

**Synthese und Oxidationsreaktionen von
Tetraaryldistibanen
und
Tris(diarylstibino)aminen**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

dem Fachbereich 2 (Biologie/Chemie) der
Universität Bremen

vorgelegt von
Tamara Krüger

Bremen
2001

1. Gutachter: Prof. Dr. H. J. Breunig
2. Gutachter: Prof. Dr. G.-V. Rösenthaller

Tag des Promotionskolloquiums: 01. Juni. 2001

Forschen und Wissen - Chemie

Tamara Krüger

**Synthese und Oxidationsreaktionen von
Tetraaryldistibanen
und
Tris(diarylstibino)aminen**

D 46 (Diss. Universität Bremen)

**GCA-Verlag
Herdecke 2001**

Die Deutsche Bibliothek – CIP - Einheitsaufnahme

Krüger, Tamara :

Synthese und Oxidationsreaktionen von Tetraaryldistibanen und
Tris(diarylstibino)aminen / Tamara Krüger. – Als Ms. gedr. –

Herdecke : GCA-Verl., 2001

(Forschen und Wissen – Chemie)

Zugl.: Bremen, Univ., Diss., 2001

ISBN 3-89863-065-X

Copyright GCA-Verlag, Herdecke 2001

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 1436-7386

ISBN 3-89863-065-X

GCA-Verlag der GCA mbH, Bahnhofstr. 31, D 58313 Herdecke

Telefon 02330/10520

-

Telefax 02330/2207

Internet: www.gca-verlag.de

-

eMail: info@gca-verlag.de

Für Stefan und für Sunny

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Diskussion der Ergebnisse	3
2.1	Synthese von Tetraorganodistibanen	3
2.1.1	Darstellung von Tri- <i>o</i> -tolylstiban und Tri- <i>p</i> -tolylstiban	4
2.1.2	Darstellung von Tetraphenyldistiban, Tetra- <i>o</i> -tolylstiban und Tetra- <i>p</i> -tolylstiban	5
2.1.3	Abwandlung der Tetraaryldistibansynthese	5
2.1.4	Tris(diphenylstibino)amin.....	7
2.1.5	Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{Sb})_3\text{N}$	8
2.1.6	Darstellung von Tris(diphenylamino)stibin	11
2.2	Bis(diarylantimon)oxide	13
2.2.1	Darstellung der Bis(diarylantimon)oxide aus Tetraaryldistibanen	15
2.2.2	Kristallstrukturen von $\text{Ph}_4\text{Sb}_2\text{O}$, <i>o</i> - $\text{Tol}_4\text{Sb}_2\text{O}$ und <i>p</i> - $\text{Tol}_4\text{Sb}_2\text{O}$	15
2.2.3	Darstellung von Bis(diphenylantimon)oxid durch Hydrolyse von Diphenylantimonhalogeniden	20
2.2.3.1	Darstellung von Diphenylantimonchlorid und Diphenylantimonbromid	21
2.2.3.2	Darstellung von Diphenylantimoniodid	22
2.2.3.3	Darstellung von $[\text{Et}_2\text{NH}_2] [\text{Ph}_2\text{SbCl}_4]^-$	23
2.2.3.4	Kristallstruktur von $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+ [\text{Ph}_2\text{SbCl}_4]^-$	24

2.2.3.5	Hydrolyse von Ph_2SbX (X = Cl, Br, I)	27
2.2.3.6	Umsetzung der Zwischenstufe	29
2.2.3.7	Kristallstruktur von Triphenylantimondichlorid	29
2.2.4	Umsetzung der Bis(diarylantimon)oxide mit Halogenen	33
2.2.4.1	Reaktion von Bis(diphenylantimon)oxid mit Brom	33
2.2.4.2	Umsetzung von Bis(diarylantimon)oxiden mit Iod.....	34
2.2.4.3	Kristallstruktur von <i>o</i> -Tolylantimondiiodid.....	35
2.3	Tetrakis(diarylantimon)hexoxide	41
2.3.1	Kenntnisstand	41
2.3.2	Darstellung der Tetrakis(diarylantimon)hexoxide durch Luftoxidation von Distibanen und anderen Diaryl- antimonverbindungen	43
2.4	Organoantimonperoxide	46
2.4.1	Kenntnisstand	46
2.4.2	Darstellung der Peroxide vom Typ $(\text{R}_2\text{Sb})_4\text{O}_4(\text{O}_2)_2$, R = Ph, <i>o</i> -Tol, <i>p</i> -Tol	49
2.4.3	Thermische Zersetzung der Organoantimonperoxide	50
2.4.4	Kristallstruktur von $(\text{Ph}_2\text{Sb})_4\text{O}_4(\text{O}_2)_2$	52
3	Experimenteller Teil	56
3.1	Allgemeines	56
3.1.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	56
3.1.2	Allgemeine Analysemethoden	56

3.2	Beschreibung der Experimente	58
3.2.1	Darstellung von Tri- <i>o</i> -tolylstiban und Tri- <i>p</i> -tolylstiban	58
3.2.2	Darstellung von Tetraphenyldistiban, Tetra- <i>o</i> -tolyl- distiban und Tetra- <i>p</i> -tolyl-distiban	59
3.2.3	Darstellung von Tris(diphenylstibino)amin, Tris(di- <i>o</i> -tolyl- stibino)amin und Tris(di- <i>o</i> -tolylstibino)amin neben den entsprechenden Distibanen.....	61
3.2.4	Darstellung von Tris(diphenylstibino)amin aus Diphenyl- antimonhalogenid	63
3.2.5	Darstellung von Bis(diphenylantimon)oxid, Bis(di- <i>o</i> -tolyl- antimon)oxid und Bis(di- <i>p</i> -tolylantimon)oxid durch Oxidation	63
3.2.6	Darstellung von Diphenylantimonchlorid	65
3.2.7	Darstellung von Diphenylantimonbromid	66
3.2.8	Darstellung von Diphenylantimoniodid	66
3.2.9	Darstellung von $[\text{Et}_2\text{NH}_2]^+ [\text{Ph}_2\text{SbCl}_4]^-$	67
3.2.10	Hydrolyse der Diphenylantimonhalogenide.....	69
3.2.11	Umsetzung der aus Ph_2SbX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und KOH erhaltene Zwischenstufe mit Wasserstoffperoxid	71
3.2.12	Umsetzung der aus Ph_2SbX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und KOH erhaltene Zwischenstufe mit Ethanol	71
3.2.13	Umsetzung der aus Ph_2SbX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und KOH erhaltene Zwischenstufe mit Trimethylchlorsilan.....	72
3.2.14	Umsetzung von Bis(diphenylantimon)oxid mit Brom.....	73

3.2.15	Umsetzung von Bis(diphenylantimon)oxid mit Iod	74
3.2.16	Umsetzung von Bis(di- <i>o</i> -tolylantimon)oxid mit Iod	75
3.2.17	Umsetzung von Bis(di- <i>p</i> -tolylantimon)oxid mit Iod	76
3.2.18	Darstellung der Tetrakisdiarylantimonhexoxide	78
3.2.19	Darstellung der Tetrakis(diarylstibin)di- μ_4 -peroxo- tetraoxide	80
3.2.20	Zersetzung von $(\text{Ph}_2\text{Sb})_4\text{O}_4(\text{O}_2)_2$ bei Raumtemperatur	83
3.2.21	Thermische Zersetzung von $(\text{Ph}_2\text{Sb})_4\text{O}_4(\text{O}_2)_2$	83
4	Zusammenfassung	85
5	Literaturverzeichnis	87
6	Anhang	99
6.1	Abkürzungsverzeichnis	99
6.2	Angaben zu den Kristallstrukturen	100
6.3	Liste der wissenschaftlichen Veröffentlichungen	122
6.4	Beiträge zu wissenschaftlichen Tagungen	123
6.5	Lebenslauf	124
6.6	Danksagung	125

4 Zusammenfassung

Durch Spaltung von Triarylstibanen R_3Sb ($R = Ph, o\text{-Tol}, p\text{-Tol}$) mit Natrium in flüssigem Ammoniak und Umsetzung der Spaltungsprodukte R_2SbNa und RNa mit $BrCH_2CH_2Br$ wurden nach der Methode von Hewertson und Watson die Tetraaryldistibane $R_2Sb-SbR_2$ ($R = Ph, o\text{-Tol}, p\text{-Tol}$) hergestellt. Nebenprodukte dieser Synthese sind die neuartigen Tris(diarylstibino)amine $(R_2Sb)_3N$ ($R = Ph, o\text{-Tol}, p\text{-Tol}$).

Tris(diphenylstibino)amin entsteht auch aus Diphenylantimonbromid und Natrium in flüssigem Ammoniak. Die Struktur von $(Ph_2Sb)_3N$ wurde durch Röntgenstrukturanalyse am Einkristall bestimmt. Es liegt ein Stibinoamin mit fast planarer Umgebung des zentralen Stickstoffatoms vor.

Durch Luftoxidation entstehen aus den Tetraaryldistibanen stufenweise die entsprechenden Bis(diarylantimon)oxide, $R_2Sb-O-SbR_2$ ($R = Ph, o\text{-Tol}, p\text{-Tol}$) sowie die Tetrakis(diarylantimon)hexoxide, $(R_2Sb)_4O_6$ ($R = Ph, o\text{-Tol}, p\text{-Tol}$).

Die Bis(diarylantimon)oxide wurden ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Im Kristall liegen $R_2Sb-O-SbR_2$ Moleküle pyramidalen Umgebung an den Antimonatomen in syn-syn ($R = Ph$) bzw. syn-anti ($R = o\text{-Tol}, p\text{-Tol}$) Konformation vor. Die Sb-O-Sb-Winkel liegen zwischen 121 und 127°. Bis(diarylantimon)oxid entsteht bei geeigneter Reaktionsführung auch durch alkalische Hydrolyse von Ph_2SbCl .

Sowohl die Bis(diarylantimon)oxide $(R_2Sb)_2O$ als auch die Hexoxide $(R_2Sb)_4O_6$ ($R = Ph, o\text{-Tol}, p\text{-Tol}$) reagieren mit Wasserstoffperoxid zu Peroxiden des Typs $(R_2Sb)_4O_4(O_2)_2$. Am Beispiel der Phenyl- und *o*-Tolyl-derivate wurde durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt, dass Käfigverbindungen vorliegen, in denen die Disauerstoffeinheiten verbrückende Positionen zwischen je vier Antimonatomen einnehmen.

Untersuchungen zur Reaktivität der Oxide $(R_2Sb)_2O$ bzw. der Peroxide $(R_2Sb)_4O_4(O_2)_2$ mit Halogenen führten teilweise zu Umlagerungsprodukten. So konnte durch Reaktion von $(Ph_2Sb)_2O$ mit Br_2 die Verbindung Ph_3SbBr_2 hergestellt werden. Aus $(o-Tol_2Sb)_2O$ und Iod entstand $o-TolSbI_2$. Die Kristallstrukturuntersuchung dieses Diiodids zeigte pyramidale Moleküle, die durch zwischenmolekulare Wechselwirkungen verbunden sind.