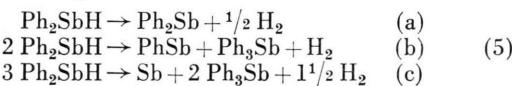


primär ein Tetraphenyl-distibin $\text{Ph}_2\text{Sb}-\text{SbPh}_2$, das dann zu Ph_2SbJ aufgespalten wird. Die entsprechende Oxydation von Diphenylamin Ph_2NH zu Tetraphenylhydrazin $\text{Ph}_2\text{N}-\text{NPh}_2$ erfordert wesentlich stärkere Oxydationsmittel, wie z. B. Kaliumpermanganat.

Läßt man Diphenylstibin in ätherischer Lösung bei Gegenwart von LiBH_4 und BH_3 bei 0°C stehen, indem man ein durch Umsetzung von Ph_2SbCl_3 mit überschüssigem LiBH_4 bei -50°C gemäß $\text{Ph}_2\text{SbCl}_3 + 3 \text{LiBH}_4 \rightarrow \text{Ph}_2\text{SbH} + \text{H}_2 + 3 \text{BH}_3 + 3 \text{LiCl}$ gewonnenes ätherisches Reaktionsgemisch (Mitt. V) in einem 0°C -Bad aufbewahrt, so wird unter Grau- bzw. Schwarzfärbung der Reaktionsmischung $\frac{1}{2}$ Mol H_2 (gefunden: 0,44 Mol) entwickelt. Zugleich beobachtet man in einer an das Reaktionsgefäß angeschlossenen, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Ausfrierfalle beim Auftauen des Inhalts die Ausscheidung von schwarzem, elementarem Antimon als Hinweis auf die Anwesenheit von SbH_3 und das Auftreten von rotbraunen, auf die Anwesenheit von PhSbH_2 hinweisenden Zersetzungprodukten, während aus dem nach dem Abdestillieren alles Flüchtigen im Reaktionsgefäß zurückbleibenden Rückstand

bei einer Badtemperatur von $180-200^\circ\text{C}$ im Hochvakuum eine farblose Flüssigkeit (Schmp. $30-31^\circ\text{C}$) abdestilliert werden kann, deren Antimongehalt (gef. 37,4%) zwischen dem von Ph_3Sb (ber. 34,5% Sb; Schmp. 53°C) und Ph_2Sb (ber. 44,1% Sb) liegt. Hieraus folgt, daß bei der Zersetzung von Diphenylstibin unter Abgabe von $\frac{1}{2}$ Mol H_2 je Mol Ph_2SbH gemäß den Gleichungen



letztlich Ph_3Sb , Ph_2Sb , PhSb und Sb gebildet werden. Die Zersetzungreaktionen (5 b) und (5 c) verlaufen dabei offensichtlich auf zwei Wegen:

1. Disproportionierung von Ph_2SbH gemäß $2 \text{Ph}_2\text{SbH} \rightarrow \text{PhSbH}_2 + \text{Ph}_3\text{Sb}$ bzw. $3 \text{Ph}_2\text{SbH} \rightarrow \text{SbH}_3 + 2 \text{Ph}_3\text{Sb}$ und Zerfall von PhSbH_2 bzw. SbH_3 gemäß $\text{PhSbH}_2 \rightarrow \text{PhSb} + \text{H}_2$ bzw. $\text{SbH}_3 \rightarrow \text{Sb} + \frac{1}{2} \text{H}_2$.

2. Zerfall von Ph_2SbH gemäß (5 a) und Disproportionierung von Ph_2Sb gemäß $2 \text{Ph}_2\text{Sb} \rightarrow \text{PhSb} + \text{Ph}_3\text{Sb}$ bzw. $3 \text{Ph}_2\text{Sb} \rightarrow \text{Sb} + 2 \text{Ph}_3\text{Sb}$.

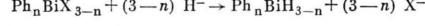
Über die Hydrierung von Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe

XII. Zur Frage der Existenz von Wismut-Homologen des Anilins und Diphenylamins

Von EGON WIBERG und KURT MÖDRITZER¹

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforschg. 12 b, 132-134 [1957]; eingeg. am 6. November 1956)

Die Umsetzung von Phenyl-wismut(III)-bromid PhBiBr_3 und Diphenylwismut(III)-chlorid Ph_2BiCl mit Lithiumboranat (bei -70 und -65°C) bzw. mit Lithiummalanat (bei -110 und -90°C) in Äther führt nicht gemäß



($n=1$ und 2) zu den Phenylbismutinen PhBiH_3 und Ph_2BiH , sondern zu deren Zerfallsprodukten $\text{PhBi} + \text{H}_2$ bzw. $\text{Ph}_2\text{Bi} \rightarrow \text{Ph}_3\text{Bi} + \text{PhBi} + \frac{1}{2} \text{H}_2$. Das auf diese Weise zugängliche Bismutobenzol (PhBi_x) stellt eine schwarze, hochmolekulare, ätherunlösliche, oxydable Substanz dar, die bei der Behandlung mit Sauerstoff in weißes PhBiO , bei der Behandlung mit Brom in gelbes PhBiBr_2 übergeht.

Die Ergebnisse der vorangehenden Mitt. IX, X und XI hatten gezeigt, daß die Beständigkeit der Element-Homologen PhEH_2 und Ph_2EH des Anilins PhNH_2 und Diphenylamins Ph_2NH ($\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$) in der Richtung vom Stickstoff ($\text{E}=\text{N}$) zum Antimon hin ($\text{E}=\text{Sb}$) stark abnimmt. Es war daher bei der Zersetzung der Antimonverbindungen wenig wahrscheinlich, daß sich auch noch die Wismut-Homologen PhBiH_2 und Ph_2BiH isolieren ließen. Dagegen bestand hier die Aussicht, den Zerfall der Verbindungstypen PhEH_2 und Ph_2EH bei bequem gelegenen Temperaturen zu studieren. Diesem Ziel diente die vorliegende Untersuchung.

1. Zerfall des Phenylbismutins PhBiH_2

Taut man ein bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs eingefrorenes Gemisch von Phenyl-wismut(III)-

bromid PhBiBr_2 (ätherunlöslich) und ätherischer *Lithiumboranat*-Lösung (Molverhältnis $\text{PhBiBr}_2 : \text{LiBH}_4 \approx 1 : 4$) im Hochvakuum unter Röhren auf, so setzt bei ca. -70°C eine Reaktion unter Wasserstoff- und Diboran-Entwicklung und unter Grau- bis Schwarzfärbung des Reaktionsgutes ein. Das PhBiBr_2 geht dabei in eine körnige, schwarze, ätherunlösliche Substanz über. Röhrt man zur Vervollständigung der Reaktion noch einige Zeit bei -40°C weiter und friert dann das Ganze mit flüssigem Stickstoff ein, so läßt sich als unkondensierbarer Anteil des Gases (Wasserstoff) 1 Mol H_2 (gefunden: 1,08 Mol) je Mol PhBiBr_2 abpumpen. Nach dem Abdestillieren alles Flüchtigen im Hochvakuum bei -50°C finden sich im ätherischen Destillat 2 Mol BH_3 (gefunden: 1,91 Mol). Die Rückbestimmung des unverbrauchten Lithiumboranats im Rückstand ergibt einen Umsatz von 2 Mol LiBH_4 (gefunden: 1,99 Mol). Insgesamt folgt hieraus die Reaktionsgleichung



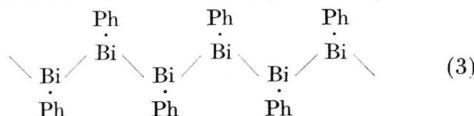
wonach das primär zu erwartende *Phenylbismutin* PhBiH_2 unbeständig ist und selbst bei tiefen Temperaturen nur in Form seiner Zerfallsprodukte — Bismutobenzol (PhBi_x) und Wasserstoff H_2 — isoliert werden kann:



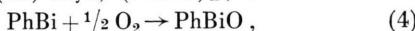
Bei der Hydrierung von PhBiBr_2 mit *Lithiummalanat* tritt schon bei -110°C Reaktion unter Wasserstoff-Entwicklung und Schwarzfärbung des Reaktionsgutes ein. Das Phenylbismutin PhBiH_2 spaltet also selbst bei -110°C gemäß Gl. (2) Wasserstoff ab.

¹ Vgl. Dissertation K. MÖDRITZER, München 1955.

Wie die Unlöslichkeit in Äther zeigt, ist das *Bismutobenzol* zum Unterschied von den niedermolekularen Formen des Azo-, Phospho- und Arseno-benzols und in Übereinstimmung mit dem hochpolymeren Charakter des Stibio-benzols hochmolekular (vgl. Mitt. X):



Bemerkenswert ist seine große Sauerstoff-Empfindlichkeit, die die des Stibio-benzols (vgl. vorangehende Mitt. X) noch übertrifft. So reagiert der bei der Umsetzung (1) nach Abdestillieren alles Flüchtigen hinterbleibende Rückstand bei Luftzutritt äußerst heftig, bisweilen explosionsartig unter Flammenerscheinung und Ausstoßen schwarzer Nebel. Daher müssen die Reinigungsoperationen (mehrmaliges Waschen mit Äther und Absaugen zwecks Abtrennung von LiBH_4 und LiBr) in Stickstoffatmosphäre ausgeführt werden. Der Wismutgehalt eines solchen nach 5-stdg. Stehenlassen der Reaktionslösung (1) unter Stickstoff abgetrennten, mehrmals mit Äther ausgewaschenen, abgesaugten und im Hochvakuum getrockneten (PhBi_x)-Präparats betrug 70,1% (ber. 73,1%). Beim Liegenlassen an der Luft treten oberflächlich weiße Stellen von vermutlich Phenyl-wismut(III)-oxyd, (PhBiO_x), auf:



doch geht die Reaktion nicht durchgreifend weiter, auch nicht beim Einleiten von Sauerstoff in eine ätherische Aufschlämmung des Bismutobenzols. Dagegen wandelt sich das schwarze Bismutobenzol bei eintägigem Stehen in einer Atmosphäre von *Brom*-Dampf durchgehend und quantitativ in gelbes, kristallines Phenyl-wismut(III)-bromid (identifiziert durch Br-Gehalt und Schmelzpunkt) um:

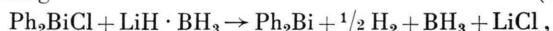


Die Bi-Bi-Bindungen des Makromoleküls (3) lassen sich also durch Brom quantitativ aufsprengen, während die Einschiebung von Sauerstoffatomen nur unvollständig erfolgt.

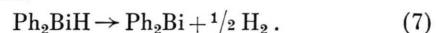
2. Zerfall des Diphenylbismutins Ph_2BiH

Taut man ein mit flüssigem Stickstoff eingefrorenes Gemisch von Diphenyl-wismut(III)-chlorid Ph_2BiCl (ätherunlöslich) und ätherischer *Lithiumboranat*-Lösung (Molverhältnis $\text{Ph}_2\text{BiCl} : \text{LiBH}_4 \approx 1 : 2$) unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührer im Hochvakuum langsam auf, so beobachtet man bei ca. -65°C das Einsetzen einer mit Wasserstoff- und Diboran-Entwicklung verknüpften Reaktion. Nach einiger Zeit färbt sich der Inhalt des Reaktionsgefäßes grau, dann olivfarben und schließlich schwarz. Beim Einfrieren mit flüssigem Stickstoff lässt sich als unkondensierbarer Anteil (Wasserstoff) des Gases $\frac{1}{2}$ Mol H_2 (gefunden: 0,52 Mol) je Mol Ph_2BiCl abpumpen. Nach Abdestillieren alles Flüchtigen bei -50°C findet sich im ätherischen Destillat 1 Mol BH_3 (gefunden: 0,90 Mol). Die Rück-

bestimmung des unverbrauchten Lithiumboranats im Rückstand ergibt einen Umsatz von 1 Mol LiBH_4 (gefunden: 1,04 Mol). Hieraus folgt die Reaktionsgleichung

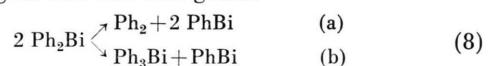


wonach das primär zu erwartende *Diphenylbismutin* Ph_2BiH unbeständig ist und unter Abspaltung des Wasserstoffs zerfällt:



In gleicher Weise setzt bei der Hydrierung von Ph_2BiCl mit *Lithiummalanat*, in diesem Falle schon bei -100° bis -90°C , eine Reaktion unter Wasserstoff-Entwicklung und Schwarzfärbung des Reaktionsgutes ein. Der Zerfall des Diphenylbismutins Ph_2BiH gemäß (7) erfolgt hiernach schon bei -100°C .

Primär ist bei diesem Zerfall Wismutdiphenyl Ph_2Bi (wohl in dimerer Form als Tetraphenyl-dibismutin $\text{Ph}_3\text{Bi} - \text{BiPh}_2$) zu erwarten. Dieses scheint aber nicht beständig zu sein und sich gemäß



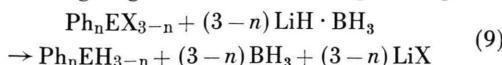
in Diphenyl und Bismutobenzol (8 a) bzw. Wismuttriphenyl und Bismutobenzol (8 b) zu zersetzen, da bei der Aufarbeitung des schwarzen Rückstandes Ph_2 , Ph_3Bi und PhBi erhalten wurden:

Erhitzt man den Rückstand im Hochvakuum auf einem Ölbad, so destilliert bei einer Badtemperatur von $140 - 150^\circ\text{C}$ eine farblose Flüssigkeit vom Geruch und Schmelzpunkt des Diphenyls Ph_2 über, während bei $180 - 200^\circ\text{C}$ eine bei $70 - 77^\circ\text{C}$ schmelzende Fraktion übergeht, die Wismut in organischer Bindung enthält und einen Wismutgehalt von 32,8% besitzt, der dem eines Gemisches von Diphenyl Ph_2 (0% Bi; Schmp. 70°C) und Wismuttriphenyl Ph_3Bi (47,5% Bi; Schmp. 78°C) entspricht (ber. für ein äquimolekulares Gemisch: 35,2% Bi). Zur Identifizierung des bei der Umsetzung von Ph_2BiCl und LiBH_4 neben dem ätherlöslichen Diphenyl und Wismuttriphenyl noch gebildeten ätherunlöslichen schwarzen Produkts, das gemäß (8) Bismutobenzol sein mußte, wurde dieses in einem besonderen Versuch nach 5-stdg. Stehenlassen der ätherischen Reaktionslösung unter Stickstoff abdekantiert, zur Entfernung des Lithiumchlorids und sonstiger anhaftender Verunreinigungen (LiBH_4 , Ph_2 , Ph_3Bi) mehrere Male mit Tetrahydrofuran ausgewaschen, schließlich abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Sein Wismutgehalt entsprach mit 74,7% dem des Bismutobenzols (PhBi_x) (ber. 73,1%). Im Aussehen, im Verhalten gegenüber Stickstoff und in der Reaktion mit Brom glich das Produkt dem in Abschnitt 1 beschriebenen Bismutobenzol. —

Die Ergebnisse der Mitteilungen VII bis XII erlauben nunmehr eine vergleichende Übersicht über Darstellung und Eigenschaften der Wasserstoff-Verbindungen $\text{Ph}_n\text{EH}_{3-n}$ der 5. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente.

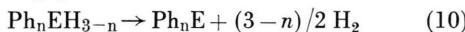
Die Verbindungen $\text{Ph}_n\text{EH}_{3-n}$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb, Bi}$; $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$; $n = 0, 1, 2$) lassen sich leicht durch Hy-

dierung der entsprechenden Halogenverbindungen $\text{Ph}_n\text{EX}_{3-n}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) mit ätherischen *Lithiumboranat*-Lösungen gemäß der Reaktionsgleichung



bei tiefen Temperaturen (-50 bis -80°C) gewinnen. An Stelle von *Lithiumboranat* kann auch *Lithiumalanat* verwendet werden; doch ist dieses Hydrierungsmittel – trotz der damit verknüpften weiteren Erniedrigung der Reaktionstemperatur um 10 bis 40°C – weniger empfehlenswert, da hier die Ausbeuten an $\text{Ph}_n\text{EH}_{3-n}$ schlechter sind (vgl. hierzu die zusammenfassende Betrachtung am Schluß von Mitt. VI²).

Die Neigung der Wasserstoff-Verbindungen $\text{Ph}_n\text{EH}_{3-n}$ zur Zersetzung gemäß

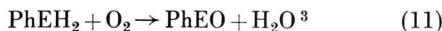


nimmt mit wachsendem Atomgewicht des Elements E und wachsendem Wasserstoffgehalt (abnehmendem Phenylgehalt n) zu: Während die Stickstoffverbindungen $\text{Ph}_n\text{NH}_{3-n}$ sehr beständig sind und nur mittels starker Oxydationsmittel ihres Wasserstoffs beraubt werden können, sind die entsprechenden Wismutverbindungen $\text{Ph}_n\text{BiH}_{3-n}$ so instabil, daß man sie infolge ihres Zerfalls nach (10) gar nicht mehr isolieren kann. Während weiterhin z. B. das phenylfreie Stibin SbH_3 sehr stark zum Zerfall in die Elemente neigt, kann das Diphenylstibin Ph_2SbH im Hochvakuum bei 120 bis 130°C noch destilliert werden.

Von Interesse ist noch ein Vergleich der Eigenschaften der Elementhomologen $\text{Ph}_n\text{EH}_{3-n}$ des *Anilins* PhNH_2 und *Diphenylamins* Ph_2NH ($n=1$ und 2). Die Schmelzpunkte dieser Verbindungen steigen in der Richtung zum Antimon hin ($\text{E}=\text{Sb}$), wobei die Anfangsglieder, wie häufig, eine Ausnahmestellung einnehmen:

	N	P	As	Sb
PhEH_2	- 6	?	- 47	- 38
Ph_2EH	+ 54	?	- 17	- 2

Die Empfindlichkeit der *Anilin*-Homologen PhEH_2 gegenüber Sauerstoff und anderen Oxydationsmitteln nimmt erwartungsgemäß vom Stickstoff ($\text{E}=\text{N}$) zum Antimon hin ($\text{E}=\text{Sb}$) zu. So erfordert etwa die Oxydationsreaktion

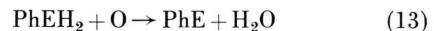


beim Anilin (Oxydation zu Nitrosobenzol) ein starkes Oxydationsmittel wie H_2SO_5 , während beim Phenyl-

stibin (Oxydation zu Phenylstibinoxid) ein Einleiten von Sauerstoff in die ätherische Lösung bei Zimmertemperatur genügt. Gleiches gilt für die Oxydation mit Halogenen gemäß



die im Falle des Anilins nur begrenzt möglich ist, während sie im Falle des Phenylstibins selbst mit dem schwachen Jod bei Zimmertemperatur glatt gelingt. Auch die Oxydation gemäß

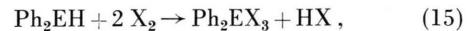


erfordert beim Anilin (Oxydation zu Azobenzol) ein geeignetes Oxydationsmittel wie Nitrosobenzol, während sie im Falle des Phenylstibins (Oxydation zu Stibobenzol) spontan, selbst bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels (Abspaltung von Wasserstoff), erfolgt. Der Polymerisationsgrad n der gebildeten Verbindungen $(\text{PhE})_n$ nimmt dabei in der Richtung $\text{E}=\text{N}$ ($n=2$), $\text{E}=\text{P}$ ($n=4$), $\text{E}=\text{As}$ ($n=6$) und $\text{E}=\text{Sb}, \text{Bi}$ ($n=\infty$) zu.

In analoger Weise wie bei den Anilin-Homologen PhEH_2 steigt die Sauerstoff-Empfindlichkeit auch bei den *Diphenylamin*-Homologen Ph_2EH vom Stickstoff ($\text{E}=\text{N}$) zum Antimon hin ($\text{E}=\text{Sb}$). So gelingt etwa die Oxydation gemäß



beim Diphenylamin (Oxydation zu Diphenylsalspetersäure) überhaupt nicht, während sie beim Diphenylstibin (Oxydation zu Diphenylstibinsäure) schon beim Einleiten von Sauerstoff in die ätherische Lösung stattfindet. Gleiches gilt für die Oxydation mit Halogenen gemäß



die beim Diphenylamin unbekannt ist, während sie im Falle des Diphenylstibins beim Einleiten von Chlor in die ätherische Lösung spontan erfolgt. Auch die Oxydation gemäß



erfordert beim Anilin (Oxydation zu Tetraphenylhydrazin) ein starkes Oxydationsmittel wie KMnO_4 , während sie beim Diphenylstibin (Oxydation zu *Antimondiphenyl*⁴) schon mit dem schwachen Jod gelingt und selbst bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels spontan erfolgt (Abspaltung von Wasserstoff).

² E. WIBERG u. K. MÖDRITZER, Z. Naturforschg. **11b**, 755 [1956].
³ Statt $\text{PhEO} + \text{H}_2\text{O}$ kann auch PhE(OH)_2 entstehen.

⁴ Die Neigung der nach (16) gebildeten Diphenylverbindungen Ph_2E zur Abspaltung von Diphenyl Ph_2 bzw. zur Disproportionierung in Ph_3E und PhE oder in Ph_3E und E nimmt in der Richtung vom Stickstoff ($\text{E}=\text{N}$) zum Wismut hin ($\text{E}=\text{Bi}$) zu.