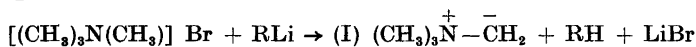


Über Pentamethyl-arsen und Pentamethyl-antimon

G. WITTIG und K. TORSSELL*

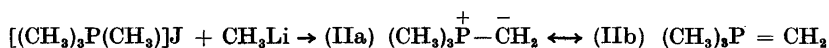
Chemisches Institut der Universität Tübingen, Deutschland

Alle Versuche, Pentamethyl-stickstoff und andere Derivate mit fünf am Stickstoff homöopolar gebundenen Kohlenwasserstoffresten darzustellen, waren erfolglos¹. Wie Wittig und Wetterling² nachwiesen, bildet sich bei der Einwirkung von Methyl- oder Phenyl-lithium auf Tetramethyl-ammonium-bromid entsprechend dem Schema:



einunddasselbe Trimethyl-ammonium-methylid (I). Dieser Befund entspricht den Forderungen der Oktetttheorie, wonach sich die Achterschale am Zentralatom nicht zu einem Dezett ausweiten kann. Das von Schlenk und Holtz³ synthetisierte orangefarbene Benzyl-tetramethyl-ammonium: $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ widerspricht dem nicht, da die Benzylgruppe dem Tetramethyl-ammonium-Rest ionogen zugeordnet ist.

Analog verhält sich das Tetramethyl-phosphonium-jodid gegenüber Methyl-lithium⁴, das mit dem Oniumsalz das Trimethyl-phosphonium-methylid (IIa), bezw. Trimethyl-phosphin-methylen (IIb) liefert:



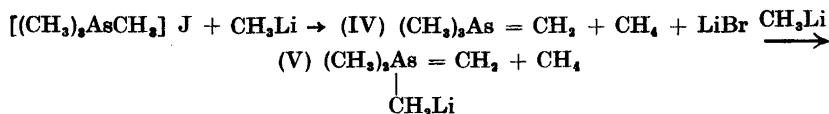
Da diese Ausweichreaktionen bei der Umsetzung von Tetraphenyl-oniumsalzen mit Phenyl-lithium nicht möglich sind, entstehen hierbei die Pentaphenylverbindungen (III):



Während Pentaphenyl-stickstoff aus dem oben genannten Grunde nicht existenzfähig sein dürfte, sind Pentaphenyl-phosphor⁵, -arsen⁶, -antimon⁶ und -wismut⁷ wohlkristallisierte Verbindungen, die ihren Eigenschaften nach als homöopolare Stoffe anzusehen sind. Bei ihnen muss daher angenommen werden, dass die fünf Liganden am Zentralatom ein Elektronendezett ausbilden. Die bemerkenswert grosse thermische Stabilität der Pentaphenyl-derivate, die ihr Maximum beim Pentaphenyl-antimon erreicht, lud zu Versuchen ein, das Pentamethyl-arsen und Pentamethyl-antimon darzustellen.

* Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität, Stockholm, Schweden.

Bei der Einwirkung von Methyl-lithium auf Tetramethyl-arsonium-jodid in absol. Äther unter Stickstoff beobachtete man eine langsame Gasentwicklung. Das entweichende Gas bestand der Analyse nach aus 93 % Methan und 7 % Äthan. Beim Zusammengeben von äquimolekularen Mengen Methyl-lithium und Tetramethyl-arsonium-jodid blieb noch nicht umgesetztes Arsoniumsalz am Boden zurück, das erst beim Zusatz von Methyl-lithium im Molverhältnis 2 : 1 verschwand. Da bei der nachfolgenden Zugabe von Methyl-jodid zu dem ätherischen Gemisch Dimethyl-diäthyl-arsonium-jodid gebildet wurde, ist der Verlauf der Reaktion folgendermassen zu deuten:



Das intermediär entstehende Trimethyl-arsin-methylen (IV) reagiert also sofort mit Methyl-lithium unter Methanentwicklung weiter und bildet das Metallierungsprodukt (V), das bei der Behandlung mit Methyljodid dann in das isolierte quartäre Arsoniumsalz übergeht. Die Protonenbeweglichkeit im Methyl ist infolge der sich ausbildenden C = As-Bindung so gross, dass weiterer Wasserstoff gegen Lithium glatt ausgetauscht wird; ein Befund, der sich auch bei der Einwirkung lithiumorganischer Verbindungen auf Tetramethyl-ammonium- und phosphoniumsalzen ergab ^{2,4}.

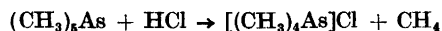
Die in dem entweichenden Gas nachgewiesene geringe Menge an Äthan könnte als ein Indizium darauf betrachtet werden, dass entsprechend:



Pentamethyl-arsen entstanden ist, das als instabile Verbindung unter den angewandten Bedingungen in Trimethyl-arsin und Äthan zerfällt.

Im Zusammenhang mit diesen Überlegungen wurde das bereits bekannte Trimethyl-arsin-dibromid mit Methyl-lithium umgesetzt, wobei ebenfalls eine Gasentwicklung beobachtet wurde. Der Analyse nach war der prozentuale Anteil an Äthan hier grösser (65 % Methan und 35 % Äthan). Da nach allen Erfahrungen das möglicherweise gebildete Pentamethyl-arsen einen tiefen Siedepunkt haben sollte, wurde die ätherische Lösung nach der Umsetzung destilliert und in der Vorlage auf übergegangene Arsenverbindungen hin untersucht.

Während das bei Zugabe von Brom bezw. Jod ausfallende Trimethyl-arsin-dihalogenid nichts darüber aussagt, ob mit dem Äther Trimethyl-arsin oder Pentamethyl-arsen übergegangen ist, beweist das durch Einwirkung von ätherischem Chlorwasserstoff entstehende Tetramethyl-arsonium-chlorid, das als Doppelsalz * mit Quecksilber-(II)-chlorid isoliert wurde, dass Pentamethyl-arsen — wenn auch in geringem Anteil — im Destillat enthalten ist. Denn das Arsoniumsalz kann nur auf dem folgenden Wege:

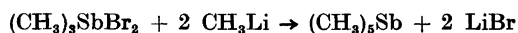


* E. Mannheim, *Ann.* 341 (1905) 197, hatte für das Anlagerungsprodukt die Formel $(\text{CH}_3)_4\text{As} \cdot \text{Cl} \cdot \text{HgCl}_2$ angegeben. Der C-H-Bestimmung nach zeigte es sich doch, dass die Substanz 2 Mol HgCl_2 pro Mol enthält.

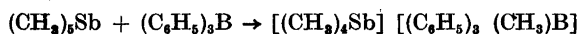
entstanden sein. Eine Isolierung des Pentamethyl-arsens gelang nicht, da es bei der Umsetzung des Trimethyl-arsin-dibromides mit Methyl-lithium nur in geringer Menge entstanden sein kann. Wegen seines tiefen Siedepunkts ist es schwer von Äther und Trimethyl-arsin zu trennen.

Die Reaktion von Trimethyl-arsin-dibromid mit Methyl-lithium wurde deshalb in Dimethyläther bei 0° C in einem zugeschmolzenen Schlenkrohr wiederholt. Beim Abdestillieren in eine auf -10° C gekühlte Vorlage bildete sich kein Kondensat. Erst bei Steigerung der Badtemperatur auf 80° und im Vakuum bei 12 Torr ging eine Flüssigkeit über, die offenbar aus Trimethyl-arsin bestand. Denn mit ätherischem Chlorwasserstoff bildete sich nicht das oben beschriebene Tetramethyl-arsonium-chlorid. Dagegen lieferte das Arsin mit Triphenyl-bor ein Addukt, das bei 226—228° schmolz und mit dem aus Trimethyl-arsin und Triphenyl-bor vergleichsweise hergestellten Präparat sich als identisch erwies*.

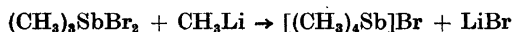
Während also alle Anzeichen dafür sprechen, dass Pentamethyl-arsen bei den genannten Umsetzungen nur nebenher gebildet wird, liess sich Pentamethyl-antimon ohne Schwierigkeit aus Trimethyl-stibin-dibromid und Methyl-lithium gewinnen. Die entsprechend dem Schema:



entstandene Verbindung liess sich bei der fraktionierten Destillation aus dem Reaktionskolben heraus als eine hellgelbe Flüssigkeit isolieren und zeigte bei nochmaliger Rektifizierung den Siedepunkt 126—127° bei 730 Torr.; der Schmelzpunkt lag bei -16 bis -18°. Pentamethyl-antimon ist an der Luft nicht selbstentzündlich, wird aber von Wasser rasch zersetzt. Während es sich gegenüber Benzophenon indifferent verhält, reagiert es mit Brom rasch unter Bildung von Tetramethyl-stibonium-bromid, das mit überschüssigem Brom in sein Perbromid übergeht. Triphenyl-bor fällt aus seiner Lösung das ziemlich beständige Tetramethyl-stibonium-triphenylo-methylo-borat:



Dass bei der Umsetzung von Trimethyl-stibin-dibromid mit Methyl-lithium als Zwischenprodukt das Tetramethyl-stibonium-bromid:



anzunehmen ist, wird durch den Befund gestützt, dass dieses Stiboniumsalz bei der Behandlung mit Methyl-lithium ebenfalls in guten Ausbeuten Pentamethyl-antimon bildet.

Da Pentaphenyl-antimon mit Phenyl-lithium den wohldefinierten Komplex Lithium-hexaphenyl-antimonat liefert:



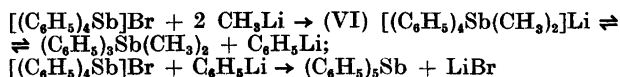
* Aus der Pentamethyl-arsen enthaltenden Lösung fiel mit Triphenyl-bor das zu erwartende *Tetramethyl-arsonium-triphenylo-methylo-borat* $[(\text{CH}_3)_4\text{As}][(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{B}]$, aus, das mit dem unscharfen Schmelzpunkt bei 130—140° ganz andere Eigenschaften als das Addukt von Trimethyl-arsin und Triphenyl-bor zeigte.

wurde auch Pentamethyl-antimon auf sein Verhalten gegenüber Methyl-lithium geprüft. Der bei Zusatz von überschüssigem Methyl-lithium zunächst schwach positive, aber dann bald stark positive Gilman-Test weist darauf hin, dass sich die Addenden mit dem Komplex in einem Gleichgewicht befinden:



das im Gegensatz zu dem beim Hexaphenyl-antimonat-Komplex stark nach der Seite der Addenden verlagert ist. Destilliert man die Mischung, geht Pentamethyl-antimon fast vollständig über.

In diesem Zusammenhang wurde auch Tetraphenyl-stibonium-bromid mit Methyl-lithium umgesetzt (Molverhältnis 1 : 2), wobei Pentaphenyl-antimon zu isolieren war. Da bei der nachfolgenden Einwirkung von Benzophenon kein Diphenyl-methyl-carbinol als Reaktionsprodukt des Methyl-lithiums, wohl aber 62 % Tritanol gefasst wurden, ist der Vorgang so zu formulieren:



Also über den Komplex (VI) spaltet sich Phenyl-lithium ab, das mit noch vorhandenem Tetraphenyl-stibonium-bromid Pentaphenyl-antimon liefert und sich an Benzophenon zu Tritanolat addiert.

Ein Rückblick auf die Umsetzung von Tetramethyl-oniumsalsen mit Methyl-lithium führt zu dem Ergebnis, dass das Ammonium- und Phosphonium-halogenid sich in die zugehörigen Ylide umwandeln, während das Arsonium-halogenid z.T. und das Stibonium-halogenid ausschliesslich Pentamethylmetall bilden, die ihren Eigenschaften nach rein homöopolare Verbindungen darstellen. Hieraus folgt, dass die Neigung der Zentralatome, ihre äussere Elektronenschale zu einem Dezett auszuweiten, vom Phosphor über Arsen zum Antimon hin zunimmt.

Die überraschend leichte Bildung von Pentamethyl-antimon legte die Frage nahe, ob unter geeigneten Bedingungen nicht auch Antimonhydrid SbH_3 dargestellt werden könnte. In orientierenden Versuchen wurden Tetraphenyl-stibonium-bromid, Tetramethyl-stibonium-bromid und Trimethyl-stibin-dibromid in ätherischer Suspension mit Lithium-alanat umgesetzt. In allen Fällen beobachtete man bei Zimmertemperatur eine lebhaft Gasentwicklung, die beim Abkühlen auf -70° aufhörte, um beim Auftauen wieder in Gang zu kommen. Dies wies darauf hin, dass die erwarteten Verbindungen:



sehr instabil sein müssen. Wenn überhaupt wird eine Synthese derartiger Verbindungen nur bei sehr viel tieferen Temperaturen möglich sein.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Herstellung einiger Ausgangssubstanzen

a) *Tetramethyl-arsonium-jodid*. Zu der Methyl-magnesiumbromid-Lösung (aus 90 g Methylbromid und 25 g Magnesium) wurden 50 g Arsen-trichlorid in 150 ml Äther zuge-tropft. Nach beendeter Reaktion destillierte man den Äther und das Trimethyl-arsin⁸ ab und zum Destillat gab man 35 g Methyljodid. Nach dreiwöchigem Stehen wurden die gebildeten Kristalle abfiltriert und aus Äthylalkohol (96 %) umkristallisiert. Ausbeute 18 g. Zersp. $315-318^\circ$. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{AsJ}$ (262,0) : Ber. J 48,44; Gef. J 48,20.

Zu dem Ätherfiltrat gab man Brom, bis sich kein weiterer Niederschlag bildete. Das ausgefällte Trimethyl-arsin-dibromid wurde 15 Min. mit Aceton gekocht, um den Überschuss von Brom zu entfernen, und nach Abkühlung und Filtrieren aus Eisessig umkristallisiert. Man wusch mit wasserfreiem Petroläther (50–70°) nach. Trimethyl-arsin-dibromid (Nadeln) ist hygroskopisch. Ausbeute 14 g. Zersp. 190–192°. Gesamtausbeute 43 %. $C_3H_9AsBr_2$ (280,0): Ber. Br 57,1; Gef. Br 56,6.

b) *Tetramethyl-stibonium-jodid*. Setzte man Methyljodid zu einer ätherischen Lösung von Trimethyl-stibin⁸ so fiel nach mehrwöchigem Stehen Tetramethyl-stibonium-jodid allmählich aus. Das Salz konnte aus Äthylalkohol (96 %) umkristallisiert werden. Lange weisse Nadeln, die bei Temperaturen oberhalb 250° sublimierten. $C_4H_{12}SbJ$ (308,8): Ber. J 41,10; Gef. J 40,92.

Aus der Ätherlösung konnte durch Zugeben von Brom Trimethyl-stibin-dibromid erhalten werden.

II. Umsetzungen von Arsin- und Arsoniumsalzen mit Methyl-lithium

1) Umsetzung von Trimethyl-arsin-dibromid mit Methyl-lithium

a) *Bei Zimmertemperatur*. In einem Schlenkrohr wurden zu 5,4 g (19 mMol) getrocknetem und gepulvertem Trimethyl-arsin-dibromid in 25 ml Äther 33 ml 1,25 N Methyl-lithium-Lösung (43 mMol) zuge tropft. Es setzte sofort Gasentwicklung ohne merkbare Wärmetönung ein. Beim Abkühlen der Mischung hörte sie auf, um beim Auftauen wieder in Gang zu kommen. Nach einigen Stunden war fast alles in Lösung gegangen. Der Äther wurde abdestilliert und das Destillat mit Brom bis zum Eintreten einer Braunfärbung versetzt. Dabei hatte sich ein Niederschlag gebildet, welcher aus Trimethyl-arsin-dibromid bestand. Ausbeute 59 %.

In einem anderen Ansatz wurde das Destillat mit Triphenyl-bor umgesetzt. Es bildete sich sofort ein geringer Niederschlag, der sich beim Stehen über Nacht nicht mehr vermehrte. Rohschmelzpunkt 130–140°. Weisse Nadeln aus Nitromethan. Zersp. etwa 140° unter Gasentw. Mit Trimethyl-arsin bildete Triphenyl-bor in ätherischer Lösung beim mehrstündigen Stehen ebenfalls einen geringen Niederschlag, der aber mit dem oben beschriebenen nicht identisch war. F: 226–228° (aus Nitromethan umkristallisiert). Ein Teil des Destillates wurde mit Jod behandelt, wobei sich Trimethyl-arsin-dijodid bildete.

b) *Gasanalyse*. Zu 1,37 g Trimethyl-arsin-dibromid in 10 ml Äther wurden 10,0 ml 1,10 N Methyl-lithium-Lösung schnell zugegeben. Der eine Schenkel des Schlenkrohres wurde dann über ein kleines Phosphorperoxyd-Rohr mit einer Gasbürette verbunden. Anschliessend wurde das Gas mit konz. Schwefelsäure gut gewaschen, um den Ätherdampf zu entfernen. Man liess die Reaktion über Nacht gehen. Es wurden 124 ml (reduciert) Gas aufgefangen, berechnet für Methan oder Äthan 110 ml. Die Gasanalyse zeigte, dass es sich um eine Mischung von Methan und Äthan handelte und zwar etwa 65 % Methan und 35 % Äthan. Zu der Lösung wurden 2 g Methyljodid zugesetzt, wobei sich ein Niederschlag bildete. Gleichzeitig trat Gasentwicklung ein (Überschuss von Methyl-lithium). Der Niederschlag wurde als Tetramethyl-arsonium-jodid identifiziert $C_4H_{12}AsJ$ (262,0): Ber. J 48,44; Gef. J 48,55.

Gasanalyse.

Sauerstoff (98,1 %) vorgelegt	69,8 ml
» rein »	68,5 »
Probe	33,9 »
» (Sauerstoff absorbiert)	32,3 »
Volumen nach Verbrennung	44,1 »
» » Kohlendioxidabsorption	21,7 »
» » Sauerstoffabsorption	10,8 »

c) *Umsetzung in Dimethyläther*. In ein 150 ml-Schlenkrohr wurden unter Stickstoff 40 ml 1,25 N Methyl-lithium (50 mMol) eingefüllt und der Äther im Vakuum abgedampft (Badtemperatur nicht höher als 40°). Gleichzeitig hatte man etwa 60 ml Dimethyläther kondensiert und setzte sie unter guter Kühlung zu der im Schlenkrohr zurückgebliebenen

Mischung von Lithiumsalz und Methyl-lithium. Dann wurden 5,6 g (20 mMol) getrocknetes und fein gepulvertes Trimethyl-arsin-dibromid zugesetzt, das Rohr zugeschmolzen und drei Tage geschüttelt. Beim Öffnen (-65°) war der Gasdruck gering. Der Methyläther wurde durch eine auf -10° gekühlte Vorlage destilliert, worin sich jedoch kein Kondensat bildete. Der Gilman-Test im Rückstand war negativ. Erst bei Erhitzen im Vakuum auf 80° (die Vorlage auf -70° gekühlt) erhielt man etwa 2 ml farbloses, leichtflüchtiges Destillat, das zunächst von den Lithiumsalzen festgehalten worden war. Mit Triphenylbor wurde nach einer Weile ein geringer Niederschlag erhalten, der mit dem oben unter a) aus Trimethyl-arsin und Triphenylbor gewonnenen, identisch war. F: $226-228^{\circ}$. Mit Chlorwasserstoff in Äther erhielt man keinen Niederschlag. Quecksilber-(II)-chlorid gab eine geringe Fällung vom F: $263-264^{\circ}$. $\text{As}(\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{HgCl}_2$ schmilzt bei 265° .

d) *Umsetzung bei -50° bis -60° .* Ein Ansatz aus 6,37 g Trimethyl-arsin-dibromid in 40 ml Äther und 55 ml 1,1 N Methyl-lithium-Lösung wurde drei Tage bei -50° bis -60° geschüttelt. Der Äther wurde im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand im Kolben wurde in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Pikrinsäure-Lösung versetzt. Es bildete sich kein Niederschlag. Beim Zugeben einer Lösung von Jod in Benzol zu einem Teil des Destillats fiel Trimethyl-arsin-dijodid aus. Ein anderer Teil (ein Drittel der Lösung) wurde mit Triphenylbor versetzt, wobei sich sofort ein weißer Niederschlag von Tetramethyl-arsonium-triphenyl-methylo-borat bildete. Aus Nitromethan umkristallisiert gab es weisse Nadeln vom Zersp. etwa 140° (unter Gasentwicklung). Die Ausbeute war sehr gering: 0,3 g.

Die Kristalle haben einen widerlichen Geruch und beim Trocknen im Exsikkator verlieren sie an Gewicht.

Im Rest des Destillats (ein Drittel) wurde gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet. Dabei fiel ein geringer weißer Niederschlag aus. Dieser wurde in Wasser gelöst und mit einer wässrigen Quecksilber-(II)-chlorid-Lösung versetzt. Ein Addukt von Tetramethyl-arsonium-chlorid und zwei HgCl_2 bildete sich, das aus Wasser umkristallisiert einen Schmelzpunkt von $176-177^{\circ}$ gab. Ausbeute 0,35 g. $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{AsCl} \cdot 2\text{HgCl}_2$ (713,6): Ber. C 6,73; H 1,70; Gef. C 6,70; H 2,03.

Ein Vergleichspräparat wurde folgendermassen hergestellt. 0,52 g Tetramethyl-arsonium-jodid wurden in das Chlorid durch Behandeln mit Silberoxyd und Ansäuern mit Salzsäure umgewandelt. Zu der wässrigen Lösung des Chlorids wurde eine gesättigte Quecksilber-(II)-chlorid-Lösung gegeben. Weisse Kristalle fielen allmählich aus. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt $177-178^{\circ}$. Ausbeute 1,1 g.

Ein Versuch über einer Kolonne Pentamethyl-arsen vom Äther zu trennen, war erfolglos. Alles ging beim Siedepunkt des Äthers $34-35^{\circ}$ über.

2) *Umsetzung von Tetramethyl-arsonium-jodid mit Methyl-lithium.*

7,0 ml 1,05 N Methyl-lithium-Lösung (7,3 mMol) wurden unter Stickstoff zu 1,00 g (3,8 mMol) Tetramethyl-arsonium-jodid in 15 ml Äther gegeben. Ein Vorversuch hatte erwiesen, dass beim Zusammengeben von äquimolekularen Mengen Methyl-lithium und Tetramethyl-arsonium-jodid noch unumgesetztes Arsoniumsalz am Boden zurückblieb. Eine langsame Gasentwicklung setzte ein. Die Mischung wurde über Nacht geschüttelt. Nach dem Absetzen des gebildeten Niederschlages dekantierte man den Äther ab (der Gilman-Test war positiv) und wusch zweimal mit absol. Äther nach. Zu dem Niederschlag in etwas Äther suspendiert setzte man 3 g Methyljodid, wobei sich unter Aufsieden des Äthers Dimethyl-diäthyl-arsonium-jodid bildete; aus absol. Alkohol umkristallisiert Blätter vom Zersp. 305° . An der Luft wurden sie allmählich gelb. Ausbeute 0,62 g. $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{AsJ}$ (290,0): Ber. C 24,84; H 5,56; Gef. C 24,51; H 5,48.

In einem zweiten Ansatz wurde das Gas aufgefangen und analysiert. Es bestand aus fast reinem Methan (93 %) und etwas Äthan (6-7 %).

Analysenwerte

Sauerstoff (98,1 %) vorgelegt	61,2 ml
» rein »	60,0 »
Probe	39,6 »
» (Sauerstoff absorbiert)	36,9 »
Volumen nach Verbrennung	44,7 »
» » Kohlendioxydabsorption	24,4 »
» » Sauerstoffabsorption	14,3 »

III. Umsetzung von Tetramethyl-arsonium-jodid mit Phenyl-lithium

a) 7,6 ml 1,15 N Phenyl-lithium-Lösung wurden zu 2,0 g Tetramethyl-arsonium-jodid gegeben. Allmählich bildete sich ein neuer weisser Niederschlag. Nach 20 Stunden war der Gilman-Test schwach positiv. Am Boden konnte noch nicht umgesetztes Arsoniumsalz beobachtet werden, weshalb portionsweise weitere 6 ml Phenyl-lithium-Lösung zugegeben wurden. Der Niederschlag vermehrte sich und nach 12-stündigem Stehen wurde er wieder suspendiert. Zu der Hälfte der Suspension wurden 3 g Methyljodid gegeben, wobei sich unter Wärmeentwicklung Dimethyl-diäthyl-arsonium-jodid bildete. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 305°. Ausbeute 0,5 g.

Die andere Hälfte wurde in Eiswasser gegossen und das Hydrolysat mit gesättigter wässriger Pikrinsäure-Lösung versetzt. Gelbe Kristalle von Tetramethyl-arsonium-pikrat fielen aus. Sie wurden aus Wasser umkristallisiert. Gelbe Nadeln von Zersp. 292–294°. Ausbeute 0,3 g. $C_{10}H_{14}O_5N_2As$ (363,2): Ber. C 33,07; H 3,89; Gef. C 33,38; H 3,91.

Zur Herstellung des Vergleichspräparates wurde zu 0,2 g Tetramethyl-arsonium-jodid in 3 ml Wasser ein Überschuss von gesättigter wässriger Pikrinsäure-Lösung gegeben. Gelbe Nadeln fielen aus, 0,2 g. Sie wurden aus Wasser umkristallisiert. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 292–294°. $C_{10}H_{14}O_5N_2As$ (363,2): Ber. C 33,07; H 3,89; Gef. C 33,76; H 4,11.

IV. Umsetzungen von Stibin- und Stiboniumsalzen mit Methyl-lithium

1) Umsetzung von Tetraphenyl-stibonium-bromid mit Methyl-lithium.

a) Zu einer Suspension von 2,55 g (5 mMol) getrocknetem und feingepulvertem Tetraphenyl-stibonium-bromid¹⁰ in 15 ml Äther liess man unter Stickstoff 9,0 ml 1,17 N Methyl-lithium-Lösung (10,8 mMol) zutropfen, wobei sich ein geringer Niederschlag bildete. Man konnte keine Gasentwicklung beobachten. Der Gilman-Test war erst bei Zusatz von 7–8 ml Methyl-lithium positiv (9 mMol). Die Mischung wurde über Nacht geschüttelt und dann mit Eiswasser zersetzt. Eine merkliche Gasentwicklung war dabei nicht zu beobachten. Eine kleine Menge Niederschlag wurde abfiltriert, die ätherische Schicht von der wässrigen abgetrennt und mit Calciumchlorid getrocknet. Der Niederschlag wurde aus absol. Alkohol umkristallisiert (F: 159–161°) und als Pentaphenyl-antimon⁶ identifiziert. Ausbeute 0,2 g. $C_{30}H_{25}Sb$ (507,3): Ber. C 71,03; H 4,97; Gef. C 70,43; H 5,11.

Der Mischschmelzpunkt mit Pentaphenyl-antimon (F: 167–169°) lag zwischen den Schmelzpunkten der beiden Verbindungen. Mit Brom und konz. Bromwasserstoffsäure ergab die Substanz Tetraphenyl-stibonium-bromid zurück. F: 211–214°. Mit überschüssigem Brom wurde das rote Perbromid vom Zersp. 128° erhalten.

Von der ätherischen Schicht wurde der Äther abdestilliert. Im Kolben blieb eine schmierige Masse zurück, die wahrscheinlich aus einer Mischung von Phenyl- und Methyl-derivaten des fünfwertigen Antimons bestand. Durch Behandeln mit Brom erhielt man nur uneinheitliche Produkte. Auf eine weitere Aufarbeitung der Substanz wurde deshalb verzichtet.

b) *Behandlung des Reaktionsprodukts mit Benzophenon.* 5,0 g (9,8 mMol) Tetraphenyl-stibonium-bromid in 30 ml Äther wurden mit 23 ml 0,80 N Methyl-lithium-Lösung (18,4 mMol; 88 % der zweiten Molstufe) titriert und drei Tage geschüttelt. Dann wurden 1,70 g (0,90 mMol) Benzophenon in 5 ml Äther portionsweise zugegeben, wobei sich ein Niederschlag bildete. Die Mischung wurde noch drei Tage geschüttelt und nach dem Absetzen des Niederschlages wurde der Äther abdekantiert, der Niederschlag einmal mit Äther gewaschen und die Gesamtäthermenge mit Eiswasser zersetzt. Eine Titration mit Säure ergab 6,3 mMol. Der Niederschlag wurde ebenfalls hydrolysiert. Das Hydrolysat verbrauchte 6,5 mMol Säure. Aus dem in Wasser unlöslichen Teil konnte man 1,5 g (62 %) Triphenylcarbinol isolieren. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 159–161°. Dagegen konnte kein Diphenyl-methyl-carbinol nachgewiesen werden. Aus der ätherischen Schicht erhielt man wie oben ein uneinheitliches Produkt. 0,4 g Pentaphenyl-antimon wurden isoliert.

2) *Umsetzung von Trimethyl-stibin-dibromid mit Methyl-lithium.*

a) 40 ml 1,1 N Methyl-lithium-Lösung (44 mMol) wurden zu 6,54 g (20 mMol) getrocknetem und feingepulvertem Trimethyl-stibin-dibromid in 40 ml Äther unter Stickstoff und Kühlung mit kaltem Wasser zugetropft. Das Bromid löste sich allmählich auf und man erhielt zum Schluss eine klare Lösung. Eine geringe Gasentwicklung wurde beobachtet. Der Gilman-Test war noch negativ. Der Äther wurde bei gewöhnlichem Druck abdestilliert und die verbliebene Flüssigkeit im Vacuum. Erneuerte Destillation über einer kleinen Kolonne bei 730 Torr unter Stickstoff ergab eine schwachgelbe Flüssigkeit vom Kp 126–127°. Ausbeute 2,5 g oder 63%. $C_5H_{15}Sb$ (196,9): Ber. C 30,47; H 7,68; Sb 61,85; Gef. C 30,33; H 7,24; Sb 61,90.

Pentamethyl-antimon ist eine gegen Luft und Feuchtigkeit empfindliche Substanz, die aber in Ampullen unter Stickstoff für längere Zeit haltbar ist. Sie erstarrt bei -16 bis -18° . An der Luft entzündet sie sich nicht von selbst.

Umsetzungen von Pentamethyl-antimon

Verhalten gegen Wasser. Pentamethyl-antimon ist in Wasser unlöslich, zersetzt sich aber nach einer Weile und gibt eine stark alkalische Lösung.

Umsetzung mit Brom. Zu einer kleinen Probe von Pentamethyl-antimon in Äther wurde eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff zugetropft, wobei zuerst ein weißer Niederschlag von Tetramethyl-stibonium-bromid entstand, welches mit einem Überschuss von Brom in ein rotgelbes Perbromid überging. Die weiße Substanz war rein genug für eine Analyse. Die rote wurde zuerst aus absol. Äthylalkohol umkristallisiert. Rotgelbe Nadeln, die sich bei 140° zersetzen. $C_4H_{12}SbBr$ (261,8): Ber. 30,5; Gef. Br 30,2. $C_4H_{12}SbBr_3$ (421,7): Ber. Br 56,98; Gef. Br 56,25.

Umsetzung mit Benzophenon. Zu 0,20 g Pentamethyl-antimon in 5 ml Äther wurden 0,18 g Benzophenon (1 mMol) gegeben. Nach zehntägigem Stehen destillierte man den Äther ab. Im Destillat wurden 30 % Pentamethyl-antimon wiedergefunden. Im Kolben blieb eine feste Substanz zurück, die als Benzophenon identifiziert wurde. Diphenyl-methyl-carbinol konnte nicht nachgewiesen werden.

Umsetzung mit Triphenyl-bor. Zu 0,20 g Pentamethyl-antimon (1 mMol) in 5 ml Äther wurden 0,24 g Triphenyl-bor in 10 ml Äther unter Stickstoff zugegeben, wobei sich sofort ein weißer Niederschlag bildete, der aus Tetramethyl-stibonium-triphenylomethylo-borat bestand. Ausbeute 0,36 g Rohprodukt. Es liess sich aus absol. Alkohol umkristallisieren und gab dabei farblose Nadeln. Die Substanz zeigte keinen definierten Schmelzpunkt. Sie fing bei etwa 180° zu sintern an. Bei rascher Temperatursteigerung schmolz die Substanz um 240° und wurde bald wieder fest. $C_{23}H_{30}SbB$ (439,1): Ber. C 62,88; H 6,87; Gef. C 62,10; H 6,88.

b) Wie oben wurden 1,64 g Trimethyl-stibin-dibromid (5 mMol) in 10 ml Äther mit 16,5 ml 1,0 N Methyl-lithium-Lösung versetzt.

mMol Methyl-lithium	Gilman-Test
10,0 mMol	neg.
12,5 mMol	schwach pos.
15,0 mMol	pos.
16,5 mMol	pos.

Die Lösung wurde destilliert und im Destillat konnte man durch Behandeln mit Brom 0,95 g Tetramethyl-stibonium-bromid (72 %) isolieren. Die ursprüngliche Lösung wurde auf -70° abgekühlt. Dabei fielen Kristalle aus, die sich aber als reines Lithiumbromid erwiesen.

3) *Umsetzung von Tetramethyl-stibonium-jodid mit Methyl-lithium.*

1,05 g feingepulvertes Tetramethyl-stibonium-jodid wurden in 10 ml Äther suspendiert und unter Stickstoff mit 3,5 ml 1,3 N Methyl-lithium-Lösung versetzt. Das Jodid löst sich in einigen Minuten auf. Gasentwicklung wurde nicht beobachtet. Nach zweistündigem Stehen wurde der Äther bei Atmosphärendruck abdestilliert. Im Kolben hinterblieb das Pentamethyl-antimon, welches im Vacuum überdestilliert wurde. Durch Behandeln mit Brom wurde es in Tetramethyl-stibonium-bromid übergeführt; 0,25 g oder 28 % Ausbeute. $C_4H_{12}SbBr$ (261,8): Ber. Br 30,5; Gef. Br 30,3.

0,20 g Tetramethyl-stibonium-jodid wurden in wenig siedendem Äthylalkohol (96 %) gelöst und zu der warmen Lösung wurde im Überschuss eine gesättigte Lösung von Jod in Benzol gegeben. Beim Erkalten bildeten sich körnige blauschwarze Kristalle vom Perjodid. Ausbeute 0,30 g. Zersp. 136°. $C_4H_{12}SbJ_3$ (562,7): Ber. J 67,70; Gef. J 67,22.

V. Umsetzungen von Stibin- und Stiboniumsalzen mit Lithium-alanat ($LiAlH_4$)

1) Trimethyl-stibin-dibromid und Lithium-alanat

Zu 1,64 g (5 mMol) getrocknetem und gepulvertem Trimethyl-stibin-dibromid in 10 ml Äther wurden unter Stickstoff 17 ml 0,17 M Lithium-alanat-Lösung zugetropft. Eine kräftige Gasentwicklung trat ein, die bei Kühlung auf -70° aufhörte, um bei Steigerung der Temperatur wieder in Gang zu kommen. Als die Reaktion beendet war, wurde der Äther abdestilliert. Im Destillat konnte man durch Zugabe von Brom 1,25 g Trimethyl-stibin-dibromid (76 %) isolieren.

2) Tetramethyl-stibonium-bromid und Lithium-alanat.

In einer mit Stickstoff gefüllten Apparatur nach Zerewitinoff wurden in den einen Schenkel 2 ml 0,17 M Lithium-alanat-Lösung gegeben und in dem anderen 0,26 g Tetramethyl-stibonium-bromid in 5 ml Äther vorgelegt. Beim Zusammengeben trat sofort Gasentwicklung ein. Der Niederschlag löste sich fast vollständig auf. Reaktionstemperatur 20° . Gemessene Gasmenge 32,0 ml (reduziert).

3) Tetraphenyl-stibonium-bromid und Lithium-alanat.

In dem Zerewitinoff-Apparat wurden zu 0,51 g Tetraphenyl-stibonium-bromid in 4 ml Äther 3 ml 0,17 M Lithium-alanat-Lösung gegeben. Auch hier trat sofort Gasentwicklung ein. Der Niederschlag löste sich unter Wärmeentwicklung fast vollständig auf. Reaktionstemperatur 20° . Gemessene Gasmenge 5,0 ml (reduziert).

ZUSAMMENFASSUNG

Das Verhalten einiger Arsonium- und Stiboniumsalze gegenüber lithiumorganischen Verbindungen wird beschrieben. Bei der Umsetzung von Trimethyl-stibin-dibromid und Tetramethyl-stibonium-bromid mit Methyl-lithium erhält man in guter Ausbeute das noch unbekanntes Pentamethyl-antimon.

Der eine von uns (K. T.) ist dem *Statens Naturvetenskapliga Forskningsråd*, Stockholm, Schweden, für einen Reisebeitrag zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

1. Hager, F. D. und Marvel, C. S. *J. Am. Chem. Soc.* **48** (1926) 2689.
2. Wittig, G. und Wetterling, M.-H. *Ann.* **557** (1947) 193.
3. Schlenk, W. und Holtz, J. *Ber.* **50** (1917) 274.
4. Wittig, G. und Rieber, M. *Ann.* **562** (1949) 177.
5. Wittig, G. und Rieber, M. *Ann.* **562** (1949) 187.
6. Wittig, G. und Clauss, K. *Ann.* **577** (1952) 26.
7. Wittig, G. und Clauss, K. *Ann.* **578** (1952) 136.
8. Hibbert, H. *Ber.* **39** (1906) 160.
9. Challenger, F., Higginbottom, C., und Ellis, L. *J. Chem. Soc.* **1933** 95.
10. Mann, F. G., und Mitarbeiter *J. Chem. Soc.* **1940** 1192; **1942** 666; **1947** 505.

Eingegangen am 9. September 1953.