

FRIEDRICH NERDEL, JOACHIM BUDDRUS¹⁾ und KLAUS HÖHER²⁾

Reaktionen von Glykolen mit Antimon(V)-acetat und Triphenylstibinoxid. Zwischenprodukte bei der Glykolspaltung

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg
(Eingegangen am 25. Juli 1963)

Während $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OAc})_6]$ α -Hydroxyketone zu den entsprechenden Diketonen oxydiert, entstehen mit α -Glykolen SbV-haltige Fünfringe, die beim Erhitzen nach Art der Glykolspaltung fragmentiert werden. Ähnliche, analog fragmentierbare Heterocyclus sind aus Triphenylstibinoxid und α -Glykolen erhältlich. Das Verhalten dieser Fünfringe gegenüber Brom und *N*-Brom-succinimid wird beschrieben.

Vor einiger Zeit wurde die Darstellung gemischter Anhydride aus Carbonsäuren und anorganischen Sauerstoffsäuren beschrieben³⁾. So bildet sich aus SbCl_5 und Natriumacetat in Acetanhydrid Antimonpentaacetat, das als Komplex I ausfällt⁴⁾.



1

I bildet farblose, hygroskopische Kristalle, die sich leicht in Eisessig lösen, aber bisher nicht umkristallisieren ließen. Inzwischen haben wir das chemische Verhalten, insbesondere das Oxydationsvermögen der Substanz untersucht, was uns vor allem für einen Vergleich mit Bleitetraacetat interessant erschien.

Bei der Einwirkung des Natrium-hexaacetoxyantimonats (im folgenden als SbV-Acetat abgekürzt) auf α -Hydroxyketone in Eisessig oder Dioxan erfolgte alsbald Reaktion unter Gelbfärbung. Die dabei gebildeten Dicarbonylverbindungen ließen sich in 24–98-proz. Ausbeute isolieren.

Oxydation von α -Hydroxyketonen zu α -Diketonen in Dioxan bei 100°^{*)}

| Nr. | Ausgangsverbindung | Endprodukt | Ausb. % |
|-----|--------------------|---------------|---------|
| 1 | Benzoin | Benzil | 98 |
| 1a | Benzoin | Benzil | 97 |
| 2 | Furoin | Furil | 94 |
| 3 | Anisoin | Anisil | 96 |
| 4 | Butyroin | Dibutyryl | 41 |
| 5 | Acetoin | Diacetyl | 24 |
| 6 | Propioin | Dipropionyl | 30 |
| 7 | Pivaloin | Dipivaloyl | 35 |
| 8 | Benzoylcarbinol | Phenylglyoxal | 76 |

*) Bei Versuch 1a in Eisessig bei 117°.

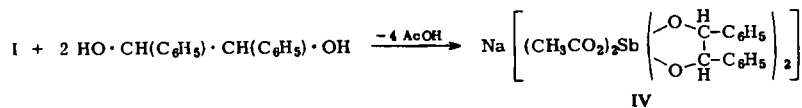
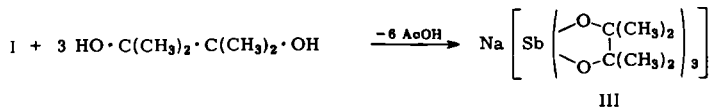
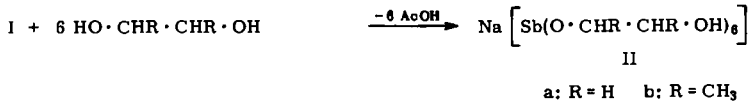
¹⁾ Teil der Dissertat., Techn. Univ. Berlin 1961.

²⁾ Aus der Diplomarb. 1961 und der demnächst erscheinenden Dissertat.

³⁾ F. NERDEL und W. BURGHARDT, *Naturwissenschaften* **47**, 178 [1960].

⁴⁾ Ursprünglich³⁾ als $\text{Sb}(\text{OAc})_5$ formuliert, womit zufälligerweise die C,H-Analysenwerte übereinstimmen. Auf Natrium wurde damals nicht geprüft.

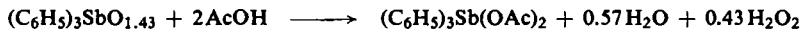
Sb^V-Acetat verhält sich darin analog dem Pb-^{IV}-Acetat⁵⁾. Unterschiede ergeben sich im Verhalten gegenüber α -Glykolen. Es tritt — von einer Ausnahme abgesehen — *keine* Glykolspaltung ein. Stattdessen bilden sich Verbindungen, die sowohl die Glykolkomponente als auch das Oxydationsmittel enthalten. Äthylenglykol und *meso*-Butandiol-(2.3) liefern die offenkettigen Verbindungen IIa und IIb, Pinakon und *meso*-Hydrobenzoin die cyclischen Verbindungen III und IV:



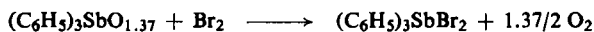
Wichtige Anhaltspunkte für die Strukturen geben die IR-Spektren^{*)}. Die Abwesenheit von CO-Banden in den Spektren der Verbindungen IIa, IIb und III zeigt die vollständige, das Vorhandensein derselben im Spektrum der Verbindung IV eine teilweise Alkoholyse der Acetatgruppen des Sb^V-Acetats an. Die Ergebnisse der Totalanalyse führten dann zur Aufstellung obiger Strukturen. Während IIa und IIb keine definierten Pyrolysenprodukte liefern, ergibt III beim Erhitzen oberhalb 300° *Aceton* in 52-proz. Ausbeute und IV in siedendem Eisessig (oder bei der trockenen Destillation) *Benzaldehyd* (59%).

Auch solche antimonhaltigen Fünfringe, die *keine* negative Ladung besitzen, zerfallen auf ähnliche Weise. Derartige Fünfringe sind aus „Triphenylstibinoxid“ erhältlich. (Triphenylstibindiacetat und -dichlorid reagieren nicht mit Glykolen.) Das Oxid bildet sich nach H. SCHMIDT⁶⁾ aus Triphenylstibin und H₂O₂ und soll die Formel (C₆H₅)₃SbO besitzen. Tatsächlich ist es peroxidhaltig.

Dies zeigt einmal die Umsetzung mit Essigsäure. Es entsteht dabei neben Wasser auch H₂O₂, welches durch Titration quantitativ bestimmt wurde. Dabei ergab sich die Formel (C₆H₅)₃SbO_{1.43}:



Einen weiteren Hinweis auf peroxidischen Sauerstoff erbrachte die Umsetzung mit Brom, welches merkwürdigerweise den Sauerstoff — und zwar den gesamten — verdrängt. Volumetrische Bestimmung desselben führte zur Formel (C₆H₅)₃SbO_{1.37}, in ungefährender Übereinstimmung mit obiger Summenformel:



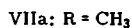
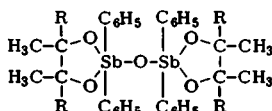
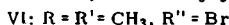
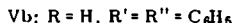
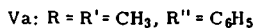
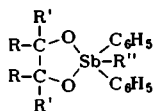
*) Die IR-Spektren von IIa, III und IV sollen in der Kartei „Dokumentation der Molekülspektroskopie“ (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, Butterworths Scientific Publications, London W. C. 2) referiert werden.

5) E. BAER, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1597 [1940].

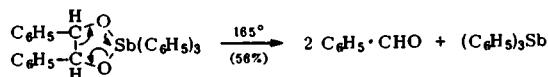
6) Liebigs Ann. Chem. **429**, 123 [1922].

Auf welche Weise der peroxidische Sauerstoff gebunden ist, konnten wir nicht entscheiden (Triphenylstibinoxid läßt sich weder umkristallisieren noch sonstwie reinigen).

Bei der Umsetzung mit Glykolen verhält sich $(C_6H_5)_3SbO$ allerdings wie ein (normales) Oxid. Jedenfalls waren keine peroxidhaltigen Reaktionsprodukte erhältlich.



Mit Pinakon entstehen die Verbindungen Va und VIIa, mit *meso*-Hydrobenzoin Vb, mit *meso*-Butandiol-(2.3) VIIb. Alle diese Verbindungen erleiden beim Erhitzen die *vermutete* Fragmentierung, z. B.:

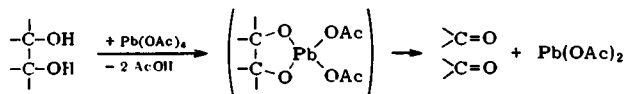


Bei der Einwirkung von Brom (ferner *N*-Brom-succinimid) auf Va tritt Bromolyse einer Sb—C₆H₅-Bindung ein, wobei Brombenzol und Verbindung VI entstehen. Anders verläuft die Reaktion mit Vb. Es bilden sich Benzoin und Triphenylstibindibromid. Läßt man auf Vb nicht Brom, sondern *N*-Brom-succinimid einwirken, so entstehen Benzil und Triphenylstibindibromid. Auf diese Weise läßt sich *meso*-Hydrobenzoin (in Form der Verbindung Vb) je nach den Bedingungen, in seine drei möglichen Dehydrierungsprodukte (Benzaldehyd, Benzoin oder Benzil) überführen.

Der Mechanismus dieser Reaktion läßt sich vorerst nicht mit Sicherheit angeben. Wir sind dabei zu prüfen, ob sich diese spezifisch verlaufenden Oxydationsreaktionen auch auf andere α -Glykole (mit primären oder sekundären OH-Gruppen) übertragen lassen.

DISKUSSION

Antimon(V)-acetat ist ein schwächeres Oxydationsmittel als Bleitetraacetat. Zwar werden α -Hydroxyketone zu α -Diketonen oxydiert (was man schon mit Kupfer(II)-acetat erreichen kann⁷⁾), α -Glykole hingegen bilden mit Antimon(V)-acetat Reaktionsprodukte, die erst bei Temperaturen oberhalb 200° nach Art der Glykolspaltung zerlegt werden. Derartige heterocyclische Fünfringe wurden von R. CRIGEE und



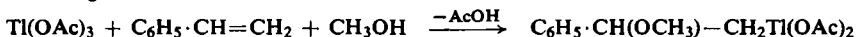
Mitarbb. 8,9) auf Grund eingehender kinetischer Untersuchungen als mögliche Zwischenprodukte bei der Glykolspaltung mit Pb^{IV}-Acetat angenommen, ließen sich allerdings nie fassen. Auch Versuche mit Kobalt(III)-acetat und Manganacetaten, welche Glykole ebenfalls spalten, wenn auch in schlechteren Ausbeuten, führten nie zu isolierbaren glykolhaltigen Zwischenprodukten⁸⁾.

7) P. RUGGLI und P. ZELLER, Helv. chim. Acta 28, 745 [1945].

8) R. CRIGEE, L. KRAFT und B. RANK, Liebigs Ann. Chem. 507, 159 [1933].

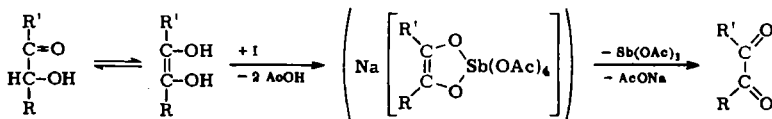
9) R. CRIGEE und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. 599, 81 [1956].

Hingegen lassen sich Verbindungen, die sowohl das Metallacetat (als Oxydationsmittel) als auch die zu oxydierende Substanz enthalten, isolieren, wenn man als zu oxydierende Verbindungsklasse bestimmte Olefine wählt¹⁰⁾:



Die Verbindung IV entsteht beim Erhitzen von *meso*-Hydrobenzoin mit Sb^V-Acetat in Dioxan auf 100°. Wählt man siedenden Eisessig als Reaktionsmedium, so tritt Oxydation unter Bildung von Benzaldehyd ein. Hier erfolgt also *unmittelbar Glykolspaltung*. Es ist anzunehmen, daß dabei IV als Zwischenprodukt gebildet wird.

Vermutlich verläuft auch die Oxydation von α -Hydroxyketonen zu α -Diketonen über ähnliche heterocyclische Fünfringe:



Verbindungen, die relativ leicht Endiole bilden, sollten demnach glatter oxydiert werden als solche, bei denen eine Endiolstruktur nicht begünstigt ist. Wie die Tabelle zeigt, werden die relativ leicht enolisierbaren aromatischen Verbindungen Benzoin, Furoin, Anisoin und Benzoylcarbinol tatsächlich in hoher Ausbeute, die kaum zur Enolisierung neigenden Verbindungen Butyroin, Propioin, Acetoin und Pivaloin in mäßiger Ausbeute zu den entsprechenden Dicarbonylen oxydiert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Antimon wurde nach Lösen der Substanzen in angesäuertem, weinsäurehaltigem Wasser mit KJ/Thiosulfat oder nach oxydativem Aufschluß, dem sich eine Reduktion mit SO₂/KBr anschloß, mit Jodlösung bestimmt¹¹⁾. In einigen Fällen wurde auch Na nach oxydativem Aufschluß und Entfernen von Sb (mit H₂S oder als flüchtiges SbJ₃) als Na₂SO₄ ermittelt.

Die Darstellung von *Natrium-hexaacetoxyanimonat* (I) erfolgte nach der Vorschrift für die Herstellung von „Antimonpentaacetat“⁽³⁾. Ausb. 52%, Schmp. ca. 300° (Zers.). Das Salz läßt sich nicht umkristallisieren; leicht löslich in Eisessig, mäßig in absol. warmem Dioxan (15 g/100 ccm bei ca. 50°). Durch Wasser und Alkohole wird es zu Essigsäure hydrolysiert.

Na[C₁₂H₁₈O₁₂Sb (499.0) Ber. Na 4.61 Sb 24.40 Gef. Na 4.24 Sb 23.30, 23.15

Reaktionen des Sb^V-Acetats

Oxydation von Benzoinen und Acyloinen zu Diketonen

Allgemeine Arbeitsweise: Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß werden 5–10 g *Hydroxyketon* mit der 1.2fach molaren Menge *Sb^V-Acetat* in 120 ccm absol. Dioxan 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Gemisch in Wasser, das 1.5 Mol Weinsäure enthält, gegossen. Die Isolierung der Diketone gestaltet sich unterschiedlich.

Benzil, Fural und Anisil werden abfiltriert und umkristallisiert.

Benzil: Schmp. 95°. *Fural*¹²⁾: Schmp. 165°. *Anisil*¹²⁾: Schmp. 132°.

¹⁰⁾ H. J. KABBE, Liebigs Ann. Chem. 656, 208 [1962].

¹¹⁾ H. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 421, 244 [1920].

¹²⁾ Darstellung von Furoin und Anisoin: R. ADAMS und C. S. MARVEL, Org. Syntheses, Coll. Vol. I, 94 [1948].

Bei Vorliegen aliphatischer Diketone wird die Weinsäurelösung ausgeäthert, der Äther mit NaHCO_3 neutralisiert, über Na_2SO_4 getrocknet und abgezogen. Bei der anschließenden Vakuumdestillation siedet das Diketon etwa 20° niedriger als unumgesetztes Acyloin.

Dibutyryl: Aus Butyrolin¹³⁾. Sdp.₁₀ $57-58^\circ$; *Dioxim*: Schmp. 179° . Der Nachlauf besteht aus unumgesetztem Butyrolin (18% des Ausgangsmaterials) und einer weiteren, zähflüssigen Fraktion vom Sdp.₁₀ $>90^\circ$.

Dipropionyl: Aus Propioin¹³⁾. Sdp.₁₀ $32-33^\circ$; *p-Nitro-phenylhydrazon*: Schmp. 278° . Der Nachlauf ist unverändertes Propioin (Sdp.₁₀ $57-60^\circ$, 12%).

Diacetyl: Aus Acetoin¹³⁾. Während der Aufarbeitung muß mehrmals (10mal) mit Äther extrahiert werden. Sdp. 87° , Ausb. 15% (Ausbeutebestimmung durch Herstellung des *Disemiacarbazons* (Schmp. 274°) vor der Destillation ergab 24%). Der Nachlauf besteht aus unumgesetztem Ausgangsmaterial (Sdp. 145° , 10%) und einem höher siedenden, bald verharzenden Öl.

Dipivaloyl: Aus Pivaloin¹³⁾. Sdp.₁₂ $67-68^\circ$; *Monoxim*: Schmp. 120° .

Die über $68/12$ Torr siedende Fraktion ist Pivaloin (55% der Ausgangsmenge).

Phenylglyoxal: Aus Benzoylcarbinol¹⁴⁾. Das rohe Diketon wurde mit *o-Phenylendiamin* als *2-Phenyl-chinoxalin* (Schmp. 78°) charakterisiert.

Umsetzungen mit α -Glykolen

Mit Äthylenglykol: 30 g $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OAc})_6]$ (I) werden in 40 ccm wasserfreiem Äthylenglykol suspendiert. Die Mischung wird erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Durch Kühlen und längeres Reiben an den Glaswänden fällt *Ila* in glänzenden Blättchen aus. Schmp. 128.5° (aus wenig Isopropylalkohol), Ausb. 14 g (46%).

| | | | | |
|--|---------------------|--------------|---------------|-----------------|
| $\text{Na}[\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{Sb}$ (511.1) | Ber. C 28.20 | H 5.87 | Na 4.50 | Sb 23.83 |
| | Gef. C 28.55, 28.30 | H 5.80, 5.75 | Na 4.39, 4.04 | Sb 23.45, 24.04 |

Mit meso-Butandiol-(2.3): 30.0 g I, 40 ccm meso-Butandiol-(2.3) und 40 ccm Dioxan werden zum Sieden erhitzt, wobei sich I fast völlig löst. Nach Filtrieren und Einengen der Lösung fallen 16.2 g rohes *Iib* aus. Schmp. 128° (aus Essigester), Ausb. 9.1 g (28%).

| | | | | |
|--|--------------|--------|---------|----------|
| $\text{Na}[\text{C}_{24}\text{H}_{54}\text{O}_{12}\text{Sb}$ (679.4) | Ber. C 42.39 | H 8.02 | Na 3.39 | Sb 17.93 |
| | Gef. C 42.62 | H 8.04 | Na 3.28 | Sb 17.85 |

Mit Pinakon: 30.0 g frisch hergestelltes I werden in 200 ccm absol. Dioxan durch Erwärmen auf 90° und Schütteln weitgehend gelöst. Die Mischung wird durch einen Büchnertrichter filtriert, wobei rund 8 g I zurückbleiben. Nach Versetzen der Lösung mit 10 g wasserfreiem Pinakon in etwas Dioxan scheidet sich das Addukt *III* rasch ab. Aus viel absol. Methanol (2 g/0.5 l Methanol) feine Nadeln. Ausb. 13.5 g (97%).

| | | | | |
|---|---------------------|--------------|---------------|-----------------|
| $\text{Na}[\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{Sb}$ (493.3) | Ber. C 43.82 | H 7.31 | Na 4.66 | Sb 24.72 |
| | Gef. C 43.59, 43.97 | H 7.22, 7.45 | Na 3.05, 3.09 | Sb 24.85, 25.33 |

Pyrolyse: 2 g *III* werden in einem Kölbchen mit kleiner Flamme erhitzt. Es destilliert Aceton ab, der Rückstand ist fest und etwas verkohlt. Aceton wurde als *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* nachgewiesen. Schmp. 124° , Ausb. 1 g (52%).

Mit meso-Hydrobenzoin

a) In Eisessig: 5.0 g I und 2.1 g meso-Hydrobenzoin werden in absol. Eisessig 3 Stdn. erhitzt. Der entstehende Benzaldehyd wird als *2.4-Dinitro-phenylhydrazon* (Schmp. 239°) gefällt. Ausb. 52%.

¹³⁾ J. M. SNELL und S. M. McELVAIN, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 114 [1943].

¹⁴⁾ H. HUNNIUS, Ber. deutsch. chem. Ges. 10, 2011 [1877].

b) *In Dioxan*: 6.0 g I werden in 30 ccm absol. Dioxan durch kurzzeitiges Erwärmen größtenteils gelöst. Die filtrierte Lösung wird mit 3.2 g *meso*-Hydrobenzoin in etwas Dioxan versetzt und 1–5 Min. unter Rückfluß erhitzt, wobei das Reaktionsprodukt IV meistens sofort, spätestens nach 2 Tagen, ausfällt. Nach Filtrieren und Waschen mit Dioxan kleine Nadeln, die keinen Schmelzpunkt zeigen. Ausb. 3.5 g (69%). IV ist kaum löslich und läßt sich nicht umkristallisieren. Analysenwerte und IR-Spektrum beziehen sich auf sofort ausgefallene Kristalle.

Na[C₃₂H₃₀O₈Sb (687.4) Ber. C 55.85 H 4.36 Na 3.35 Sb 17.73
Gef. C 56.27, 55.61 H 4.34, 4.70 Na 3.72 Sb 17.90

Benzaldehyd aus IV

a) IV wird in Eisessig suspendiert und auf 120° erhitzt. In der entstehenden Lösung läßt sich *Benzaldehyd* nachweisen. *2,4-Dinitro-phenylhydrazon*: Schmp. 237°.

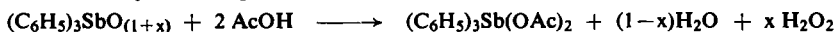
b) 7.00 g IV werden i. Vak. langsam mit freier Flamme erhitzt. Es destillieren 1.25 g *Benzaldehyd* ab.

Reaktionen des Triphenylstibinoxids

Triphenylstibinoxid läßt sich nach H. SCHMIDT⁶⁾ aus Triphenylstibin und H₂O₂ in Wasser/Aceton als voluminöse, stark wasserhaltige, farblose Masse erhalten. Die Substanz wird 48 Stdn. auf Ton getrocknet, anschließend über KOH i. Vak. aufbewahrt. Nach vorhergehendem Erweichen zersetzt sich das Oxid oberhalb 170°. Es läßt sich nicht reinigen.

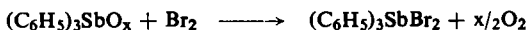
C₁₈H₁₅O_{1.4}Sb (375.5) Ber. C 57.55 H 4.00 Gef. C 57.77 H 4.42

Mit Essigsäure: In wenig Essigsäure suspendiertes Triphenylstibinoxid wird durch Erhitzen in Lösung gebracht. (In dieser Lösung läßt sich nach Versetzen mit verd. Schwefelsäure und Filtrieren mit Ti^{IV}-Sulfat H₂O₂ nachweisen.) Nach dem Abkühlen wird wäßr. Kaliumjodidlösung hinzugefügt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat bestimmt. ((C₆H₅)₃Sb(OAc)₂ setzt aus Kaliumjodidlösung kein Jod frei, zumindest nicht unter diesen Bedingungen.)



| Einwaage an Oxid (g) | ccm 0.1 n Na ₂ S ₂ O ₃ (a) | $x = \frac{369 a}{2 \cdot 10^4 g - 16a}$ | Formel |
|----------------------|---|--|---|
| 1.08 | 24.72 | 0.430 | (C ₆ H ₅) ₃ SbO _{1.43} |
| 1.00 | 22.40 | 0.421 | (C ₆ H ₅) ₃ SbO _{1.42} |
| 0.65 | 15.44 | 0.446 | (C ₆ H ₅) ₃ SbO _{1.44} |

Mit Brom: Eine genau (z. B. 0.500 g) eingewogene Menge des Oxids wird in einem 250-ccm-Dreihalskolben mit wenig Chloroform überschichtet. Nach Verdrängen der Luft durch reines CO₂ läßt man Brom in CHCl₃ langsam zutropfen, wobei freiwerdender *Sauerstoff* durch den CO₂-Strom in eine vollständig mit konz. Kalilauge gefüllte Gasbürette überführt wird. Die quantitative Absorption des Kohlendioxids gestattet die volumetrische Bestimmung von zurückbleibendem Sauerstoff. Die verwendete, vereinfachte Apparatur ermöglichte keine exakte, aber doch zufriedenstellende Ermittlung der entwickelten Sauerstoffmenge.



| Einwaage (g) | Sauerstoffvolumen in ccm (a) | $x = \frac{353 a}{12050 g - 16a}$ | Formel |
|--------------|------------------------------|-----------------------------------|---|
| 0.500 | 24.5 | | |
| 0.500 | 23.1 | 1.37 | (C ₆ H ₅) ₃ SbO _{1.37} |
| 0.500 | 20.2 | | |
| 0.500 | 20.5 | | |
| | 22.1 (Mittel) | | |

Mit Pinakon: 5.0 g gepulvertes $(C_6H_5)_3SbO$ werden in 15 g warmem, wasserfreiem Pinakon suspendiert. Die Mischung wird unter Rühren schnell auf 110° , dann kurz auf $120-130^\circ$ erwärmt. Dieser Vorgang sollte maximal $1\frac{1}{2}$ Min. dauern. Die klare Lösung wird gekühlt und mit 4 ccm Methanol versetzt. Nach Reiben der Gefäßwände kristallisiert Va über Nacht im Kühlschrank aus (3.5 g, 55% Rohausb.). Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Aus wenig absol. Äthanol läßt sie sich — wenn auch schwierig — reinigen. Schmp. 92° , Ausb. 2.0 g (32%). Der Reinheitsgrad läßt sich durch Bromtitration leicht ermitteln.

$C_{24}H_{27}O_2Sb$ (469.3) Ber. C 61.45 H 5.75 Gef. C 60.54, 61.34 H 5.81, 5.89

Acetolyse von Va: 0.81 g Va werden in wenig Eisessig kurz erhitzt. Nach dem Abkühlen scheiden sich 0.61 g Triphenylstibindiacetat ab, Schmp. 214° (aus Essigester; keine Depression mit authent. Probe⁶⁾), Ausb. 76%. Das Filtrat wird zu $\frac{1}{3}$ seines Vol. mit Wasser versetzt, aufgekocht, gekühlt und filtriert. Die Lösung wird vorsichtig zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Benzol aufgenommen und mit 2 Tropfen Wasser versetzt, wobei Pinakon-hexahydrat vom Schmp. $40-45^\circ$ ausfällt.

Thermische Spaltung von Va: 2.00 g Va werden auf $240-250^\circ$ erhitzt, wobei 0.36 g Aceton abdestillieren (2.4-Dinitro-phenylhydrazon, Schmp. 126°). Der Rückstand wird in etwas Petroläther mit Aktivkohle behandelt und filtriert. Bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert $(C_6H_5)_3Sb$ aus. Schmp. 48° (aus Methanol), Ausb. 73% an Aceton.

Bromierung von Va: 1.41 g Va werden in wenig $CHCl_3$ gelöst und mit Bromlösung (2.45 ccm Brom/100 ccm $CHCl_3$) versetzt. Nach Zugabe von 6.10 ccm (97.5 Mol-%) Brom bleibt die Bromfarbe bestehen (die Reaktion verläuft momentan und exotherm). Die Lösung wird eingengt, mit Methanol versetzt, aufgekocht und heiß filtriert. Dabei ließ sich etwas Triphenylstibindibromid vom Schmp. 216° isolieren (Ausb. unter 1%). Beim Abkühlen scheiden sich 1.15 g kristallines VI ab. Schmp. 133° (aus Chlf./Methanol), Ausb. 81%.

$C_{18}H_{22}BrO_2Sb$ (472.1) Ber. C 45.77 H 4.67 Br 16.95
Gef. C 45.86, 45.86 H 4.67, 3.93 Br 16.75, 16.60

(Erhitzen über den Schmelzpunkt liefert Aceton.) Destillation des Filtrats über eine Vigreux-Kolonnen liefert bei 150° Brombenzol. Aus 10 g Va entsteht etwa 1 ccm C_6H_5Br (identifiziert als *p*) $BrC_6H_4SO_2NH_2$, Schmp. 163°).

Mit Pinakon bei 170° : 10.0 g $(C_6H_5)_3SbO$ werden mit 20.0 g Pinakon 15 Min. auf 170° erhitzt. Man läßt abkühlen und versetzt mit 7 ccm Methanol. Nach 2 Tagen (Kühlschrank) erhält man kristallines VIIa, das bei 175° (2mal aus Äthanol) schmilzt. Ausb. 2.4 g (22%).

$C_{36}H_{44}O_5Sb_2$ (800.3) Ber. C 54.00 H 5.50 Gef. C 54.17, 54.44 H 5.73, 5.65

Leitet man in eine Lösung von VIIa in feuchtem Methanol Chlorwasserstoff ein, so fällt augenblicklich $(C_6H_5)_2SbCl_3 \cdot H_2O$ aus. Schmp. 176° (keine Depression mit authent. Material). VIIa spaltet oberhalb des Schmelzpunktes Aceton ab. Bromlösung wird nicht entfärbt. Aus der Mutterlauge von VIIa fallen, nach 1 Woche im Kühlschrank, Kristalle aus, die bei 91° schmelzen und mit Va identisch sind. Ausb. 1.6 g (13%).

Mit meso-Butandiol-(2.3): 10.0 g $(C_6H_5)_3SbO$ werden portionsweise in 10.0 ccm 60° warmes meso-Butandiol-(2.3) eingetragen. Kurzes Erhitzen ($\frac{1}{2}$ Min.) bewirkt weitgehende Lösung des Oxids. Die abgekühlte Lösung wird mit 4 ccm Methanol versetzt. Nach einigen Tagen 7.1 g farbloses, kristallines VIIb. Schmp. 161.5° (3mal aus Äthanol), Ausb. 70%.

$C_{32}H_{36}O_5Sb_2$ (744.3) Ber. C 51.68 H 4.84 Sb 32.77 Gef. C 57.87 H 4.83 Sb 32.34

Thermische Spaltung liefert in 36-proz. Ausbeute Acetaldehyd (als 2.4-Dinitro-phenylhydrazon nachgewiesen).

Mit *meso*-Hydrobenzoin: 50 g *meso*-Hydrobenzoin und 90 g trockenes $(C_6H_5)_3SbO$ werden in 300 ccm Dioxan eingetragen und unter starkem Rühren solange erhitzt, bis die exotherme Umsetzung einsetzt. Nach Abklingen der Reaktion und Abkühlen der Lösung wird durch eine Glasfritte filtriert, das Filtrat über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und nach dem Auftauen filtriert, wobei 41 g *Vb* (31 % Rohausb., bez. auf $(C_6H_5)_3SbO$) anfallen. Aus Essigester 2mal umgelöst 21 g (18 %) farblose, sechseckige, harte Kristalle vom Schmp. 168° (Zers., abhängig von der Art des Aufheizens).

$C_{32}H_{27}O_2Sb$ (565.3) Ber. C 68.00 H 4.82 Sb 21.55
Gef. C 68.74, 68.77 H 5.14, 5.35 Sb 21.05

Aus der Mutterlauge lassen sich nach Eindampfen, Ausziehen des Rückstandes mit wenig heißem Petroläther und Abdampfen 2 g (4%) *Benzil* (Schmp. 93°) isolieren.

Acetolyse von Vb: *Vb* liefert beim Erhitzen in wenig Eisessig nach dem Abkühlen *Triphenylstibindiacetat*, Schmp. 213° (Misch-Schmp. 213°). Die Mutterlauge wird in der Siedehitze mit methanolhaltigem Wasser versetzt und filtriert. Über Nacht scheiden sich reichliche Mengen *Hydrobenzoin* in glänzenden Blättchen ab. Schmp. 134°.

Thermische Spaltung von Vb: 4.8 g *Vb* werden in einem 10-ccm-Kolben auf 160° erhitzt (Metallbad). Im Vak. destilliert *Benzaldehyd* über (1.0 g, 56%; 2.4-Dinitro-phenylhydrazon Schmp. 237°). Der Rückstand wird mit wenig heißem Petroläther aufgenommen und heiß filtriert. Nach mehreren Stdn. scheidet sich *Benzil* ab (Schmp. 94°, Ausb. 0.4 g, 22%). Aus der Mutterlauge erhält man nach einigen Tagen *Triphenylstibin* vom Schmp. 51°. Ausb. 2.1 g (71 %).

Bromierung von Vb: 11.73 g *Vb* werden in wenig $CHCl_3$ gelöst und bis zur schwachen Gelbfärbung mit Brom/ $CHCl_3$ (4.7 ccm Brom/100 ccm $CHCl_3$) versetzt. Verbrauch 21.6 ccm (ber. 22.6 ccm $\hat{=}$ 95.7 Mol-%). Die blaßgelbe Lösung wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand 3 mal mit wenig Petroläther ausgekocht. Die vereinigten Auszüge liefern nach Einengen auf 5 ccm 0.05 g *Benzil* (Schmp. 93°, 1% Ausb.). Der Rückstand wird mit wenig Äthanol ausgekocht und die heiße Mischung rasch filtriert. Das Filtrat scheidet nach dem Erkalten *Benzoin* ab (Schmp. 130°, Ausb. 2.96 g, 67%). Der äthanolunlösliche Rückstand ist reines *Triphenylstibindibromid* (Schmp. 214°, 80%).

Einwirkung von N-Brom-succinimid auf Vb: 5.65 g (0.01 Mol) *Vb* in wenig $CHCl_3$ werden mit 3.50 g (0.02 Mol) *N*-Brom-succinimid versetzt. Die Reaktion setzt sofort ein. Nach dem Erkalten wird *Bernsteinsäureimid* abfiltriert, die Lösung eingedampft und der Rückstand 3 mal mit heißem Petroläther digeriert. Die vereinigten Auszüge liefern nach weitgehendem Einengen *Benzil* (Schmp. 93°, Ausb. 1.45 g, 69%). Der Rückstand der Auszüge wird mit Äthanol ausgekocht und aus Essigester umkristallisiert. *Triphenylstibindibromid*, Schmp. 214°.