Synthese von $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Sb}_2$ durch Luft-Oxidation von $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Sb}$

Synthesis of $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Sb}_2$
by Air-Oxidation of $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Sb}$

Hans Joachim Breunig

Universität Bremen, Fachbereich 2 (Chemie),
Postfach 330 440, D-2800 Bremen 33

Z. Naturforsch. **39b**, 111 (1984);
eingegangen am 2. August 1983

Tetrakis(trimethylstannyl)distibane,
Tris(trimethylstannyl)stibane,
Bis(trimethylstannyl)oxide,
Trimethylstannylhydroxide

Oxidation of $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Sb}$ in air gives $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$
and $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Sb}_2$ in 45% yield.

Bei Arbeiten mit $(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Sb}$ (**1**) fällt auf, daß an der Luft nicht nur farblose Feststoffe gebildet werden, wie es bei vielen luftempfindlichen Stibanen üblich ist. Es entsteht auch ein tiefrotes Pulver, das im Zusammenhang mit Untersuchungen über Distibane [1–3] von Interesse ist.

Zu dessen präparativer Darstellung genügt es, ein Gefäß, das **1** enthält, an der Luft einige Stunden oder Tage offen zu lassen, bis der Inhalt fest geworden ist. Dabei bildet sich das rote $(\text{Me}_3\text{Sn})_4\text{Sb}_2$ (**2**) in ca. 45% Ausbeute. Es kann durch Aufschlämmen in Aceton und vorsichtige Umkristallisation aus Toluol von den farblosen Feststoffen, die überwiegend $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$ und wenig Me_3SnOH enthalten, abgetrennt werden und liegt dann in Form rot-violetter Nadeln vor. Dieses Verfahren ist einfacher als die von uns früher beschriebene Herstellungsweise von **2** aus **1** und *t*-BuI [1].

Bei der Deutung des überraschenden Reaktionsgeschehens ist der Vergleich mit den von Schumann [4] untersuchten Oxidationen von Organostannylphosphinen hilfreich. Danach ist zu erwarten, daß **1** zunächst ein Sauerstoffatom aufnimmt und sich ein Stibanoxid bildet, das zu einem Stibinigsäureester umlagert. Durch Reaktion dieses Zwischenprodukts mit **1** kann unter Abspaltung von $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$ das Distibane **2** entstehen (Gl. (1)).

Bemerkenswert ist, daß unter scheinbar unspezifischen Bedingungen selektiv nur eine der drei reaktiven Sn-Sb-Funktionen angegriffen wird und daß an der Luft eine oxidationsempfindliche Sb-Sb-Bindung geknüpft wird. Dies gelingt allerdings nur, wenn der Luftsauerstoff langsam Zutritt und das spezifisch schwerere und weniger luftempfindliche Distibane **2** durch **1** geschützt wird. Läßt man durch Lösungen von **1** in Kohlenwasserstoffen Luft durchströmen, so wird **2** nicht gebildet.

Bei Versuchen, in ähnlicher Weise die Si- und Ge-analogen Distibane herzustellen, wurden lediglich geringe Mengen von $(\text{Me}_3\text{Ge})_4\text{Sb}_2$ erhalten.

Experimentelles

In einem 50-ml-Spitzkolben werden 6,1 g (10 mmol) **1** drei Tage an der Luft belassen. Dann wird mit Ar-gesättigtem Aceton aufgeschlämmt und vom roten Rückstand dekantiert. Durch Umkristallisation aus Toluol werden 2,1 g (47% d. Th.) **2** in Form rotvioletter Kristalle erhalten. Im Aceton suspendiert sind 3,6 g $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$ und wenig Me_3SnOH , das durch Sublimation bei 70 °C in Form charakteristischer Nadeln abgetrennt wird.

2: $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Sb}_2\text{Sn}_4$ (898,7)

Ber. C 16,04 H 4,04,

Gef. C 16,19 H 3,98.

MS, $^1\text{H-NMR}$ wie in [1].

$(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{O}$: $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{OSn}_2$ (343,6)

Ber. C 20,97 H 5,28,

Gef. C 20,86 H 4,89.

MS [5] (30 eV, 20 °C) m/z (r. I.): 344 (1) M^+ , 329 (100) $\text{M}^+ - \text{Me}$, 229 (30).

Me_3SnOH : MS [5] (30 eV, 20 °C) m/z (r. I.) 167 (100) $\text{M}^+ - \text{Me}$.

0340–5087/84/0100–0111/\$ 01.00/0

[1] H. J. Breunig, Z. Naturforsch. **33b**, 990 (1978).

[2] H. J. Breunig, Z. Naturforsch. **33b**, 244 (1978).

[3] H. J. Breunig und V. Breunig-Lyriti, Z. Naturforsch. **34b**, 926 (1979).

[4] H. Schumann, Angew. Chem. **81**, 970 (1969).

[5] Varian MAT, CH 7 A; nur der Hauptpeak der Signalgruppen ist angegeben.