

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, $(\text{CH}_3)_2\text{Sb} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

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.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, raucht schwach an der Luft, oxydiert sich aber besonders in Lösung in kurzer Zeit. Das unverdünnte Stibin bleibt auch bei sehr weit vorgeschrittener Oxydation noch lange Zeit völlig klar, so daß die Darstellung seiner Derivate zu schweren Irrtümern führen kann, wenn hierbei nicht für sorgfältigen Ausschluß von Luft gesorgt wird.

0.4923 g Stbst.: 0.7582 g CO_2 , 0.2160 g H_2O . — 0.3845 g Stbst.: 0.2572 g Sb_2O_3 .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Sb}$ (227.3). Ber. C 42.24, H 4.88, Sb 52.88.

Gef. » 42.00, » 4.91, » 52.83.

0.6784 g Stbst. in 17.6 g Benzol, 0.861° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 227.3. Gef. 228.

$D_4^{20} = 1.4490$. $n_D^{19.5} = 1.5983$. $n_F^{19.5} - n_C^{19.5} = 0.02523$.

Die Darstellung sämtlicher Derivate muß unbedingt unter völligem Luftabschluß bis zur Beendigung der Reaktion geschehen.

Jodmethylat. Beim Vermischen des Stibins mit einem Überschuß von Methyljodid begann schon bei Zimmertemperatur nach wenigen Minuten die Abscheidung feiner, weißer Nadeln. Nach kurzem Kochen unter Rückfluß wurde die fast trockne Masse mit Äther angerieben und aus Alkohol, event. unter Zusatz von Äther, umkrystallisiert. Ausbeute quantitativ. Schnee-weiße, feine Nadeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Äther und Petroläther.

Beim Erhitzen im Capillarrohr entwichen gegen 235° Joddämpfe; kurz darauf sublimierte die Substanz aus dem Röhrchen.

0.5134 g Stbst.: 0.2111 g Sb_2O_3 . — 0.4998 g Stbst.: 0.3170 g AgJ.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{SbJ}$ (369.23). Ber. Sb 32.55, J 34.37.

Gef. » 32.44, » 34.28.

Jodäthylat. Beim Erhitzen des Stibins mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 100° begann nach einigen Minuten die Abscheidung flimmernder, weißer Nadeln. Nach 5 Stunden wurde, wie beim Jodmethylat beschrieben, aufgearbeitet. Löslichkeiten analog dem Jodmethylat. Beim Erhitzen im Capillarrohr traten schon gegen 150° Joddämpfe auf; bei 225° sublimierte die Substanz aus dem Röhrchen.

1.0101 g Stbst.: 1.1540 g CO_2 , 0.3799 g H_2O . — 0.4462 g Stbst.: 0.2743 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{SbJ}$ (383.23). Ber. C 31.31, H 4.21, J 33.12.

Gef. » 31.16, » 4.20, » 33.23.

Chlorid. In die Lösung des Stibins in der 10-fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff wurde $\frac{1}{2}$ Stunde trocknes Chlor eingeleitet. Beim Abdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur schied sich die Verbindung in langen, farblosen Prismen ab, die mit wenig kaltem Äther angerieben, aus Eisessig umkrystallisiert und mit wenig eiskaltem Äther bis zum Verschwinden des Essiggeruchs verrieben wurden. Da das Chlorid in Äther

ziemlich löslich ist, wird dieser bei kleinen Mengen zweckmäßig durch Petroläther ersetzt.

Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 128° (unkorr.). Leicht löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

0.2654 g Sbst.: 0.3116 g CO_2 , 0.0900 g H_2O . — 0.4532 g Sbst.: 0.2306 g Sb_2O_4 . — 0.6384 g Sbst.: 0.6122 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{SbCl}_2$ (298.81). Ber. C 32.19, H 3.72, Sb 40.31, Cl 23.78.
Gef. » 32.02, » 3.79, » 40.18, » 23.72.

Bromid. Beim Zugeben einer Lösung von Brom in trockenem Tetrachlorkohlenstoff zu der Lösung des Stibins in Tetrachlorkohlenstoff, bis die Bromfarbe eben beständig bleibt, und Abdunsten des Lösungsmittels bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiert das Bromid in dicken, farblosen Tafeln und Prismen, die, wie das Chlorid behandelt, bei $112-113^{\circ}$ (unkorr.) schmelzen. Löslichkeiten analog dem Chlorid.

0.6348 g Sbst.: 0.5765 g CO_2 , 0.1651 g H_2O . — 0.5411 g Sbst.: 0.2125 g Sb_2O_4 . — 0.5148 g Sbst.: 0.4983 g AgBr.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{SbBr}_2$ (387.13). Ber. C 24.80, H 2.86, Sb 31.05, Br 41.29.
Gef. » 24.76, » 2.91, » 31.02, » 41.19.

Jodid. Beim Eintropfen einer Lösung von Jod in Petroläther in eine solche des Stibins schied sich direkt das Jodid in flimmernden, blaßgelben Sternchen ab. Man unterbricht zweckmäßig kurz, ehe die Jodfarbe beständig bleibt, engt im Vakuum ein, saugt rasch ab und wäscht mit wenig Äther. Zur Reinigung wurde mit Äther angorieben. Umkrystallisieren erwies sich als unnötig und unzweckmäßig, da sich warme Lösungen langsam zersetzten. Fast farbloses Krystallpulver. Schmp. $98.5-99^{\circ}$ (unkorr.)

0.6532 g Sbst.: 0.2061 g Sb_2O_4 . — 0.1246 g Sbst.: 0.1211 g AgJ.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{SbJ}_2$ (481.13). Ber. C 24.99, J 52.76.
Gef. » 24.92, » 52.54.

Bei Verwendung eines Überschusses von Jod erhält man jodreichere, schlecht krystallisierende, dunkel gefärbte Produkte.

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

Die Darstellung geschah vollkommen entsprechend der Methylverbindung.

Die bei der ersten Destillation unter 16–18 mm Druck in Kohlensäure von $125-175^{\circ}$ übergehende Fraktion wurde noch einmal unter gleichen Bedingungen destilliert, wobei fast alles zwischen $125-130^{\circ}$, größtenteils schon beim richtigen Sdp_{16-18} 128° (unkorr.) überging. Ausbeute an reinem Produkt 6–6.5 g aus 25 g Rohprodukt.

0.3272 g Sbst.: 0.5634 g CO_2 , 0.1762 g H_2O . — 0.4268 g Sbst.: 0.2530 g Sb_2O_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Sb}$ (255.3). Ber. C 47.00, H 5.92, Sb 47.08.
Gef. » 46.96, » 6.02, » 46.81.

0.8216 g Sbst. in 17.6 g Benzol 0,952° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 255.3. Gef. 250.

$$D_4^{24} = 1.3487. \quad n_D^{21.8} = 1.5903. \quad n_F - n_C^{21.8} = 0.02373.$$

Farblose Flüssigkeit, raucht stark an der Luft und oxydiert sich unter lebhafter Erwärmung, die aber nur bei feinsten Verteilung (auf Filtrierpapier) bisweilen zur Entflammung führt.

Die Darstellung der Derivate muß unbedingt unter völligem Luftabschluß geschehen.

Jodmethylat. Beim Kochen der Komponenten unter Rückfluß erfolgte die Vereinigung nur sehr langsam. Beim Erhitzen im Rohre auf 100° war die Reaktion in 2 Stunden vollständig. Aufarbeitung genau wie die Verbindung des Dimethylphenylstibins.

Schöne, weiße Nadeln aus Alkohol. Ausbeute quantitativ. Sublimierten nach vorhergegangener Jodabsplattung oberhalb 225°, ohne zu schmelzen, aus dem Röhrchen.

Löslichkeit völlig analog der Verbindung des Dimethylphenylstibins.

0.4528 g Sbst.: 0.2703 g AgJ.

$C_{11}H_{18}SbJ$ (397.2). Ber. J 31.95. Gef. J 32.27.

Äthyljodid wurde bei 5-stündigem Erhitzen auf 100° nicht addiert.

Die Halogen-Additionsprodukte wurden genau wie die des Dimethylphenylstibins dargestellt. Soweit sie ölig waren, wurden sie vor der Analyse im Vakuum über Phosphorperoxyd 10 Stunden auf 60° erhitzt.

Chlorid. Farbloses Öl. Nicht unzersetzt flüchtig.

0.2995 g Sbst.: 0.1391 g Sb_2O_3 . — 0.5167 g Sbst.: 0.4534 g AgCl.

$C_{10}H_{15}SbCl_2$ (362.2). Ber. Sb 36.85, Cl 21.74.

Gef. » 36.68, » 21.71.

Bromid. Farbloses Öl. Nicht unzersetzt flüchtig.

0.6015 g Sbst.: 0.5421 g AgBr.

$C_{10}H_{15}SbBr_2$ (415.2). Ber. Br 38.50. Gef. Br 38.35.

Jodid. Bläßgelbe, hexagonale Blättchen aus Benzol, lange Prismen aus Äther beim Abdunsten. Schmp. 88.5–89° (unkorr.).

0.6454 g Sbst.: 0.5532 g CO_2 , 0.1760 g H_2O . — 0.2562 g Sbst.: 0.2348 g AgJ.

$C_{10}H_{15}SbJ_2$ (509.1). Ber. C 23.74, H 2.96, J 49.85.

Gef. » 23.37, » 3.05, » 49.54.

Methyl-diphenyl-stibin, $CH_3.Sb(C_6H_5)_2$.

25 g wie in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben, oder auch nach Lettermann¹⁾ dargestelltes Diphenylchlorstibin wurden in 100 g absolutem Äther gelöst und in die Lösung von 15 g Methylmagnesiumbromid in 250 g Äther eingegossen. Zur Vervollständigung

¹⁾ Inaug.-Dissert. Rostock 1911

der mäßig verlaufenden Reaktion wurde $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, mit Wasser zersetzt, der Äther in Kohlensäureatmosphäre abgetrennt, über Chlorcalcium abdestilliert und der immer unter Luftabschluß filtrierte Rückstand unter 16–18 mm Druck in Kohlensäure destilliert. Das von 160–190° Übergehende wurde noch einmal in gleicher Weise destilliert. Die Fraktion Sdp._{16–18} 172–180° bestand aus reinem Methyl-diphenylstibin, das bei nochmaliger Destillation größtenteils Sdp._{16–18} 174–177° (unkorr.) zeigte. Ausbeute: 10–11 g.

Farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl. Addierte bei 10-stündigem Erhitzen auf 100° kein Methyljodid oder Äthyljodid. Rauchte nicht an der Luft, oxydierte sich aber lebhaft. Unverdünntes Stibin blieb auch bei weit fortgeschrittener Oxydation völlig klar. Wird eine solche Substanz zur Darstellung der Derivate benutzt, so sind Irrtümer unvermeidlich.

0.2998 g Sbst.: 0.5918 g CO₂, 0.1243 g H₂O. — 0.7442 g Sbst.: 0.3911 g Sb₂O₄.

C₁₃H₁₃Sb (289.3). Ber. C 53.92, H 4.53, Sb 41.55.

Gef. » 53.84, » 4.64, » 41.50.

0.5248 g Sbst.: in 17.6 g Benzol 0.538° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 289. Gef. 283.

$D_4^{20} = 1.2134$. $n_D^{20} = 1.6021$. $n_F - n_C^{20} = 0.02399$.

Die Halogenadditionsprodukte wurden genau wie die des Dimethylphenylstibins, selbstverständlich unter Luftabschluß, dargestellt.

Chlorid. Derbe, farblose Prismen aus Tetrachlorkohlenstoff. Aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 144° (unkorr.).

0.3884 g Sbst.: 0.1644 g Sb₂O₄. — 0.3793 g Sbst.: 0.3011 g AgCl.

C₁₃H₁₃SbCl₂ (360.2). Ber. Sb 33.37, Cl 19.69.

Gef. » 33.43, » 19.64.

Bromid. Derbe, farblose Prismen aus Tetrachlorkohlenstoff. Nach dem Anreiben mit Äther Schmp. 148° (unkorr.). Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig Schmp. 148° (unkorr.). Nach erneutem Umkrystallisieren aus Äther Schmp. 148° (unkorr.).

0.4422 g Sbst.: 0.5613 g CO₂, 0.1160 g H₂O. — 0.3068 g Sbst.: 0.2562 g AgBr. — 0.6438 g Sbst.: 0.2166 g Sb₂O₄.

C₁₃H₁₃SbBr₂ (449.1). Ber. C 34.74, H 2.91, Sb 26.76, Br 35.59.

Gef. » 34.62, » 2.94, » 26.57, » 35.54.

Die Angabe Lettermanns¹⁾ Schmp. 200°, die schon aus systematischen Gründen wenig wahrscheinlich ist, muß auf einem Irrtum beruhen, der verständlich ist, da Lettermann sein Methyl-diphenylstibin nicht gereinigt und bei der Darstellung nicht für Luftausschluß

¹⁾ Inaug.-Dissert., Rostock 1911.

gesorgt hat. — Als wir genau nach Lettermanns Vorschrift verfahren, war das Stibin nach dem Entfernen des Äthers im Vakuum-exsiccator bereits so weitgehend oxydiert, daß weder das normale Bromid daraus dargestellt, noch durch Destillation unter vermindertem Druck in Kohlensäure nennenswerte Mengen reines Stibin herausgearbeitet werden konnten.

Äthyl-diphenyl-stibin, $C_2H_5.Sb(C_6H_5)_2$.

Die Darstellung geschah völlig analog der Methylverbindung. Das bei der ersten Destillation unter 16—18 mm Druck in Kohlensäureatmosphäre von 175—205° Übergehende lieferte beim nochmaligen Fraktionieren unter gleichen Bedingungen 10—11 g reines, von 186—196° übergehendes Äthyl-diphenylstibin, das bei erneuter Destillation größtenteils den Sdp._{16—18} 190—192° (unkorr.) zeigte.

Farbloses, dickflüssiges Öl. Addierte bei 10-stündigem Erhitzen auf 100° kein Methyljodid oder Äthyljodid. Rauchte kaum an der Luft, oxydierte sich jedoch lebhaft. Über das Verhalten des unverdünnten Stibins, sowie über die Darstellung der Derivate gilt das bei der Methylverbindung Gesagte.

0.5364 g Sbst.: 1.0840 g CO_2 , 0.2392 g H_2O . — 0.4518 g Sbst.: 0.2259 g Sb_2O_4 .

$C_{14}H_{15}Sb$ (303.3). Ber. C 55.39, H 4.98, Sb 39.63.

Gef. » 55.12, » 4.99, » 39.49.

0.5476 g Sbst. in 17.6 g Benzol 0.546° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 303. Gef. 291.

$D_4^{19.5} = 1.3541$. $n_D^{20.5} = 1.6309$. $n_F - n_C^{20.5} = 0.02732$.

Chlorid. Derbe, farblose Platten aus Tetrachlorkohlenstoff. Aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 163—164° (unkorr.).

0.4472 g Sbst.: 0.7322 g CO_2 , 0.1645 g H_2O . — 0.2694 g Sbst.: 0.1092 g Sb_2O_4 ; 0.2284 g Sbst.: 0.0925 g Sb_2O_4 . — 0.4240 g Sbst.: 0.3180 g AgCl. — 0.3679 g Sbst.: 0.2816 g AgCl.

$C_{14}H_{15}SbCl_2$ (374.2). Ber. C 44.90, H 4.04, Sb 32.12, Cl 18.95.

Gef. » 44.65, » 4.11, » 32.01, 31.98, » 18.55, 18.94.

Bromid. Monokline Tafeln aus Tetrachlorkohlenstoff. Aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 158° (unkorr.).

0.7001 g Sbst.: 0.9285 g CO_2 , 0.2062 g H_2O . — 0.4480 g Sbst.: 0.1467 g Sb_2O_4 . — 0.4375 g Sbst.: 0.3563 g AgBr.

$C_{14}H_{15}SbBr_2$ (463.16). Ber. C 36.27, H 3.27, Sb 25.95, Br 34.51.

Gef. » 36.17, » 3.30, » 25.86, » 34.66.

Bei der Darstellung der Ausgangsmaterialien und der Ausführung der Analysen wurden wir von Hrn. cand. chem. Erich Krause mit Fleiß und Geschick unterstützt. Wir sprechen ihm unsern besten Dank aus.