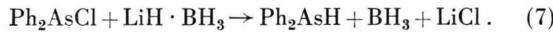


ätherischen PhAsH_2 -Lösung bei Zimmertemperatur eine ätherische J_2 -Lösung hinzu, bis die Jodfarbe nicht mehr verschwindet, so werden 2 Mol J_2 (gefunden: 1,96 Mol) verbraucht, entsprechend einer Umsetzung nach



2. Das Diphenylarsin Ph_2AsH

Darstellung. Versetzt man eine ätherische Lösung von Diphenylarsen (III)-chlorid, Ph_2AsCl , bei -100°C mit einer entsprechend vorgekühlten ätherischen *Lithiumboranat*-Lösung (Molverhältnis $\text{Ph}_2\text{AsCl} : \text{LiBH}_4 \approx 1 : 1^{1/2}$) und erhöht langsam die Temperatur, so beobachtet man bei ca. -60°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°C ab, so findet sich im ätherischen Destillat 1 Mol BH_3 (gefunden: 0,83 Mol) je Mol Ph_2AsCl . Beim Erwärmen des verbleibenden Rückstandes im Hochvakuum auf einem Ölbad destillieren bei einer Badtemperatur von $110-120^\circ\text{C}$ 0,60 Mol *Diphenylarsin* Ph_2AsH (Arsengehalt gef. 33,7%, ber. 33,9%) als farbloses, klares Öl vom Schmp. -17°C über. Die Rückbestimmung des nicht umgesetzten Lithiumboranats im weißen Rückstand ergibt einen Verbrauch von 1 Mol LiBH_4 (gefunden: 1,07 Mol). Aus allen diesen Molzahlen folgt die Reaktionsgleichung



Das Defizit an BH_3 und Ph_2AsH gegenüber dieser Gleichung ist wieder auf Sekundärreaktionen zwischen diesen beiden Partnern⁴ sowie auf eine Zersetzung des Diphenylarsins bei der Destillation zurückzuführen. Dementsprechend enthält der Destillationsrückstand der Umsetzung (7) außer LiCl und 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 PhAsH_2 war auch hier, im

³ Vgl. die Umsetzung zwischen *Methyl-arsin* und Borwasserstoff ($\text{RArH}_2 + \text{BH}_3 \xrightarrow{-78.5^\circ} \text{RArH}_2 \cdot \text{BH}_3 \xrightarrow{+20^\circ} \text{RArH} - \text{BH}_2 + \text{H}_2$): 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“⁵



Von EGON WIBERG und KURT MÖDRITZER¹

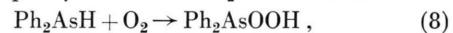
Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforschg. **12 b**, 128—130 [1957]; eingeg. am 6. November 1956)

Phenyl-antimon (III)-jodid PhSbJ_2 reagiert in ätherischer Lösung bei -50°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* PhSbH_2 , das mit 42-proz. Ausbeute als wasserklare, farblose, ölige, phosphinartig riechende, leicht-

Falle des Diphenylarsins Ph_2AsH , die Arsin-Ausbeute mit einem Wert von 60% geringer als bei der entsprechenden Hydrierung von Ph_2AsCl_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 Ph_2AsCl . Versetzt man eine ätherische Lösung von Ph_2AsCl bei -100°C mit einer entsprechend vorgekühlten, ätherischen 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°C eine Reaktion unter Ausscheidung von Lithiumchlorid und Entwicklung von etwas Wasserstoff ($\sim 0,1$ Mol je Mol Ph_2AsCl) ein. Destilliert man nach Beendigung der Umsetzung alles Flüchtige im Hochvakuum bei -50°C ab und erwärmt den Rückstand auf einem Ölbad, so gehen bei $110-120^\circ\text{C}$ im Hochvakuum 0,52 Mol Ph_2AsH (bezogen auf 1 Mol Ausgangsverbindung) als farblose Flüssigkeit vom Schmp. -17°C über.

Eigenschaften. Das Diphenylarsin Ph_2AsH , das ein Arsen-Homologes des Diphenylamins Ph_2NH darstellt, unterscheidet sich von diesem durch seine wesentlich leichtere Oxydierbarkeit. Leitet man in eine ätherische Ph_2AsH -Lösung bei Zimmertemperatur *Sauerstoff* ein, so fällt nach kurzer Zeit ein weißer, flockiger Niederschlag von Diphenylarsinsäure Ph_2AsOOH aus:



der bei 172°C schmilzt. Die entsprechende Oxydation von Diphenylamin Ph_2NH zu Diphenylsalpetersäure Ph_2NOOH ist weit schwieriger und bis jetzt noch nicht bekannt.

Eine entsprechende Oxydation zu fünfwertigem Arsen findet auch bei der Behandlung von Ph_2AsH mit *Brom* statt. Läßt man auf eine ätherische Ph_2AsH -Lösung bei Zimmertemperatur eine ätherische Br_2 -Lösung einwirken, so wird das Brom unter Ausfallen eines goldgelben Niederschlages von Ph_2AsBr_3 (Schmp. 128°C) entfärbt:



⁴ Vgl. die Umsetzung zwischen *Di-methyl-arsin* 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].

oxydable Flüssigkeit vom Schmp. -38°C isoliert werden kann. Beim Ersetzen von Lithiumboranat durch Lithiumalanat sinkt die PhSbH_2 -Ausbeute auf 24 Prozent.

Das Phenylstibin („Stibio-Anilin“) PhSbH_2 ist sehr zersetztlich und geht bei Luftabschluß leicht unter Wasserstoff-Abspaltung gemäß $\text{PhSbH}_2 \rightarrow \text{PhSb} + \text{H}_2$ in schwarzbraunes, ätherunlösliches, hochmolekulares Stibio-benzol (PhSb_x) über. Von Sauerstoff und Jod wird es in ätherischer Lösung rasch zu $\text{PhSb}(\text{OH})_2$ bzw. PhSbJ_2 oxidiert. Mit PhSbJ_2 reagiert es unter HJ -Abspaltung und $(\text{PhSb})_x$ -Bildung.

Die Hydrierung des Phenyl-antimon (V)-chlorids PhSbCl_4 mit Lithiumboranat hatte — vgl. Mitt. V² —

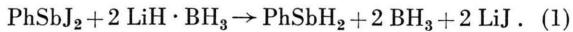
¹ Vgl. Dissertation K. MÖDRITZER, München 1955.

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

auf dem Wege über eine nicht isolierbare Wasserstoff-Verbindung PhSbH_4 unter Wasserstoff-Entwicklung zu dem bisher in der Literatur noch nicht beschriebenen Phenylstibin PhSbH_2 , dem Antimon-Homologen des Anilins PhNH_2 , geführt. Die geringe PhSbH_2 -Ausbeute (15–20%) war dabei hauptsächlich auf die große Zersetzungslöslichkeit 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 PhSbJ_2 und durch entsprechend *schonende* Aufarbeitung der Reaktionsprodukte die Ausbeuten an PhSbH_2 zu erhöhen und die Verbindung genauer zu charakterisieren.

1. Darstellung des Phenylstibins PhSbH_2

Versetzt man eine mit flüssigem Stickstoff eingefrorene ätherische Aufschämmung von Phenyl-antimon(III)-jodid PhSbJ_2 (Schmp. 69°C) mit einer vorgekühlten ätherischen *Lithiumboranat*-Lösung (Molverhältnis $\text{PhSbJ}_2 : \text{LiBH}_4 \approx 1 : 2^{1/2}$) und taut das Reaktionsgemisch unter Rühren im Hochvakuum langsam auf, so setzt bei ca. -50°C eine Reaktion ein, erkennbar am Inlösungsgehen des gelben 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°C ab, so finden sich im ätherischen Destillat 2 Mol BH_3 (gefunden: 1,87 Mol), bezogen auf 1 Mol angewandtes PhSbJ_2 . Bei der fraktionierten Kondensation des Rückstandes (Ausgangsbad: $+20^\circ\text{C}$, 1. Vorlage: -50°C , 2. Vorlage: -196°C) sammelt sich in der ersten Vorlage eine wässrige, farblose, ölige, phosphinartig riechende und sauerstoff-empfindliche Flüssigkeit vom Schmp. -40 bis -38°C , die sich als *Phenylstibin* 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 LiBH_4 -Überschusses im Rückstand ergab einen Verbrauch von 2 Mol LiBH_4 (gefunden: 1,97 Mol). Insgesamt folgt hieraus die Reaktionsgleichung



Aus der nicht sehr großen – wenn auch gegenüber der Hydrierung von PhSbCl_4 (Mitt. V) mehr als verdoppelten – PhSbH_2 -Ausbeute von 42% geht schon die Zersetzungslöslichkeit des Phenylstibins PhSbH_2 hervor. In Übereinstimmung damit färbte sich der nach Abdestillieren des Äthers und Borwasserstoffs bei -50°C verbleibende Rückstand der Umsetzung (1) bei der Fraktionierung (Erwärmung auf Zimmertemperatur) immer dunkler und enthielt nach Beendigung der Fraktionierung neben LiJ und überschüssigem LiBH_4 dunkelrotbraune bis schwarzbraune Substanzen, die sich an der Luft erwärmen und bei der Hydrolyse mit verd. Säure

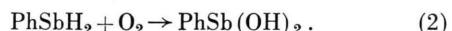
unter Auftreten eines die Schleimhäute sehr stark reizenden Geruchs entzündeten.

Auch durch Hydrierung von PhSbJ_2 mit *Lithiumalanat* kann das Phenylstibin PhSbH_2 erhalten werden, doch sind dann die Ausbeuten noch geringer. Taut man ein bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs eingefrorene ätherisches Gemisch von PhSbJ_2 und LiAlH_4 (Molverhältnis $\approx 1 : 2^{1/2}$) langsam auf, so beobachtet man bei ca. -60°C ein Verschwinden der gelben Farbe der Reaktionslösung und ein Inlösungsgehen des gelben PhSbJ_2 . Eine Gasentwicklung findet dabei nicht statt. Destilliert man nach Beendigung der Umsetzung den Äther im Hochvakuum bei -50°C ab und fraktioniert den verbleibenden Rückstand wie zuvor, so geht mit 24-proz. Ausbeute (0,24 Mol je Mol PhSbJ_2) Phenylstibin PhSbH_2 als farbloses Öl vom Schmp. -40 bis -38°C über. Im Rückstand tritt bei der Fraktionierung eine wesentlich größere Menge an dunklen Zersetzungspunkten auf als bei der Hydrierung von PhSbJ_2 mit LiBH_4 . Destilliert man den Äther nicht bei -50°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 Zersetzungspunkte zu finden, und es gelingt nicht mehr, PhSbH_2 daraus zu isolieren. PhSbH_2 ist also bei Zimmertemperatur, insbesondere in ätherischer Lösung und bei Gegenwart von AlH_3 und LiAlH_4 , sehr zersetzt (vgl. den folgenden Abschnitt).

2. Eigenschaften des Phenylstibins PhSbH_2

Das Phenylstibin PhSbH_2 , das ein Antimon-Homologes des Anilins PhNH_2 darstellt und deshalb auch als *Stibin* (= *Stibio-anilin*) bezeichnet werden könnte, ist erwartungsgemäß viel oxydabler als seine leichteren Element-Homologen PhNH_2 , PhPH_2 und PhAsH_2 :

Leitet man in eine ätherische PhSbH_2 -Lösung bei Zimmertemperatur *Sauerstoff* ein, so fällt ein weißer, voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Antimongehalt (gef. 51,1% Sb) aus Phenylstibinsäure $\text{PhSb}(\text{OH})_2$ (ber. 52,3% Sb) oder aus einem Gemisch von Phenylstibinsäureanhydrid PhSbO (ber. 56,7% Sb) und Phenylstibonsäure $\text{PhSbO}(\text{OH})_2$ (ber. 48,9% Sb) besteht:

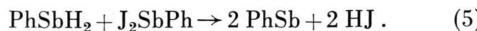
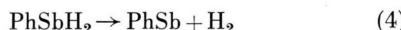


Versetzt man eine ätherische PhSbH_2 -Lösung bei Zimmertemperatur mit einer ätherischen *Jod*-Lösung, so wird das Jod unter Ausscheidung eines gelben Niederschlags von Phenyl-antimon(III)-jodid PhSbJ_2 entfärbt:

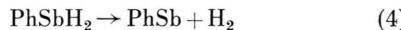


Kondensiert man eine ätherische PhSbH_2 -Lösung auf eine ätherische Aufschämmung von überschüssigem PhSbJ_2 und erwärmt anschließend das Reaktionsge-

misch im Hochvakuum unter Röhren 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 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 PhSbH_2 (Wasserstoffentwicklung) wie durch Reaktion von PhSbH_2 mit PhSbJ_2 (Jodwasserstoffbildung):



Um die Natur der bei der Darstellung des Phenylstibins PhSbH_2 sowie bei der letztgenannten Umsetzung mit PhSbJ_2 auftretenden dunkelbraunen Zersetzungsprodukte näher aufzuklären, wurde der Zerfall von PhSbH_2 etwas eingehender untersucht. Läßt man eine ätherische PhSbH_2 -Lösung unter Ätheratmosphäre und Luftabschluß bei Zimmertemperatur unter Röhren stehen, so bleibt die Lösung zunächst vollkommen klar und farblos. Nach ca. $1/2$ 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 Zerfalls-Gleichung

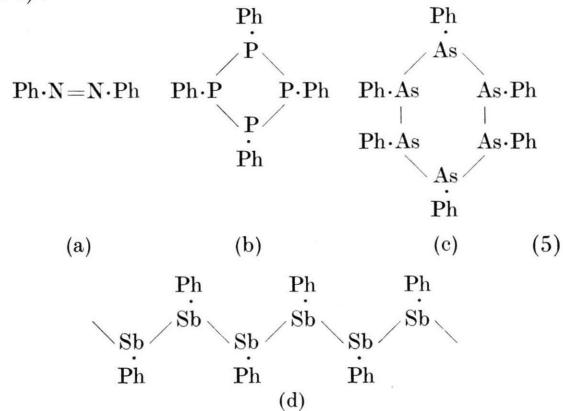


ergibt. Dieser Übergang von Phenylstibin PhSbH_2 in Stibiobenzol $(\text{PhSb})_x$ entspricht ganz dem homologen Übergang von Anilin PhNH_2 in Azobenzol $(\text{PhN})_2$, nur daß im letzteren Fall die Dehydrierung nicht spontan erfolgt, sondern der Mitwirkung eines geeigneten Oxydationsmittels (z. B. Nitrosobenzol) bedarf.

Der Antimongehalt des aus ätherischer PhSbH_2 -Lösung durch 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 Antimonwerte werden dementsprechend bei den Produkten erhalten, die durch Wasserstoff-Abspaltung aus reinem, ätherfreiem 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), tetrameren³ Phosphobenzol $(\text{PhP})^4$ (5 b) und hexameren⁴ Arsenobenzol $(\text{PhAs})_6$ (5 c) hochmolekular (5 d):



Zum Unterschied vom Azobenzol $(\text{PhN})_2$, das nur mit starken Oxydationsmitteln zu Nitrosobenzol PhNO oxydiert werden kann, erfolgt die entsprechende Oxydation von Stibiobenzol $(\text{PhSb})_x$ zu Phenylstibinsäure-anhydrid $(\text{PhSbO})_x$ außerordentlich leicht. Bringt man eine ätherische Aufschämmung des durch Zersetzung von ätherischer 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 beim Einleiten von Sauerstoff in ätherische PhSbH_2 -Lösungen ausfallenden Körper (2) gleicht. Beim Einleiten von *Sauerstoff* in ätherische Stibiobenzol-Aufschämmungen 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. RAPP⁵ ergab jedoch, daß keine der zahlreichen Darstellungs-Vorschriften zu einer exakt definierten Verbindung führt. So entstehen bei der sauren Reduktion von Phenylstibinsäure $\text{PhSbO}(\text{OH})_2$ mit amalgamiertem Zink oder unterphosphoriger Säure und bei der Reduktion von Phenylstibinsäure-anhydrid $(\text{PhSbO})_x$ mit Natriumhypophosphit Produkte, deren Zusammensetzung zwischen den Grenzwerten $(\text{PhSb})_x$ und 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 Zwischenlieder zwischen Stibiobenzol und elementarem Antimon darstellen.

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

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

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