

Preliminary communication

MONOCYCLISCHE ORGANOTRI- UND -TETRASTIBANE: SYNTHESE VON $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_n$ ($n = 3, 4$)

HANS JOACHIM BREUNIG* und ALI SOLTANI-NESHAN

Universität Bremen, FB 02 (Chemie), Postfach 330 440, D 2800 Bremen 33 (B.R.D.)

(Eingegangen den 24. Oktober 1983)

Summary

Reduction of $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$ with Mg in tetrahydrofuran yields $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}]_n$ ($n = 3, 4$).

Monocyclische Organostibane sind bisher nur in Form eines Vierrings ($t\text{-BuSb}$)₄ [1], eines Fünfrings ($t\text{-BuSb}$)₅ [2] und eines Sechsrings (PhSb)₆ · C₆H₆ [3] bekannt. Antimon-dreiringe finden sich in Polycyclen wie CH₃C(CH₂Sb)₃ [4] und Sb₄ [5]. Nachdem bei der Reduktion von Alkylantimondibromiden RSbBr₂ mit weniger raumerfüllenden Substituenten R = Me, Et [6], *i*-Pr, Bu [7] an Stelle von Ringen polymere Stibane entstanden waren, interessierte uns der Einfluss des sperrigen Bis(trimethylsilyl)methyl-Substituenten auf eine mögliche Antimonringbildung. Wir berichten nun über die Synthese eines neuen Cyclo-tetrastibans und erstmals über ein homocyclisches Tristiban.

Die Ringverbindungen Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]cyclo-tristiban (1) und Tetrakis[bis(trimethylsilyl)methyl]cyclo-tetrastiban (2) entstehen in einer Gesamtausbeute von 88% bei der Enthalogenierung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$ nach Gl. 1.



(1: $n = 3$;

2: $n = 4$)

Nach der Aufarbeitung liegen die Ringe als rotbraune, luftempfindliche Öle vor, die sich sehr gut in *n*-Pentan, Benzol und CHCl₃ lösen. Die Unterschiede in der Löslichkeit von 1 und 2 sind, ebenso wie ihre thermische Stabilität, gering. Dies erschwert die präparative Trennung. Durch Aufnehmen in *n*-Pentan bei -80°C ist es jedoch möglich, die Komponenten anzureichern. Eine Auftrennung erfolgt bei

der Analyse mit Hilfe der Massenspektroskopie. Beim successiven Verdampfen erhält man zunächst das Spektrum der flüchtigeren Komponente 1. Erst bei höheren Ofentemperaturen erscheinen separat die Signale des Vierrings 2. Auffällig sind in beiden Fällen die hohen Intensitäten der Molekül-Ionen und der Fragmente $[M - (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]^+$. Auf Grund der genauen Übereinstimmung der Isotopenmuster mit berechneten Werten ist so die Zusammensetzung der Ringe gesichert.

Beweise für die Konstitution und Hinweise auf die Konfiguration liefern die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Wir beobachten sowohl im Bereich der Methyl- als auch der Methin-Protonen jeweils drei Singulett-Signale. Die beiden bei höherem Feld erscheinenden Signale stehen untereinander im Intensitätsverhältnis 1/2 und erscheinen im besser löslichen Produktanteil verstärkt.

Diese Befunde stimmen mit den Erwartungen überein, denn aus sterischen Gründen sollte der Dreiring 1 als *cis-trans* Isomeres vorliegen und für die Me_3Si - und $>\text{CH}$ -Gruppen je zwei Signale der Intensität 1/2 zeigen. Wir ordnen daher die beiden Hochfeldsignale dem Dreiring 1 zu. Beim Vierring 2 ist die all-*trans*-Anordnung mit äquivalenten Substituenten am wahrscheinlichsten. Dem entsprechen die bei relativ tieferem Feld auftretenden Singulett-Signale.

Auf der Basis dieser Zuordnungen ist die Bestimmung der Produktanteile möglich. Danach überwiegt mit 60 mol% der Anteil des Dreirings.

Mit dem Vorliegen von Isomeren anderer Konstitution sind die NMR-Daten nicht zu vereinbaren. Alternative Konfigurationen sind jedoch möglich und mit Hilfe von NMR-Spektren allein auch nicht sicher auszuschliessen. Wir arbeiten daher an der chromatographischen Trennung und Kristallisation der Ringe, um die Bestimmung der Strukturen mit Röntgenmethoden zu ermöglichen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden unter Feuchtigkeitsausschluss in Argon durchgeführt; 6 g (17 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCl}_2$ [8] in 30 ml THF werden während 30 Min. zu 0.5 g (20 mmol) Mg-Spänen getropft. Dabei erwärmt sich die Mischung und bekommt eine rote Farbe. Anschliessend wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und mehrmals mit n-Pentan ausgewaschen. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels liefert ein Gemisch von 1 und 2 als rotes Öl in einer Ausbeute von 4.2 g (88%). Destillationsversuche führen zur Zersetzung. 1: MS (20 eV, 100°C) m/z bezogen auf ^{121}Sb (rel. Int. bezogen auf das intensivste Signal einer Schar), 840 (60) R_3Sb_3^+ , 825 (5) $[\text{R}_3\text{Sb}_3 - \text{CH}_3]^+$, 681 (40) R_2Sb_3^+ , 144 (100) $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$. $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ 0,09 S (36 H) 0.16 S (18 H) Me_3Si ; 0.80 S (2 H); 0.81 S (1 H) $>\text{CH}$ - ppm. 2: MS (20 eV, 150°C) m/z (rel. Int. %) 1120 (20) R_4Sb_4^+ , 961 (100) R_3Sb_4^+ , 643 (2) R_2Sb_4^+ , 484 (5) Sb_4^+ , $\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$. $^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{C}_6\text{H}_6)$ 2.05 S (18 H), Me_3Si ; 0.82 S (1 H) $>\text{CH}$ -ppm. Gef.: C, 29.3; H, 6.43. $(\text{C}_7\text{H}_{19}\text{SbSi}_2)_n$ ber.: C, 29.9; H, 6.45%.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Arbeit und Frau I. Erxleben für die Aufnahme der Massenspektren.

Literatur

- 1 (a) K. Issleib, B. Hamann und L. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **339** (1965) 298; (b) H.J. Breunig, *Z. Naturforsch. B*, **33** (1978) 242; (c) H.J. Breunig und W. Kanig, *Chemiker-Ztg.*, **102** (1978) 263; (d) O. Mundt, G. Becker, H.-J. Wessely, H.J. Breunig und H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **486** (1982) 70.
- 2 H.J. Breunig und H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **502** (1983) 175.
- 3 K. Issleib und A. Balszuweit, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **419** (1976) 87.
- 4 J. Ellermann und A. Veit, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 377.
- 5 M.J. Taylor, *Metal to Metal Bonded States of the Main Group Elements*, Academic Press, New York, 1975.
- 6 H.J. Breunig, unveröffentlichte Beobachtungen.
- 7 H.J. Breunig und W. Kanig, *J. Organometal. Chem.*, **166** (1980) C5.
- 8 H.J. Breunig, W. Kanig und A. Soltani-Neshan, *Polyhedron*, **2** (1983) 291.