

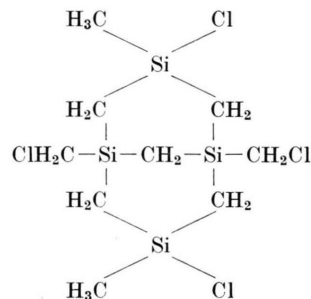
Ein cyclischer Silicium-Kohlenwasserstoff aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

Von G. FRITZ

Institut für Siliciumchemie der Universität Marburg/Lahn
(Z. Naturforsch. **12 b**, 123 [1957]; eingegangen am 1. Dezember 1956)

Wie ich kürzlich mitteilte¹, entstehen beim Zerfall des $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ um 800°C verschiedenartige Silicium-Kohlenwasserstoffe, unter denen eine kristalline Substanz auffällt, die während der Destillation der Reaktionsprodukte bei einer Badtemperatur um 200°C im Hochvakuum aus dem Reaktionsgemisch heraussublimiert, während schmelzbare Silicium-Kohlenwasserstoffe im Destillationskölbchen zurückbleiben. Dieses kristalline Produkt läßt sich durch Waschen mit Pentan von anhaftenden öligen Silicium-Kohlenwasserstoffen befreien, da diese in Pentan gut löslich sind, während die Kristalle zurückbleiben. Nach Abpumpen des Pentans und nach mehrmaligem Sublimieren der Substanz bei $200-220^\circ\text{C}$ erhält man farblose, bis zu 5 mm lange, nadelförmige Kristalle, die sich gut in Benzol lösen und deren Lösungen keine reduzierenden Eigenschaften zeigen. Die Elementaranalyse liefert die Werte $\text{Si}=28,4$; $\text{C}=27$; $\text{Cl}=37,5$; $\text{H}=5,0$ Prozent. Nach der ermittelten Gefrierpunktserniedrigung in Benzol ergibt sich für die Substanz ein Mol.-Gew. von 388. Aus der Elementaranalyse errechnet sich ein Atomverhältnis $\text{Si}:\text{C}:\text{Cl}:\text{H}=1:2,2:1:4,9$. Demnach kommt entsprechend dem gefundenen Mol.-Gew. der Verbindung die Summenformel $\text{Si}_4\text{C}_9\text{Cl}_4\text{H}_{20}$ zu. (Mol.-Gew. theor. = 382). Um festzustellen, ob in dieser Verbindung das gesamte Chlor an Silicium gebunden ist, wurde die in Benzol gelöste Substanz mit $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und Wasser versetzt, um das am Silicium gebundene Chlor hydrolytisch abzuspalten. Nach mehrstdg. Stehen dieser Lösung ergab die Chlorbestimmung durch Titration mit $n/10$ -Silbernitrat einen Chlor-Wert von 19 Prozent. Demnach ist also nur die Hälfte des gesamten Chlors (37,5%) in der Verbindung durch Hydrolyse abspaltbar. Da nach allen Erfahrungen die $\text{Si}-\text{Cl}$ -Bindung mit Wasser stets hydrolytisch gespalten wird, muß man aus dem gefundenen Chlorwert schließen, daß in der Verbindung nur die Hälfte des gesamten Chlors am Silicium steht, während das durch Hydrolyse nicht erfaß-

bare restliche Chlor am Kohlenstoff gebunden ist. Insgesamt sind 4 Chloratome im Mol. vorhanden, so daß 2 auf $\text{Si}-\text{Cl}$ - und 2 auf $\text{C}-\text{Cl}$ -Bindungen entfallen. Die Kristalle und ihre Lösungen zeigen keinerlei Reduktion gegen Silbernitrat und liefern mit Alkalien keine Wasserstoffentwicklung, so daß sie mit Sicherheit keine $\text{Si}-\text{Si}$ - oder SiH -Bindungen enthalten. Demnach muß die Substanz aus einem System von Silicium-Kohlenstoff-Bindungen aufgebaut sein. Eine lineare Anordnung der Atome im Mol. scheidet bei einer Summenformel $\text{Si}_4\text{C}_9\text{Cl}_4\text{H}_{20}$ (nur 2 Cl-Atome an Silicium gebunden) von vornherein aus und es kommt nur ein cyclischer Aufbau in Betracht. Aus sterischen Gründen ist die folgende Anordnung am wahrscheinlichsten, in der die Substituenten symmetrisch angeordnet sind.



Es müßten auch Isomere auftreten. Diese Strukturformel läßt sich mit dem Kalottenmodell spannungsfrei aufbauen und sie gibt die experimentellen Beobachtungen richtig wieder. Sie enthält das gleiche Grundgerüst, das wir für den kristallinen Silicium-Kohlenwasserstoff $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{H}_{28}$ aus $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ aus mehreren Gründen annehmen müssen². Der neu aufgefundene chlorhaltige Silicium-Kohlenwasserstoff ist demnach ein Derivat dieser Verbindung. Die Kristalle beider Verbindungen sehen sich zum Verwechseln ähnlich. Die vorliegende chlorhaltige Verbindung sublimiert wesentlich höher (bei 200°C) als der chlorfreie Silicium-Kohlenwasserstoff (bei 60°C), was auch durchaus verständlich ist. Der kristalline Zustand dieser Verbindungen weist auf ihre besondere Ringstruktur hin. In weiteren Arbeiten soll der Aufbau dieser Substanzen noch näher untersucht werden.

¹ G. FRITZ, Z. Naturforsch. **12 b**, 66 [1957].

² G. FRITZ u. B. RAABE, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 149 [1956].

Über die Hydrierung von Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe

VII. Zur Darstellung von AsH_3 (SbH_3 , BiH_3) aus AsCl_3 (SbCl_3 , BiCl_3)

Von EGON WIBERG und KURT MÖDRITZER¹

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforsch. **12 b**, 123—125 [1957]; eingeg. am 6. November 1956)

Arsenwasserstoff kann mit 93-proz. Ausbeute durch Umsetzung von AsCl_3 mit LiBH_4 in ätherischer Lösung bei -80°C gewonnen werden:
 $\text{AsCl}_3 + 3 \text{LiH} \cdot \text{BH}_3 \rightarrow \text{AsH}_3 + 3 \text{BH}_3 + 3 \text{LiCl}$. Fast genau so gut (89%)

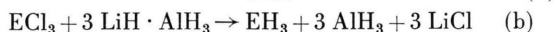
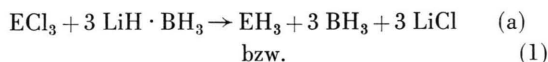
ist die Ausbeute an Antimonwasserstoff bei der analogen Darstellung aus SbCl_3 und LiBH_4 , während der Wismutwasserstoff bei der entsprechenden Umsetzung von BiCl_3 mit LiBH_4 praktisch nur in Form seiner Zerfallsprodukte (Bi und H_2) erhalten wird. An Stelle von LiBH_4 kann auch LiAlH_4 zur Hydrierung von AsCl_3 bzw. SbCl_3 verwendet werden, doch ist dann die Ausbeute an AsH_3 (84%) bzw. SbH_3 (82%) etwas schlechter als bei der Umsetzung mit LiBH_4 .

Setzt man ätherische Lösungen von Arsen(III)-, Antimon(III)- oder Wismut(III)-chlorid mit ätherischen Lösungen von Lithiumboranat bei Zimmertemperatur um, so tritt im Falle des Arsens und Antimons über-

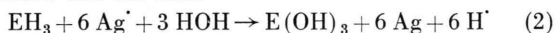
¹ Vgl. Dissertation K. MÖDRITZER, München 1955.

wiegend, im Falle des Wismuts ausschließlich Reduktion zum entsprechenden Metall ein. Die Ausbeuten an Arsen(III)- und Antimon(III)-wasserstoff sind dementsprechend schlecht. Um einen quantitativen Umsatz zu AsH_3 und SbH_3 zu erzielen, ist es erforderlich, bei möglichst tiefer Temperatur zu hydrieren, während beim BiH_3 auch solche erniedrigten Temperaturen wenig nutzen.

Zur Umsetzung bei tiefen Temperaturen wurde ganz allgemein eine ätherische Lösung von überschüssigem LiBH_4 bzw. LiAlH_4 mit flüssigem Stickstoff eingefroren, die ätherische Lösung des Chlorids (bzw. das feste Chlorid selbst) darauf gegeben und die Reaktionsmischung im Hochvakuum langsam bis zum Eintritt der – an der LiCl -Ausscheidung erkennbaren – Reaktion



(E = As, Sb oder Bi) erwärmt. Nach beendeter Umsetzung schloß sich eine fraktionierte Kondensation an: Ausgangsbad -50° (LiCl , LiBH_4 - oder LiAlH_4 -Überschuß, AlH_3 bei Verwendung von LiAlH_4), 1. Vorlage -80° (Äther), 2. Vorlage -140° (Wasserstoffverbindung EH_3), 3. Vorlage -196° (BH_3 bei Verwendung von LiBH_4). Zur Bestimmung der Ausbeute an EH_3 wurde der Inhalt der 2. Vorlage mit AgNO_3 -Lösung versetzt und das nach



gebildete Silber nach Abfiltrieren und Auflösen in Salpetersäure mit Kaliumrhodanid nach VOLHARD titriert.

Arsenwasserstoff. Setzt man Arsen(III)-chlorid mit *Lithiumboranat* in oben beschriebener Weise um (Molverhältnis $\text{AsCl}_3 : \text{LiBH}_4 \approx 1 : 4$), so beobachtet man bei ca. -80°C eine leichte Gelbfärbung der Lösung und eine langsam einsetzende Trübung durch ausfallendes Lithiumchlorid. Bei der Fraktionierung der Reaktionsprodukte verbleibt ein gelblicher Rückstand von überschüssigem LiBH_4 und gebildetem LiCl . Er ist praktisch arsenfrei, ein Zeichen für quantitativen Ablauf der Reaktion (1a), und die Rückbestimmung des nicht umgesetzten Lithiumboranats ergibt einen Verbrauch von 3 Mol LiBH_4 (gefunden: 2,98 Mol). In der 2. Fraktionierfalle (s. oben) findet sich der nach (1a) entstandene Arsenwasserstoff mit einer Ausbeute von 93% der Theorie.

Führt man die Hydrierung von Arsen(III)-chlorid nicht mit Lithiumboranat, sondern mit *Lithiumalanat* gemäß (1b) durch (Molverhältnis $\text{AsCl}_3 : \text{LiAlH}_4 \approx 1 : 3$), so beobachtet man bei ca. -90°C im Reaktionsgemisch das Aufsteigen von Gasbläschen und nach kurzer Zeit das Ausfallen von Lithiumchlorid, wobei sich die Lösung rötlich-gelb färbt. Der beim Abdestillieren alles Flüchtigen hinterbleibende rötlich-gelbe Rückstand (LiCl , AlH_3) enthält praktisch kein Arsen mehr. In der 2. Fraktionierfalle findet sich Arsenwasserstoff mit einer Ausbeute von 84% der Theorie.

Antimonwasserstoff. Die Reaktion zwischen ätherischen Lösungen von Antimon(III)-chlorid und *Lithium-*

boranat (Molverhältnis $\text{SbCl}_3 : \text{LiBH}_4 \approx 1 : 4$) setzt unter Diboran-Entwicklung und Lithiumchlorid-Ausscheidung bei ca. -70°C ein. Bei der Fraktionierung der Reaktionsprodukte bildet sich an einigen Stellen des Fraktioniersystems ein schwarzer Antimonspiegel. Der rein weiße Fraktionier-Rückstand (LiBH_4 -Überschuß, LiCl) enthält kein Antimon mehr, die Umsetzung (1a) läuft also quantitativ ab. Aus der Rückbestimmung des nicht umgesetzten Lithiumboranats ergibt sich ein Verbrauch von 3 Mol LiBH_4 (gefunden: 2,96 Mol). In der 2. Fraktionierfalle (s. oben) findet sich der nach (1a) gebildete Antimonwasserstoff mit einer Ausbeute von 89% der Theorie.

Die Umsetzung von Antimon(III)-chlorid mit *Lithiumalanat* (Molverhältnis $\text{SbCl}_3 : \text{LiAlH}_4 \approx 1 : 3$) beginnt bereits bei ca. -95°C (Trübung der Lösung durch ausfallendes Lithiumchlorid). An den oberen Teilen des Reaktionsgefäßes tritt hierbei eine geringfügige Antimon-Ausscheidung auf. Der nach Abdestillieren alles Flüchtigen hinterbleibende rein weiße Rückstand enthält kein Antimon mehr. In der 2. Fraktionierfalle findet sich Antimonwasserstoff mit einer Ausbeute von 82% der Theorie.

Wismutwasserstoff. Wismut(III)-chlorid setzt sich mit ätherischen Lösungen von *Lithiumboranat* (Molverhältnis $\text{BiCl}_3 : \text{LiBH}_4 \approx 1 : 4$) schon bei ca. -80°C in ziemlich stürmischer Reaktion unter Ausscheidung von elementarem Wismut und heftiger Wasserstoff- und Diboran-Entwicklung um. Die Rückbestimmung des nicht umgesetzten Lithiumboranats in dem nach Abdestillieren alles Flüchtigen hinterbleibenden Rückstand ergibt einen Verbrauch von 3 Mol LiBH_4 (gefunden: 2,96 Mol). Im Destillat finden sich nach dem Auftauen nur Spuren von ausgeschiedenem metallischem Wismut, entstanden durch Zerfall von übergegangenem Wismutwasserstoff.

Beim Auftauen eines mit flüssigem Stickstoff eingefrorenen Gemischs von Wismut(III)-chlorid und ätherischer *Lithiumalanat*-Lösung setzt sofort nach Verflüssigung des Äthers, also bei ca. -115°C eine äußerst stürmische Reaktion unter Metallausscheidung und Wasserstoffentwicklung ein. Bei der Fraktionierung kann im Destillat kein Wismutwasserstoff nachgewiesen werden.

Zusammenfassung. Die Umsetzung von Arsen(III)- und Antimon(III)-chlorid mit *Lithiumboranat* führt bei tiefer Temperatur (-80 bis -70°C) in quantitativer Reaktion (im Reaktionsrückstand ist kein As bzw. Sb mehr nachweisbar) gemäß (1a) zu Arsen(III)- und Antimon(III)-wasserstoff. Bei der Fraktionierung sind die Ausbeuten an reinem Arsenwasserstoff wegen dessen größerer Beständigkeit etwas größer (93%) als die Ausbeuten an reinem Antimonwasserstoff (89%). Wismut(III)-wasserstoff ist so instabil, daß er bei der Hydrierung von Wismut(III)-chlorid selbst bei -80°C von vorneherein praktisch nur in Form seiner Zerfallsprodukte Wismut und Wasserstoff erhalten wird.

Die Verwendung von *Lithiumalanat* zur Hydrierung von Arsen(III)- und Antimon(III)-chlorid erlaubt eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf -95 bis -90°C . Auch hier erfolgt quantitativer Umsatz nach

(1b) (As- und Sb-Freiheit des Reaktionsrückstandes). Bei der Fraktionierung findet aber, wohl unter dem Einfluß des gleichzeitig gebildeten Aluminiumwasserstoffs, ein etwas stärkerer Zerfall des Arsen- und Antimonwasserstoffs statt, so daß hier die Ausbeuten etwas geringer (84 bzw. 82%) als bei der Verwendung von Lithiumboranat (93 bzw. 89%) sind.

Eine intermediäre Bildung von Boranaten bzw. Alanaten des Typus $E(BH_4)_3 = EH_3 \cdot 3 BH_3$ bzw. $E(AlH_4)_3 = EH_3 \cdot 3 AlH_3$ konnte bei der Umsetzung der Chloride ECl_3 mit $LiBH_4$ bzw. $LiAlH_4$ nicht festgestellt werden.

Noch besser als die dreiwertigen Chloride ECl_3 eignen sich die fünfwertigen Chloride ECl_5 zur Darstellung der zugehörigen Wasserstoffverbindungen EH_3 , wie ein Vergleich der oben beschriebenen Hydrierung

von $SbCl_3$ mit der schon früher geschilderten Hydrierung von $SbCl_5$ (vgl. Mitt. II²) zeigt. So wurden bei der Hydrierung von $SbCl_5$ Antimonwasserstoff-Ausbeuten von 95% (Hydrierung mit $LiBH_4$) bzw. 99% (Hydrierung mit $LiAlH_4$) erzielt, gegenüber 89% bzw. 82% bei der entsprechenden Hydrierung von $SbCl_3$. Der Grund hierfür dürfte in der niedrigeren Reaktionstemperatur (-80° statt -70° bzw. -120° statt -95°) und in der reaktionsbedingten Wasserstoffatmosphäre ($SbCl_5 + 5 H^- \rightarrow SbH_3 + H_2 + 5 Cl^-$) zu suchen sein, die beide dem Zerfall des Antimonwasserstoffs entgegenwirken.

² E. WIBERG u. K. MÖDRITZER, Z. Naturforschg. **11 b**, 748 [1956].

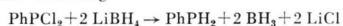
Über die Hydrierung von Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe

VIII. Zur Kenntnis des „Phospho-Anilins“ $C_6H_5PH_2$

Von EGON WIBERG und HEINRICH NÖTH

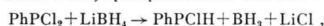
Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforschg. **12 b**, 125–126 [1957]; eingeg. am 6. November 1956)

Phenyl-phosphor(III)-chlorid $PhPCl_2$ wird von Lithiumboranat in ätherischer Lösung bei Anwendung eines Molverhältnisses $PhPCl_2 : LiBH_4 = 1 : 2$ gemäß der Gleichung



zu Phenylphosphin („Phospho-Anilin“) $PhPH_2$ hydriert, das nach Abfiltrieren des ausgeschiedenen Lithiumchlorids und Abdestillieren von Äther und Borwasserstoff als festes, weißes, ätherlösliches Borin-Addukt $PhPH_2 \cdot BH_3$ („Phenyl-borophosphan“) hinterbleibt.

Anwendung eines Molverhältnisses $PhPCl_2 : LiBH_4 = 1 : 1$ führt in analoger Weise zu einem Phenyl-phosphinchlorid $PhPClH$:



das mit Borin in analoger Weise ein Addukt $PhPClH \cdot BH_3$ („Phenyl-chlor-borophosphan“) bildet.

Beide Borophosphate vermögen in Analogie zu den homologen Borazanen über Borophosphene in Borophosphine überzugehen, die zum Unterschied von den homologen Borazinen nicht trimer, sondern hochmolekular sind.

Die in der Mitt. I¹ beschriebenen Untersuchungen hatten gezeigt, daß sich die P–Cl-Bindung mittels Lithiumboranat leicht und quantitativ zur P–H-Bindung hydrieren läßt. Es lag daher nahe, das Lithiumboranat auch zur Überführung des leicht zugänglichen Phenylphosphor(III)-chlorids $PhPCl_2$ in Phenylphosphin („Phospho-Anilin“) $PhPH_2$ und dessen Chlorderivat $PhPClH$ zu verwenden. Die vorliegende Mitteilung berichtet über die dabei erhaltenen Ergebnisse.

1. Umsetzung von $PhPCl_2$ und $LiBH_4$ im Molverhältnis 1 : 2

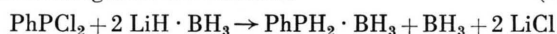
Versetzt man eine ätherische Lösung von Phenylphosphor(III)-chlorid $PhPCl_2$ bei $0^\circ C$ im Molverhältnis

¹ E. WIBERG u. K. MÖDRITZER, Z. Naturforschg. **11 b**, 747 [1956].

² Zur Umsetzung von $PhPCl_2$ mit $LiAlH_4$ vgl. W. KUCHEN u. H. BUCHWALD, Angew. Chem. **68**, 791 [1956].

$PhPCl_2 : LiBH_4 = 1 : 2$ mit einer ätherischen Lösung von Lithiumboranat $LiBH_4$ ², so fällt sofort ein weißer Niederschlag von Lithiumchlorid aus, dem sich eine allmählich immer stärker werdende Entwicklung von Diborogas beigesellt. Trennt man nach Beendigung der Reaktion das gebildete Lithiumchlorid (2 Mol $LiCl$ je Mol $PhPCl_2$) ab und destilliert aus der verbleibenden klaren, ätherischen Lösung bei $-20^\circ C$ das Lösungsmittel sowie den Borwasserstoff (1 Mol BH_3 je Mol $PhPCl_2$) ab, so hinterbleibt eine feste, weiße Substanz, die nach schonender Hochvakuumsublimation (20° -Tension: 45 mm) bei $32,5^\circ C$ unter Zersetzung schmilzt und nach der Analyse und kryoskopischen Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol die Formel und Molekulargröße $PhPH_2 \cdot BH_3$ besitzt (M gef.: 127, 129; M ber.: 124). Sie entspricht in ihrer Zusammensetzung dem elementhomologen Borin-Addukt $PhNH_2 \cdot BH_3$ des Anilins und stellt ein Phenylderivat des zum Borazan $BH_3 \cdot NH_3$ homologen und mit dem Methylsilan $CH_3 \cdot SiH_3$ isosteren „Borophosphans“ $BH_3 \cdot PH_3$ dar.

Somit spielt sich bei der beschriebenen Umsetzung im Endergebnis die Reaktion



ab. Sie läuft darauf hinaus, daß das Phenyl-phosphor(III)-chlorid $PhPCl_2$ durch die LiH -Komponente des Lithiumboranats $LiBH_4 = LiH \cdot BH_3$ unter Freisetzung der BH_3 -Komponente zu Phenylphosphin $PhPH_2$ hydriert wird ($PhPCl_2 + 2 LiH \cdot BH_3 \rightarrow PhPH_2 + 2 BH_3 + 2 LiCl$), welches sich – in Analogie zum Grundphosphin PH_3 ³ und zu dessen Methylderivaten R_nPH_{3-n} ⁴ – mit dem Borin BH_3 im Molverhältnis 1 : 1 zu einem Borophosphan $PhPH_2 \cdot BH_3$ vereinigt ($PhPH_2 + BH_3 \rightarrow PhPH_2 \cdot BH_3$), so daß 1 Mol BH_3 ungebunden zurückbleibt.

Erwärmt man die Additionsverbindung $PhPH_2 \cdot BH_3$ im Vakuum über ihren Schmelzpunkt hinaus auf $100^\circ C$, so wird sie in ihre Komponenten $PhPH_2$ und BH_3 gespalten, die sich teils wieder unter Abscheidung

³ E. L. GAMBLE u. P. GILMONT, J. Amer. chem. Soc. **62**, 717 [1940].

⁴ A. B. BURG u. R. I. WAGNER, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3872 [1953].