

Reduktion von Butyl- und Phenylantimon(III)bromiden sowie von *t*-Butylantimon(III)chloriden mit Magnesium in Gegenwart von Trimethylchlorsilan: Konkurrenz von Sb-Sb- und Sb-Si-Verknüpfung

Reduction of Butyl- and Phenylantimony(III) Bromides and of *t*-Butylantimony(III) Chlorides with Magnesium in the Presence of Trimethylchlorosilane: Competition of Sb-Sb and Sb-Si Coupling

Hans Joachim Breunig* und Tefvik Severengiz

Universität Bremen, Fachbereich 3, Postfach 330 440, D-2800 Bremen 33

Z. Naturforsch. **37b**, 395–400 (1982); eingegangen am 11. Dezember 1981

Diphenyl(trimethylsilyl)stibine, Phenylbis(trimethylsilyl)stibine, Di-*tert*-butyl(trimethylsilyl)stibine, *tert*-Butyl-bis(trimethylsilyl)stibine

Butylantimony(III) bromides react with Mg in tetrahydrofuran (THF) even in presence of Me₃SiCl exclusively with Sb-Sb-coupling: Starting from Bu₂SbBr, Bu₂SbSbBu₂ is formed and BuSbBr₂ is reduced to (BuSb)_x. Sb-Si-coupling dominates in the reactions of Ph₂SbBr or *t*-Bu₂SbCl with Mg/Me₃SiCl/THF yielding Ph₂SbSiMe₃ or *t*-Bu₂SbSiMe₃.

Both Sb-Sb- and Sb-Si-coupling reactions are observed, when PhSbBr₂ reacts with Mg and Me₃SiCl yielding PhSb(SiMe₃)₂ and (PhSb)_x. The same reactants can also form the distibanes Ph₂(SiMe₃)₂Sb₂ and Ph(SiMe₃)₃Sb₂. The reaction of *t*-BuSbCl₂ with Mg/Me₃SiCl yields the stibines *t*-BuSb(SiMe₃)₂ and Sb(SiMe₃)₃ together with (*t*-BuSb)₄. In the reactions of *t*-BuSbCl₂ or PhSbBr₂ the ratio of Sb-Sb- and Sb-Si-coupling can be strongly influenced by using different reaction conditions.

Einleitung

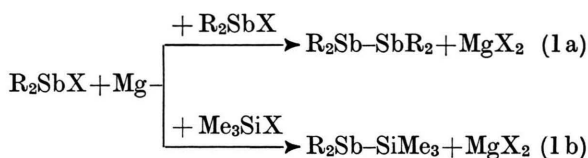
Organo(trimethylsilyl)stibine sind wegen der guten funktionellen Eigenschaften der Trimethylsilylgruppe als Ausgangsverbindungen für die Synthese antimonorganischer Verbindungen besonders interessant. Bisher wurde jedoch mit Ausnahme von Diphenyl(trimethylsilyl)stibin kein Vertreter dieser Verbindungsklasse rein dargestellt. Ein Verbindungsgemisch entstand bei der Reaktion von PhBuSbLi mit Me₃SiCl [1].

Ph₂SbSiMe₃ ist zugänglich, wenn man Ph₃Sb mit Li in THF spaltet und das entstehende Ph₂SbLi *in situ* mit Me₃SiCl umsetzt [2]. Die Übertragung dieser Reaktion auf Alkylverbindungen scheiterte bisher. So reagiert Me₃Sb erst oberhalb der Raumtemperatur mit Li-Draht in THF, und die entstehende Antimonid-Lösung ist unter diesen Bedingungen instabil [3].

Einen einfachen Zugang zu Dialkyl(trimethylsilyl)stibinen versprach jedoch die Anwendung einer Methode, die erstmals von Herbstman [4] beschrieben wurde. Danach soll Bu₂SbSiMe₃ in einer Ausbeute von 22% aus Bu₂SbBr, Mg und Me₃SiCl in THF zugänglich sein. Da wir gefunden hatten,

daß Bu₂SbBr von Mg in THF zu Bu₂SbSbBu₂ enthalogeniert wird [5], nahmen wir an, daß diese Distibanbildung und die Entstehung der Silicium-Verbindungen nebeneinander ablaufen könnten. Dies würde die geringe Ausbeute des Herbstman-schen Produkts erklären.

Verallgemeinernd wäre mit Hilfe der Gln. (1a), (1b) die Situation als Konkurrenz zwischen Sb-Si- und Sb-Sb-Verknüpfung zu beschreiben.



R = Alkyl, Phenyl; X = Cl, Br

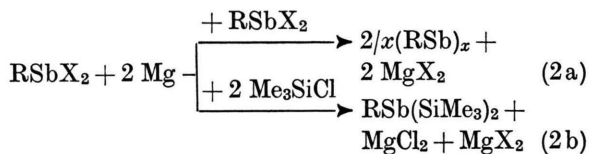
Um diese Hypothese zu überprüfen und um einen Überblick über die Anwendungsbreite der Methode zu gewinnen, bezogen wir neben Bu₂SbBr auch Ph₂SbBr und *t*-Bu₂SbCl als antimonhaltige Komponenten in die Untersuchungen ein. Schon früher hatte sich gezeigt, daß im Fall von Me₂SbBr und Et₂SbBr die Sb-Sb-Verknüpfung (Gl. (1a)) dominiert [6].

Da in der Literatur bisher keine Beispiele für Organo-bis-(trimethylsilyl)stibine beschrieben wur-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. J. Breunig.
0340-5087/82/0400-0395/\$ 01.00/0

den und diese als Schlüsselverbindungen für eine Reihe ungewöhnlich koordinierter Antimonorganyle angesehen werden können, waren wir an einer Übertragung der Herbstmanschen Methode auf Organoantimonidihalogenide RSbX_2 interessiert, deren Umsetzung mit $\text{Mg}/\text{Me}_3\text{SiCl}$ in THF sowohl Organopolystibane (Gl. (2a)) als auch die gewünschten Siliciumverbindungen ergeben konnte (Gl. (2b)).

Die Eignung des Systems Mg/THF als Enthalogenerungsmittel für Organoantimonidihalogenide und damit die Existenz des Reaktionsweges nach Gl. (2a) war für $t\text{-BuSbCl}_2$ [7] und BuSbBr_2 [5] bereits nachgewiesen worden.



R = Alkyl, Phenyl; X = Cl, Br

Verhalten der *n*-Butylantimon(III)bromide gegenüber Mg und Me_3SiCl

Die Darstellung und die Umsetzungen von $n\text{-Bu}_2\text{SbBr}$ wurden zunächst genau nach der von Herbstman [4] notierten Vorschrift durchgeführt. Dabei wurde das Bromid zu Magnesiumspänen in THF zugegeben und die entstehende Reaktionslösung, die nach Angaben des Autors $(\text{Bu}_2\text{Sb})_2\text{Mg}$ enthalten sollte, abfiltriert und mit Me_3SiCl versetzt. Dabei erwärmte sich jedoch das Reaktionsgemisch nicht. Nach der Aufarbeitung wurde zwar, wie beschrieben, eine luftempfindliche Flüssigkeit erhalten, diese bestand aber nicht aus $\text{Bu}_2\text{SbSiMe}_3$, sondern aus $\text{Bu}_2\text{SbSbBu}_2$ und Bu_2SbBr . Die Analyse des Produktgemisches erfolgte durch ^1H -NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben dieser Bestandteile. Die Spektren von $\text{Bu}_2\text{SbSbBu}_2$ [5] und von Bu_2SbBr besitzen sehr charakteristische Muster, deren Signale weitab vom Bereich der Me_3Si -Protonen liegen, so daß aufgrund des ^1H -NMR-Spektrums etwa vorhandenes $\text{Me}_3\text{SiSbBu}_2$ sicher erkannt werden könnte.

Der tatsächliche Reaktionsverlauf ist also als Reduktion von Bu_2SbBr zum Distiban zu beschreiben, wie sie auch ohne Me_3SiCl -Zugabe stattfindet [5]. Dies impliziert, daß ein aus Bu_2SbBr und Mg entstehendes Antimonid zumindest nicht als eine gegenüber Bu_2SbBr inerte, in Lösung beständige Verbindung angesehen werden kann.

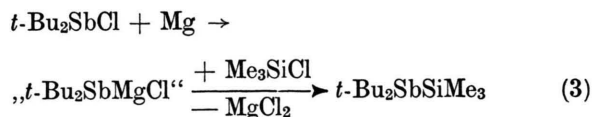
Damit entspricht das Verhalten von Bu_2SbBr gegenüber Mg und Me_3SiCl dem von Me_2SbBr und Et_2SbBr [6].

Erwartungsgemäß verhält sich auch BuSbBr_2 analog und wird von Mg in THF auch dann vollständig zu $(\text{BuSb})_x$ enthalogениert [5], wenn Me_3SiCl präsent ist.

Reaktionen von *t*- Bu_2SbCl mit Mg und Me_3SiCl

Während $n\text{-Bu}_2\text{SbBr}$ von Mg in THF leicht zum Distiban reduziert wird, findet im Fall von $t\text{-Bu}_2\text{SbCl}$ unter entsprechenden Bedingungen keine Enthalogениierung zu $t\text{-Bu}_2\text{SbSb-}t\text{-Bu}_2$ statt. Vielmehr wird die Reduktion von einer Alkylgruppenwanderung begleitet und es entstehen $t\text{-Bu}_4\text{Sb}_4$ und $t\text{-Bu}_3\text{Sb}$ [10]. Da bei der *t*-Butylverbindung die Sb-Sb-Verknüpfung nicht einfach abläuft, war zu erwarten, daß die Sb-Si-Verknüpfung (Gl. (1b)) hier bessere Chancen hat als bei Bu_2SbBr .

Der Verlauf der Reaktionen von $t\text{-Bu}_2\text{SbCl}$ mit Mg und Me_3SiCl bestätigt diese Erwartungen. Sowohl bei einer Zugabe von Me_3SiCl zur Lösung von „ $t\text{-Bu}_2\text{SbMgCl}$ “ [11] als auch beim Zutropfen von in THF gelöstem $t\text{-Bu}_2\text{SbCl}$ zu Mg und Me_3SiCl entsteht nach Gl. (3) als weitaus überwiegendes Produkt in guter Ausbeute Di-*t*-butyl-(trimethylsilyl)-stibin. Diese Verbindung, deren Auftreten in einem Produktgemisch bereits einmal beschrieben wurde [11] kann bei vermindertem Druck unzersetzt als farblose, sehr luftempfindliche Verbindung destilliert und über ihr Massenspektrum identifiziert werden. Neben dem Molekül-Ion treten Fragment-Ionen auf, die durch Abspaltung von $\text{Me}_3\text{Si-}$ und *t*-Bu-Resten sowie von C_4H_8 entstehen. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen zwei scharfe Signale für die *t*-Bu- und die Me_3Si -Protonen, im IR-Spektrum eine Absorption für die SbSi-Valenzschwingung, die durch Vergleich mit der entsprechenden Frequenz von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ zugeordnet wurde.



Die Sb-Sb-Verknüpfung wird nicht vollständig unterdrückt. Durchschnittlich 5–8% des eingesetzten $t\text{-Bu}_2\text{SbCl}$ reagieren zu $t\text{-Bu}_4\text{Sb}_4$ und $t\text{-Bu}_3\text{Sb}$.

Die gelegentliche Entstehung höher silylierter Verbindungen ist auf Verunreinigungen von $t\text{-Bu}_2\text{SbCl}$

mit $t\text{-BuSbCl}_2$ zurückzuführen. Das Dichlorid tritt häufig als Nebenprodukt auf, wenn man die von Issleib beschriebene [9] Darstellungsweise benutzt. $t\text{-Bu}_2\text{SbCl}$ kann durch Ausfällen des Dichlorids bei -25°C gereinigt werden.

Sowohl in CDCl_3 als auch in C_6H_6 erscheint für jedes der $t\text{-Butylantimon(III)chloride}$ je ein Singulett.

$t\text{-Bu}_2\text{SbCl}$ $\delta_{\text{CDCl}_3} = 1,37$, $\delta_{\text{C}_6\text{H}_6} = 1,22$;

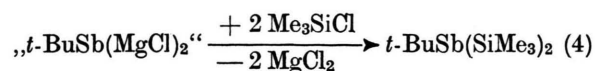
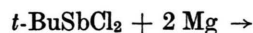
$t\text{-BuSbCl}_2$ $\delta_{\text{CDCl}_3} = 1,48$, $\delta_{\text{C}_6\text{H}_6} = 1,09$ ppm [13].

Der beobachtete Lösungsmittelleffekt ist wohl auf Wechselwirkungen mit dem Solvens C_6H_6 zurückzuführen. Beim längeren Erwärmen auf Temperaturen über 80°C zerfällt $t\text{-Bu}_2\text{SbSiMe}_3$, und es können alle Vertreter der Reihe $t\text{-Bu}_n\text{Sb}(\text{SiMe}_3)_{3-n}$ mit $n = 1-3$ nachgewiesen werden.

Reaktionen von $t\text{-BuSbCl}_2$ mit Mg und Me_3SiCl

Bei den Reaktionen von $t\text{-BuSbCl}_2$ wurden die Anteile an Sb-Sb- und Sb-Si-verknüpften Produkten wesentlich durch die Reaktionsbedingungen bestimmt. Kurze Reaktionszeiten, Reaktionstemperaturen über Raumtemperatur und rasche Zugabe der Reaktionspartner führen zur Bildung von $t\text{-Bu}_4\text{Sb}_4$. Diese Reaktion kann fast vollständig zugunsten der Sb-Si-Verknüpfung unterdrückt werden, wenn stark verdünnte Lösungen des $t\text{-BuSbCl}_2$ sehr langsam zu Mg und Me_3SiCl zugetropft werden. Dabei entsteht jedoch neben dem erwarteten $t\text{-Butyl-bis(trimethylsilyl)stibin}$ noch $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$, dessen destillative Abtrennung wegen der thermischen Instabilität von $t\text{-BuSb}(\text{SiMe}_3)_2$ problematisch ist. Die Identifizierung dieses Stibins ist jedoch eindeutig mit Hilfe des Massenspektrums und des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ möglich. Letzteres zeigt die erwarteten zwei Singulettis im korrekten Intensitätsverhältnis. Die Signale von $t\text{-BuSb}(\text{SiMe}_3)_2$ überlagern sich nicht mit dem von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$, so daß auch eine quantitative Beurteilung der Produkte möglich ist.

Die Reaktion kann über eine Zwischenstufe des Typs $\text{RSb}(\text{MgX})_2$ formuliert werden, die sich wie bei $t\text{-Bu}_2\text{SbMgCl}$ durch die intensive rote Färbung der Reaktionslösung bemerkbar macht.

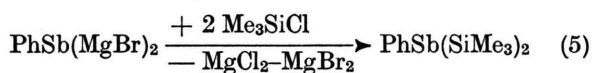
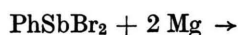


Synthese von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$ durch Reaktion von $t\text{-BuSb}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Luft

Frisch destilliertes $t\text{-BuSb}(\text{SiMe}_3)_2$ ist ebenso wie $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ völlig farblos. Öffnet man ein mit Ar gefülltes Gefäß, das diese Verbindungen enthält, an der Luft, so verfärbt sich der Inhalt zunächst gelb, und nach einigen Minuten entstehen die roten Kristalle des Distibans $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Sb}_2$, dessen Identität durch Spektrenvergleich mit einer unabhängig [12] hergestellten Probe bestätigt wurde. Die Menge des gebildeten Distibans entspricht dem Anteil an $t\text{-BuSb}(\text{SiMe}_3)_2$ im Ausgangsprodukt. Als weiteres Oxidationsprodukt entsteht $t\text{-BuOO}t\text{-Bu}(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sb}$ liefert mit Luftsauerstoff kein Distiban in nennenswerten Mengen.

Reaktionen der Phenylantimon(III)bromide mit Mg und Me_3SiCl

Im Fall von PhSbBr_2 führte diese Reaktion nach (Gl. (5)) erstmals zu einem Organo-bis(trimethylsilyl)stibin.



$\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ ist eine farblose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeit, die sich im Kugelrohr bei 80°C destillieren läßt. Im Massenspektrum erscheint das Molekül-Ion. Es zerfällt unter Abspaltung von PhSiMe_3 , was zur Entstehung des Fragments Me_3SiSb führt. Dieser Zerfallsweg ist auch durch metastabile Signale gesichert. Das genannte Fragment tritt im Spektrum als intensivstes Sb-haltiges Bruchstück auf, was andeutet, daß $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ als Generator eines Trimethylsilylstibinidens in Frage kommt. Ein ähnliches Bild zeigt auch das Massenspektrum von $\text{Ph}_2\text{SbSiMe}_3$, wo für PhSb ein intensiver Peak erscheint [1].

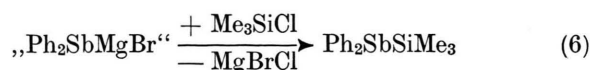
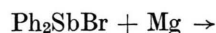
Bemerkenswert ist die hohe Affinität von $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ gegenüber Sauerstoff. Proben in Dioxan reagieren innerhalb weniger Minuten unter quantitativer Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$. In den Massenspektren lufthaltiger Proben finden sich dagegen intensive Signale für das Dioxid $\text{PhSb}(\text{OSiMe}_3)_2$. Der Verlauf der Oxidation von $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ unterscheidet sich also grundlegend von dem der analogen *tert*-Butylverbindung. Im ersten Fall erfolgt der Angriff bevorzugt an den Sb-Si-Bindungen, im letzteren bevorzugt an der C-Sb-Bindung.

$\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ entsteht in ca. 10% Reinausbeute auch dann, wenn Me_3SiCl zum Reaktionsgemisch aus PhSbBr_2 und Mg zugefügt wird. Dies zeigt, daß das in Gl. (5) formulierte Antimonid nicht sofort mit PhSbBr_2 abreagiert. Dies ist allerdings die Hauptreaktion, denn ca. 70% des eingesetzten PhSbBr_2 wird zu $(\text{PhSb})_x$ enthalogeniert. Dieses Polystiban fällt als schwarzer Festkörper an. Seine Zusammensetzung konnte analytisch und IR-spektroskopisch ermittelt werden. Anders als im Fall von $t\text{-BuSbCl}_2$ konnte bei PhSbBr_2 durch Variation der Reihenfolge und Geschwindigkeit der Zugabe der Reaktanten keine eindeutige Bevorzugung der Sb–Si-Verknüpfung unter Bildung von $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ erreicht werden.

Auch hier wird jedoch die Produktverteilung wesentlich durch die Reaktionsführung bestimmt. Nach der Zugabe einer Mischung von Me_3SiCl und PhSbBr_2 im Molverhältnis 2:1 zu Magnesiumspänen entstanden neben wenig $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ und $(\text{PhSb})_x$ als erste Vertreter gemischt substituierter Organosilyldistibane die Verbindungen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PhSb}_2$ und $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Ph}_2\text{Sb}_2$ als gelbe Öle, die unterhalb von 0 °C erstarren. Wegen der ähnlichen physikalischen Eigenschaften der Distibane ist ihre Trennung problematisch. Ihr analytischer Nachweis war massenspektroskopisch durch häufige Spektrenaufnahme an einer verdampfenden Probe möglich.

Während für ein Distiban der Zusammensetzung $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PhSb}_2$ nur eine Struktur möglich ist, sind für $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Ph}_2\text{Sb}_2$ zunächst die Konstitutionsisomeren $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SbSbPh}_2$ (**3**) und $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{SbSb}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$ (**4**) zu unterscheiden. Vom 1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)distiban (**4**) können drei Stereoisomere (meso- und D,L-Form) unterschieden werden. Da das Fragmentierungsverhalten von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Ph}_2\text{Sb}_2$ im MS dem der Monostibane $\text{Ph}_2\text{SbSiMe}_3$ und $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ – welche ebenso wie **4** sowohl Ph- als auch Me_3Si -Gruppen als Sb-Substituenten tragen – ähnelt, favorisieren wir die Struktur **4**. In all diesen Fällen wird die 1,1-Eliminierung von PhSiMe_3 beobachtet. **3** könnte im übrigen nur auf dem Wege eines Substituentenaustauschs entstehen. Das Auftreten von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{PhSb}_2$ zeigt, daß letzterer nicht von vornherein ausgeschlossen werden darf. Eine Zuordnung oder Unterscheidung der möglichen Stereoisomeren (meso- und D,L-Form) von **4** mit Hilfe des linienreichen ^1H -NMR-Spektrums war bisher nicht möglich.

Im Interesse einer Abrundung der Befunde wurden auch die Reaktionen von Ph_2SbBr mit Mg und Me_3SiCl untersucht, obwohl für $\text{Ph}_2\text{SbSiMe}_3$ bereits eine Synthesevorschrift vorgelegt wurde [2].



Trotz intensiver Suche konnte kein Hinweis für die Entstehung des massenspektroskopisch leicht nachweisbaren $\text{Ph}_2\text{SbSbPh}_2$ gefunden werden, so daß der Reaktion nach Gl. (6) offenbar keine Konkurrenz erwächst. Die relativ geringe Ausbeute an $\text{Ph}_2\text{SbSiMe}_3$ erklärt sich aus Aufarbeitungsverlusten und Zerfallsreaktionen von Ph_2SbBr bei der Darstellung [14].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden in Ar-Atmosphäre in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Darstellung von Bu_2SbBr [4], BuSbBr_2 [15], $t\text{-Bu}_2\text{SbCl}$ [9], $t\text{-BuSbCl}_2$ [7], Ph_2SbBr und PhSbBr_2 [14] folgte im wesentlichen den angegebenen Literaturvorschriften.

Reaktion von Bu_2SbBr mit $\text{Mg}/\text{Me}_3\text{SiCl}$

Diese Umsetzung wurde einmal genau wie von Herbstman [4] beschrieben durchgeführt. Auch die Aufarbeitung folgte dieser Vorschrift und ergab eine gelbe Flüssigkeit vom Spd._{0,4} 80 °C (Lit. [4] für $\text{Bu}_2\text{SbSiMe}_3$: Sdp._{0,4} 80–87 °C). In dieser Flüssigkeit ließ sich qualitativ Bromid nachweisen. Ihr ^1H -NMR-Spektrum zeigte die Signale des Ausgangsprodukts Bu_2SbBr ($\delta_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,7\text{--}2,2$ ppm M) und von Bu_4Sb_2 ($\delta_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,8\text{--}1,0$ ppm M); ident. Werte bei [5]. Beim zweiten Versuch wurden 22 g (0,07 mol) Bu_2SbBr zu 1,7 g (0,07 mol) Mg-Spänen und 7,6 g (0,07 mol) Me_3SiCl in 100 ml THF getropft und 12 h bei 25 °C gerührt. Nach Abdampfen des THF bei vermindertem Druck wurde mehrmals mit Pentan ausgewaschen. Nach erneutem Abdampfen des Lösungsmittels wurden die pentanlöslichen Anteile destilliert.

Bei 60–80 °C/0,01 mm Hg siedeten 6,8 g Bu_4Sb_2 , das geringe Mengen an Bu_3Sb enthält. Die Identifizierung dieser Substanzen erfolgte durch spektroskopischen (NMR, MS) Vergleich mit authentischen Proben, die nach [5] hergestellt wurden.

Bu_3Sb : ^1H -NMR [16]: $\delta_{\text{C}_6\text{H}_6} = 0,7\text{--}1,0$ ppm M; 1,2–1,7 ppm M.

MS [18] m/e (rel. Int.): 292 (30%) M^+ .

Bu_4Sb_2 : MS [18] m/e (rel. Int.): 470 (80%) M^+ .

Di-tert-butyl(trimethylsilyl)stibin

8,6 g (0,032 mol) *t*-Bu₂SbCl wurden in 60 ml THF gelöst und im Verlauf von 2 h zu 3,5 g (0,032 mol) Me₃SiCl und 0,8 g (0,032 mol) Mg-Spänen unter Rühren zugetropft. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch und verfärbte sich rotbraun. Nach weiterem 10-stdg. Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel bei 0,01 mm Hg abkondensiert und der Rückstand 5-mal mit je 50 ml Pentan gewaschen. Aus den vereinigten Pentanauszügen wurde das Lösungsmittel wiederum bei vermindertem Druck entfernt. Zurück blieben 7,2 g eines Öls, das ¹H-NMR spektroskopisch analysiert wurde. Es bestand aus *t*-Bu₂SbSiMe₃ (87 mol-%), *t*-Bu₃Sb (8 mol-%), *t*-BuSb(SiMe₃)₂ (2 mol-%) und *t*-Bu₄Sb₄ (3 mol-%). Die nachfolgende Destillation über eine Vigreuxkolonne (20 cm) ergab bei 68 °C/0,01 mm Hg die Titelverbindung in einer Ausbeute von 5,3 g (54% d. Th. bezogen auf *t*-Bu₂SbCl).

C₁₁H₂₇SbSi (308,75)

Ber. C 42,74 H 8,80,

Gef. C 42,48 H 8,77.

¹H-NMR: δ_{C₆H₆} = 0,30 ppm S (9 H) Me₃Si; 1,40 ppm S (18 H) *t*-Bu.

IR, Film (cm⁻¹): 318 m (νSbSi).MS *m/e* (rel. Int.): 308 (50) M⁺, 252 (50)

C₄H₉SbHSi(CH₃)₃, 196 (40) H₂SbSi(CH₃)₃, 195 (30) HSbSi(CH₃)₃, 73 (100), 57 (90). Die übrigen Substanzen im Rohprodukt wurden durch Vergleich mit den Daten authentischer Proben identifiziert: *t*-Bu₄Sb₄: δ_{C₆H₆} = 1,59 ppm S (Lit. [10]: 1,56 ppm); *t*-Bu₃Sb: δ_{C₆H₆} = 1,30 ppm S (Lit. [19]: 1,2 ppm).

tert-Butyl-bis(trimethylsilyl)stibin, Tetrakis(trimethylsilyl)distiban

10 g (0,04 mol) *t*-BuSbCl₂ in 170 ml THF wurden zu 1,95 g (0,08 mol) Mg-Spänen und 8,7 g (0,08 mol) Me₃SiCl in 20 ml THF getropft. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung dunkelbraun und erwärmte sich deutlich. Nach 10 h Rühren wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet und analysiert. Das Rohprodukt bestand aus

t-BuSb(SiMe₃)₂ (40%), (Me₃Si)₃Sb (40%), *t*-Bu₂SbSiMe₃ (15%) und *t*-Bu₃Sb (5%) und wog 9 g.

Durch Destillationen über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonne konnte die Titelverbindung angereichert werden.

t-BuSb(SiMe₃)₂:

¹H-NMR: δ_{C₆H₆} = 0,36 ppm S (18 H) Me₃Si; 1,47 ppm S (9 H) *t*-Bu.

MS *m/e* (rel. Int.): 324 (20) *t*-BuSb(SiMe₃)₂, 268 (20) HSb(SiMe₃)₂, 73 (100), 57 (100).

1,4 g des Destillats, das aus gleichen Anteilen (Me₃Si)₃Sb und *t*-BuSb(SiMe₃)₂ bestand, wurden 10 min lang in einem geöffneten Rundkolben der Luft ausgesetzt. Dabei bildeten sich in der Flüssig-

keit rote Kristalle. Die im Vakuum flüchtigen Bestandteile wurden abgedampft. Sie enthielten (Me₃Si)₂O und (*t*-BuO)₂, wie der ¹H-NMR-spektroskopische Vergleich mit kommerziellen Proben zeigte. Im Rückstand verblieben ca. 0,5 g (Me₃Si)₃Sb und ca. 0,5 g (Me₃Si)₄Sb₂ in Form roter Kristalle. Diese wurden nach Abdestillieren von (Me₃Si)₃Sb durch Sublimation bei 100 °C/0,01 mm Hg in einer Ausbeute von 0,18 g (31% bezogen auf *t*-BuSb(SiMe₃)₂) isoliert.

(Me₃Si)₄Sb₂; ¹H-NMR: δ_{C₆H₆} = 0,5 ppm. Schmp. 111 °C Zers.

(Me₃Si)₃Sb; ¹H-NMR: δ_{C₆H₆} = 0,42 ppm; die Werte sind identisch mit den Literaturdaten [12]. (Me₃Si)₃Sb; MS: *m/e* = 340 (20%) M⁺.

Diphenyl(trimethylsilyl)stibin

16 g (0,045 mol) Diphenylantimonbromid in 50 ml THF wurden zu 1,4 g (0,058 mol) Mg-Spänen gegeben. Dabei färbte sich das Reaktionsgemisch braun. Beim Zutropfen von 6 g (0,06 mol) Me₃SiCl erwärmte sich die Reaktionsmischung bis zum Sieden. Nach 1 h Rühren wurde das THF bei 0,1 mm Hg entfernt, mehrmals mit Pentan ausgewaschen, und auch dieses entfernt. Nach Destillation des pentanlöslichen Teils im Kugelrohr bei 155 °C, 0,01 mm Hg (Lit. [2]: 160 °C, 0,02 mm Hg) lagen 3,8 g (24,2% d. Th.) Ph₂SbSiMe₃ vor.

¹H-NMR: δ_{CDCl₃} 0,3 ppm S (9 H); 7,4 ppm M (10 H), (Lit. [2]: ident. Daten); MS: *m/e* = 348 (20) M⁺. Der Rückstand des Pentanauszugs enthielt Magnesiumhalogenide und einen schwarzen Feststoff: (PhSb)_x. Im Rückstand des Destillats lag Pb₃Sb vor (MS: 352 M⁺).

Phenylbis(trimethylsilyl)stibin und Phenylpolystiban

6,2 g (0,017 mol) PhSbBr₂ in 30 ml THF wurden zu 0,83 g (0,034 mol) Mg-Spänen gegeben und tropfenweise mit 3,7 g (0,034 mol) Me₃SiCl versetzt. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung braun und erwärmte sich bis zum Sieden. Nach zweistündigem Rühren wurde wie oben beschrieben durch Entfernen des THF und Aufnehmen in Pentan aufgearbeitet. Die Destillation im Kugelrohr ergab bei 80 °C/0,01 mm Hg 0,58 g (10%) PhSb(SiMe₃)₂ als farblose Flüssigkeit, die sich am Licht rasch braun färbt.

C₁₂H₂₃SbSi₂ (345,25)

Ber. C 41,7 H 6,7,

Gef. C 41,3 H 6,4.

¹H-NMR in 1,4-Dioxan δ = 7,2 ppm M; 7,5 ppm M (5 H) Ph; 0,40 ppm (18 H) Me₃Si.

IR Film (cm⁻¹): 315 (νSi₂Sb).

MS *m/e* (rel. Int.): 344 (30) M⁺, 329 (2) M⁺-CH₃, 256 (3) M⁺-Me₄Si, 194 (15) SbSiMe₃, 135 (80) PhSiMe₂, 73 (100); metastabile Signale bei 190,5 (Übergang 344 → 256 + 88); 71,2 (Übergang 256 → 135 + 121);

109,4 (Übergang $344 \rightarrow 194 + 150$) und bei 53,0 (Übergang $344 \rightarrow 135 + 209$).

Der in Pentan nicht lösliche Produktanteil wurde mit Ar-gesättigtem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Dabei fiel $(\text{PhSb})_x$ als schwarzer Feststoff an, der sich an der Luft gelb färbte. Ausbeute 2,4 g (70%).

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{Sb})_x$ (198,8)_x

Ber. C 36,2 H 2,54,

Gef. C 36,4 H 2,52.

*1,2-Diphenyl-1,2-bis(trimethylsilyl)distiban,
Phenyltris(trimethylsilyl)distiban*

13 g (0,036 mol) PhSbBr_2 und 7,8 g (0,073 mol) Me_3SiCl wurden in 100 ml THF gelöst und unter

kräftigem Rühren im Verlauf von 3 h bei 22 °C zu 1,7 g (0,07 mol) Mg-Spänen getropft. Nach dem Entfernen der flüchtigen Anteile bei vermindertem Druck wurde mehrmals mit Pentan ausgewaschen. Nach dem Entfernen des Pentan blieben 8,1 g einer gelben öligen Substanz zurück. Im Kugelrohr konnten 0,5 g (4%) $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$ abdestilliert werden. Der Destillationsrückstand bestand aus den Distibanen.

$\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})\text{SbSb}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}$; MS *m/e* (rel. Int.): 542(40) M^+ , 392(20) $\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{SiPh}$, 242(15) Sb_2 , 135(100), Me_2SiPh , 73(100); $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{SbSb}(\text{SiMe}_3)\text{Ph}$; MS *m/e* (rel. Int.): 538(10) M^+ , 388(5) $\text{M}^+ - \text{Me}_3\text{SiPh}$.

Wir danken Frau I. Erxleben und Herrn W. Breitschuh für die Aufnahme der Massenspektren.

- [1] K. Issleib und A. Balszuweit, Z. Anorg. Allg. Chem. **419**, 87 (1976).
- [2] H. J. Breunig und T. P. Knobloch, Z. Anorg. Allg. Chem. **446**, 119 (1978); D. Fenske, H. Teichert, H. Drokscha, W. Renz und H. J. Becher, Monatsh. Chem. **111**, 177 (1980).
- [3] V. Breunig-Lyriti, Dissertation, Bremen 1981.
- [4] S. Herbstman, J. Org. Chem. **29**, 986 (1964).
- [5] H. J. Breunig und W. Kanig, J. Organomet. Chem. **186**, C 5 (1980).
- [6] H. J. Breunig und V. Breunig-Lyriti, Z. Naturforsch. **35b**, 57 (1980).
- [7] H. J. Breunig und W. Kanig, Chemiker-Ztg. **102**, 263 (1978).
- [8] Bei langen Reaktionszeiten entstand neben Bu_4Sb_2 wenig Me_3Si -haltige Substanz, die wohl als THF-Spaltprodukt anzusehen ist.
- [9] K. Issleib, B. Hamann und L. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. **339**, 298 (1965).
- [10] H. J. Breunig, Z. Naturforsch. **33b**, 242 (1978).
- [11] Struktur und Zusammensetzung sind nicht bewiesen, denkbar ist auch die Formulierung $(t\text{-Bu}_2\text{Sb})_2\text{Mg}$.
- [12] H. J. Breunig und V. Breunig-Lyriti, Z. Naturforsch. **34b**, 926 (1979).
- [13] Die $\delta\text{C}_6\text{H}_6$ -Werte sind genauer als früher [7] publizierte Daten.
- [14] H. J. Breunig und T. Severengiz, Chemiker-Ztg. **104**, 202 (1980).
- [15] E. A. Besolova, V. L. Foss und I. F. Lutsenko, Zh. Obshch. Khim. **38**, 267 (1968).
- [16] Varian EM 360, 60 MHz ca. 5-proz. Lösungen.
- [17] Perkin Elmer PE 577.
- [18] CH 7 A Varian MAT; 40 °C/70 eV bei $t\text{-BuSb}(\text{SiMe}_3)_2$ und $t\text{-Bu}_2\text{SbSiMe}_3$; 20 °C/25 eV bei $\text{PhSb}(\text{SiMe}_3)_2$; Signale ^{123}Sb -haltiger Ionen sind nicht aufgeführt.
- [19] H. Schumann und H. J. Breunig, J. Organomet. Chem. **76**, 225 (1974).