingungen sehr vorteilhaft.

Ein nur *einfach* silyliertes Stiboniumsalz **9** entsteht leicht durch Umsetzung von $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$ mit (Iodmethyl)trimethylsilan:



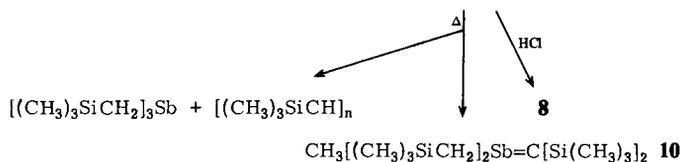
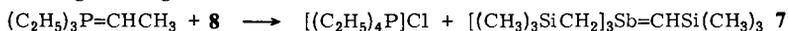
*) Die Bildung eines sehr festen Ionenpaars ist nicht auszuschließen.

Die Eigenschaften des nur in polaren Solventien löslichen **9** entsprechen hier dem vermuteten Salzcharakter. **9** sollte durch geeignete Dehydrohalogenierungsmittel in ein monosilyliertes Ylid überführbar sein.

III. Silylierte Ylide des Antimons

Die Reaktionen nach Gl. (1) und (2) haben gezeigt, daß Lithiumalkyle generell nicht zur Überführung von Stiboniumsalzen in Ylide geeignet sind, sondern eine Überführung in Pentaalkylstiborane bewirken^{1, 2, 12}). Daher wurde versucht, durch eine Umylidierung mit Phosphor-yriden einen anderen Zugang zu Antimon-yriden zu finden¹³).

Dabei zeigte sich, daß z.B. **8** mit Triethylethyridenphosphoran tatsächlich hohe Ausbeuten an Tetraethylphosphoniumchlorid liefert, wobei als Nebenprodukt ein Antimon-ylid **7** als gelborangefarbenes Öl entsteht:



Dieses Ylid ist leicht zersetzlich und nur bei tiefer Temperatur haltbar. Mit etherischem HCl wird **8** zurückgebildet. Diese Derivatisierung stützt zusammen mit dem ¹H-NMR-Spektrum den Strukturvorschlag der sonst schwer charakterisierbaren Verbindung. Das Proton der Ylidfunktion war allerdings nicht lokalisierbar.

Destillationsversuche führen zur teilweisen Zersetzung von **7**, die wieder zum Tris-[(trimethylsilyl)methyl]stibin und zu Polymeren führt. Daneben aber entsteht ein Umlagerungsprodukt, das nach Destillation eine definierte Zusammensetzung (**10**) hat und dem nach analytischen, massen- und NMR-spektroskopischen Befunden die Konstitution eines Isomeren von **7** zugeordnet werden kann. Der zur Isomerisierung notwendige Platzwechsel von Proton und Silylgruppe am Ylid-C-Atom ist nicht ungewöhnlich¹⁴). Es verwundert jedoch, daß die Umlagerung gerade auf dieser Stufe stehenbleibt und nicht auch durch intermolekulare Austauschvorgänge z.B. das pentasilylierte Ylid entsteht. Letzteres war allerdings auch bei gezielten Versuchen nicht darstellbar, so daß evtl. eine sterische Überladung spontan vermieden wird.

Schon für den Verlauf der thermischen Zersetzung von **1** war das Auftreten von **7** als Intermediat angenommen worden.

In Kenntnis des Isomerisierungsvorgangs **7** → **10** wurde die Pyrolyse von **1** deshalb unter veränderten Bedingungen wiederholt (kein langsames Aufheizen, sondern direktes Einbringen in ein auf 130°C vorgeheiztes Heizbad) und tatsächlich ebenfalls **10** in ca. 30proz. Ausbeute erhalten:



Alle anderen Versuche zur Synthese weiterer silylierter Antimon-ylide aus salzartigen Vorstufen (z.B. auch aus **9**) sind fehlgeschlagen, obwohl dabei die erwarteten Phosphoniumsalze durchweg fast quantitativ und in reiner Form auffindbar sind. Die antimonhaltigen Produkte aber unterlagen ausnahmslos der Zersetzung. Unter diesem Aspekt

¹³) G. Haßberger, Diplomarbeit, Techn. Univ. München 1975.

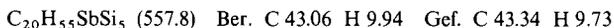
¹⁴) H. Schmidbaur und W. Malisch, Chem. Ber. **102**, 83 (1969).

muß die Bevorzugung von **7** nochmals besonders verwundern, doch kann hierfür bisher keine überzeugendere Erklärung gegeben werden. Strukturalternativen waren mit den analytischen Daten nicht vereinbar.

Diese Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Verband der Chemischen Industrie*. Herrn Doz. Dr. F. H. Köhler danken wir für ein ^{13}C -NMR-Spektrum, Herrn Prof. Dr. W. Buchler, Aachen, für ein Massenspektrum.

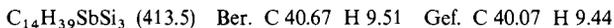
Experimenteller Teil

Pentakis[(trimethylsilyl)methyl]antimon (**1**): 3.4 g (6.3 mmol) Tris[(trimethylsilyl)methyl]antimonidibromid¹¹⁾ wird in 40 ml auf 0°C gekühltem Ether suspendiert und langsam unter Rühren mit 15.75 ml einer 0.8 M etherischen Lösung von (Trimethylsilyl)methylolithium versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird die gelbe Suspension filtriert, der Niederschlag mit etwas Ether gewaschen und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Nach Zusatz von Pentan kann nochmals filtriert und das Lösungsmittel ganz abgezogen werden. Der Rückstand ist durch Sublimation zu reinigen (50°C/10⁻³ Torr). Ausb. 3.1 g (89%), Schmp. 93°C.

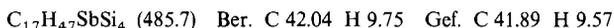


Die homologen *Methyl*-(/Trimethylsilyl)methylantimonverbindungen **2**–**5** werden analog aus folgenden Ansätzen erhalten:

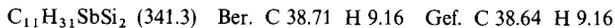
(Dimethyl)tris[(trimethylsilyl)methyl]antimon (**2**): 2.92 g (7.1 mmol) [(CH₃)₃SiCH₂]₃SbCH₃⁺I⁻ und 4.1 ml einer 1.75 M Lösung von Methylolithium; Subl. bei 30°C/10⁻³ Torr. Ausb. 1.8 g (78%), Schmp. 51–53°C.



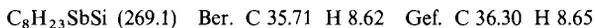
(Methyl)tetrakis[(trimethylsilyl)methyl]antimon (**3**): 4.15 g (7.9 mmol) Methyltris[(trimethylsilyl)methyl]stibonium-iodid und 10.1 ml der 0.8 M Lösung des LiCH₂Si(CH₃)₃-Reagens; Sdp. 60°C/10⁻³ Torr. Ausb. 2.7 g (68%), Schmp. 33°C.



(Trimethyl)bis[(trimethylsilyl)methyl]antimon (**4**): 6.24 g (19.1 mmol) Trimethylantimonidibromid und 47.7 ml 0.8 M LiCH₂Si(CH₃)₃; Sdp. 65°C/10⁻¹ Torr. Ausb. 5.4 g (83%).



(Tetramethyl)[(trimethylsilyl)methyl]antimon (**5**): 10.33 g (33.5 mmol) Tetramethylstibonium-iodid und 39 ml 0.8 M LiCH₂Si(CH₃)₃; Sdp. 68°C/5.5 Torr. Ausb. 3.3 g (37%).



Bei der *thermischen Zersetzung* von **1** und **4** wurde jeweils Tetramethylsilan qualitativ nachgewiesen (IR-, NMR-Vergleich nach destillativer Abtrennung). Aus **1** entstand daneben kristallisiertes [(CH₃)₃SiCH₂]₃Sb (Schmp.-Vergleich, NMR), aus **4** noch (CH₃)₃Sb (Überführung in kristallisiertes Dibromid mit Br₂; Schmp.- und IR-Vergleiche). Die polymeren Organosiliciumnebenprodukte waren farblose inerte Öle, die sehr komplexe NMR- und IR-Spektren ergaben.

Chlortetrakis[(trimethylsilyl)methyl]antimon (**8**): 6.1 g (10.1 mmol) **1** in Ether werden mit 18.2 ml einer 0.6 M etherischen HCl-Lösung versetzt. Es fällt ein farbloser Niederschlag. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt **8** in quantitativer Ausbeute, Schmp. 106–110°C (aus Benzol/Ether).



Trimethyl[(trimethylsilyl)methyl]stibonium-iodid (**9**): Zu einer Lösung von (CH₃)₃Sb in Ether wird (Iodmethyl)trimethylsilan¹⁵⁾ im Überschuß zupipettiert und die Reaktionsmischung

¹⁵⁾ F. C. Whitmore und L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. **68**, 481 (1946).

6 Wochen gerührt. Ohne Ether, also mit den reinen Komponenten, kann die Reaktionszeit unter Rückfluß auf 2 Tage verkürzt werden. Die Ausbeuten sind quantitativ, bezogen auf $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$. Schmp. 158–162°C (aus Chloroform mit Pentan gefällt).

$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{ISbSi}$ (381.0) Ber. C 22.07 H 5.29 Gef. C 21.35 H 5.10

Tab.: ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen (in Benzol, TMS ext., 35°C)

	$\delta\text{CH}_3\text{Si}$	δCH_2	$\delta\text{CH}_3\text{Sb}$
1	-0.27 (45)	0.20 (10)	—
2	-0.36 (27)	0.03 (6)	0.03 (6)
3	-0.37 (36)	0.01 (8)	0.33 (3)
4	-0.30 (18)	0.02 (4)	0.15 (9)
5	-0.43 (9)	-0.20 (2)	0.07 (12)
7	-0.42 (27) -0.20 (9)	0.17 (6)	—
8	-0.38 (36)	0.75 (8)	—
9 (in CH_2Cl_2)	-0.36 (9)	2.05 (2)	2.19 (9)
10	-0.12 (18) +0.17 (18)	0.47 (4) AB, $J = 13$ Hz	0.85 (3)

Tris[(trimethylsilyl)methyl][(trimethylsilyl)methylen]stiboran (7): 5.8 g (11.5 mmol) **8** werden in 50 ml Pentan suspendiert, auf -15°C gekühlt und mit einer Lösung von 5.8 g (11.5 mmol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHCH}_3$ in 10 ml Pentan versetzt. Beim Rühren färbt sich die Lösung gelb und es bildet sich ein farbloser Niederschlag. Nach 3 h Rühren bei -15°C und 10 h bei 20°C wird filtriert und der Niederschlag mit Pentan farblos gewaschen. Er besteht aus fast reinem $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{Cl}^-$ (IR- und NMR-Vergleich). Das Filtrat wird auf -78°C abgekühlt und vom geringen Niederschlag des restlichen **8** kalt filtriert. Nach Abziehen des Solvens i. Vak. bei 0°C verbleiben 3.5 g **7** (65%) als gelbe, viskose Flüssigkeit. Beim Destillationsversuch erfolgt Zersetzung. In Wasser stark alkalische Reaktion. Mit etherischem HCl wird **8** zurückgebildet. MS (70 eV): $\text{M}^+ - 87$ als Ion größter Masse mit der Isotopenverteilung des Antimons (87 = $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{43}\text{SbSi}_4$ (469.6) Ber. C 40.92 H 9.23 Gef. C 39.68 H 8.60

Methylbis[(trimethylsilyl)methyl][bis(trimethylsilyl)methylen]stiboran (10): 3.5 g (7.5 mmol) **7** werden in einer kleinen Destillationsapparatur mit nachgeschalteter trockenisgekühlter Kondensationsstrecke für Feststoffe direkt in ein auf 130°C vorgeheiztes Ölbad gebracht. Unter heftigem Sieden destillieren bei 10^{-3} Torr 2.6 g eines gelben Öls über, dahinter kondensiert sich eine farblose kristalline Masse. Das Öl wird erneut fraktionierend destilliert, Sdp. 85°C/ 10^{-3} Torr., Ausb. 1.05 g (30%). Gelbes Öl, in Wasser stark alkalische Reaktion.

MS (70 eV): $m/e = 468$ (11%), M^+ ; 453 (12) $\text{M}^+ - \text{CH}_3$; 381 (20), $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2$; 295 (11), $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_2\text{Sb}$; 238 (6), $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Sb}(\text{CH}_3)_2$; 207 (6), $(\text{CH}_3)_3\text{SiCHSb}$; 73 (100), $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$. (Jeweils ^{121}Sb). - ^{13}C -NMR (in C_6D_6 , off res.; gegen C_6D_6 , $\Delta\delta_{\text{TMS}} = 127.8$): δCH_2 14.1, t; $\delta\text{C} = 9.8$, s; $\delta\text{CH}_3\text{Si}$ 7.4 und 1.5, q; $\delta\text{CH}_3\text{Sb}$ 5.2, q. (Diese Zuordnung ist nicht zwingend, aber mit der Konstitution gut vereinbar.)

$\text{C}_{16}\text{H}_{43}\text{SbSi}_4$ (469.6) Ber. C 40.92 H 9.23 Gef. C 40.78 H 9.08

Die farblosen Kristalle bestehen aus $[(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2]_3\text{Sb}$ (IR; NMR-Vergleich, Schmp.). Das noch im Destillat vorhandene farblose Öl ist laut NMR-Spektrum ein Organosiliciumpolymeres aus zahlreichen nicht identifizierten Komponenten. Es ist fast antimonfrei.