Die Spaltung von Tetrahydrofuran mit Trimethylchlorsilan und Dialkylantimoniodid

Cleavage of Tetrahydrofurane by Trimethylchlorosilane and Dialkylantimonyiodide

Hans Joachim Breunig* und Vassiliki Breunig-Lyriti
Universität Bremen, Postfach 330 440, D-2800 Bremen 33

Z. Naturforsch. **35b**, 57–59 (1980); eingegangen am 24. September 1979

1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutane, 1-Diethylstibino-4-trimethylsiloxibutane, Tetramethyldistibane, Tetraethyldistibane

In the reaction of dimethyl- and diethylantimony iodide with magnesium, trimethylchlorosilane and tetrahydrofurane the new compounds 1-dimethyl- and diethylstibino-4-trimethylsiloxibutane **1**, **2** are produced. The reactions of dimethyl- and diethylantimony bromides with magnesium in THF in the presence of trimethylchlorosilane only yield the corresponding distibanes.

Durch Reaktion von Di-*n*-butylantimonbromid mit Magnesium und Trimethylchlorsilan in Tetrahydrofuran (THF) konnte Herbstmann [1] Di-*n*-butyl(trimethylsilyl)stibin herstellen. Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Synthese von Dialkyl- und Diaryl(organometall)stibinen [2, 3] wollten wir prüfen, ob sich auf diesem Wege auch Dimethyl- und Diethyl(trimethylsilyl)stibin herstellen lassen. Bei der Umsetzung von Dimethyl- und Diethylantimonbromid mit Magnesium und Trimethylchlorsilan in THF bildeten sich jedoch Tetramethyl- und Tetraethyldistiban, auch wenn Trimethylchlorsilan schon anfangs in der Reaktionsmischung zugegen war.

Trimethylchlorsilan nimmt offenbar an der Reaktion nicht teil, denn die gleichen Produkte entstehen auch bei der Reduktion der entsprechenden Dialkylantimonbromide mit Magnesium in THF [4]. Ebenso wie Herbstmann [1] nehmen wir in Gleichung (1) als ersten Reaktionsschritt die Bildung einer grignardähnlichen Verbindung aus Magnesium und den Dialkylantimonbromiden an, die im Falle der Methyl- und Ethylverbindungen jedoch rascher mit nicht umgesetztem Dialkylantimonbromid als mit Trimethylchlorsilan reagiert.

Da wir fanden, daß Dimethylantimoniodid mit Magnesium in THF nicht unter Distibanbildung reagiert, war es von Interesse zu untersuchen, ob in diesem Falle eine Reaktion mit Trimethylchlorsilan eintritt.

Nach der Zugabe von Trimethylchlorsilan zu Lösungen von Dimethylantimoniodid in THF über Magnesiumspänen fand eine exotherme Reaktion statt, die jedoch nicht zum erwünschten Dimethyl(trimethylsilyl)stibin führte. Das Lösungsmittel nahm vielmehr an der Reaktion teil, und es bildete sich 1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutan (**1**).

Da aber Dimethylantimoniodid ebenso wenig wie Trimethylchlorsilan allein in der Lage ist, bei Raumtemperatur THF zu spalten, prüften wir, ob sich durch Halogenaustausch im Reaktionsgemisch Trimethyliodsilan bilden kann, von dem bekannt ist, daß es Ester und Ether leicht spaltet [5].

Das Infrarotspektrum [6] einer Mischung von Trimethylchlorsilan und Dimethylantimoniodid zeigte schon nach wenigen Minuten eine neue Absorption bei 330 cm⁻¹. Sowohl Trimethyliodsilan (Lit. [7]: $\nu_{\text{SiI}} = 331 \text{ cm}^{-1}$) als auch Dimethylantimonchlorid [8] ($\nu_{\text{SbCl}} = 330 \text{ cm}^{-1}$) absorbieren in diesem Bereich. Wir schließen deshalb auf einen schnellen Halogenaustausch nach Gleichung (2).

Die Spaltung von THF mit Trimethyliodsilan wurde schon von Voronkov *et al.* beschrieben [9]. Sie führt zur Synthese von 1-Trimethylsiloxy-4-iodbutan, das in Gegenwart von Natrium und weiterem Trimethyliodsilan unter anderem zu 1-Trimethylsilyl-4-trimethylsiloxibutan reagiert. Diese Verbindung entsteht auch nach Gilman in hoher Ausbeute aus THF, Magnesium und Trimethylchlorsilan, dem etwas Ethyliodid zugefügt wird [10].

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. J. Breunig.
0340-5087/80/0100-057/\$ 01.00/0

Mit Hilfe dieser bekannten Reaktionen läßt sich die Entstehung von **1** einfach deuten. Durch Halogenaustausch (Gl. (2)) entsteht Trimethylsilylchlorid und spaltet THF (Gl. (3)). Das aus 1-Trimethylsiloxy-4-iodbutan und Magnesium (Gl. (4)) gebildete Grignardreagens setzt sich mit Dimethylantimonhalogenid zu **1** um.

1, 2

1, 2

1: R = Me; **2**: R = Et.

Der Einsatz von Diethylantimoniodid führt entsprechend zur Entstehung von 1-Diethylstibino-4-trimethylsiloxibutan (**2**). Um eine vollständige Reaktion zu erreichen, ist es von Vorteil Dimethyl- und Diethylantimoniodid im Unterschuß einzusetzen.

1 und **2** sind farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeiten, die sich an der Luft selbst entzünden. Ihr chemisches Verhalten entspricht also dem der Trialkylstibine.

Neben **1** und **2** entstehen vermutlich durch Einbau weiterer THF-Moleküle höher siedende Produkte, die noch nicht vollständig identifiziert wurden.

Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden in Ar-Atmosphäre und in getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

Dimethylantimoniodid [11], Diethylantimoniodid [12], Dimethylantimonbromid [13] und Diethylantimonbromid [14] wurden nach Literaturangaben hergestellt.

1-Dimethylstibino-4-trimethylsiloxibutan (**1**)

Zu einer Lösung von 20,0 g (0,07 mol) Dimethylantimoniodid in 100 ml THF werden 3,6 g (0,14 mol)

Magnesiumspäne und langsam 15,6 g (0,14 mol) Trimethylchlorsilan gegeben. Dabei steigt die Reaktionstemperatur um einige Grad.

Nach sechsstündigem Rühren wird das THF im Vakuum abgedampft. Durch Aufnehmen in Pentan erfolgt die Trennung von den Magnesiumhalogeniden und nicht umgesetztem Magnesium. Erneutes Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und nachfolgende Vakuumdestillation des flüssigen Rückstandes ergibt 6,4 g **1** (30,7%) Sdp. 0,02 30–32 °C.

$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{OSbSi}$ (297,1)

Ber. C 36,38 H 7,80,

Gef. C 36,31 H 7,37.

MS [15]: [m/e] (rel. Int.): 297 (2) $\text{M}^+ + \text{H}$; 281 (100) $\text{M}^+ - \text{CH}_3$; 225 (70) $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - 4\text{CH}_2$; 165 (5) Me_2SbCH_2 ; 151 (5) Me_2Sb .

^1H -NMR [16]: 0,06 ppm S (9H) Me_3Si , 0,65 ppm S (6H) Me_2Sb , 1,5 ppm M (6H), 3,5 ppm M (2H) $-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$.

IR [6] [cm^{-1}]: 2950 st (νCH), 1425 m, 1380 m, 1290 m, 1250 st, 1220 st (νCH), 1170 m, 1098 st (νSiOC), 1032 m, 950 m, 865 st, 835 st (ρCH_3), 750 (ρCH_3) 682, 608 st (νSiC_3), 590 m, 508 st (νSbC), 320 m, 290 m.

1-Diethylstibino-4-trimethylsiloxibutan (**2**)

22,1 g (0,07 mol) Diethylantimoniodid, 3,6 g (0,14 mol) Magnesium und 15,6 g (0,14 mol) Trimethylchlorsilan in 100 ml THF wurden entsprechend der Vorschrift zur Darstellung von **1** umgesetzt. Die mehrmalige fraktionierte Destillation ergab 5,7 g (25,0%) **2** als farblose, luftempfindliche Flüssigkeit, die bei 76–80 °C/0,01 Torr siedete.

$\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{OSbSi}$ (325,27)

Ber. C 40,63 H 8,37,

Gef. C 39,72 H 8,01.

MS [15] [m/e] (rel. Int.): 309 (1) $\text{M}^+ - \text{CH}_3$; 295 (100) $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 281 (5) $\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$, 267 (12) $\text{M}^+ - 2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$, 208 (18) Et_2Sb .

^1H -NMR [16]: 0,12 ppm S (9H) Me_3Si , 1,2 ppm M (10H) Et_2Sb , 1,7 ppm M (6H), 3,5 ppm (2H) $-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$.

IR [6] cm^{-1} : 2975 st (νCH), 1445 m, 1425 m, 1380 m, 1249 st, 1221 s (νCH), 1160 s, 1095 st (νSiOC), 870 m, 839 st (ρCH_3), 745 m (ρCH_3), 680 m, 605 s (νSiC_3), 590 m, 495 m (νSbC), 320 s, 290 s.

- [1] S. Herbstman, J. Org. Chem. **29**, 986 (1964).
- [2] H. J. Breunig, Z. Naturforsch. **33b**, 990 (1978).
- [3] H. J. Breunig und T. P. Knobloch, Z. Anorg. Allg. Chem. **446**, 119 (1978).
- [4] H. J. Breunig, V. Breunig-Lyriti und T. P. Knobloch, Chemiker-Ztg. **101**, 399 (1977).
- [5] M. E. Jung und M. A. Lyster, J. Am. Chem. Soc.

- 99**, 968 (1977); T. L. Ho und G. A. Olah, Angew. Chem. **88**, 846 (1976).
- [6] Perkin Elmer PE 577; 0,1 mm Küvette.
- [7] E. Maslowsky, Vibrational Spectra of Organometallic Compounds, Wiley Interscience, New York 1978.
- [8] Das IR-Spektrum von Me_2SbCl wurde unseres

- Wissens noch nicht publiziert. Die $\nu(\text{SbCl})$ von $t\text{Bu}_2\text{SbCl}$ liegt bei 330 cm^{-1} . H. J. Breunig und W. Kanig, *Chemiker-Ztg.* **102**, 263 (1978).
- [9] M. G. Voronkov, V. E. Puzanova, S. F. Pavlov und E. I. Dubinskaja, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **2**, 448 (1975); M. G. Voronkov, V. G. Komarov, A. N. Albanov, I. M. Korotaeva und E. I. Dubinskaja, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **6**, 1415 (1978).
- [10] W. Steudel und H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6129 (1960).
- [11] K. Brodersen, R. Palmer und D. Breitingen, *Chem. Ber.* **104**, 360 (1971).
- [12] F. A. Paneth und H. Loleit, *J. Chem. Soc.* **1935**, 366.
- [13] G. T. Morgan und G. R. Davies, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **110**, 523 (1926).
- [14] K. Issleib und B. Hamann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **339**, 289 (1965).
- [15] CH 7 A Varian MAT, $25^\circ/30\text{ eV}$, die Werte beziehen sich auf ^{121}Sb -haltige Ionen.
- [16] Varian EM 360, 60 MHz, *ca.* 5-proz. Lösung in C_6H_6 .