

ORGANOZINNSTIBINE*

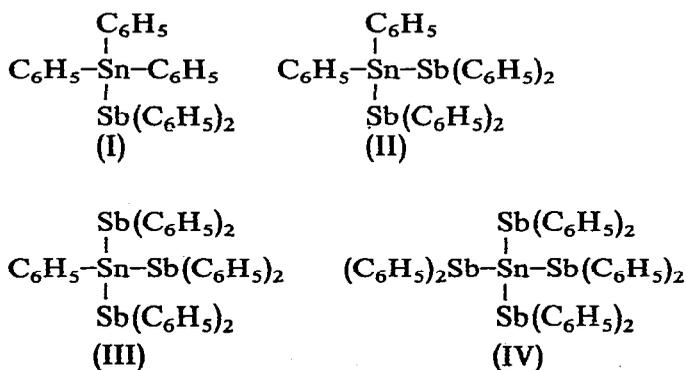
HERBERT SCHUMANN, THEA ÖSTERMANN UND MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 26. Juli 1966)

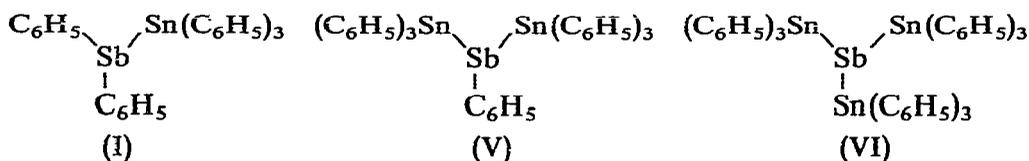
Im Gegensatz zu den schon seit vielen Jahren untersuchten Chalkogenverbindungen der IV. Hauptgruppe wurde die Chemie von Metall-Verbindungen, in denen ein Vb-Element direkt an Germanium, Zinn oder Blei gebunden ist, bis in die jüngste Zeit kaum bearbeitet. Die ersten Organozinn-Stickstoff-Verbindungen wurden erst 1960 gefunden², kurz nachdem Kuchen und Buchwald³ mit dem Triäthylzinn-Diphenylphosphin die erste kovalente Zinn-Phosphor-Verbindung beschrieben. Wir haben in den letzten Jahren übersichtliche Synthesewege erschlossen, die zur Darstellung vieler derartiger Zinn-Phosphor- und Zinn-Arsen-Verbindungen führten⁴.

Für vergleichende Betrachtungen bezüglich der Bindungsverhältnisse in diesen kovalenten IVb-Vb-Verbindungen schien es wünschenswert, auch analoge Modellsubstanzen mit Zinn-Antimon-Bindungen zu untersuchen**. Ähnlich wie bei unseren Arbeiten über Organozinnphosphine und Organozinnarsine wollten wir auch hier bei den entsprechenden Antimonverbindungen zwei Reihen darstellen: eine Reihe, die sich formal vom Zinntetraphenyl dadurch ableitet, daß schrittweise alle vier Phenylreste durch Diphenylstibin-Einheiten substituiert werden und eine zweite Reihe, in der ein, zwei oder alle drei Phenylreste des Triphenylstibins durch die Triphenylzinngruppe ersetzt sind. Naturgemäß entsprechen sich die beiden ersten Glieder beider Reihen.



* Für vorläufige Mitteilung siehe Ref. 1.

** Analoge Alkylzinnstibine wurden kürzlich beschrieben⁵.

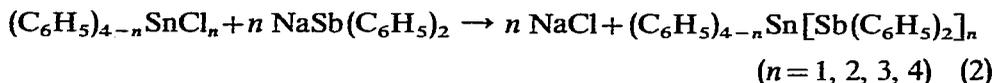


DARSTELLUNG

Triphenylzinnchlorid reagiert bei stöchiometrischer Zugabe zu einer Lösung von Natriumdiphenylstibid⁶ in flüssigem Ammoniak augenblicklich unter Bildung von Triphenylzinn-diphenylstibin (I) und Natriumchlorid nach Gl. (1). Nach Abziehen des Lösungsmittels unter Stickstoff und Aufnehmen in Benzol kristallisiert (I) hieraus nach Versetzen mit Pentan in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 116°.

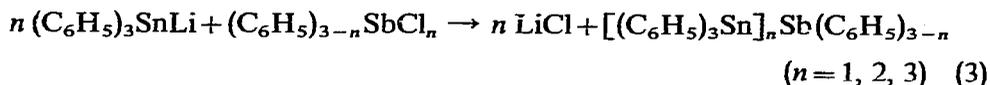


Beim Einsatz von Diphenylzinndichlorid, Phenylzinntrichlorid oder Zinn-tetrachlorid in diese Reaktion gelingt es nach der allgemeinen Gleichung (2) Diphenylzinn-bis(diphenylstibin) (II) (Schmp. 150°), Phenylzinn-tris(diphenylstibin) (III) (Schmp. 90°) und Zinn-tetrakis(diphenylstibin) (IV) (Schmp. 75°) als farblose,



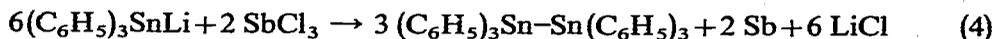
stark sauerstoffempfindliche Kristalle zu isolieren. Die Ausbeuten, die im allgemeinen zwischen 30 und 70%, bezogen auf primär eingesetztes Triphenylstibin, liegen, hängen naturgemäß einmal stark von der Menge des im ersten Schritt gebildeten Natriumdiphenylstibids ab und außerdem von der Sorgfalt beim Aufarbeiten dieser extrem sauerstoffempfindlichen Substanzen.

Zur Darstellung der zweiten Verbindungsreihe eignet sich die Umsetzung von Lithium-triphenylstannan⁷ mit Phenylantimonchloriden bzw. Antimon(III)-chlorid in Tetrahydrofuran nach Gl. (3). Unter Lithiumchlorid-Abspaltung verlaufen



diese Reaktionen glatt in Stickstoffatmosphäre bei zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur unter Bildung von (I), Bis(triphenylzinn)-phenylstibin (V) (Zers.p. 120°) und Tris(triphenylzinn)-stibin (VI) (Schmp. 215°). Um störende Nebenreaktionen, ähnlich, wie bei der Synthese homologer Phosphor-⁸ oder Arsen-⁹Verbindungen auszuschalten, ist es unbedingt erforderlich, Lithium-triphenylstannan in die vorgelegte Lösung der Antimonchloride so langsam einzutropfen, daß kein Überschuß an der sehr reaktionsfähigen Zinn-Verbindung entsteht. Trotzdem gelingt es nur, (VI) in Ausbeuten von 3,4% der Theorie neben viel Hexaphenyldistannan, Lithiumchlorid und schwarzem Antimon zu isolieren.

Ähnlich wie bei den analogen Arsen-Verbindungen konkurriert eine Kondensation des Lithium-triphenylstannans in Gegenwart von Antimon(III)chlorid zu Hexaphenyldistannan mit der Reaktion nach Gl. (3). Bei der Darstellung von (V)



und (I) kommt dieser Kondensationsreaktion eine weit geringere Bedeutung zu, was die höheren Ausbeuten von 40% (V) bzw. 64% (I) beweisen.

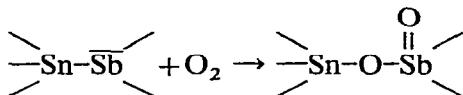
EIGENSCHAFTEN

Organozinnstibine sind farblose, kristalline Festsubstanzen, die sich in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Tetrahydrofuran gut monomer lösen. Aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen können sie unter striktem Sauerstoffausschluß umkristallisiert werden.

Die Elementaranalyse, die anfangs besonders bei der Zinn- und Antimon-Bestimmung Schwierigkeiten bereitete, konnte später mit Hilfe der Röntgenfluoreszenz¹⁰ mit befriedigenden Ergebnissen durchgeführt werden. In benzolischer Lösung gelingt die quantitative Erfassung von Zinn und Antimon nebeneinander.

Sauerstofffreies Wasser vermag Organozinnstibine, vermutlich wegen der Unbenetzbarkeit, nicht anzugreifen. Dagegen sind alle diese Verbindungen mehr oder weniger oxydationsempfindlich. Das Ausmaß dieser Empfindlichkeit wird wohl wesentlich bestimmt von der Abschirmung des freien Elektronenpaares an den Antimon-Atomen. So sind das hochsymmetrische (VI) und das nahezu ebenso gut abgeschirmte (V) wochenlang an der Luft haltbar, während alle anderen Verbindungen augenblicklich zumindest oberflächlich oxydiert werden.

Diese Oxydation, die formal gleich wie bei den homologen Phosphor- oder Arsen-Verbindungen wieder unter Aufnahme zweier Sauerstoffatome pro Zinn-Antimon-Bindung ablaufen nach Gl. (5) wird, führt allerdings nicht zu definierten Oxy-



dationsprodukten. Beim Versetzen benzolisch/alkoholischer Lösungen der Organozinnstibine mit Wasserstoffperoxid entstehen ebenso wie beim Einleiten von Luft verschiedene Oxydationsprodukte nebeneinander. Offenbar werden hierbei auch Antimon-Kohlenstoff-Bindungen gespalten. Definierte niedermolekulare Reaktionsprodukte konnten wir in keinem Fall isolieren. Zu gleichen Ergebnissen kamen inzwischen auch Campbell *et al.*⁵ bei den homologen Alkylverbindungen.

Über die Infrarotspektren der neuen Verbindungen und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen bezüglich der Natur der Zinn-Antimon-Bindung soll zusammenfassend später berichtet werden.

EXPERIMENTELLES

(1) Darstellung der Organozinnstibine (I), (II), (III) und (IV)

Triphenylstibin (7.06 g, 20 mMol) wurde in einem Dreihalskolben mit Magnetrührer unter Stickstoff in flüssigem Ammoniak aufgeschäumt. Zu dieser Aufschäumung gibt man in kleinen Portionen 0.9 g (40 mMol) Natrium, bis eine tiefbraune Lösung entsteht. Nach der Zugabe von 2.0 g (20 mMol) Ammoniumbromid färbt sich die Lösung rot. Das primär entstandene Natriumphenyl wurde dabei vernichtet. Zu dieser Lösung von Natrium-Diphenylstibid gibt man nun portionenweise unter Rühren die in Tabelle 1 angegebenen Mengen Organozinnhalogenid bzw. Zinntetra-

TABELLE 1
 ORGANOZINNSTIBINE (I), (II), (III), (IV)

$R_{4-n}SnCl_n$ [g (mmol)]	Verbindung [g (%)]	Schmp. (°C)	C ber. (gef.)	H ber. (gef.)	Sn ber. (gef.)	Sb ber. (gef.)	Mol.-Gew. ber. (gef.)
$(C_6H_5)_3SnCl$ 7.7 (20)	$(C_6H_5)_3Sn-Sb(C_6H_5)_2$ 4.3 (34.4)	116	57.56 (56.03)	4.03 (3.78)	18.96 (18.7)	19.45 (19.2)	652.99 (610)
$(C_6H_5)_2SnCl_2$ 3.4 (10)	$(C_6H_5)_2Sn[Sb(C_6H_5)_2]_2$ 2.4 (29.1)	150	52.42 (51.58)	3.67 (3.17)	14.39 (14.0)	29.52 (29.6)	824.86 (775)
$C_6H_5SnCl_3$ 2.1 (7)	$C_6H_5Sn[Sb(C_6H_5)_2]_3$ 2.4 (35.1)	90	49.28 (48.10)	3.45 (3.15)	11.59 (12.1)	35.68 (35.3)	1023.72 (970)
$SnCl_4$ 1.3 (5)	$Sn[Sb(C_6H_5)_2]_4$ 2.8 (68.5)	75	47.15 (48.10)	3.30 (3.60)	9.71 (9.2)	39.84 (38.2)	1222.58 (1140)

 TABELLE 2
 ORGANOZINNSTIBINE (I), (V), (VI)

R_nSbCl_{3-n} [g (mmol)]	R_nSnLi (mmol)	Verbindung [g (%)]	Schmp.	C ber. (gef.)	H ber. (gef.)	Sn ber. (gef.)	Sb ber. (gef.)	Mol.-Gew. ber. (gef.)
$(C_6H_5)_2SbCl$ 3.1 (10)	10	$(C_6H_5)_3Sn-Sb(C_6H_5)_2$ 4.2 (64.3)	116	57.56 (57.08)	4.03 (4.21)	18.96 (18.7)	19.45 (19.1)	652.99 (627)
$C_6H_5SbCl_2$ 2.7 (10)	20	$[(C_6H_5)_3Sn]_2SbC_6H_5$ 3.6 (40.1)	120 (Zers.)	56.12 (56.20)	3.93 (3.57)	26.41 (26.1)	13.54 (11.9)	898.92 (866)
$SbCl_3$ 2.3 (10)	30	$[(C_6H_5)_3Sn]_3Sb$ 0.4 (3.4)	215	55.35 (55.76)	3.87 (3.92)	30.39 (30.8)	10.39 (10.2)	1171.82 (1142)

chlorid. Nach zweistündigem Rühren wurde das Ammoniak abdestilliert und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Nach Filtration unter Stickstoff durch eine Umkehrfritte wird das Benzol abdestilliert und der ölige Rückstand in Pentan aufgenommen und zur Kristallisation angerieben. In einer Umkehrfritte wird vom Pentan abgesaugt und noch mehrmals mit dem gleichen Lösungsmittel nachgewaschen. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysen sind aus Tabelle 1 zu entnehmen.

(2) Darstellung der Organozinnstibine I, V und VI

In einem 250-ml Dreihalskolben werden die Antimonverbindungen in 50 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst. Man leitet trockenen Stickstoff durch die Lösung und tropft langsam unter magnetischem Rühren die in Tabelle 2 angegebene Menge Lithium-triphenylstannan-Lösung zu. Unter Selbsterwärmung tritt spontan Reaktion ein. Wenig Lithiumchlorid fällt aus. Um das gesamte Lithiumchlorid zu entfernen, wird nach dreistündigem Rühren das Lösungsmittel vollständig abdestilliert und durch über Natrium getrocknetes, stickstoffgesättigtes Benzol ersetzt. Die Organozinnstibine lösen sich, während das Lithiumchlorid und gebildetes Hexaphenyldistannan über eine Umkehrfritte abgesaugt werden. Aus den leicht gelblichen Lösungen wird das Benzol am Vakuum abgezogen. Das resultierende gelbliche Öl wird mit getrocknetem Pentan versetzt und bis zur Bildung farbloser Kristalle angerieben, die in der Umkehrfritte abgesaugt und mehrmals mit Pentan nachgewaschen werden. Die Reaktionsansätze, Ausbeuten und Analysen sind aus Tabelle 2 zu ersehen.

DANK

Den Herren Prof. Dr. C. MAHR und Dr. G. STORCK vom Chemischen Institut der Universität Marburg sind wir für die Bestimmung der Zinn- und Antimon-Analysen zu großem Dank verpflichtet. Die Untersuchungen wurden finanziell vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft, sowie durch kostenlose Überlassung von Triphenylzinnchlorid von der Farbwerke Hoechst AG., Werk Gendorf, unterstützt.

ZUSAMMENFASSUNG

Phenylchlorostibine $(C_6H_5)_{3-n}SbCl_n$ bzw. $SbCl_3$ reagieren unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff mit Lithium-triphenylstannan in Tetrahydrofuran unter Bildung der Organozinnstibine $(C_6H_5)_3Sn-Sb(C_6H_5)_2$, $[(C_6H_5)_3Sn]_2-SbC_6H_5$ und $[(C_6H_5)_3Sn]_3Sb$. Die Umsetzung von Natriumdiphenylstibid mit Organozinnhalogeniden bzw. $SnCl_4$ liefert in flüssigem Ammoniak $(C_6H_5)_3Sn-Sb(C_6H_5)_2$, $(C_6H_5)_2Sn[Sb(C_6H_5)_2]_2$, $C_6H_5Sn[Sb(C_6H_5)_2]_3$ und $Sn[Sb(C_6H_5)_2]_4$.

SUMMARY

Phenylchlorostibines and $SbCl_3$ react in tetrahydrofuran under exclusion of moisture and oxygen with lithium-triphenylstannane, forming $(C_6H_5)_3Sn-Sb(C_6H_5)_2$, $[(C_6H_5)_3Sn]_2SbC_6H_5$ and $[(C_6H_5)_3Sn]_3Sb$. The reaction of sodium-diphenylstibine with organotin halides and $SnCl_4$ in liquid ammonia yields $(C_6H_5)_3Sn-Sb(C_6H_5)_2$, $(C_6H_5)_2Sn[Sb(C_6H_5)_2]_2$, $C_6H_5Sn[Sb(C_6H_5)_2]_3$ and $Sn[Sb(C_6H_5)_2]_4$.

LITERATUR

- 1 H. SCHUMANN UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 344.
- 2 E. WIBERG UND R. RIEGER, *DAS*, 1.121.050 (1960).
- 3 W. KUCHEN UND H. BUCHWALD, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 227.
- 4 H. SCHUMANN UND M. SCHMIDT, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 1049.
- 5 I. G. M. CAMPBELL, G. W. A. FOWLES AND L. A. NIXON, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3026; E. AMBERGER UND R. W. SALAZAR, *Sci. Commun. II. Intern. Symp. on organosilicon Chem.*, Prag, Erg. S. 31 (1965).
- 6 W. HEWERTSON UND H. R. WATSON, *J. Chem. Soc.*, (1962) 1490.
- 7 H. SCHUMANN, K. F. THOM UND M. SCHMIDT, *J. Organometal. Chem.*, 1 (1963) 167.
- 8 H. SCHUMANN, H. KÖPF UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 2395.
- 9 H. SCHUMANN, TH. ÖSTERMANN UND M. SCHMIDT, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 2057.
- 10 C. MAHR UND G. STORCK, *Z. Anal. Chem.*, 222 (1966) 1.

J. Organometal. Chem., 8 (1967) 105–110