

Preliminary communication

REDUKTION VON ISOPROPYL- UND BUTYLANTIMONBROMIDEN
 MIT MAGNESIUM

HANS JOACHIM BREUNIG* und WALTER KANIG

Universität Bremen, Postfach 320 440, D 2800 Bremen 33 (B.R.D.)

(Eingegangen den 15. November 1979)

Summary

Magnesium turnings in tetrahydrofuran dehalogenate diisopropyl- and dibutyl-antimony bromide yielding tetraisopropyl- and tetrabutyl-distibane. Isopropyl- and butyl-antimony dibromide react with magnesium to form black solid species analysing as $(RSb)_x$ ($R = i\text{-Pr}, n\text{-Bu}$).

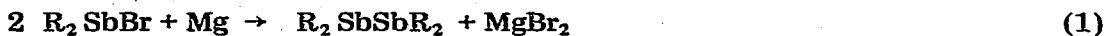
Bei der Reduktion von Dimethyl- und Diethylantimonbromid mit Magnesium in Tetrahydrofuran (THF) entstanden Tetraalkyldistibane [1], während die Reduktion von Di-t-butylantimonchlorid zur Synthese von Cyclopolystiban und Trialkylstibin führte [2].

Um mehr über den Einfluss der Alkylgruppen auf die Produktverteilung zu erfahren, bezogen wir auch die Butyl- und Isopropylantimonbromide in unsere Untersuchungen ein.

Anders als Herbstman [3] erhielten wir als Produkte der Reaktion von Di-butylantimonbromid mit Magnesium in THF nach Gl. 1 Tetrabutyl-distiban (I) und wenig Tributylstibin.

Bei der Reduktion von Diisopropylantimonbromid entstand, wie im Falle der Butylverbindung, Tetraisopropyldistiban(II) und Triisopropylstibin.

Die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II beobachtete Verdopplung der Linien führen wir auf die diastereotope Umgebung der Isopropylgruppen am nicht invertierenden Antimonatom zurück.



(I, $R = n\text{-Bu}$;

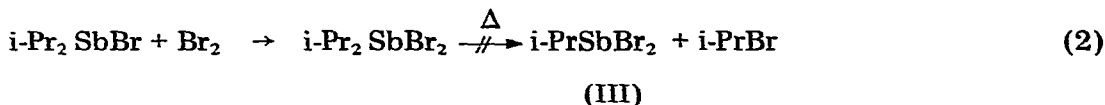
II, $R = i\text{-Pr}$)

I und II sind gelbe, luftempfindliche Flüssigkeiten, die sich nur bei vermindertem Druck unzersetzt destillieren lassen.

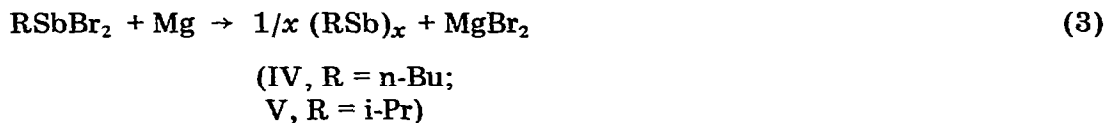
Die Darstellung von Diisopropylantimonbromid wurde etwas anders als beschrieben [5] durchgeführt. Um beobachtete Verunreinigungen mit Chlor-

verbindungen zu verhindern, isolierten und reinigten wir Triisopropylstibin vor seiner Weiterverarbeitung.

Isopropylantimondibromid (III) wurde auf dem in Gl. 2 angegebenen Weg erstmals hergestellt.



Die Reduktion von Butyl- und Isopropylantimondibromid nach Gl. 3 führte zur Synthese schwarzer, unlöslicher, luftempfindlicher Feststoffe der empirischen Zusammensetzung (RSb)_x.



Auffällig ist, dass IV und V beim Einengen gelber Pentan- und Benzollösungen, in denen sich THF nachweisen lässt, ausfallen und nicht wieder in Lösung gehen. Aufgrund dieses Verhaltens nehmen wir an, dass in Lösung kurzkettige Spezies vorliegen, die sich beim Entfernen des Lösungsmittels irreversibel zu langkettigen Polymeren verknüpfen.

IV färbt sich beim vorsichtigen Erwärmen reversibel gelb. Bei stärkerem Erhitzen von IV und V im Vakuum entstehen I und Tributylstibin bzw. II und Triisopropylstibin.

Über die Synthese eines grünen Feststoffs der gleichen Zusammensetzung wie IV wurde kürzlich berichtet [4]. Die Eigenschaften von IV entsprechen jedoch mehr dem von Herbstman [3] erwähnten "polymeren Butylstibin".

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Feuchtigkeitsausschluss in Argonatmosphäre durchgeführt. ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360, 60 MHz. IR-Spektren: Perkin-Elmer 577. Massenspektrum: CH 7A Varian MAT.

Tetrabutylstibin (I). Zu 0.30 g (12.3 mmol) Magnesiumspänen in 40 ml THF wurden 4.0 g (12.7 mmol) Dibutylantimonbromid gegeben. Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde aus der grünbraunen Reaktionsmischung THF im Vakuum entfernt. Nach mehrmaliger Destillation des Rückstandes erhielten wir 0.24 g Tributylstibin (Massenspektrum: (70 eV) *m/e* 292, 294 (30%, *M*⁺), mit dem Sdp. 60°C/0.01 Torr (Lit. [3] 62–64°C/0.05 Torr) sowie 1.0 g (33.4%) I als gelbe Flüssigkeit, die bei 106°C/0.01 Torr siedet. (IR (Film): 2910, 1450, 1372, 1335, 1285, 1243, 1145, 1070, 1000, 960, 875, 682, 580, 400 (C–H, C–C); 495 (Sb–C) cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆H₆, TMS_{int}): δ 0.8–1.0 (m), 1.3–1.8 (m) ppm. Massenspektrum: (20 eV) *m/e* 470, 472, 474 (100%, *M*⁺). Gef.: C, 40.85; H, 7.69. C₁₆H₃₆Sb₂ ber.: C, 40.72; H, 7.69%.)

Tetraisopropylstibin (II). Wie bei I angegeben, wurden 0.48 g (19.8 mmol) Magnesium in 50 ml THF mit 6.3 g (21.9 mmol) Diisopropylantimonbromid [5] drei Stunden gerührt. Der nach Entfernung des THF verbleibende Rück-

stand wurde zweimal mit Pentan ausgewaschen. Nach erneutem Abdampfen des Lösungsmittels wurde mehrmals fraktioniert destilliert. Die erste Fraktion enthielt 0.42 g Triisopropylstibin mit dem Sdp. 32°C/0.05 Torr, das durch Spektrenvergleich identifiziert wurde. Aus der bei 30°C/0.01 Torr siedenden Fraktion wird 1.2 g (26.3%) II erhalten. (IR (Film): 2900, 1445, 1378, 1361, 1182, 1140, 1085, 992, 975, 918, 869, 405, 260 (C—H, C—C), 500 (Sb—C) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 , TMS_{int}): 1.43 (d, 7.3 Hz), 1.50 (d, 7.3 Hz), 6 H; 2.31 (h, 7.3 Hz) 1H ppm. Massenspektrum: (25 eV) m/e 414, 416, 418, (35%, M^+). Gef.: C, 34.75; H, 6.43. $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{Sb}_2$ ber.: C, 34.66; H, 6.79%.)

Triisopropylstibin. 0.8 mol Grignardreagens wurde aus 30 g (1.25 mol) Magnesium und 78.5 g (1.0 mol) Isopropylchlorid in 1 l Ether bereitet und bei 0°C mit 45.6 g (0.2 mol) Antimon(III)chlorid in 100 ml Ether versetzt. Nach zweistündigem Rühren wurde zum Sieden erhitzt. Die nach dem Zutropfen von 0.5 l sauerstofffreiem Wasser entstehende Etherphase wurde abdekantiert und getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde destilliert und bei 32°C/0.05 Torr, 38.4 g (76.5%) Triisopropylstibin erhalten. ($^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 , TMS_{int}): 1.27 (d, 7.3 Hz) 6 H; 1.73 (h, 7.3 Hz) 1 H. Massenspektrum: (70 eV) m/e 250, 252 (17%, M^+) Gef.: C, 42.16; H, 8.82. $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{Sb}$ ber.: C, 43.06; H, 8.43%.)

Isopropylantimondibromid (III). 9.5 g (33 mmol) Diisopropylantimonbromid [5] wurden in 50 ml Pentan bei -40°C langsam mit 5.3 g (33 mmol) Brom versetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieb nicht näher untersuchtes Diisopropylantimontribromid als Öl, das bei 100°C/90 Torr Isopropylbromid abspaltete. Das zurückbleibende Isopropylantimondibromid wurde bei 40°C/0.01 Torr destilliert. Die Ausbeute an der gelben luftempfindlichen Flüssigkeit betrug 3.5 g (32.7%). (IR (Film): 2940, 1450, 1381, 1365, 1195, 1148, 1085, 990, 921, 865, 400 (C—H, C—C); 480 (Sb—C); 240 (Sb—Br) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6 , TMS_{int}): 1.27 (d, 7.3 Hz) 6 H; 1.68 (h, 7.3 Hz) 1 H ppm. Massenspektrum: (70 eV) m/e 322, 324, 326, 328 (2.5%, M^+). Gef.: C, 10.6; H, 1.98. $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}_2\text{Sb}$ ber.: C, 11.09; H, 2.17%.)

(BuSb)_x (IV). Zu einer Lösung von 10.1 g (29.8 mmol) Butylantimondibromid [6] in 80 ml THF wurden 0.72 g (29.8 mmol) Magnesiumspäne zugefügt. Nach vierstündigem Rühren wurde aus der gelben Lösung THF abgedampft. Der Rückstand wurde zweimal mit Pentan und einmal mit Benzol ausgewaschen. Beim Einengen der gelben Lösungen im Vakuum fielen 2.05 g (38.5%) (IV) als tiefschwarzer unlöslicher Feststoff vom Schmp. 135°C (Zers.) aus. Weiteres verunreinigtes Produkt IV befand sich im Rückstand der Pentanauszüge. IR (Nujolverreibung): 1150, 1070, 860, 665, 580 (C—H, C—C) cm^{-1} . Gef.: C, 26.75; H, 5.12. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Sb}$ ber.: C, 26.86; H, 5.07%.

(i-PrSb)_x (V). Wie bei der Synthese von IV wurden 11.0 g (33.8 mmol) III in 60 ml THF mit 0.85 g (35 mmol) Magnesium umgesetzt. Die Aufarbeitung ergab 2.45 g (43.8%) schwarzes unlösliches V vom Schmp. 132°C (Zers.). (IR (Nujolverreibung): 1175, 1135, 1032, 955, 920, 878 (C—H, C—C) cm^{-1} . Gef. C, 22.46; H, 4.34. $\text{C}_3\text{H}_7\text{Sb}$ ber.: C, 21.86; H, 4.28%.)

Literatur

- 1 H.J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und T.P. Knobloch, *Chemiker-Ztg.*, 101 (1977) 399.
- 2 H.J. Breunig, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 242.
- 3 S. Herbstman, *J. Org. Chem.*, 29 (1978) 986.
- 4 P. Choudhury, M.F. El-Shazly, C. Spring und A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 543.
- 5 H. Hartmann und G. Kühn, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 312 (1961) 186.
- 6 E.A. Besolova, V.L. Foss und I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 38 (1968) 267.