

GEORG WITTIG und DIETER HELLWINKEL

Neuere Synthesen von aromatischen Verbindungen des pentavalenten Antimons und Wismuts

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 12. Oktober 1963)

Mit der in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen Tosylimin-Methodik ließen sich die bereits auf anderem Wege erhaltenen Verbindungen Pentaphenylantimon und -wismut präparieren. Auch Phenyl-bis-biphenyl-antimon wurde so zugänglich gemacht, von dem einige Ringöffnungsreaktionen beschrieben werden.

Die Tosylimin-Methode, die zur Gewinnung von Pentaarylarsenen gute Dienste geleistet hatte¹⁾, erwies sich auch als geeignet, aromatische Verbindungen des pentavalenten Antimons und Wismuts zu präparieren.

Im Hinblick auf die geringere nucleophile Reaktionsbereitschaft des *Triphenylstibins* war hier längeres Kochen einer Lösung mit Chloramin T in Acetonitril zur Bildung des *Tosylimins I* erforderlich. Da I, das durch seine Abwandlung zum Triphenylstibindiacetat charakterisiert wurde, nicht rein zu erhalten war, wurde weiterhin versucht, anstelle von Chloramin T *N*-Silber-*N*-chlor-*p*-toluolsulfonamid einzusetzen. Doch erwies sich diese aus Chloramin T und Silbernitrat leicht zugängliche Verbindung wegen ihrer Schwerlöslichkeit als ungeeignet zur Gewinnung des Tosylimins²⁾.

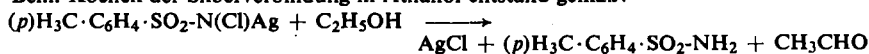
Die Umsetzung von I mit Phenyllithium lieferte neben 95% *p*-Toluolsulfonamid mit 85-proz. Ausbeute *Pentaphenylantimon*, das identisch mit dem bereits aus Triphenylstibindibromid und Phenyllithium erhaltenen Präparat³⁾ war.

In analoger Reaktionsfolge ließ sich Biphenylenchlorstibin, für dessen Synthese ein ergiebigeres Verfahren erarbeitet wurde, mit Phenyllithium zum Phenyl-biphenyl-antimon und dieses mit Chloramin T zum zugehörigen Tosylimin umwandeln. Das ebenfalls wie I feuchtigkeitsempfindliche Präparat wurde ohne Isolierung mit 2,2'-Dilithium-biphenyl vereinigt, wobei *Phenyl-bis-biphenyl-antimon* (II) entstand. Man erhielt 61% der Verbindung vom Schmp. 211–212°.

Beim Kochen von II in Äthanol wurde ein Ring zum wohldefinierten *Äthoxyphenyl-biphenyl-(2)-biphenyl-antimon* (III) geöffnet und in siedender Salzsäure entstand aus III das acyclische *Dichlor-phenyl-bis-[biphenyl-(2)]-antimon* (IV).

¹⁾ G. WITTIG und D. HELLWINKEL, Chem. Ber. 97, 769 [1964], vorstehend; vgl. auch Kurzmittelteil. von G. WITTIG und D. HELLWINKEL, Angew. Chem., Internat. Edit. 1, 53 [1962].

²⁾ Beim Kochen der Silberverbindung in Äthanol entstand gemäß:



Acetaldehyd. Diese Reaktion wurde zur Analyse des gleichzeitig entstandenen Silberchlorids verwertet; vgl. auch G. SCHIEMANN und P. NOVÁK, Z. angew. Chem. 40, 1033 [1927].

³⁾ G. WITTIG und K. CLAUS, Liebigs Ann. Chem. 577, 35 [1952].

Einwirkung von Wasser auf das Tosylimin in Acetonitril führte zu dem bei 214.5–217.5° schmelzenden *Triphenylstibindihydroxyd*⁴⁾, das beim Trocknen in *Triphenylstibinoxid* vom Schmp. 280–285°⁴⁾ überging. Daraus ließ sich durch Kristallisation aus Eisessig das ebenfalls bekannte *Triphenylstibindiacetat* vom Schmp. 215–216° (Zers.)⁴⁾ gewinnen, das auch unmittelbar aus dem Tosylimin mit Eisessig entstand.

Zum identischen *Triphenylstibindiacetat* gelangte man, als 1 mMol *Triphenylstibin* in Eisessig mit 1 mMol *Bleitetraacetat* 10 Min. gekocht wurde; nach Verdünnen mit Wasser schied es sich in 82-proz. Ausb. ab; Schmp. 215–216° (Mischprobe).

N-Silber-N-chlor-p-toluolsulfonamid: 0.1 Mol kristallwasserhaltiges *Chloramin T* wurde in 500 ccm Wasser gelöst und unter Rühren und Lichtausschluß mit 0.1 Mol *Silbernitrat* in 100 ccm Wasser vereinigt. Das abgeschiedene *Silbersalz* wurde über P₂O₅ i. Vak. entwässert. Das farblose Pulver zersetzte sich schlagartig bei 107.5°; Ausb. 80% d. Th.

Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge des Silbersalzes in überschüss. Äthanol unter Lichtausschluß 1 Stde. gekocht (Geruch nach *Acetaldehyd*). Das abgesaugte *Silberchlorid* wurde nach Waschen mit Äthanol 2 Stdn. bei 130° getrocknet.



Aus dem äthanol. Filtrat wurden 86% *p-Toluolsulfonamid* isoliert (Mischprobe).

Pentaphenylantimon

1. Eine Suspension von 2 mMol gepulvertem rohem *Triphenylstibintosylimin* in 20 ccm absol. Äther wurde unter Rühren mit 7 mMol *Phenyllithium* in Äther umgesetzt. Nach 2 Stdn. hydrolysierte man und saugte das nach Absaugen des Äthers ausgeschiedene *Pentaphenylantimon* ab; Rohausb. 85%. Aus Cyclohexan Schmp. 169.5–170°, keine Schmp.-Depression mit einem Vergleichspräparat³⁾. — Aus dem nach Abtrennen des *Pentaphenylantimons* resultierenden wäßr. Filtrat konnten nach Ansäuern durch Extraktion mit Äther 94% *p-Toluolsulfonamid* (Mischprobe) isoliert werden.

2. Zu einer Suspension von 0.6 mMol fein gepulvertem *Triphenylstibindiacetat* in 8 ccm absol. Äther fügte man *Phenyllithium* in Äther, wobei erst nach Zugabe von 6 Äquival. der GILMAN-Test positiv ausfiel. Nach Hydrolyse wurde wie oben *Pentaphenylantimon* (80% Rohausb.) isoliert, aus Cyclohexan Schmp. 167–169° (Mischprobe).

Eine Probe des *Pentaphenylantimons* wurde mit *Brom* in CCl₄ in das *Tetraphenylstiboniumtribromid* vom Schmp. 131° (Zers.) (aus Äthanol) übergeführt, aus dem beim Erhitzen auf 180° *Triphenylstibindibromid* vom Schmp. 216–217° (aus Benzol/Äthanol) erhalten wurde.

Phenyl-bis-biphenylen-antimon (II)

Biphenylenchlorstibin: 42 g rohe *Biphenyl-(2)-stibonsäure*⁵⁾ wurden in Anteilen von je 10 g in 60 ccm Acetanhydrid mit 25 g Polyphosphorsäure (20 ccm H₃PO₄ + 25 g P₂O₅) 10 bis 15 Min. gekocht, die Mischung vorsichtig in 60 ccm gekühlte konz. *Salzsäure* gegeben und nach Lösung bei Zusatz von wenig Äthanol mit überschüss. Zinn(II)-chlorid versetzt. Das bei Zusatz von Wasser abgeschiedene *Biphenylenchlorstibin* schmolz aus Äthanol bei 204.5–207°; Ausb. 1.5 g = 16%.

Phenyl-biphenylen-stibin: Eine Suspension von 2.7 g *Biphenylenchlorstibin* in 50 ccm absol. Äther wurde mit überschüss. (ca. 5%) *Phenyllithium* in Äther umgesetzt. Man erhielt nach Hydrolyse 89% rohes *Phenyl-biphenylen-stibin*; aus Äthanol Schmp. 101–102°, Reinausb. 65%.

⁴⁾ H. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. **429**, 142 [1922].

⁵⁾ Vgl. G. T. MORGAN und G. R. DAVIES, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A, **127**, 1–8 [1930].

Phenyl-bis-biphenylen-antimon (II): Bei Zugabe von 9.0 mMol *Chloramin T* (wasserfrei) zu einer Lösung von 8.6 mMol *Phenyl-biphenylen-stibin* in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran erwärmte sich die Mischung, die nach Zusatz weiteren Tetrahydrofurans 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht wurde. Hierzu fügte man nach Abkühlen eine aus 10 mMol 2.2'-Dijod-biphenyl mit Lithiumschnitzeln bereitete Lösung von 2.2'-Dilithium-biphenyl⁶⁾ in Äther und rührte über Nacht. Nach Hydrolyse und Abziehen des Solvens wurde das entstandene *Phenyl-bis-biphenylen-antimon* in warmem Äthanol aufgenommen, aus dem es beim Einengen und Kühlen der Lösung auf -10° ausfiel. Aus Äthanol Schmp. 211–212 $^{\circ}$; Ausb. 39%.

$C_{30}H_{21}Sb$ (503.3) Ber. C 71.60 H 4.21 Gef. C 71.80 H 4.18

Die äthanol. Mutterlauge wurde eingedampft und der Rückstand in Benzol an Al_2O_3 (neutral) chromatographiert, wobei 0.18 g einer nicht näher untersuchten Substanz vom Schmp. 205–211 $^{\circ}$ erhalten wurden. Nachfolgendes Eluieren mit Methanol lieferte *Äthoxyphenyl-biphenyl-(2)-biphenylen-antimon (III)*, aus Äthanol farblose Kristalle vom Schmp. 149 bis 151 $^{\circ}$; Ausb. 22%.

$C_{32}H_{27}OSb$ (549.3) Ber. C 69.97 H 4.95 Gef. C 69.99 H 4.96

Eine Probe von II wurde mehrere Stdn. in Äthanol gekocht, wobei III vom Schmp. 149 bis 151 $^{\circ}$ quantitativ zu isolieren war (Mischprobe). Daraus ist zu entnehmen, daß ein Anteil des Pentaarylantimons II beim Behandeln mit Äthanol im Zuge der oben beschriebenen Aufarbeitung in III umgewandelt wurde! Demgemäß berechnet sich die Ausb. an II zu 61%.

Umsetzungen der pentasubstituierten Antimone II und III

II mit Salzsäure: Bei 2stdg. Kochen einer Suspension von 0.3 g II in 50 ccm konz. Salzsäure wandelte es sich ohne sichtliche Veränderung zum *Phenyl-bis-[biphenyl-(2)]-dichlorantimon (IV)* um, das abgesaugt wurde. Ausb. 87%, aus Aceton Schmp. 244.5–245.5 $^{\circ}$.

$C_{30}H_{23}Cl_2Sb$ (576.2) Ber. C 62.54 H 4.02 Cl 12.31 Gef. C 62.73 H 4.10 Cl 11.99

III mit Salzsäure: Aus 0.3 g *Äthoxyantimon III* wurden nach dem Kochen in konz. Salzsäure 90% rohes *Dichlorantimon IV* erhalten, aus Aceton Schmp. 244–246 $^{\circ}$ (Mischprobe).

Vergleichspräparat: Zu der roten Lösung von 2-Lithium-biphenyl, die aus 20 mMol 2-Jod-biphenyl in 100 ccm absol. Äther durch einstdg. Kochen mit Lithiumschnitzeln bereitet war, fügte man nach ihrer Filtration 6 mMol *Phenyldijodstibin* in 50 ccm absol. Äther, rührte 30 Min. und hydrolysierte. Das aus der Ätherphase erhaltene *Phenyl-bis-[biphenyl-(2)]-stibin* schmolz aus Äthanol bei 116–118 $^{\circ}$; Ausb. 4 mMol = 67%.

0.5 g davon wurden in 30 ccm Chloroform mit *Chlor* behandelt und das nach Entfernen des Solvens verbleibende *Dichlorantimon IV* aus Aceton umkristallisiert; Schmp. 245–246 $^{\circ}$ (Misch-Schmp. mit dem oben erhaltenen Präparat ohne Depression).

B. Reihe der Verbindungen des pentavalenten Wismuts

Pentaphenylwismut

Triphenylbismutintosylimin: Eine Lösung von 9 mMol *Triphenylbismutin* und 13 mMol *Chloramin T* (wasserfrei) in möglichst wenig Acetonitril (ca. 20 ccm) wurde 3 Stdn. gekocht; man dekantierte (alle Operationen unter Feuchtigkeitsausschluß) vom NaCl und saugte nach längerem Stehenlassen bei 0 $^{\circ}$ das *Triphenylbismutintosylimin* ab. — Die Mutterlauge, die noch dieselbe hydrolysenempfindliche Verbindung enthielt, schied beim Stehenlassen an der Luft ein teilweise zersetztes Produkt ab, das beim Aufkochen in Eisessig und nach Verdünnen mit Wasser *Triphenylbismutindiacetat* vom Schmp. 189 $^{\circ}$ (Zers.) abschied.

$C_{22}H_{21}BiO_4$ (558.4) Ber. C 47.32 H 3.79 Gef. C 47.25 H 3.84

⁶⁾ G. WITTIG und G. GEISSLER, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 [1953].

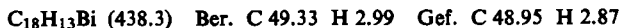
Vergleichspräparat: 1 mMol *Triphenylbismutin* wurde mit 1 mMol *Bleitetraacetat* in Eisessig 10 Min. gekocht. Nach Verdünnen mit Wasser kristallisierte das *Triphenylbismutindiacetat* vom Schmp. 187–189° (Zers.) aus (Mischprobe); Ausb. 34% d. Th.

Pentaphenylwismut

1. Zu einer Suspension von 2 mMol gepulvertem *Triphenylbismutintossylimin* in 8 ccm absol. Äther fügte man bei –60° 5 mMol *Phenyllithium* in Äther. Nach dem Auftauen auf 0° rührte man die Mischung und gab nochmals 2 mMol *Phenyllithium* hinzu. Nach 1 Stde. zersetzte man mit Eiswasser, saugte das dunkelviolette Kristallpulver ab und wusch es mit Wasser, Äthanol und schließlich Äther; Ausb. an *Pentaphenylwismut* vom Zers.-P. 90° 26%. Aus der wäbr.-äthanol. Mutterlauge isolierte man nach Verjagen des Äthers 28% *Triphenylbismutin* vom Schmp. 78–79° (aus Äthanol). Aus der wäbr. Lösung ließen sich nach Ansäuern und Ausäthern 85% *p-Toluolsulfonamid* gewinnen.

2. Eine Suspension von 2 mMol *Triphenylbismutintossylimin* in 8 ccm absol. Äther wurde nach Zusatz von 4.5 mMol *Phenyllithium* bei 0° 20 Stdn. bei 10° geschüttelt. Die Aufarbeitung wie oben lieferte relativ große, tiefviolette Kristalle des *Pentaphenylwismuts* vom scharfen Zers.-P. 106° (bei raschem Aufheizen); Ausb. 18%.

Phenyl-biphenylen-bismutin: 23 mMol *Triphenylbismutin* in äther. Lösung wurden unter Rühren mit 30 mMol *Jod* in Äther umgesetzt⁷⁾. Das auskristallisierte rote *Phenylidijodbismutin* schmolz bei etwa 180° und zersetzte sich bei 193°; Ausb. 48.5%. — Zu einer Lösung von 8 mMol *Phenylidijodbismutin*, in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran und 50 ccm absol. Äther gab man unter Rühren eine Lösung von 2.2'-*Dilithium-biphenyl*, die aus 10 mMol 2.2'-*Di-jod-biphenyl* und Lithiumschnitzeln in absol. Äther bereitet war. Nach etwa 90 Min. Kochen unter Rühren bis zur Lösung des Ausgangsproduktes hydrolysierte man und isolierte aus der Ätherphase 72% *Phenyl-biphenylen-bismutin* vom Schmp. 167–168° (aus Äthanol).



Kochen des *Phenyl-biphenylen-bismutins* in Dioxan mit *Chloramin T* lieferte die Ausgangs-
verbindung zurück.

⁷⁾ J. F. WILKINSON und F. CHALLENGER, J. chem. Soc. [London] 125, 854 [1924].