

Offene und cyclische Methylstibonigsäureester. II¹⁾

VON N. BAUMANN und M. WIEBER

Würzburg, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Inhaltsübersicht. Die Reaktionen von Methyltribromstibin mit Natriumalkoholaten und -phenolaten führen zu Methylalkoxy- und -diphenoxystibinen. Bei den Umesterungsreaktionen von Methyläthoxystibin mit Thiolen, 1,2-Diolen, 1,2-Dithiolen und 2-Mercapto-1-olen erhält man nahezu quantitativ und in großer Reinheit die offenen Dithioester und cyclische Ester der Methylstibonigsäure.

Esters of Methylstibonous Acid. II.

Abstract. The reaction of methyltribromstibine with sodium alcoholates and phenolates yield methylalkoxy and methylphenoxystibines. Interchange reactions of the methyläthoxystibine with thiols, 1,2-diols, 1,2-dithiols, and 2-mercapto-1-oles form dithioesters and cyclic esters of the methylstibonous acid in nearly quantitativ amount and high purity.

Offene Diester und cyclische Ester der Antimon(III)-Säure kennt man schon lange. Eine Koordinationsstelle cyclischer Antimon(III)-Ester wird dabei von anorganischen Substituenten, wie Halogen (F, Cl, Br, J)²⁻⁶⁾ oder einer Hydroxidgruppe⁷⁾⁸⁾ besetzt. Von Organostibonigsäureestern sind bisher nur wenige Beispiele¹⁾²⁾¹⁰⁻¹²⁾, und zwar hauptsächlich aus der Patentlite-

¹⁾ M. WIEBER u. N. BAUMANN, Z. anorg. allg. Chem. **402**, 43 (1973).

²⁾ O. D. DUBROVINA-SAMOILOVA, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **28**, 2933 (1958).

³⁾ R. E. D. CLARK, J. chem. Soc. [London] **1932**, 1826.

⁴⁾ H. P. BROWN u. J. A. AUSTIN, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2054 (1941).

⁵⁾ H. FUNK u. F. KÖHLER, J. prakt. Chem. **13**, 322 (1958).

⁶⁾ M. WIEBER u. N. BAUMANN, noch unveröffentlicht.

⁷⁾ A. ROSING, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **46**, 1139 (1958).

⁸⁾ H. CAUSSE, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **125**, 954 (1897).

⁹⁾ E. A. H. FRIEDHELM, Brit. Pat. 655 435 (July 1951); C. A. **47**, 144 (1953); U. S. Pat. 2659 723 (Nov. 1953); 2664 432 (Dec. 1953); C. A. **49**, 1816 (1955); U. S. Pat. 2772 303 (Nov. 1956); C. A. **51**, 5836 (1957); U. S. Pat. 3 035 052 (May 1962); C. A. **57**, 11 240 (1962).

¹⁰⁾ A. G. DAVIES u. C. W. S. HOOK, J. chem. Soc. [London], Sect. B **1970**, 4, 735.

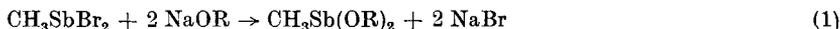
¹¹⁾ E. A. BESOLOVA, V. A. FOSS u. J. F. LUTSENKO, Ž. obšč. Chim. (J. allg. Chem. [UdSSR]) **38**, 267 (1968).

¹²⁾ H. A. MEINEMA u. J. G. NOLTES, Inorg. Nuclear Chem. Lett. **6**, 241 (1970).

ratur⁹⁾, bekannt. Verbindungen, bei denen die Organogruppe eine Methylgruppe ist, sind, von einer Ausnahme¹⁰⁾ abgesehen, bislang noch unbekannt.

Methyldialkoxy-und-phenoxytibine

Methyldibromstibin¹³⁾ reagiert mit Natriumalkoholaten und -phenolaten in absol. Lösungsmitteln unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeits Spuren unter Substitution der Halogene (1).



1 a, b, c, d, e

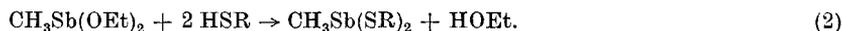
1	a	b	c	d	e
R	-CH ₃	-C ₂ H ₅	-CH(CH ₃) ₂	-C(CH ₃) ₃	-C ₆ H ₅

Eigenschaften

Alle Verbindungen (1a–e) sind äußerst hydrolyseempfindlich. Sie „rauchen“ an der Luft und besitzen einen unangenehmen Geruch. Während 1a und 1e als farblose kristalline Substanzen vorliegen, schmelzen die Kristallnadeln von 1b bereits bei Raumtemperatur. 1e und 1d sind bei dieser Temperatur wasserklare Flüssigkeiten. Die Substanzen 1a–d lassen sich unter vermindertem Druck sublimieren bzw. destillieren und auf diese Weise gut reinigen. 1e zersetzt sich beim Destillieren. Die Methyldialkoxytibine liegen, wie kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol zeigen, monomolekular vor.

Umesterungsreaktionen von 1b mit Thiolen, 1,2-Diolen, 1,2-Dithiolen und 2-Mercapto-1-olen

Die Reaktionen von 1,2-Diolen und -Dithiolen mit Methyldibromstibin unter Verwendung einer Hilfsbase (Triäthylamin)¹⁾ führen zu 1,3,2-Dihetero-stibolen und -stibolanen. Jedoch lassen sich diese wegen ihrer Unlöslichkeit in inerten Lösungsmitteln, wenn überhaupt, nur äußerst schlecht und unter großem Substanzverlust vom Triäthylammoniumbromid trennen. Da auch 1,2-Diolate und 1,2-Dithiolate nur sehr schwer zugänglich und schlecht zu handhaben sind, bot sich die Umesterung des nach (1) in guter Ausbeute erhaltenen Methyldiäthoxytibins (1b) zur Synthese der Verbindungen 2a, b; 3a, b; 4a–f; 5a, b an. Bei den Reaktionen mit Thiolen erhält man nach (2) die erwarteten Produkte 2a, b in fast quantitativer Ausbeute und sehr großer Reinheit.

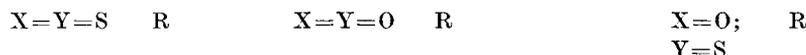
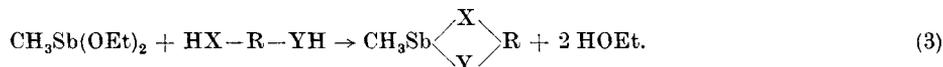


R

2a	-C ₂ H ₅
2b	-CH ₂ -C ₆ H ₅

¹³⁾ G. T. MORGAN u. G. R. DAVIES, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 110, 523 (1926).

Bei der Umesterung mit 1,2-Diolen, 1,2-Dithiolen und 2-Mercapto-1-olen entstehen quantitativ 1,3,2-Diheterostibole und -stibolane.



3 a	-CH ₂ -CH ₂ -	4 a	-CH ₂ -CH ₂ -	5 a	-CH ₂ CH ₂ -
b	o-C ₆ H ₅ CH ₃	b	-CHCH ₃ -CHCH ₃ -	b	o-C ₆ H ₄
		c	-C(CH ₃) ₂ -C(CH ₃) ₂ -		
		d	-CHC ₆ H ₅ -CHC ₆ H ₅ -		
		e	o-C ₆ H ₄		
		f	o-C ₆ Cl ₄		

Eigenschaften

Die entstehenden Verbindungen sind zum Teil luft- und feuchtigkeitsempfindlich, so daß alle Versuche unter Inertgasatmosphäre durchgeführt wurden. **2 a** und **b** sind in Benzol löslich und zeigen darin ein Molekulargewicht, das den monomeren Verbindungen entspricht. Die Produkte **3 a**, **b**, **4 e**, **f**, **5 a** und **b** lösen sich nur in polaren Lösungsmitteln (Alkoholen, CHCl₃, DMSO usw.), **4 a**–**d** sind in polaren und unpolaren Lösungsmitteln vollkommen unlöslich. Dies kann auf die Bildung von stabilen Koordinationspolymeren im letzteren Fall zurückzuführen sein¹⁴). Dafür sprechen auch massenspektrometrische Untersuchungen¹⁴). Für die in polaren Lösungsmitteln löslichen 2-Methyl-1,3,2-diheterostibole (**3 b**, **4 e** und **5 b**) finden sich neben Fragmentierungsprodukten die Signale der Molekülonen. Dies zeigt im Zusammenhang mit ihrer Unlöslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, daß diese Verbindungen im festen Zustand wahrscheinlich als Koordinationspolymere vorliegen, die relativ leicht depolymerisierbar sind. Dagegen sind in den Massenspektren der in allen Lösungsmitteln unlöslichen Reaktionsprodukte **4 a**–**d** keine Molekülpeaks aufzufinden, sondern nur Molekülfragmente, die um 15 Masseneinheiten (–CH₃) unter den tatsächlichen Molekulargewichten liegen. Es ist daher anzunehmen, daß bei der Verdampfung der 2-Methyl-1,3,2-dioxastibolane vor der Depolymerisation eine Zersetzung eintritt. Weiterhin wurden die Heterocyclen **3 b**, **4 a**–**f**, **5 a** und **b** bezüglich ihres thermischen Verhaltens untersucht¹⁵). **3 b**, **4 e**, **f**, **5 a** und **b** zeigen einen Schmelzpunkt mit direkt anschließender exothermer Zersetzung. Dagegen beobachtet man bei den Polymeren **4 a**–**d** nur Zersetzungspunkte

¹⁴) Massenspektrograph CH 7 Varian MAT, Bremen. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. N. PELZ für die Aufnahme der Spektren.

¹⁵) Thermal Analyzer Mod. 990 Du Pont.

(**4a**: 92°C; **4b**: 82°C; **4c**: 128°C; **4d**: 107°C). Die Zersetzungsprodukte sind bisher noch nicht identifiziert und schmelzen über 240°C.

Experimenteller Teil

Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei 60 MHz und Raumtemperatur aufgenommen. Es wurde als externer Standard TMS verwendet. Die Signale liegen bei niedrigerem Feld. Der Schwefelgehalt wurde gravimetrisch bestimmt. Die Molkulargewichte von **1a**, **b**, **c**, **d**, **e**, **2a** und **b** ermittelten wir kryoskopisch in Benzol, diese von **3b**, **4e** und **5b** sind durch die Molekülpeaks im Massenspektrum belegt. Alle Versuche wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß unter N₂-Atmosphäre durchgeführt.

Methyldimethoxystibin **1a**, Methyldiäthoxystibin **1b**, Methyldiisopropoxystibin **1c**, Methyldibutoxystibin **1d** und Methyldiphenoxystibin **1e**: 11,8 g Methyldibromstibin (40 mMol) wurde in absol. Lösungsmitteln (Methanol **1a**, Äthanol **1b**, **e**, Isopropanol **1c** und Benzol **1d**) vorgelegt und die entsprechenden Natriumalkoholate und -phenolate in stöchiometrischen Mengen (80 mMol) und im gleichen Lösungsmittel gelöst, zugetropft. Das entstandene NaBr wurde mit einer Umkehrfritte abgetrennt und die Filtrate anschließend durch Destillation vom Lösungsmittel befreit. **1a** sublimierte, **1b**, **c**, **d**, **e** ließen sich im Vakuum destillieren.

1a: C₃H₉O₂Sb (198,87); Ausb. 6,2 (78%); Subl. 100°C/13; 17,75 C (ber. 18,12); 4,45 H (4,56%); Mol.-Gew. 199,5.

¹H-NMR (C₆H₆): SbCH₃ 0,40 ppm (s3H); OCH₃ 3,18 ppm (s4H).

1b: C₅H₁₃O₂Sb (226,9); Ausb. 7,3 (80%); Sdp. 80°C/13; 26,4 C (ber. 26,47); 5,99 H (5,77%); Mol.-Gew. 228.

¹H-NMR (C₆H₆): SbCH₃ 0,56 ppm (s3H); CCH₃ 0,90 ppm (t6H); OCH₂ 3,66 ppm (q4H).

1c: C₇H₁₇O₂Sb (254,97); Ausb. 5,1 (50%); Sdp. 42°C/1; 32,6 C (ber. 32,97); 6,90 H (6,72%); Mol.-Gew. 258.

¹H-NMR (C₆H₆): SbCH₃ 0,47 ppm (s3H); C(CH₃)₂ 0,90 ppm (d12H); OCH 4,0 ppm (Septett 2H).

1d: C₉H₂₁O₂Sb (283,3); Ausb. 5,0 (50%); Sdp. 70°C/1; 38,5 C (ber. 38,19); 7,64 H (7,48%); Mol.-Gew. 280.

¹H-NMR (CDCl₃): SbCH₃ 1,1 ppm (s3H); C(CH₃)₃ 1,50 ppm (d18H).

1e: C₁₃H₁₃O₂Sb (323,0); Ausb. 2,6 (20%); Sdp. 115°C/1; 48,9 C (ber. 48,34); 4,12 H (4,06%).

¹H-NMR (CCl₄): SbCH₃ 1,18 ppm (s3H); OC₆H₅ 6,76–7,36 ppm (m10H).

Methyldiäthylmercaptostibin **2a**, Methyldibenzylmercaptostibin **2b**, 2-Methyl-1,3,2-dithiastibolan **3a**, 2,5-Dimethyl-1,3,2-benzodithiastibol **3b**, 2-Methyl-1,3,2-dioxastibolan **4a**, 2,4,5-Trimethyl-1,3,2-dioxastibolan **4b**, 2,4,4,5,5-Pentamethyl-1,3,2-dioxastibolan **4c**, 2-Methyl-4,5-diphenyl-1,3,2-dioxastibolan **4d**, 2-Methyl-1,3,2-benzodioxastibol **4e**, 2-Methyl-4,5,6,7-Tetrachlor-1,3,2-benzodioxastibol **4f**, 2-Methyl-1,3,2-oxathiastibolan **5a** und 2-Methyl-1,3,2-benzooxathiastibol: 2,26 g Methyldiäthoxystibin (10 mMol) wurde in absol. Äthanol vorgelegt und die Thiole (Äthylmercaptan, Benzylmercaptan), 1,2-Dithiole (1,2-Äthandithiol, Toluol-3,4-dithiol), 1,2-Diole (Äthylenglykol, meso-2,3-Butandiol, Pinakol, meso-1,2-Diphenyläthylenglykol, Brenzkatechin, Tetrachlorbrenzkatechin) und Thioalkohole (2-Mercaptoäthanol, Thiobrenzkatechin) in stöchiometrischer Menge im gleichen Lösungsmittel zugetropft. Anschließend wurde 2 Std. unter Rückfluß gekocht. **2a** konnte nach Abziehen des Lösungsmittels und anschließender Destil-

lation im Vakuum isoliert werden. **2 b**, **3 b**, **4 a**, **b**, **d**, **e**, **f**, **5 a**, **b** wurden nach Entfernen des Lösungsmittels und anschließendem Trocknen im Hochvakuum bei 35–75°C als feste kristalline Substanzen in großer Reinheit erhalten. **3 a** fiel als Öl an.

2 a: C₅H₁₃S₂Sb (259,05); Ausb. 1,85 (71%); Sdp. 100°C/13; 23,3 C (ber. 23,2); 5,1 H (5,06); 25,2 S (24,76%); Mol-Gew. 257,5.

¹H-NMR (CDCl₃): SbCH₃ 1,45 ppm (s3H); CCH₃ 1,40 ppm (t6H); SCH₂ 3,0 ppm (q4H).

2 b: C₁₅H₁₇S₂Sb (383,19); Ausb. 3,53 (93%); gelbes nicht destillierbares Öl; 46,94 C (ber. 47,02); 4,51 H (4,47); 16,9 S (16,74%); Mol-Gew. 380.

¹H-NMR (CCl₄): SbCH₃ 1,20 ppm (s3H); CH₂ 3,87 ppm und 3,98 ppm (s2H)¹⁶; C₆H₅ 7,27 ppm (m10H).

3 a: C₃H₇S₂Sb (228,98); Ausb. 2,0 (87%); gelbes nicht destillierbares Öl; 15,78 C (ber. 15,74); 3,15 H (3,08); 27,99 S (28,01%).

¹H-NMR (Nitrobenzol): SbCH₃ 0,75 ppm (s3H); SCH₂ 2,83 ppm (s4H).

3 b: C₈H₉S₂Sb (291,05); Ausb. 2,76 (95%); Schmp. 111°C (Zers.); 33,2 C (ber. 33,01); 3,13 H (3,12); 21,8 S (22,03%); Mol-Gew. 291.

¹H-NMR (CCl₄): SbCH₃ 1,40 ppm (s3H); CCH₃ 2,30 ppm (s3H); C₆H₃ 6,6–7,2 ppm (m3H).

4 a: C₃H₇O₂Sb (196,85); Ausb. 1,65 (80%); Zers. 92°C; 4a': Schmp. 242°C; 18,31 C (ber. 18,30); 3,44 H (3,58%).

4 b: C₅H₁₁O₂Sb (224,90); Ausb. 1,85 (82%); Zers. 82°C; 4b': Schmp. 248°C; 26,57 C (ber. 26,70); 4,83 H (4,93%).

4 c: C₇H₁₅O₂Sb (252,96); Ausb. 2,72 (92%); Zers. 128°C; 4c': Schmp. 334°C; 33,05 C (ber. 33,24); 5,83 H (5,98%).

4 d: C₁₅H₁₅O₂Sb (349,05); Ausb. 2,9 (82%); Zers. 107°C; 4d': Schmp. 274°C; 51,36 C (ber. 51,62); 4,42 H (4,33%).

4 e: C₇H₇O₂Sb (244,89); Ausb. 2,8 (83%); Schmp. 248°C (Zers.); 34,29 C (ber. 34,33); 2,94 H (2,88%). Mol-Gew. 244.

¹H-NMR (DMSOd₆): SbCH₃ 0,87 ppm (s3H); C₆H₄ 6,60 ppm (Sextett 4H).

4 f: C₇H₃Cl₄O₂Sb (382,69); Ausb. 3,46 (91%); Schmp. 164°C (Zers.); 22,15 C (ber. 22,97); 0,83 H (0,79); 38,0 Cl (37,06%).

¹H-NMR (DMSOd₆): SbCH₃ 1,15 ppm (s3H).

5 a: C₃H₇OSSb (212,92); Ausb. 1,64 (78%); Schmp. 158°C (Zers.); 16,56 C (ber. 16,92); 3,12 H (3,31); 16,2 S (15,06%).

¹H-NMR (DMSOd₆): SbCH₃ 1,2 ppm (s3H) SCH₂ 2,5 ppm (q2H); OCH₂ 4,0 ppm (q2H).

5 b: C₇H₇OSSb (260,96); Ausb. 2,1 (81%); Schmp. 157°C (Zers.); 31,9 C (ber. 32,22); 2,64 H (2,70); 11,9 S (12,29%). Mol-Gew. 260.

¹H-NMR (DMSOd₆): SbCH₃ 1,17 ppm (s3H); C₆H₄ 6,37–7,4 ppm (m4H).

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1973.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. M. WIEBER u. N. BAUMANN, Inst. f. Anorg. Chemie d. Univ. Würzburg, BRD-87 Würzburg, Am Hubland

¹⁶) M. GORKOM u. G. E. HALL, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **22**, 14 (1968).