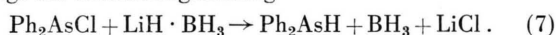


ätherischen  $\text{PhAsH}_2$ -Lösung bei Zimmertemperatur eine ätherische  $\text{J}_2$ -Lösung hinzu, bis die Jodfarbe nicht mehr verschwindet, so werden 2 Mol  $\text{J}_2$  (gefunden: 1,96 Mol) verbraucht, entsprechend einer Umsetzung nach



## 2. Das Diphenylarsin $\text{Ph}_2\text{AsH}$

**Darstellung.** Versetzt man eine ätherische Lösung von Diphenylarsen(III)-chlorid,  $\text{Ph}_2\text{AsCl}$ , bei  $-100^\circ\text{C}$  mit einer entsprechend vorgekühlten ätherischen Lithiumboranat-Lösung (Molverhältnis  $\text{Ph}_2\text{AsCl} : \text{LiBH}_4 \approx 1 : 1\frac{1}{2}$ ) und erhöht langsam die Temperatur, so beobachtet man bei ca.  $-60^\circ\text{C}$  das Einsetzen einer Reaktion unter Ausscheidung von Lithiumchlorid und Entwicklung eines mit flüssigem Stickstoff kondensierbaren Gases (Diboran). Destilliert man nach Beendigung der Umsetzung alles Flüchtige im Hochvakuum bei  $-50^\circ\text{C}$  ab, so findet sich im ätherischen Destillat 1 Mol  $\text{BH}_3$  (gefunden: 0,83 Mol) je Mol  $\text{Ph}_2\text{AsCl}$ . Beim Erwärmen des verbleibenden Rückstandes im Hochvakuum auf einem Ölbad destillieren bei einer Badtemperatur von  $110-120^\circ\text{C}$  0,60 Mol Diphenylarsin  $\text{Ph}_2\text{AsH}$  (Arsengehalt gef. 33,7%, ber. 33,9%) als farbloses, klares Öl vom Schmp.  $-17^\circ\text{C}$  über. Die Rückbestimmung des nicht umgesetzten Lithiumboranats im weißen Rückstand ergibt einen Verbrauch von 1 Mol  $\text{LiBH}_4$  (gefunden: 1,07 Mol). Aus allen diesen Molzahlen folgt die Reaktionsgleichung

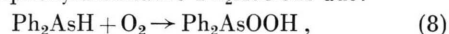


Das Defizit an  $\text{BH}_3$  und  $\text{Ph}_2\text{AsH}$  gegenüber dieser Gleichung ist wieder auf Sekundärreaktionen zwischen diesen beiden Partnern<sup>4</sup> sowie auf eine Zersetzung des Diphenylarsins bei der Destillation zurückzuführen. Dementsprechend enthält der Destillationsrückstand der Umsetzung (7) außer  $\text{LiCl}$  und  $\text{LiBH}_4$  noch Verbindungen, die mit Luft unter Erwärmung, Rauchentwicklung oder gar Entzündung und Abgabe eines die Schleimhäute stark reizenden Dampfes reagieren. Wie im Falle des Phenylarsins  $\text{PhAsH}_2$  war auch hier, im

Falle des Diphenylarsins  $\text{Ph}_2\text{AsH}$ , die Arsin-Ausbeute mit einem Wert von 60% geringer als bei der entsprechenden Hydrierung von  $\text{Ph}_2\text{AsCl}_3$  (Mitt. IV), wo sie 82% betrug. Durch Variation der Versuchsbedingungen dürfte sie sicherlich weiter zu steigern sein.

Weniger gut als Lithiumboranat eignet sich Lithiumalanat zur Hydrierung von  $\text{Ph}_2\text{AsCl}$ . Versetzt man eine ätherische Lösung von  $\text{Ph}_2\text{AsCl}$  bei  $-100^\circ\text{C}$  mit einer entsprechend vorgekühlten, ätherischen  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung (Molverhältnis  $\text{Ph}_2\text{AsCl} : \text{LiAlH}_4 \approx 1 : 2$ ) und erwärmt langsam, so setzt bei einer Badtemperatur von ca.  $-75^\circ\text{C}$  eine Reaktion unter Ausscheidung von Lithiumchlorid und Entwicklung von etwas Wasserstoff ( $\sim 0,1$  Mol je Mol  $\text{Ph}_2\text{AsCl}$ ) ein. Destilliert man nach Beendigung der Umsetzung alles Flüchtige im Hochvakuum bei  $-50^\circ\text{C}$  ab und erwärmt den Rückstand auf einem Ölbad, so gehen bei  $110-120^\circ\text{C}$  im Hochvakuum 0,52 Mol  $\text{Ph}_2\text{AsH}$  (bezogen auf 1 Mol Ausgangsverbindung) als farblose Flüssigkeit vom Schmp.  $-17^\circ\text{C}$  über.

**Eigenschaften.** Das Diphenylarsin  $\text{Ph}_2\text{AsH}$ , das ein Arsen-Homologes des Diphenylamins  $\text{Ph}_2\text{NH}$  darstellt, unterscheidet sich von diesem durch seine wesentlich leichtere Oxydierbarkeit. Leitet man in eine ätherische  $\text{Ph}_2\text{AsH}$ -Lösung bei Zimmertemperatur Sauerstoff ein, so fällt nach kurzer Zeit ein weißer, flockiger Niederschlag von Diphenylarsinsäure  $\text{Ph}_2\text{AsOOH}$  aus:



der bei  $172^\circ\text{C}$  schmilzt. Die entsprechende Oxydation von Diphenylamin  $\text{Ph}_2\text{NH}$  zu Diphenylsalpetersäure  $\text{Ph}_2\text{NOOH}$  ist weit schwieriger und bis jetzt noch nicht bekannt.

Eine entsprechende Oxydation zu fünfwertigem Arsen findet auch bei der Behandlung von  $\text{Ph}_2\text{AsH}$  mit Brom statt. Läßt man auf eine ätherische  $\text{Ph}_2\text{AsH}$ -Lösung bei Zimmertemperatur eine ätherische  $\text{Br}_2$ -Lösung einwirken, so wird das Brom unter Ausfallen eines goldgelben Niederschlages von  $\text{Ph}_2\text{AsBr}_3$  (Schmp.  $128^\circ\text{C}$ ) entfärbt:



<sup>3</sup> Vgl. die Umsetzung zwischen Methylarsin und Borwasserstoff ( $\text{RAsH}_2 + \text{BH}_3 \xrightarrow{-78,5^\circ} \text{RAsH}_2 \cdot \text{BH}_3 \xrightarrow{+20^\circ} \text{RAsH} - \text{BH}_2 + \text{H}_2$ ): F. G. A. STONE u. A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. **76**, 386 [1954].

<sup>4</sup> Vgl. die Umsetzung zwischen Di-methylarsin und Borwasserstoff ( $\text{R}_2\text{AsH} + \text{BH}_3 \xrightarrow{-78,5^\circ} \text{R}_2\text{AsH} \cdot \text{BH}_3 \xrightarrow{100^\circ} \text{R}_2\text{As} - \text{BH}_2$ ): F. G. A. STONE u. A. B. BURG, J. Amer. chem. Soc. **76**, 386 [1954].

## Über die Hydrierung von Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe

### X. Zur Kenntnis eines „Stibio-Anilins“ $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbH}_2$

Von EGON WIBERG und KURT MÖDRITZER<sup>1</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität München  
(Z. Naturforschg. **12 b**, 128–130 [1957]; eingeg. am 6. November 1956)

Phenyl-antimon(III)-jodid  $\text{PhSbJ}_2$  reagiert in ätherischer Lösung bei  $-50^\circ\text{C}$  mit Lithiumboranat gemäß  $\text{PhSbJ}_2 + 2 \text{LiBH}_4 \rightarrow \text{PhSbH}_2 + 2 \text{BH}_3 + 2 \text{LiJ}$  unter Bildung von Phenylstibin  $\text{PhSbH}_2$ , das mit 42-proz. Ausbeute als wasserklare, farblose, ölige, phosphinartig riechende, leicht-

oxydable Flüssigkeit vom Schmp.  $-38^\circ\text{C}$  isoliert werden kann. Beim Ersatz von Lithiumboranat durch Lithiumalanat sinkt die  $\text{PhSbH}_2$ -Ausbeute auf 24 Prozent.

Das Phenylstibin („Stibio-Anilin“)  $\text{PhSbH}_2$  ist sehr zersetzlich und geht bei Luftabschluß leicht unter Wasserstoff-Abspaltung gemäß  $\text{PhSbH}_2 \rightarrow \text{PhSb} + \text{H}_2$  in schwarzbraunes, ätherunlösliches, hochmolekulares Stibio-benzol  $(\text{PhSb})_x$  über. Von Sauerstoff und Jod wird es in ätherischer Lösung rasch zu  $\text{PhSb}(\text{OH})_2$  bzw.  $\text{PhSbJ}_2$  oxydiert. Mit  $\text{PhSbJ}_2$  reagiert es unter HJ-Abspaltung und  $(\text{PhSb})_x$ -Bildung.

Die Hydrierung des Phenyl-antimon(V)-chlorids  $\text{PhSbCl}_4$  mit Lithiumboranat hatte – vgl. Mitt. V<sup>2</sup>) –

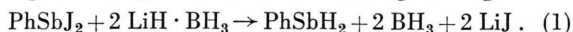
<sup>1</sup> Vgl. Dissertation K. MÖDRITZER, München 1955.

<sup>2</sup> E. WIBERG u. K. MÖDRITZER, Z. Naturforschg. **11 b**, 753 [1956].

auf dem Wege über eine nicht isolierbare Wasserstoff-Verbindung  $\text{PhSbH}_4$  unter Wasserstoff-Entwicklung zu dem bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen Phenylstibin  $\text{PhSbH}_2$ , dem Antimon-Homologen des Anilins  $\text{PhNH}_2$ , geführt. Die geringe  $\text{PhSbH}_2$ -Ausbeute (15–20%) war dabei hauptsächlich auf die große Zersetzlichkeit des Phenylstibins und erst in zweiter Linie auf Sekundärreaktionen mit dem gemäß  $\text{PhSbCl}_4 + 4 \text{LiBH}_4 \rightarrow \text{PhSbH}_2 + \text{H}_2 + 4 \text{BH}_3 + 4 \text{LiCl}$  gleichzeitig gebildeten Borwasserstoff zurückzuführen, von dem nur verhältnismäßig wenig fehlte. Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen wurde in der vorliegenden Arbeit versucht, durch Hydrierung der dreiwertigen Antimonverbindung  $\text{PhSbJ}_2$  und durch entsprechend schonende Aufarbeitung der Reaktionsprodukte die Ausbeuten an  $\text{PhSbH}_2$  zu erhöhen und die Verbindung genauer zu charakterisieren.

### 1. Darstellung des Phenylstibins $\text{PhSbH}_2$

Versetzt man eine mit flüssigem Stickstoff eingefrorene ätherische Aufschlämmung von Phenyl-antimon-(III)-jodid  $\text{PhSbJ}_2$  (Schmp.  $69^\circ \text{C}$ ) mit einer vorgekühlten ätherischen Lithiumboranat-Lösung (Molverhältnis  $\text{PhSbJ}_2 : \text{LiBH}_4 \approx 1 : 2\frac{1}{2}$ ) und taut das Reaktionsgemisch unter Rühren im Hochvakuum langsam auf, so setzt bei ca.  $-50^\circ \text{C}$  eine Reaktion ein, erkennbar am Inlösungsgehen des gelben  $\text{PhSbJ}_2$  und am Verschwinden der gelben Farbe der Reaktionslösung. Die Umsetzung ist mit einer lebhaften Diboran-Entwicklung verbunden; Wasserstoff entsteht nicht. Destilliert man nach beendeter Reaktion alles Flüchtige im Hochvakuum bei  $-50^\circ \text{C}$  ab, so finden sich im ätherischen Destillat 2 Mol  $\text{BH}_3$  (gefunden: 1,87 Mol), bezogen auf 1 Mol angewandtes  $\text{PhSbJ}_2$ . Bei der fraktionierten Kondensation des Rückstandes (Ausgangsbad:  $+20^\circ$ , 1. Vorlage:  $-50^\circ$ , 2. Vorlage:  $-196^\circ \text{C}$ ) sammelt sich in der ersten Vorlage eine wasserklare, farblose, ölige, phosphinartig riechende und sauerstoff-empfindliche Flüssigkeit vom Schmp.  $-40$  bis  $-38^\circ \text{C}$ , die sich als Phenylstibin  $\text{PhSbH}_2$  erwies (gef. 60,1%, ber. 60,6% Sb). Die Ausbeute betrug 0,42 Mol je Mol Ausgangsverbindung. Die Rückbestimmung des nicht in Reaktion getretenen  $\text{LiBH}_4$ -Überschusses im Rückstand ergab einen Verbrauch von 2 Mol  $\text{LiBH}_4$  (gefunden: 1,97 Mol). Insgesamt folgt hieraus die Reaktionsgleichung



Aus der nicht sehr großen – wenn auch gegenüber der Hydrierung von  $\text{PhSbCl}_4$  (Mitt. V) mehr als verdoppelten –  $\text{PhSbH}_2$ -Ausbeute von 42% geht schon die Zersetzlichkeit des Phenylstibins  $\text{PhSbH}_2$  hervor. In Übereinstimmung damit färbte sich der nach Abdestillieren des Äthers und Borwasserstoffs bei  $-50^\circ \text{C}$  verbleibende Rückstand der Umsetzung (1) bei der Fraktionierung (Erwärmung auf Zimmertemperatur) immer dunkler und enthielt nach Beendigung der Fraktionierung neben LiJ und überschüssigem  $\text{LiBH}_4$  dunkelrotbraune bis schwarzbraune Substanzen, die sich an der Luft erwärmten und bei der Hydrolyse mit verd. Säure

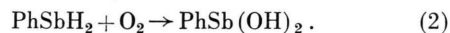
unter Auftreten eines die Schleimhäute sehr stark reizenden Geruchs entzündeten.

Auch durch Hydrierung von  $\text{PhSbJ}_2$  mit Lithiumalanat kann das Phenylstibin  $\text{PhSbH}_2$  erhalten werden, doch sind dann die Ausbeuten noch geringer. Taut man ein bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs eingefrorenes ätherisches Gemisch von  $\text{PhSbJ}_2$  und  $\text{LiAlH}_4$  (Molverhältnis  $\approx 1 : 2\frac{1}{2}$ ) langsam auf, so beobachtet man bei ca.  $-60^\circ \text{C}$  ein Verschwinden der gelben Farbe der Reaktionslösung und ein Inlösungsgehen des gelben  $\text{PhSbJ}_2$ . Eine Gasentwicklung findet dabei nicht statt. Destilliert man nach Beendigung der Umsetzung den Äther im Hochvakuum bei  $-50^\circ \text{C}$  ab und fraktioniert den verbleibenden Rückstand wie zuvor, so geht mit 24-proz. Ausbeute (0,24 Mol je Mol  $\text{PhSbJ}_2$ ) Phenylstibin  $\text{PhSbH}_2$  als farbloses Öl vom Schmp.  $-40$  bis  $-38^\circ \text{C}$  über. Im Rückstand tritt bei der Fraktionierung eine wesentlich größere Menge an dunklen Zersetzungsprodukten auf als bei der Hydrierung von  $\text{PhSbJ}_2$  mit  $\text{LiBH}_4$ . Destilliert man den Äther nicht bei  $-50^\circ \text{C}$  ab, sondern erwärmt das ganze ätherische Reaktionsgemisch bis auf Zimmertemperatur, so beobachtet man im Verlaufe von ca. 1 Stde. eine Wasserstoff-Entwicklung von rund 1 Mol je Mol Ausgangsverbindung, entsprechend einem Zerfall des Phenylstibins gemäß  $\text{PhSbH}_2 \rightarrow \text{PhSb} + \text{H}_2$ . Im Rückstand sind dann nach dem Abdestillieren des Äthers nur dunkelbraune bis schwarze Zersetzungsprodukte zu finden, und es gelingt nicht mehr,  $\text{PhSbH}_2$  daraus zu isolieren.  $\text{PhSbH}_2$  ist also bei Zimmertemperatur, insbesondere in ätherischer Lösung und bei Gegenwart von  $\text{AlH}_3$  und  $\text{LiAlH}_4$ , sehr zersetzlich (vgl. den folgenden Abschnitt).

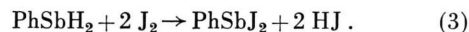
### 2. Eigenschaften des Phenylstibins $\text{PhSbH}_2$

Das Phenylstibin  $\text{PhSbH}_2$ , das ein Antimon-Homologes des Anilins  $\text{PhNH}_2$  darstellt und deshalb auch als Stibilin (= Stibio-anilin) bezeichnet werden könnte, ist erwartungsgemäß viel oxydabler als seine leichteren Element-Homologen  $\text{PhNH}_2$ ,  $\text{PhPH}_2$  und  $\text{PhAsH}_2$ :

Leitet man in eine ätherische  $\text{PhSbH}_2$ -Lösung bei Zimmertemperatur Sauerstoff ein, so fällt ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Antimon-gehalt (gef. 51,1% Sb) aus Phenylstibinsäure  $\text{PhSb(OH)}_2$  (ber. 52,3% Sb) oder aus einem Gemisch von Phenylstibinsäureanhydrid  $\text{PhSbO}$  (ber. 56,7% Sb) und Phenylstibonsäure  $\text{PhSbO(OH)}_2$  (ber. 48,9% Sb) besteht:

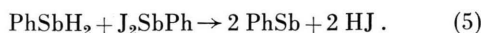
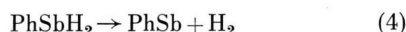


Versetzt man eine ätherische  $\text{PhSbH}_2$ -Lösung bei Zimmertemperatur mit einer ätherischen Jod-Lösung, so wird das Jod unter Ausscheidung eines gelben Niederschlags von Phenyl-antimon(III)-jodid  $\text{PhSbJ}_2$  entfärbt:



Kondensiert man eine ätherische  $\text{PhSbH}_2$ -Lösung auf eine ätherische Aufschlämmung von überschüssigem  $\text{PhSbJ}_2$  und erwärmt anschließend das Reaktionsge-

misch im Hochvakuum unter Rühren auf Zimmertemperatur, so erfolgt schon nach 5 Min. die Bildung dunkelroter, ätherunlöslicher Produkte. Nach einer Reaktionsdauer von 3 Stdn. ist der Inhalt des Reaktionsgefäßes vollkommen dunkelbraun geworden, gleichzeitig hat sich Wasserstoff (gefunden: 0,41 Mol je Mol  $\text{PhSbH}_2$ ) entwickelt. Destilliert man im Hochvakuum alles Flüchtige bei Zimmertemperatur ab, so findet sich im Destillat Jodwasserstoff. Diese Ergebnisse sprechen für die Bildung von „Stibiobenzol“ (s. unten) sowohl durch Selbstzerfall von  $\text{PhSbH}_2$  (Wasserstoffentwicklung) wie durch Reaktion von  $\text{PhSbH}_2$  mit  $\text{PhSbJ}_2$  (Jodwasserstoffbildung):



Um die Natur der bei der Darstellung des Phenylstibins  $\text{PhSbH}_2$  sowie bei der letztgenannten Umsetzung mit  $\text{PhSbJ}_2$  auftretenden dunkelbraunen Zersetzungsprodukte näher aufzuklären, wurde der Zerfall von  $\text{PhSbH}_2$  etwas eingehender untersucht. Läßt man eine ätherische  $\text{PhSbH}_2$ -Lösung unter Ätheratmosphäre und Luftabschluß bei Zimmertemperatur unter Rühren stehen, so bleibt die Lösung zunächst vollkommen klar und farblos. Nach ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. beginnt sie sich unter Wasserstoff-Entwicklung erst gelb, dann unter Trübung braun zu färben. Schließlich fällt ein dunkelrotbrauner Niederschlag aus, der im Verlaufe von einigen Stdn. immer dunkler und schließlich schwarzbraun wird. Die dabei insgesamt entwickelte Wasserstoffmenge beträgt nach dieser Zeit genau 1 Mol (gefunden: 1,00 Mol) je Mol Ausgangsverbindung, woraus sich die Zerfallsgleichung

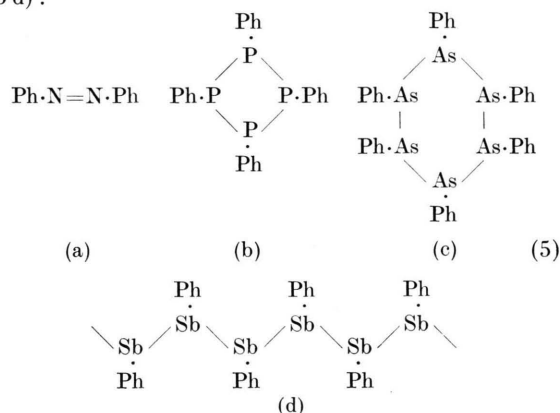


ergibt. Dieser Übergang von Phenylstibin  $\text{PhSbH}_2$  in Stibiobenzol  $(\text{PhSb})_x$  entspricht ganz dem homologen Übergang von Anilin  $\text{PhNH}_2$  in Azobenzol  $(\text{PhN})_2$ , nur daß im letzteren Fall die Dehydrierung nicht spontan erfolgt, sondern der Mitwirkung eines geeigneten Oxydationsmittels (z. B. Nitrosobenzol) bedarf.

Der Antimongehalt des aus ätherischer  $\text{PhSbH}_2$ -Lösung durch  $\text{H}_2$ -Abspaltung gemäß (4) gewinnbaren schwarzbraunen Produkts ist im Vergleich zum Antimongehalt eines Stibiobenzols  $(\text{PhSb})_x$ , auch nach mehrstündigem Trocknen der Substanz im Hochvakuum, immer erheblich zu klein, da die Substanz offensichtlich noch Äther gebunden enthält. Bessere Antimongewerte werden dementsprechend bei den Produkten erhalten, die durch Wasserstoff-Abspaltung aus reinem, ätherfreien Phenylstibin in einer im Vakuum abge-

schmolzenen Ampulle im Verlaufe von 5–6 Tagen entstehen: gef. 59,6%, ber. 61,2% Sb.

Wie aus der Unlöslichkeit in Äther und anderen organischen Lösungsmitteln hervorgeht, ist das Stibiobenzol zum Unterschied vom dimeren Azobenzol  $(\text{PhN})_2$  (5 a), tetrameren<sup>3</sup> Phosphobenzol  $(\text{PhP})_4$  (5 b) und hexameren<sup>4</sup> Arsenobenzol  $(\text{PhAs})_6$  (5 c) hochmolekular (5 d):



Zum Unterschied vom Azobenzol  $(\text{PhN})_2$ , das nur mit starken Oxydationsmitteln zu Nitrosobenzol  $\text{PhNO}$  oxydiert werden kann, erfolgt die entsprechende Oxydation von Stibiobenzol  $(\text{PhSb})_x$  zu Phenylstibinsäureanhydrid  $(\text{PhSbO})_x$  außerordentlich leicht. Bringt man eine ätherische Aufschlämmung des durch Zersetzung von ätherischer  $\text{PhSbH}_2$ -Lösung im Vakuum erhaltenen schwarzbraunen Produkts an die Luft, so geht die dunkle Fällung innerhalb von ca. 2 Stdn. in einen weißen, voluminösen Niederschlag über, der dem beim Einleiten von Sauerstoff in ätherische  $\text{PhSbH}_2$ -Lösungen ausfallenden Körper (2) gleicht. Beim Einleiten von Sauerstoff in ätherische Stibiobenzol-Aufschlämmungen erfolgt die Oxydation (Übergang der Sb–Sb-Bindungen von (5 d) in Sb–O–Sb-Bindungen) in wesentlich kürzerer Zeit. Bei geeigneter Oberflächenausbildung tritt an der Luft sogar Selbstentzündung des festen Stibiobenzols ein.

Das Stibiobenzol ist in der Literatur schon mehrmals beschrieben worden. Eine kritische Nacharbeitung des vorhandenen Materials durch F. KLAGES und W. RAPP<sup>5</sup> ergab jedoch, daß keine der zahlreichen Darstellungs-Vorschriften zu einer exakt definierten Verbindung führt. So entstehen bei der sauren Reduktion von Phenylstibonsäure  $\text{PhSbO}(\text{OH})_2$  mit amalgamiertem Zink oder unterphosphoriger Säure und bei der Reduktion von Phenylstibinsäureanhydrid  $(\text{PhSbO})_x$  mit Natriumhypophosphit Produkte, deren Zusammensetzung zwischen den Grenzwerten  $(\text{PhSb})_x$  und  $\text{Sb}_x$  schwankt (gefunden bis zu 99,4% statt 61,2% Sb). Unter den genannten Bedingungen findet also nicht nur eine reduktive Entfernung des Sauerstoffs, sondern auch eine reduktive Abspaltung von Phenylgruppen statt, so daß die gebildeten Produkte Zwischenglieder zwischen Stibiobenzol und elementarem Antimon darstellen.

<sup>3</sup> W. KUCHEN u. H. BUCHWALD, Angew. Chem. **68**, 791 [1956].

<sup>4</sup> F. F. BLICKE u. F. D. SMITH, J. Amer. chem. Soc. **52**, 2946 [1930].

<sup>5</sup> F. KLAGES u. W. RAPP, Chem. Ber. **88**, 384 [1955].