

Mitteilungen.

212. Gerhard Grütter und Maximilian Wiernik: Beiträge zur Kenntnis der organischen Antimonverbindungen: I. Die Einwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylantimon.

[Aus dem Anorgan. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Charlottenburg.]
(Eingegangen am 8. Oktober 1915.)

Bei der Synthese des Cyclopentylen-phenyl-stibins auf die Darstellung von Phenylchlorstibin angewiesen¹⁾), fanden wir, daß sich die Literaturangaben über die Einwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylstibin vollkommen widersprechen.

Historisches.

Nachdem die ersten Versuche zur Darstellung von Phenylchlorstibinen²⁾ an der Empfindlichkeit der Antimonverbindungen gegen höhere Temperaturen gescheitert waren, erhielt Hasenbäumer³⁾ beim Erhitzen von 10 g Triphenylstibin, 13 g Antimontrichlorid und etwas trocknem Xylool während 48 Stunden auf 240° eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die nach Entfernung des überschüssigen Antimontrichlorids durch Ausschütteln mit Salzsäure und Destillation des getrockneten Produktes im Kohlensäurestrom bei gewöhnlichem Druck eine zwischen 270° und 300° übergehende Fraktion lieferte, welche er auf Grund von Analysen und Derivaten als Monophenyldichlorstibin ansprach. Das Produkt, das beim Erkalten nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt sein soll, wurde zur völligen Reinigung auf Ton abgepreßt und nochmals destilliert. »Die so erhaltene Verbindung erwies sich als reines Phenylchlorstibin. Daselbe bildet farblose Krystalle, die bei 58° schmelzen.«

Michaelis und Günther⁴⁾ wiederholten diesen Versuch. Das auf gleiche Weise hergestellte Rohprodukt wurde ohne vorherige Entfernung des Antimontrichlorids der Destillation unter 15 mm Druck unterworfen. Nachdem bei 170° (!)⁵⁾ wesentlich Antimontrichlorid übergegangen war, stieg das Thermometer rasch auf 185°, »und es destillierte nun von 185—230° eine dicke, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die nach einiger Zeit, namentlich beim Abkühlen, fast vollständig erstarrte. Diese Fraktion bestand wesentlich aus Diphenylchlorstibin, dem aber noch etwas Antimontrichlorid hartnäckig anhaftete. Zur Entfernung wurde die Krystallmasse 2-mal mit mäßig verdünnter Salzsäure zum Schmelzen erwärmt, der Rückstand nach dem Erkalten auf einer Tonplatte abgepreßt und im Exsiccator neben Phosphorpentoxyd und Natronkalk getrocknet. Die Analysen führten mit Sicherheit zu der Formel (C₆H₅)₃Sb Cl. Das Diphenylchlorstibin bildet weiße Krystalle und schmilzt bei 68°.«

¹⁾ B. 48, 1484 [1915]. ²⁾ Michaelis und Reese, A. 233, 57.

³⁾ B. 31, 2910 [1898]. ⁴⁾ B. 44, 2316 [1911].

⁵⁾ Antimontrichlorid siedet unter 11 mm Druck bei 102°, unter 40 mm Druck bei 127.5°.

Da beide Forscher bei anfänglich gleicher Darstellungsweise in der Verarbeitung des Rohproduktes von einander abweichen, so muß hierin ein Grund für das Zustandekommen der verschiedenen Endprodukte gesucht werden.

Michaelis beobachtete bereits ¹⁾, daß selbst vollkommen antimontrichloridfreie Präparate nach der Destillation unter 15 mm Druck jedesmal wieder Antimontrichlorid enthalten. Der Grund hierfür kann unserer Ansicht nach nur in einer Selbstzersetzung während der Destillation zu suchen sein. Wir vermißten eine Untersuchung darüber, ob die Zusammensetzung der Substanz vor und nach der Antimontrichlorid-Abspaltung, d. h. vor und nach der Destillation die gleiche, nämlich die des Diphenylchlorstibins geblieben ist.

Morgan und Micklethwait ²⁾ beobachteten zuerst, daß bei der Einwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylstibin stets sowohl Phenyl dichlorstibin als auch Diphenylchlorstibin nebeneinander entstehen, die sie durch Destillation unter verminderter Druck getrennt haben wollen. Die nach Michaelis ³⁾ hierbei stattfindende Abspaltung von Antimontrichlorid, welche auch neuerdings von P. Carré ⁴⁾ bestätigt wurde, wird von ihnen nicht erwähnt. Auch sonst konnten wir wegen der auffällig großen Siedepunktsintervalle ($C_6H_5.SbCl_3$ Siede-punkt $5-7 = 160-200^\circ$. $(C_6H_5)_2SbCl$ Siede-punkt $5-7 = 200-240^\circ$) nicht zu der Überzeugung gelangen, daß eine Trennung des Gemisches auf diesem Wege erreicht worden ist, was auch Carré ausdrücklich verneint. Analysen werden von Morgan nicht mitgeteilt.

Percy May ⁵⁾ glaubte den Antimontrichloridgehalt des Destillates (Sdp. 25-30 = 150-190°) dadurch erklären zu müssen, daß das Ausschütteln des Rohproduktes mit Salzsäure nicht vollkommen zum Ziele führt. Daß die wahre Ursache in der Selbstzersetzung des Phenyl dichlorstibins bei der Destillation zu suchen ist, scheint auch ihm entgangen zu sein. Er beobachtete gleichfalls als Hauptprodukt Phenyl dichlorstibin neben wenig Diphenylchlorstibin. Auch bei ihm finden sich keine Analysen.

Um zu einer kritischen Beurteilung dieser widersprechenden Ergebnisse gelangen zu können, haben wir uns bemüht, die Versuchsbedingungen sämtlicher Forscher zu verwirklichen.

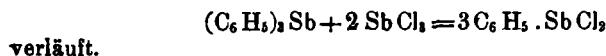
Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ⁶⁾ nach Hasenbäumer stellten wir fest, daß die Menge des durch Ausschütteln mit Salzsäure entfernten Antimontrichlorids nicht nach seiner Angabe sehr gering, sondern sehr beträchtlich war. Da einerseits nahezu die zur Bildung von Phenyl dichlorstibin nötigen Mengen angewendet wurden, andererseits nur sehr wenig Triphenylstibin nach der Reaktion festgestellt werden konnte, so ging schon daraus hervor, daß die Um-

¹⁾ I. c. ²⁾ Soc. 99, 2286 [1911]. ³⁾ I. c. ⁴⁾ Bull. [4] 13, 102-104.

⁵⁾ Soc. 101, 1033 [1912].

⁶⁾ Es kamen in jedem Falle zur Anwendung: 30 g $(C_6H_5)_3Sb$, 40 g $SbCl_3$ und 18 ccm Xylool.

setzung nicht ausschließlich nach der von Hasenbäumer angegebenen Gleichung:



Eine Vollaralyse des Destillates vom Sdp.₁₆₀ 270—300° ergab zwar meistens Werte, die innerhalb der analytischen Fehlergrenzen mit den für $C_6H_5 \cdot SbCl_2$ berechneten übereinstimmten, wodurch die irrtümliche Annahme Hasenbäumers, es liege einheitliches Phenyl-dichlorstibin vor, erklärlieh wird. Doch sind diese Werte rein zufällige. Schüttelt man nämlich das Destillat mit dem doppelten Volumen 15-prozentiger Salzsäure aus, so sinkt der Chlorgehalt des Rückstandes beträchtlich.

Vor dem Ausschütteln mit Salzsäure ergaben:

0.3424 g Sbst.: 0.3313 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.6438 g Sbst.: 0.3640 g Sb₂O₃. — 0.2585 g Sbst.: 0.2735 g AgCl.

$C_6H_5SbCl_3$ (268.1). Ber. C 26.83, H 1.80, Sb 44.97, Cl 26.40.

Gef. » 26.39, » 1.95, » 44.65, » 26.17.

Nach dem Ausschütteln mit Salzsäure und Entfernen der anhaftenden Salzsäure ergaben:

0.4463 g Sbst.: 0.3175 g AgCl. Gef. Cl 17.60.

Ein Gemisch von molekularen Mengen Phenyl-dichlorstibin und Diphenylchlorstibin würde 18.44% Chlor enthalten.

Bei Aufarbeitung des Reaktionsproduktes nach Michaelis zeigte das von 180—220° unter 16—18 mm Druck aufgefangene Destillat¹⁾ einen Chlorgehalt von 23.8% (0.4032 g Sbst.: 0.3880 g AgCl), welcher nach dem Ausschütteln mit 15-proz. Salzsäure und Entfernen der anhaftenden Salzsäure im Vakuum über Phosphorpentoxid und Ätzkali auf 19.22% sank (0.4495 g Sbst.: 0.3492 g AgCl). Berechnet für $(C_6H_5)_2SbCl_3$, Cl 11.47%). Da wiederholtes Ausschütteln mit kalter 15-prozentiger Salzsäure den Chlorgehalt nur ganz unerheblich erniedrigte, beigemengtes Antimontrichlorid aber, wie wir festgestellt haben, sich auf diese Weise leicht und vollständig entfernen läßt, mußte der zu hohe Chlorgehalt einer anderen Beimengung zugeschrieben werden. Wie sämtliche späteren Forscher und auch wir feststellen konnten, besteht sie aus Phenyl-dichlorstibin, welches in kalter 15-prozentiger Salzsäure unlöslich, in 20-prozentiger heißer Salzsäure jedoch erheblich löslich ist. Hieraus erklärt es sich, daß Michaelis nach dem mehrfachen Schmelzen seines Destillates unter mäßig verdünnter

¹⁾ Michaelis hat das Destillat bis 230° aufgefangen. Bei unseren Versuchen stieg das Thermometer im Innern niemals über 220°, obwohl wir die Badtemperatur auf 280° gesteigert hatten.

Salzsäure schließlich reines Diphenylchlorstibin, allerdings in sehr schlechter Ausbeute zurückbehiebt.

Um den Zerfall, welcher durch die von Michaelis zuerst beobachtete, nicht näher untersuchte Antimonchlorid-Abspaltung bei jeder Destillation, sowie durch die oben angeführten Chlorbestimmungen angedeutet wird, näher zu untersuchen, haben wir eine Probe des von Antimontrichlorid befreiten Destillates (19.22% Cl) 4 Stunden lang im Kohlensäurestrom auf 200—210° erhitzt¹⁾), aufs neue mit dem 2—3-fachen Volumen kalter 15-prozentiger Salzsäure ausgeschüttelt und im Vakuum über Phosphorperoxyd und Ätzkali von Salzsäure befreit. Der Chlorgehalt war auf 13.1% gesunken (0.4294 g Sbst.: 0.2275 g AgCl), hatte sich also dem des Diphenylchlorstibins schon beträchtlich genähert (11.47%). In der Tat erstarrte dieses Produkt nach einiger Zeit vollständig und zeigte nach mehrfachem Anreiben mit Petroläther den von Michaelis angegebenen Schmp. 68° (unkorr.).

Um festzustellen, ob die von May²⁾ un wesentlich abgeänderte Aufarbeitung des Rohproduktes (Ausschütteln mit Salzsäure vor der Destillation und Destillation in Kohlensäure unter verminderter Druck) irgendwelchen Einfluß auf die Zusammensetzung des Destillates hat, haben wir auch diesen Versuch wiederholt, ohne zu anderen Ergebnissen zu gelangen. Auch eine beträchtliche Erhöhung der Xyloolmenge, wie sie Morgan³⁾ empfiehlt, übt keinen nachweislichen Einfluß aus.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß sich das durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylantimon erhaltene Rohprodukt bei jedem Reinigungsversuch durch Destillation verändert, seine ursprüngliche Zusammensetzung, also auch der wahre Reaktionsverlauf auf diese Weise nicht ermittelt werden kann. Die regelmäßige stattfindende Abspaltung von Antimontrichlorid macht es zwar wahrscheinlich, daß die Zersetzung in dem von der Gleichung $2C_6H_5.SbCl_3 = (C_6H_5)_2SbCl + SbCl_3$ angedeuteten Sinne verläuft; ein exakter Schluß auf den Grad der Zersetzung kann jedoch nicht gezogen werden, weil keine Trennungsmethode der Bestandteile außer der Destillation bekannt ist, welche ja immer eine neue Zersetzung bewirkt.

¹⁾ Hierbei beobachteten wir einmal, daß eine Probe, die durch wochenlanges Stehen im Vakuum über Phosphorperoxyd und Ätzkali von Wasser und Salzsäure völlig befreit war, unter den angegebenen Bedingungen nur sehr wenig zersetzt wurde. Der Chlorgehalt sank nur von 20.3% auf 18.8%. Es scheint demnach, daß geringe Mengen Salzsäure, die ja fast immer vorhanden sind, äußerst kräftig katalysieren. Vergl. auch Carré, l. c.

²⁾ Soc. 101, 1034 [1912].

³⁾ Soc. 99, 2294 [1911].

Auch die Überführung der Chloride in die entsprechenden Oxyde oder Säuren ermöglicht keine Trennung, da die bisher noch sehr lückenhaften Untersuchungen beweisen, daß genannte Verbindungen in verschiedenen hydratisierten Formen auftreten, die in ihren Löslichkeiten nicht übereinstimmen¹⁾. Die indirekte Analyse gestattet gleichfalls keinen Schluß auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, weil die Anzahl ihrer Bestandteile unbekannt ist.

Um zu positiven Ergebnissen zu gelangen, mußte also ein anderer Weg eingeschlagen werden. Als geeignet erwies sich die Überführung der Chloride in die Alkylverbindungen mittels Alkylmagnesiumbromids. Diese Reaktion nimmt gerade bei Antimonverbindungen einen sehr glatten Verlauf; die entstehenden gemischten tertiären Stibine sind sämtlich unter vermindertem Druck in Kohlensäureatmosphäre unzersetzt flüchtig und können so leicht getrennt werden. Da außerdem die Zusammensetzung der sehr geringen, nach zweimaliger Destillation noch verbleibenden Zwischenfraktionen durch Analyse und Dichtebestimmung annähernd ermittelt werden kann, erreicht diese Methode einen erheblichen Grad von Genaugkeit. Eine Verdrängung der vorhandenen Phenylgruppen durch die eintretenden Alkylgruppen, wodurch die Methode hinfällig werden würde, findet bei dieser Umsetzung niemals statt²⁾.

Zur

Aufklärung der Zersetzung des Reaktionsproduktes
wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt, die beide das gleiche Ergebnis hatten. Wir beschränken uns daher auf die Wiedergabe einer von ihnen: der Umsetzung der Reaktionsprodukte mit Äthylmagnesiumbromid³⁾.

Auf Grund der früheren Arbeiten waren als Umsetzungsprodukte zu erwarten: Triäthylstibin, Diäthylphenylstibin, Äthyldiphenylstibin, Triphenylstibin, welche zunächst, soweit unbekannt, rein dargestellt (vergl. die nächstfolgende Mitteilung) und durch genaue Bestimmung der Konstanten charakterisiert wurden.

	Sdp. 16—18 mm	D ₄ ⁿ	n _D	n _F — n _C
Triäthylstibin	unter 75°	1.3244 (16°)	—	—
Diäthylphenylstibin	128°	1.3487 (24°)	1.5903 (21.8°)	0.02373 (21.8°)
Äthyldiphenylstibin	190—192°	1.8541 (19.5°)	1.6309 (20.5°)	0.02732 (20.5°)
Triphenylstibin	231—232°	1.4998 (12°)	—	—

¹⁾ Morgan und Micklemwait, I. c. und eigene Beobachtungen.

²⁾ Vergl. auch Michaelis und Reese A. 238, 56 [1886].

³⁾ Die zweite Versuchsreihe betraf die Umsetzung mit Methylmagnesiumbromid.

Die Versuche wurden wie folgt angeordnet:

In zwei Druckröhren wurden je 150 g $(C_6H_5)_3Sb$, 195 $SbCl_3$ und 90 ccm Xylo 40 Stunden lang auf 240—245° erhitzt, die vereinigten Reaktionsprodukte zweimal mit dem zwei- bis dreifachen Volumen kalter 15-prozentiger Salzsäure ausgeschüttelt, die filtrierten Lösungen über Chlorcalcium getrocknet und das Xylo unter 16—18 mm Druck abdestilliert¹⁾. (Kolben bis zum Hals in einem höchstens 80° warmen Wasserbade!) Das Xylo darf nicht bei gewöhnlichem Druck entfernt werden, da die erforderliche Temperatur bereits eine Zersetzung der Antimonverbindungen bewirkt.

35 g des dickflüssigen Rückstandes wurden abgetrennt und mit Äthylmagnesiumbromid umgesetzt. Vergl. Versuch 1. Der Rest wurde unter 16—18 mm Druck im Kohlensäurestrom destilliert, bis bei 280° Badtemperatur nichts mehr überging. Da der Grad der Zersetzung der Erhitzungsdauer direkt, der Destillationsgeschwindigkeit also umgekehrt proportional ist, wurde zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse die Destillation stets so geleitet, daß in 2 Sekunden etwa drei Tropfen übergingen.

Das Destillat wurde zweimal mit dem 2—3-fachen Volum kalter 15-prozentiger Salzsäure ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Hierzu wurden wiederum 25 g mit Äthylmagnesiumbromid umgesetzt — vergl. Versuch 2 — der Rest noch einmal in genau gleicher Weise destilliert. 25 g dieses von Antimontrichlorid befreiten Destillates wurden ebenfalls mit Äthylmagnesiumbromid umgesetzt — vergl. Versuch 3.

Die genannten Proben wurden mit dem fünffachen Volum absolutem Äther verdünnt und in die Magnesiumverbindung aus der ungefähr gleichen Gewichtsmenge Äthylbromid eingetragen, $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt. Die Ätherschicht wurde in Kohlensäure-Atmosphäre unter peinlichem Ausschluß von Lufi abgetrennt und der Äther über Chlorcalcium bei gewöhnlichem Druck im Kohlensäurestrom abdestilliert. Der immer unter

¹⁾ Es erscheint uns erforderlich, auf die von verschiedenen Forschern (Michaelis, May) beobachteten physiologischen Wirkungen des Reaktionsproduktes, Erzeugung eines äußerst schmerzhaften, langwierigen Ausschlages auf der Haut, hinzuweisen. Offenbar ist diese Einwirkung durchaus selektiv. Während bei dem einen von uns die Bildung schmerzhafter Blasen zu beobachten war, zeigte sich bei dem andern überhaupt keine Wirkung. Ein sicheres Mittel zur Verhinderung des Ausschlages fanden wir in dem Einreiben der betroffenen Stellen mit 15-prozentiger Natronlauge und nachfolgendem Abwaschen mit Seife. Etwa schon gebildete Blasen sind sofort aufzustechen und mit essigsaurer Tonerde zu waschen.

sorgfältigem Luftausschluß filtrierte Rückstand wurde der Destillation unter 16—18 mm Druck im Kohlensäurestrom unterworfen.

Das oberhalb 125° Übergehende¹⁾ wurde in Fraktionen von etwa 25° geteilt, welche direkt in Meßgläsern aufgefangen wurden. Die Menge des angewandten Ausgangsmaterials war so bemessen, daß das Gesamtdestillat von 125—225° ungefähr 15 ccm betrug. Bei geringen Abweichungen wurde auf 15 ccm umgerechnet.

Hierbei ergab sich folgendes Bild:

Sdp.	Versuch I	Versuch II	Versuch III
16—18 mm	ccm	ccm	ccm
125—152°	6.2	3.7	2.0
152—175°	3.0	1.9	1.8
175—205°	2.9	7.4	9.1
205—225°	2.9	2.0	2.0

Aus dieser Tabelle geht eine deutliche Verschiebung der Destillatmengen von Versuch 1 zu Versuch 3 hervor. Die im Anfang stark überwiegenden, niedrig siedenden Fraktionen vermindern sich stetig zugunsten der höher siedenden. Wie die in der folgenden Mitteilung erläuterte Weiterverarbeitung ergab, bestand Fraktion 125—152° zu etwa 95 %, Fraktion 152—175° zu etwa 50 % aus Diäthyl-phenylstibin. Die übrigen 50 % dieser Fraktion, sowie Fraktion 175—205° bestanden aus Äthyl-diphenylstibin; die letzte Fraktion 205—225° bestand auch noch zu 50 % aus Äthyl-diphenylstibin, die restlichen 50 % aus einer höher siedenden Substanz, die nicht mit Sicherheit als Triphenylstibin identifiziert werden konnte.

Hieraus ergibt sich das prozentuale Verhältnis²⁾ von Diäthyl-phenylstibin zu Äthyl-diphenylstibin, also auch von ihren Muttersubstanzen Phenyl-dichlorstibin und Diphenyl-chlorstibin wie folgt:

%	Versuch I	Versuch II	Versuch III
C ₆ H ₅ SbCl ₂	57	34	21
(C ₆ H ₅) ₂ SbCl	43	66	79

Beim Destillieren des Einwirkungsproduktes von Antimontrichlorid auf Triphenylstibin findet also eine stetige Verschiebung im Mengenverhältnis der beiden vorhandenen Chlorstibile zugunsten des Diphenyl-chlorstibins auf Kosten des Phenyl-dichlorstibins statt.

Phenyl-dichlor-stibin zerfällt also — analog dem Phosphenylchlorid bei höheren Temperaturen³⁾ — schon bei

¹⁾ Bis 125° gingen nur wenige Tropfen über. Erhebliche Mengen Antimontrichlorid, die zur Bildung des niedrig siedenden Triäthylstibins geführt hätten, können also im Ausgangsprodukt nach dem Behandeln mit Salzsäure entgegen den zitierten Beobachtungen nicht vorhanden gewesen sein.

²⁾ Die angegebenen Zahlen sind Volumprozente, die jedoch innerhalb der Versuchfehlergrenzen mit den Gewichtsprozenten übereinstimmen.

³⁾ Broglie, B. 10, 628 [1877]; Dörken, B. 21, 1505 [1882].

seinem Siedepunkte unter verminderter Druck in Diphenyl-chlorstibin und Antimontrichlorid.

So erklärt sich das Auftreten von Antimontrichlorid nach jeder Destillation und als einzige reine Substanz kann nur das Endprodukt der Zersetzung Diphenyl-chlorstibin erhalten werden. Daß auch dieses unter den vorliegenden Versuchsbedingungen weiterhin in Antimontrichlorid und Triphenylstibin in erheblichem Maße zerfällt¹⁾, ist ganz unwahrscheinlich, denn auch in den höchst siedenden Fraktionen konnten nennenswerte Mengen Triphenylstibin nicht nachgewiesen werden.

Die Widersprüche der Literatur erklären sich also unseres Erachtens nach zwanglos allein aus der verschiedenen langen Dauer des Destillations- und Zersetzungsprozesses.

Dieser kann wohl durch die angeführten Versuche als aufgeklärt betrachtet werden, dagegen nicht

der eigentliche Reaktionsmechanismus.

Es besteht die auffällige Tatsache, daß das ursprüngliche Reaktionsprodukt immer erhebliche Mengen Diphenylchlorstibin trotz des vorhandenen Antimontrichlorid-Überschusses enthält, der doch eigentlich in dem von der Gleichung $(C_6H_5)_3SbCl + SbCl_3 = 2C_6H_5.SbCl_3$ angedeuteten Sinne wirken sollte.

Da unter sonst gleichbleibenden Versuchsbedingungen eine Vermehrung des Antimontrichlorids um 50 % das Mengenverhältnis der gebildeten Chloride nur ganz unbedeutend beeinflußt — vergl. Versuch 4, — eine Steigerung der Reaktionstemperatur auf 250—255° — vergl. Versuch 5 —, ebenso wie eine Verlängerung der Reaktionsdauer auf 75 Stunden — vergl. Versuch 6 — dagegen die Ausbeute des Dichlorids wesentlich auf Kosten des Monochlorids erhöht, so scheint uns die Reaktion unter den von Hasenbäumer angegebenen, von allen anderen Forschern beobachteten Versuchsbedingungen noch nicht ihr Ende erreicht zu haben.

Sdp. 16—18 mm	Versuch I V	Versuch V	Versuch VI	Versuch VII
125—152°	6.3	8.2	8.5	7.5
152—175°	3.2	2.5	2.5	2.6
175—205°	2.7	1.9	1.9	3.0
205—225°	2.8	2.1	2.1	1.9

Versuch IV. 30 g $(C_6H_5)_3Sb + 60 g SbCl_3 + 18 \text{ ccm Xylol}$ 48 Stunden auf 240—245°.

Versuch V. 30 g $(C_6H_5)_3Sb + 40 g SbCl_3 + 36 \text{ ccm Xylol}$ 48 Stunden auf 250—255°.

¹⁾ Carré, Bl. [4] 13, 102.

Versuch VI. 30 g $(C_6H_5)_3Sb$ + 40 g $SbCl_3$ + 18 ccm Xylol 75 Stunden auf 240—245°.

%	Versuch IV	Versuch V	Versuch IV	Versuch VII
$C_6H_5.SbCl_2$	58	68	70	63
$(C_6H_5)_2SbCl$	42	32	30	37

Den untergeordneten Einfluß der Antimontrichlorid-Menge beweist auch Versuch 7, bei welchem 30 g $(C_6H_5)_3Sb$, 60 g $SbCl_3$ und 30 ccm Xylol 60 Stunden auf 245—250° erhitzt wurden.

Aus unseren Versuchen geht hervor, daß die besten Ausbeuten an Phenylchlorstibin nicht nach der bisherigen, sondern nach der von uns abgeänderten Vorschrift erhalten werden können.

Für die präparative Darstellung ergeben sich folgende Regeln: Will man Derivate des Phenylchlorstibins darstellen, die durch Destillation gereinigt werden können wie das Cyclopentamethylen-phenylstibin, so verwendet man am besten das nach Versuch 6 erhaltene Reaktionsprodukt direkt nach Entfernung des Antimontrichlorids und des Xylols. Wenn eine Reinigung des Phenylchlorstibins vor seiner Verwendung nicht umgangen werden kann, so muß die Destillation möglichst schnell durchgeführt werden. Sie bedingt jedoch, wie gesagt, eine Verschlechterung der Ausbeute, ohne eine vollkommene Trennung der beiden vorhandenen Stibile und damit eine Reindarstellung des Phenylchlorstibins¹⁾ zu ermöglichen.

Da wir wohl annehmen dürfen, daß die aus den Rohprodukten von Versuch 5 oder 6 nach einmaliger rascher Destillation und Ausschütteln des Destillats mit kalter 15-prozentiger Salzsäure erhaltenen Präparate den höchsten bisher erreichten Gehalt an Phenylchlorstibin aufweisen, eine krystallinische Abscheidung von der Zusammensetzung des Phenylchlorstibins innerhalb von 6 Monaten jedoch nicht beobachtet wurde²⁾, so halten wir es nicht für ausgeschlossen, daß

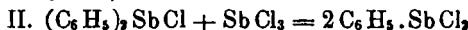
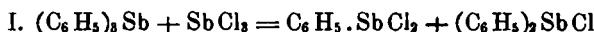
¹⁾ Daß eine andere Reinigungsmethode bisher in der Literatur nicht angegeben ist, ist von entscheidender Bedeutung für die Darstellung der Arsenostibinoverbindungen. In dem unreinen Ausgangsmaterial dürfte der Grund zu suchen sein, daß Ehrlich und Karrer (B. 46, 3568 [1913]) bei der Darstellung des 3-Amino-4-oxy-arseustibinobenzol-Chlorhydrats »nur in den wenigsten Fällen einigermaßen stimmende Analysenzahlen« erhalten konnten.

²⁾ Bereits Günther beobachtete (Inaug.-Diss., Rostock 1904), daß beim Erhitzen des Gemeiges von Antimontrichlorid, Triphenylstibin und Xylol auf 260° ein dickes Öl gebildet wurde, das auch bei sehr niedriger Temperatur nicht erstarrte. Nach unseren Untersuchungen ist es nicht unwahrscheinlich, daß Günther in diesem Öl sehr hochprozentiges Phenylchlorstibin in Händen gehabt hat.

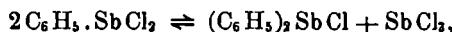
die Beobachtungen von Hasenbäumer¹⁾ und Morgan²⁾ auf einem Irrtum berufen. Das Phenylchlorstibin scheint uns vielmehr analog dem Phenylchlorarsin bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu sein. Zur Darstellung des Diphenylchlorstibins empfiehlt es sich die Arbeitsweise von Michaelis³⁾ einzuhalten, zur Verbesserung der Ausbeute jedoch das Destillat nach dem Ausschütteln mit kalter 15-prozentiger Salzsäure noch 4 Stunden bei gewöhnlichem Druck in Kohlensäureatmosphäre auf 200—210° zu erhitzen und das aufs neue gebildete Antimonchlorid in der gleichen Weise zu entfernen.

Auf Grund dieser Beobachtungen glauben wir den Reaktionsmechanismus folgendermaßen erklären zu müssen:

Von den beiden einfachsten, in Betracht kommenden Umsetzungen



verläuft die erste, nach der gleichzeitig Phenylchlorstibin und Diphenylchlorstibin entstehen, unter von Hasenbäumer angegebenen Versuchsbedingungen mit der größten Geschwindigkeit und praktisch bis zu Ende, da unangegriffenes Triphenylstibin nicht mehr in erheblichen Mengen nachgewiesen werden kann. Wäre dieses gleichzeitige Auftreten von Phenylchlorstibin und Diphenylchlorstibin lediglich eine Folge des Gleichgewichts⁴⁾:



so müßte unter sonst gleichbleibenden Bedingungen:

1. eine Vermehrung des Antimonchlorids eine Vermehrung,
2. eine Steigerung der Temperatur eine Verminderung,
3. eine Verlängerung der Reaktionsdauer keine Veränderung der Ausbeute an Phenylchlorstibin bewirken.

Für alle 3 Fälle konnten wir jedoch das Gegenteil nachweisen (Versuch 4—6).

Dies ist nur dann möglich, wenn unter den Bedingungen von Hasenbäumer Reaktion 2 ihren Gleichgewichtszustand⁵⁾ noch nicht erreicht hat. Denn in diesem Falle müssen Erhöhung der Temperatur und Verlängerung der Versuchsdauer die Umsetzung nach Reaktion 2 im Sinne der Bildung von Phenylchlorstibin vollständiger gestalten, während eine Vermehrung des Antimonchlorids nur untergeordnete Bedeutung haben kann. Daß das Gleichgewicht überhaupt

¹⁾ B. 31, 2911 [1898]. ²⁾ Soc. 99, 2295 [1911]. ³⁾ B. 44, 2316 [1911].

⁴⁾ Morgan, Soc. 99, 2286 [1911].

⁵⁾ Die Reaktion ist außerdem noch erheblich vom Druck abhängig, in der Art, daß Druckverminderung das Gleichgewicht nach rechts verschiebt.

experimentell erreichbar ist und präparative Bedeutung hat, müssen wir bezweifeln, da sowohl bei weiterer Verlängerung der Reaktionsdauer, als auch besonders bei weiterer Erhöhung der Reaktionstemperatur die sekundären, mit einer vollkommenen Zersetzung der Verbindungen verknüpften Reaktionen so stark in den Vordergrund treten, daß zwar die relative Menge des gebildeten Phenylchlorstibins noch ansteigt, die absolute Menge aber beträchtlich vermindert wird.

Bei der Darstellung des Ausgangsmaterials und der Anfertigung der Analysen wurden wir von Hrn. cand. chem. E. Krause mit Eifer und Geschick unterstützt. Wir sprechen ihm unseren besten Dank aus.

**218. Gerhard Grüttner und Maximilian Wiernik:
Beiträge zur Kenntnis der organischen Antimonverbindungen.
II. Darstellung gemischter Alkyl-aryl-stibine.**

[Aus dem anorgan. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule Charlottenburg.]
(Eingegangen am 8. Oktober 1915.)

**Über theoretische Erörterungen vergl. die vorangegangene
Mitteilung.**

Dimethyl-phenyl-stibin, $(\text{CH}_3)_2\text{Sb.C}_6\text{H}_5$.

Zur Darstellung des Rohprodukts wurden 30 g Triphenylstibin, 40 g Antimontrichlorid und 25 ccm Xylol 75 Stunden auf 245—248° erhitzt.

25 g des in der in vorhergehender Mitteilung beschriebenen Weise von überschüssigem Antimontrichlorid und Xylol befreiten Reaktionsgemisches wurden mit dem etwa 5-fachen Volumen absoluten Äthers verdünnt und in die Lösung von ungefähr 25 g Methylmagnesiumbromid in 250 g absolutem Äther unter Kühlen und Umschwenken langsam eingetragen. Zur Vervollständigung der mäßig verlaufenden Reaktion wurde $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt.

Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde die Ätherlösung in Kohlensäureatmosphäre abgetrennt, der Äther über Chlorcalcium bei gewöhnlichem Druck in Kohlensäure abdestilliert und der unter Luftausschluß filtrierte, ölige Rückstand unter 16—18 mm Druck in Kohlensäure fraktioniert. Die Fraktion 95—130° wurde noch einmal unter gleichen Bedingungen destilliert, wobei fast alles zwischen 110° und 115°, größtenteils schon beim richtigen Sdp._{16—18} 112° (unkorr.) überging. Ausbeute an Rohprodukt: 5—6 g.