

Die Aufarbeitung der gasförmigen Reaktionsprodukte erfolgte wie bei Vers. 2a und b. Sie ergab die in Tafel I angegebenen (eingeklammerten) Ausbeutewerte. Im Reaktionsgefäß befanden sich zwei flüssige und eine kristalline Phase. Letztere bestand aus 3.35 g Methylammoniumnitrat, die sich leicht absaugen ließen. Die spezifisch schwerere Flüssigkeit enthielt das gesamte eingesetzte Lösungsmittel. Aus ihr konnten mit methanol. Kaliumhydroxydlösung 0.13 g Kaliumnitrat (entspr. 0.12 g Methylammoniumnitrat) gefällt werden. Zur Gewinnung des Nitromethans wurde anschließend zunächst das überschüss. Kaliumhydroxyd durch Einleiten von Kohlendioxyd als Carbonat gefällt und dann das Lösungsmittel vorsichtig an einer Widmer-Spirale abdestilliert. Es hinterblieben 0.5 g Nitromethan. Die spezifisch leichtere, dunkelbraun gefärbte Phase bestand zur Hauptsache aus einer wäßr. Lösung von Methylammoniumnitrat und dem (hier nicht isolierten) Polymerisat. Sie lieferte bei der Fällung mit methanol. Kaliumhydroxydlösung weitere 2.3 g Kaliumnitrat (entspr. 2.16 g Methylammoniumsalz), so daß die Gesamtausbe. 5.63 g (59.9 Mol) Methylammoniumnitrat betrug.

59. Friedrich Klages und Walter Rapp¹⁾: Über die Struktur des Stibiobenzols

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München]

(Eingegangen am 30. Dezember 1954)

Es wurde festgestellt, daß ein dem Phospho- und Arsenobenzol analog konstituiertes niedrigmolekulares Stibiobenzol nicht existiert. Statt seiner entstehen stets makromolekulare Reaktionsprodukte mit einem zu hohen Antimongehalt, auf die der Name Stibiobenzol übertragen wurde.

Im Rahmen einer anderweitigen Untersuchung der den Azoverbindungen formal entsprechenden Phospho- und Arsenoverbindungen sollte auch das in der Literatur verschiedentlich beschriebene Stibio- oder Antimonobenzol mit den genannten Substanzen verglichen werden. Hierbei stellte es sich jedoch heraus, daß keine der zahlreichen Vorschriften für seine Gewinnung zu einer exakt definierten Verbindung führte, so daß es zweckmäßig erschien, zunächst einmal die Frage der Existenz eines dem Phospho- und Arsenobenzol analog konstituierten Stibiobenzols der Zusammensetzung $(C_6H_5Sb)_x$ (für $x = 2$ bis höchstens 4) grundsätzlich zu klären.

Die wichtigsten Angaben über die Darstellung des Stibiobenzols stammen von H. Schmidt²⁾, der die Verbindung einmal bei der alkalischen Reduktion von Phenylstibonsäure mit Natriumdithionit in Form einer hellgelben Kristallmasse, ein zweites Mal bei der Reduktion von Phenylstibinigsäure-anhydrid in Eisessig mit Hypophosphit in Form eines amorphen braunen Pulvers und schließlich in einem dritten Fall unter ähnlichen Bedingungen auch in Form einer schwarzen, dem metallischen Antimon ähnlichen Substanz erhalten hat. Die angenommene Struktur wurde allerdings lediglich durch Antimonbestimmungen belegt. Später hat H. Lecoq³⁾ eine ähnliche Substanz auch durch saure Reduktion von Phenylstibonsäure mit amalgamiertem Zink gewinnen können.

¹⁾ Teil der Dissertat. W. Rapp, München 1954.

²⁾ Chem. Fabrik v. Heyden, Dtsch. Reichs-Pat. 268451 (1913); C. 1914 I, 309; Liebigs Ann. Chem. 421, 221 f. [1920].

³⁾ J. Pharm. Belgique 19, 133 [1937]; C. 1937 II, 2987.

Die Nacharbeitung dieser Vorschriften ergab:

1. Bei Reduktion von Phenylstibonsäure mit amalgamiertem Zink und konz. Salzsäure nach Lecoq fiel bei verschiedenen Reaktionstemperaturen eine schwarze, äußerlich dem metallischen Antimon ähnliche Substanz aus, deren Antimongehalt mit 78–79% (in einem Versuch auch 88%) den für die Summenformel $(C_6H_5Sb)_x$ berechneten Wert von 61.3% beträchtlich überschritt, so daß eine teilweise reduktive Spaltung der Sb-C-Bindungen eingetreten sein muß. Hierfür spricht auch das Auftreten von Antimonwasserstoff und Benzol im entweichenden Gas.

2. Bei Verwendung von Unterphosphoriger Säure als Reduktionsmittel trat unter ähnlichen Bedingungen (Phenylstibonsäure in 7 *n* HCl) erst nach längerem Kochen Reduktion ein. Dann aber fand sofort eine totale Aufspaltung sämtlicher vom Antimon ausgehenden Bindungen statt, so daß das ausfallende, äußerlich der bei Versuch 1 erhaltenen Substanz sehr ähnliche, metallisch-graue Reaktionsprodukt praktisch aus reinem Antimon bestand.

3. Die Reduktion des Phenylstibinigsäure-anhydrids mit Natriumhypophosphit in Eisessig nach H. Schmidt führte primär in der Tat zu einem unlöslich ausfallenden braunen Reaktionsprodukt. Dieses erwies sich jedoch als sehr empfindlich gegen elementaren Sauerstoff; es erleidet beim Stehenlassen an der Luft eine schon nach wenigen Minuten wahrnehmbare, unter Farbaufhellung nach Hellbraun vor sich gehende Gewichtszunahme von etwa 8%, die nach etwa 12 Stdn. beendet ist. Danach kann H. Schmidt unter den von ihm angegebenen Bedingungen nur ein schon nachoxydiertes Präparat analysiert haben, so daß der damals gefundene Antimongehalt nicht als Beleg für die angenommene Zusammensetzung angesehen werden darf.

Analysiert man streng unter Luftausschluß gewonnene Präparate, so erhält man auch hier zu hohe Antimonwerte. Die vollständige Elementaranalyse führt zu der Summenformel $C_6H_5O_{0.4}Sb_{1.25}$. Nach dem Stehenlassen an der Luft sinkt der Antimongehalt zwar annähernd auf den von H. Schmidt angegebenen Wert ab, jedoch nicht, weil sich ein „echtes Stibiobenzol“ gebildet hat, sondern als Folge der Autoxydation, und man erhält nunmehr bei der Elementaranalyse die durchschnittliche Zusammensetzung $C_6H_5O_{1.8}Sb_{1.25}$.

Auch hier muß also eine, allerdings im Gegensatz zu Versuch 1 und 2 relativ geringe reduktive Aufspaltung der C-Sb-Bindungen stattgefunden haben. Ferner zeigt der Gehalt von 0.4 O-Atomen pro 1.25 Sb-Atomen im Primärprodukt an, daß seine Ausfällung bereits in einem Zeitpunkt stattfindet, in dem die Entfernung des Sauerstoffs erst zu ca. 65% vollzogen ist.

4. Als eines der wenigen auf Grund eines scharfen Schmelzpunktes exakt definierbaren, monophenylsubstituierten Antimonderivate wurde schließlich noch das Phenyldijodstibin der Reduktion mit Zink in alkoholischer Salzsäure unterworfen, um mit Sicherheit alle durch eine evtl. Unreinheit des Ausgangsmaterials bedingten Fehlerquellen auszuschließen. Aber auch hier wurde wie bei der Reduktion der Phenylstibonsäure eine schwarze antimonartige Substanz mit einem Sb-Gehalt von 85–88% erhalten, die in diesem Fall außer Kohlenstoff, Wasserstoff und wiederum etwas Sauerstoff auch Jod enthielt. Aus dem Atomverhältnis C:H:O = 2:5:~1 folgt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit, daß es sich nicht mehr um ein Phenyl- sondern um ein

Äthoxyderivat des Antimons handelt. Es muß hier also vor Vollendung der eigentlichen Reduktionsreaktion eine sogar vollständige Abspaltung der Phenylreste und eine partielle Alkoholyse der Sb-J-Bindungen stattgefunden haben.

Danach war in keinem der vier untersuchten Fälle ein reines Stibiobenzol entstanden, und auch die weitere Möglichkeit, daß in den erhaltenen Reaktionsprodukten jeweils ein Gemisch des gesuchten Stibiobenzols mit elementarem Antimon vorliegt, konnte weitgehend ausgeschlossen werden. Denn einerseits gelang es niemals, durch Auskochen mit Chloroform und ähnlichen Solventien für Phospho- oder Arsenobenzol ein niedrigmolekulares Stibiobenzol (oder eine andere niedrigmolekulare Substanz) zu extrahieren, andererseits wäre es auch bei einer makromolekularen Struktur des gegebenenfalls entstandenen Stibiobenzols nicht gut denkbar, wieso bei einer rein mechanischen Beimengung von annähernd 20 % tief schwarzem metallischem Antimon zu dem wahrscheinlich farblosen Stibiobenzol optisch homogene schokoladebraune Farbtöne auftreten können. Man gewinnt vielmehr den Eindruck, als ob unter den Versuchsbedingungen jeweils in sich einheitliche makromolekulare Substanzen entstehen würden, die in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen eine unterschiedliche Zusammensetzung zeigen.

Die Bildung derartiger makromolekularer Stoffe kann in gewissem Sinne mit dem Verkohlungsprozeß verglichen werden, denn die bei der Reduktion der Antimonverbindungen auftretenden freien Sb-Valenzen dürften sich in ähnlicher Weise unter Ausbildung von Sb-Sb-Bindungen gegenseitig absättigen, wie es die bei der thermischen Zersetzung organischer Verbindungen auftretenden freien Kohlenstoffvalenzen unter Ausbildung von C-C-Bindungen tun. In beiden Fällen entsteht ein makromolekularer Stoff von brauner bis schwarzer Farbe, dessen Grundbaustein aus den Elementatomen (Sb bzw. C) besteht, und dessen endständige Valenzen durch die nicht abgespaltenen Gruppen der Ausgangsverbindungen besetzt sind. Die Struktur der entstehenden makromolekularen Verbindung schwankt in unserem Fall zwischen zwei Extremen: 1. Es werden sämtliche Sb-Valenzen freigelegt, und die Antimonatome vernetzen sehr eng zu einem dreidimensionalen Atomgitter. Dieser Grenzfall ist bei der Bildung von elementarem Antimon (Versuch 2) verwirklicht. 2. Es bleibt an jedem Sb-Atom eine Bindung zu einem der ursprünglichen Substituenten (in unserem Fall die zu dem Phenylrest) erhalten. Dann können nur Fadenmoleküle entstehen, die (abgesehen von den Endgruppen) streng die Zusammensetzung des Stibiobenzols aufweisen sollten. Bei sämtlichen zwischen diesen beiden Extremen liegenden Substanzen tritt zwangsläufig ebenfalls Vernetzung zu dreidimensionalen Makromolekülen ein, die aber nicht dieselbe Verknüpfungsdichte wie beim elementaren Antimon erreicht.

Zusammenfassend kommt man also zu folgendem Ergebnis: Ein niedrigmolekulares, dem Phospho- und Arsenobenzol analog konstituiertes Stibiobenzol existiert nicht, und eine makromolekulare Verbindung gleicher Zusammensetzung konnte bisher ebenfalls nicht dargestellt werden. Die Beibehaltung des Namens Stibiobenzol für die unter 1. und 3. beschriebenen Präparate hat daher nur dann einen Sinn, wenn man unter dieser Bezeichnung in Zukunft alle im wesentlichen nur aus Antimon und Phenylresten aufgebauten makromolekularen Substanzen verstehen will, deren Zusammensetzung zwischen den Grenzwerten Sb_x und $(C_6H_5Sb)_x$ schwankt. Die dem Phospho- und Arsenobenzol entsprechende Summenformel $(C_6H_5Sb)_x$ fungiert hier also nur als

idealer Grenzwert der Zusammensetzung, den zu erreichen erst dann Aussicht besteht, wenn es gelingt, die Sb-O- (bzw. Sb-Hal-) Bindungen unter vollständiger Intaktilassung der anscheinend sehr labilen Sb-C-Bindungen zu spalten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

1. Reduktion von Phenylstibonsäure ($C_6H_5 \cdot SbO_3H_2$): a) Eine Lösung von 10 g einer nach H. Schmidt⁴⁾ gewonnenen, durch Behandlung mit Aktivkohle in salzsaurer Lösung möglichst weitgehend entfärbten Phenylstibonsäure in 100 ccm 25–30-proz. Salzsäure wurde zusammen mit 20 g amalgamierten Zinkgranalien unter Durchleiten eines Stickstoffstromes langsam auf 80–90° erwärmt (Wasserbad). Die Reaktion setzte erst nach einer Inkubationszeit von etwa 15 Min. ein, verlief dann aber sehr stürmisch und wurde schließlich nach Zusatz von weiteren 30 ccm konz. Salzsäure durch nochmaliges 1stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad (bis zur vollständigen Auflösung des Zinks) beendet. Es fielen 4–5 g (ca. 75% d.Th., in bezug auf das eingesetzte Antimon) eines schweren schwarzen Niederschlags aus, dessen Antimongehalt zwischen 78 und 79% schwankte, und der nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator luftbeständig war.

Die entwickelten Gase wurden durch eine mit Eis-Kochsalz gekühlte Falle und anschließend zur Absorption des entstandenen Antimonwasserstoffs⁵⁾ durch zwei mit 6-proz. Quecksilber(II)-chlorid-Lösung gefüllte Waschflaschen geleitet. Hierbei wurden 2 ccm Benzol (50% der theoret. möglichen Menge) und 220 mg Antimonwasserstoff (~5% d.Th.) aufgefangen.

b) Zu einer Lösung von 2.5 g Phenylstibonsäure in 30 ccm 30-proz. Salzsäure wurden 25 ccm einer 60-proz. wäbr. Lösung von Unterphosphoriger Säure hinzugegeben. Die Reaktion setzte erst nach längerem Kochen unter Rückfluß ein und lieferte einen Niederschlag von 0.43 g (35% d.Th.) eines 99.4-proz. grauen Antimons.

2. Reduktion von Phenylstibinigsäure-anhydrid ($C_6H_5 \cdot SbO$): Eine Lösung von 8 g Phenylstibinigsäure-anhydrid⁶⁾ in einer Mischung von 100 ccm Eisessig und 100 ccm Aceton wurde in einem Rundkolben mit angeschmolzener Glasritze mit einer Lösung von 20 g Natriumhypophosphit in 35 ccm Eisessig versetzt und nach vollständiger Verdrängung der Luft durch einen Kohlendioxyd-Strom 3 Stdn. im Wasserbad auf 75° erhitzt. Das sich langsam in Form eines amorphen Pulvers abscheidende schokoladebraune Reaktionsprodukt konnte mit Hilfe des Kohlendioxyd-Überdrucks leicht unter völligem Luftausschluß durch die Glasritze abfiltriert sowie gewaschen (mit luftfreiem Aceton) und getrocknet werden. Die Ausb. an dem unter Kohlendioxyd gewogenen Präparat betrug 5.8 g (ca. 90% d.Th., in bezug auf das eingesetzte Antimon).

$C_6H_5O_{0.4}Sb_{1.25}$ (235.6) Ber. C 30.57 H 2.14 O 2.72 Sb 64.57

Sbst. 1: Gef. C 30.16 H 2.22 O⁷⁾ 2.92 Sb 64.7

Sbst. 2: Gef. C 30.73 H 2.13 O⁷⁾ 2.94 Sb 64.2

Nach 15stdg. Stehenlassen an der Luft hatten beide Substanzen eine etwa 8-proz. Gewichtszunahme erfahren und zeigten nun die folgenden Analysenwerte:

$C_6H_5O_{1.8}Sb_{1.25}$ (258.0) Ber. C 27.92 H 1.95 O 11.16 Sb 58.97

Sbst. 1: Gef. — — — Sb 58.8

Sbst. 2: Gef. C 27.12 H 1.74 O⁷⁾ 11.84 Sb 59.3

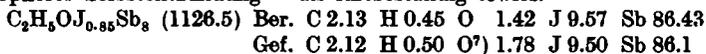
4) Liebigs Ann. Chem. **421**, 188 [1920].

5) H. Reckleben u. A. Güttig, Z. analyt. Chem. **49**, 83 [1910].

6) H. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. **421**, 217 [1920].

7) — Differenz gegen 100%.

3. Reduktion von Phenyl-dijodstibin ($C_6H_5 \cdot SbJ_2$): Kocht man eine Lösung von 11 g Phenyl-dijodstibin⁶⁾ in 55 ccm Äthanol nach Zusatz von 25 g Zinkgranalien und 110 ccm konz. alkohol. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß, so überzieht sich das Zink trotz kräftiger Wasserstoffentwicklung lediglich mit einer dünnen schwarzen Schicht. Erst nach nochmaligem Einleiten von Chlorwasserstoff und Zugabe einer einzigen weiteren Zinkgranalie setzte die eigentliche Reduktionsreaktion in stärkerem Umfang ein, und es schied sich im ganzen 1.34 g (33 % d. Th., in bezug auf das eingesetzte Antimon) eines schwarzen Niederschlags ab, der sich – abgesehen von einem nicht reproduzierbaren Fall von pyrophorer Selbstentzündung – als luftbeständig erwies.



In der Mutterlauge konnten Jodbenzol, im entweichenden Gas Antimonwasserstoff nachgewiesen werden.

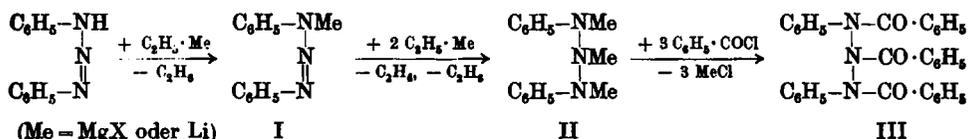
60. Friedrich Klages und Walter Mesch¹⁾: Über das Verhalten von Triazenen bei Anlagerungsreaktionen, ein Beitrag zur Reaktivität der N=N-Doppelbindung²⁾

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität München]

(Eingegangen am 13. Januar 1955)

Beim Übergang von Azoverbindungen zu Triazenen beobachtet man eine starke Herabsetzung der Befähigung der N=N-Doppelbindung zu nucleophilen Anlagerungsreaktionen, die elektronentheoretisch gedeutet werden kann. Es ist daher – entgegen den Angaben Gilmans – nicht möglich, auf diesem Wege zu Triazanderivaten zu gelangen.

Bekanntlich zeigt die N=N-Doppelbindung der Azoverbindungen eine gewisse Tendenz, nucleophile Anlagerungsreaktionen unter Bildung von Hydrazinderivaten einzugehen. Durch entsprechende Anlagerung nucleophiler Reagenzien an die N=N-Doppelbindung von Triazenen sollte es daher möglich sein, auf einfachem Wege zu Triazanderivaten zu gelangen. So glaubte z. B. H. Gilman³⁾, durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Diazoaminobenzol und anschließende Benzoylierung in glatter Reaktion das 1.3-Diphenyl-1.2.3-tribenzoyl-triazan (III) erhalten zu haben, eine Reaktion, die man auf Grund des Verhaltens von Azobenzol gegenüber Grignard-Verbindungen⁴⁾ etwa folgendermaßen formulieren müßte:



⁶⁾ Bei der Reinigung des nach H. Schmidt (l.c.⁶⁾, S. 218) hergestellten Präparats durch Umkristallisieren aus Eisessig darf die Temperatur 80–90° nicht überschreiten, da sonst der Bodenkörper leicht eine teilweise Zersetzung unter Bildung von rotem Antimontrijodid erleidet.

¹⁾ Teil der Dissertat. W. Mesch, München 1954.

²⁾ Vorgetragen auf dem Chemikertreffen Innsbruck: Angew. Chem. 65, 260 [1953].

³⁾ H. Gilman u. R. M. Pickens, J. Amer. chem. Soc. 47, 2411 [1925].

⁴⁾ H. Gilman und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 47, 2406 [1925]; J. org. Chemistry 2, 84 [1937].