

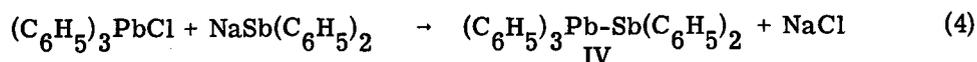
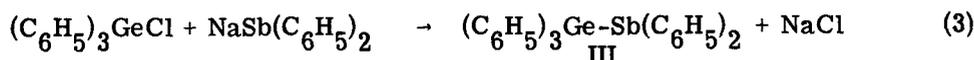
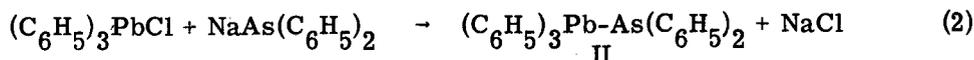
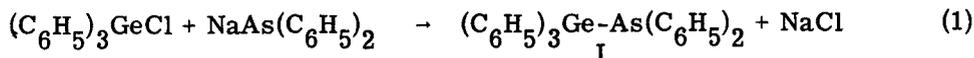
KOVALENTE ARSEN- UND ANTIMON-VERBINDUNGEN
VON GERMANIUM UND BLEI

Herbert Schumann und Max Schmidt

Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg/Lahn, Germany

IM RAHMEN EINGEHENDER Untersuchungen gelang uns und unabhängig davon auch gleichzeitig einer englischen Arbeitsgruppe die Synthese zahlreicher Organozinnphosphine.¹⁻³ Nach gleichen Arbeitsmethoden liessen sich später auch die homologen Organozinn-Arsine, -stibine und -bismutine aufbauen.⁴⁻⁷ Um die chemischen und physikalischen Eigenschaften sowie die Bindungsprobleme dieser Verbindungsklasse eingehender zu studieren, war es interessant, diese Organozinn-Verbindungen der Elemente der V. Hauptgruppe mit analog gebauten Modellsubstanzen des Germaniums und Bleis zu vergleichen. Organozinn-phosphine^{8, 9} und Organobleiphosphine¹⁰ wurden ebenfalls bereits kurz beschrieben. Von den noch fehlenden Verbindungsklassen gelang uns nun die Synthese von Organogermanium- und -bleiarsinen und -stibinen.

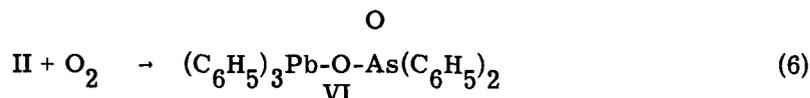
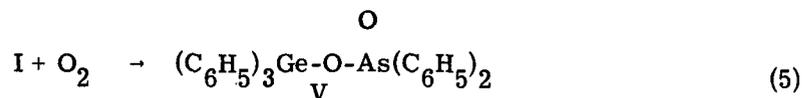
In Anlehnung an unsere Erfahrungen bei der Synthese von Organozinnarsinen und -stibinen haben wir unter peinlichstem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit eine Aufschlammung von Natrium-diphenylarsin bzw. Natrium-diphenylstibin in flüssigem Ammoniak mit stöchiometrischen Mengen Triphenylchlorgerman bzw. Triphenylchlorplumban zur Reaktion gebracht nach:



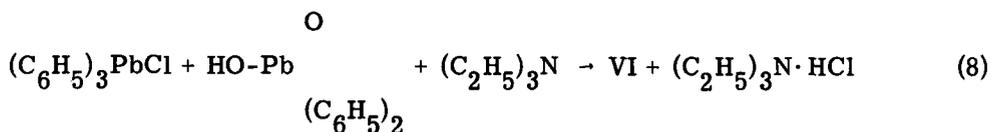
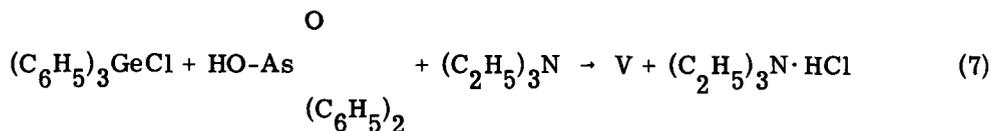
Nach Abdestillieren des Ammoniaks und Aufnehmen in Benzol erhält man klare Lösungen von I, II, III und IV, die Abdestillieren des Lösungsmittels und

mehrmaliges Waschen mit Pentan gereinigt werden können.

Alle 4 Verbindungen sind extrem empfindlich gegenüber Sauerstoff. Während I und III bei 114° bzw. 120° klar schmelzen, zersetzen sich II und IV oberhalb 115° unter Schwarzfärbung. Beim Stehen an der Luft oder beim Behandeln mit alkoholisch-wässriger H₂O₂-Lösung werden I und II quantitativ nach:



zu Triphenylgermanium-diphenylarsinat (V) (Schmp. 178°) bzw. Triphenylblei-diphenylantimonat (VI) (Zersp. 280°) oxydiert. Zum Vergleich werden V und VI aus Triphenylchlorgerman bzw. Triphenylchlorplumban und Diphenylarsinsäure dargestellt.



Die nach Gl. (7) und (8) erhaltenen Verbindungen erwiesen sich mit den Oxydationsprodukten von I und II als identisch. Sie sind in Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Die entsprechenden Antimon-Verbindungen III und IV liessen sich nicht zu definierten Oxydationsprodukten oxydieren. Über die Struktur der dabei gebildeten Verbindungen lassen sich noch keine genauen Aussagen machen.

Experimentelles

1. Triphenylarsin (6g 20 mmoles) bzw. Triphenylstibin (6,85g 20 mmoles) wurde in einem Dreihalskolben mit Magnetührer unter Stickstoff in fl. NH₃ aufgeschlämmt. Zu dieser Aufschlämmung gibt man in kleinen Portionen 0,9g (40 mmoles) Natrium, bis eine tiefbraune Lösung entsteht. Nach der Zugabe

TABELLE 1

	Fp.	Ausbeute		C	H	Ge	Pb	As	Sb	Mol. Gew.
$(C_6H_5)_3Ge-As(C_6H_5)_2$	114°	6,7g (64 %)	Ber.	67,60	4,73	13,62	-	14,05	-	533,04
			Gef.	68,08	5,25	13,40	-	14,20	-	575,0
$(C_6H_5)_3Pb-As(C_6H_5)_2$	115°Z	5,6g (42 %)	Ber.	53,97	3,77	-	31,05	11,21	-	667,65
			Gef.	53,80	3,80	-	31,40	10,87	-	659,0
$(C_6H_5)_3Ge-Sb(C_6H_5)_2$	120°	1,3g (12 %)	Ber.	62,14	4,35	12,52	-	-	20,99	579,89
			Gef.	62,35	4,55	12,20	-	-	21,40	598,00
$(C_6H_5)_3Pb-Sb(C_6H_5)_2$	115°Z	1,5g (11 %)	Ber.	50,43	3,53	-	29,00	-	17,04	714,50
			Gef.	50,81	3,74	-	28,40	-	17,10	736,0

von 2,0g (20 mmoles) Ammoniumbromid färbt sich diese Lösung rot. Das primär entstandene Natriumphenyl wurde dabei vernichtet. Zu dieser Lösung von Natrium-diphenylarsin bzw. -stibin gibt man nun portionenweise unter Rühren 6,8g (20 mmoles) Triphenylchlorgerman bzw. 9,4g (20 mmoles) Triphenylchlorplumban. Nach zweistündigem Rühren wurde der Ammoniak abdestilliert und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Nach Filtration unter Stickstoff durch eine Umkehrfritte wird das Benzol abdestilliert der ölige Rückstand in Pentan aufgenommen und zur Kristallisation angerieben. In einer Umkehrfritte wird vom Pentan abgesaugt und noch mehrmals mit dem gleichen Lösungsmittel nachgewaschen.

2. 6,8g (20 mmoles) Triphenylchlorgerman bzw. 9,4g (20 mmoles) Triphenylchlorplumban werden mit einer Lösung von 5g (20 mmoles) Triphenylarsinsäure und 2g (20 mmoles) Triäthylamin in 100 ml Benzol 10 Std. am Rückfluss erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird durch mehrmaliges Waschen mit Wasser vom ausgeschiedenen Triäthylammoniumchlorid befreit.

	Fp.	Ausbeute	C	H
$(C_6H_5)_3Ge-O-As$ O $(C_6H_5)_2$	178°	12,0g(97%)	Ber. 63,77 Gef. 64,01	4,46 4,50
$(C_6H_5)_3Pb-O-As$ O $(C_6H_5)_2$	280 Z	13,1g(92%)	Ber. 51,50 Gef. 52,04	3,60 3,85

Referenzen

1. SCHUMANN H., KOPF H. und SCHMIDT M., J. Organomet. Chem. 2, 159 (1964).
2. SCHUMANN H., KOPF H. und SCHMIDT M., Chem. Ber. 97, 2395 (1964).
3. CAMPELL I. G. M., FOWLES G. W. A. und NIXON L. A., J. Chem. Soc. 1389 (1964).
4. SCHUMANN H., und SCHMIDT M., Angew. Chem. 76, 344 (1964).
5. SCHUMANN H. und SCHMIDT M., J. Organomet. Chem., im Druck.

6. SCHUMANN H. und SCHMIDT M., Chem. Ber., im Druck.
7. CAMPBELL I. G. M., FOWLES G. W. A. und NIXON L. A., J. Chem. Soc., 3026 (1964).
8. GLOCKING F. und HOOTON K. A., Proc. Chem. Soc., 146 (1963).
9. SCHUMANN H. und SCHMIDT M., Angew. Chem., im Druck.
10. SCHUMANN H., SCHWABE P. und SCHMIDT M., J. Organomet. Chem. 1, 366 (1964).