

Die Verbindungen $\text{HInCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ und $\text{HInBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$

Zur Kenntnis von Halogenosäuren HMeX_4 der dritten Hauptgruppe des Periodensystems, III

Von Prof. Dr. EGON WIBERG, Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. ANDREAS G. GALINOS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Löst man metallisches Indium oder wasserfreies Indiumchlorid in einem geringen Überschuß konz. ätherischer Salzsäure, so scheidet sich ein farbloses Öl ab. Dieses Öl besitzt nach etwa $\frac{3}{4}$ stündigem Absaugen an der Wasserstrahlpumpe die Zusammensetzung $\text{H}:\text{In}:\text{Cl}:\text{R}_2\text{O} = 1,03:1:4,03:2,01$ und erstarrt bei $\sim -35^\circ\text{C}$ zu einem durchsichtigen, glasigen Festkörper. Es ist brennbar und reagiert mit Wasser wesentlich gemäßiger als die homologen Chlorosäuren des Aluminiums und Galliums¹⁾, so daß es ohne HCl -Verlust im offenen Gefäß mit Wasser zersetzt werden kann. Auch der Zersetzungsdruck ist wesentlich niedriger als bei letzteren Verbindungen. Er beträgt bei 0°C 8 mm Hg ($\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ bei der gleichen Temperatur: 42 mm Hg). Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol ergaben die Werte 222, 221 und 242 (Mittel: 228), was etwas mehr als der Hälfte des theoretischen Wertes (405) entspricht (ber.: 203). $\text{HInCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ ist unlöslich in Benzol, schlecht löslich in Äther und sehr gut löslich in Nitrobenzol und Chloroform. Veresterungen und Polymerisationen sind mit der Verbindung leicht möglich.

Beim Auflösen von metallischem Indium oder wasserfreiem Indiumbromid in einem Überschuß konz. ätherischer Bromwasserstoffsäure und $\frac{3}{4}$ stündigem Abpumpen des Reaktionsgemisches an der Wasserstrahlpumpe hinterbleibt ein hellgelbes Öl der Zusammensetzung $\text{H}:\text{In}:\text{Br}:\text{R}_2\text{O} = 1,07:1:4,07:2,38$, das brennbar ist und bei $\sim -80^\circ\text{C}$ glasig erstarrt. Verwendet man verd. ätherische Lösungen von Bromwasserstoff, so fällt das Öl aus und kann im Scheidetrichter abgetrennt werden. $\text{HInBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ reagiert mit Wasser wesentlich gemäßiger als die entspr. Bromosäuren des Aluminiums und Galliums²⁾. Es ist unlöslich in Benzol, mäßig löslich in Äther und sehr gut löslich in Nitrobenzol und Chloroform. Zu Veresterungen und Polymerisationen ist die Verbindung gut brauchbar.

Eingeg. am 21. Juni 1954 [Z 114]

Die Verbindung $\text{HTlCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$

Zur Kenntnis von Halogenosäuren HMeX_4 der dritten Hauptgruppe des Periodensystems, IV

Von Prof. Dr. EGON WIBERG, Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. ANDREAS G. GALINOS

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Löst man wasserfreies Thallium(III)-chlorid in einem Überschuß konz. ätherischer Salzsäure, so scheidet sich ein farbloses Öl ab, das nur schwer von überschüssigem Äther befreit werden kann. Nach 3 h Abpumpen an der Wasserstrahlpumpe hat es die Zusammensetzung $\text{H}:\text{Tl}:\text{Cl}:\text{R}_2\text{O} = 1:1:4:2,6$. $\text{HTlCl}_4 \cdot n\text{R}_2\text{O}$ erstarrt bei $\sim -80^\circ\text{C}$ zu einem glasigen Festkörper. Das brennbare Öl ist gegen Wasser wesentlich beständiger als die homologen Verbindungen des Aluminiums, Galliums und Indiums²⁾. Zur vollständigen Hydrolyse muß man es einige Zeit mit Wasser schütteln. Die Verbindung ist unlöslich in Benzol, schlecht löslich in Äther und sehr gut löslich in Nitrobenzol und Chloroform. Die Darstellung der analogen Bromsäure $\text{HTlBr}_4 \cdot n\text{R}_2\text{O}$ wurde nicht versucht, da Thallium(III)-bromid nicht beständig ist.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß mit steigendem Atomgewicht des Zentralatoms Me die Reaktionsfreudigkeit der Halogenosäuren $\text{HMeX}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ der dritten Hauptgruppe des Periodensystems gegenüber Wasser ab- und die thermische Beständigkeit zunimmt. Die Schmelzpunkte fallen in der gleichen Reihenfolge:

$\text{HAlCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$	46°C	$\text{HAlBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$	$\sim -30^\circ\text{C}$
$\text{HGaCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$	$\sim 25^\circ\text{C}$	$\text{HGaBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$	$\sim -70^\circ\text{C}$
$\text{HInCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$	$\sim -35^\circ\text{C}$	$\text{HInBr}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$	$\sim -80^\circ\text{C}$
$\text{HTlCl}_4 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$	$\sim -80^\circ\text{C}$		

Eingeg. am 21. Juni 1954 [Z 115]

Die wahre Konstitution des in der Literatur beschriebenen „2-Amino-5-methyl-1,3,4-thiodiazins“⁽¹⁾

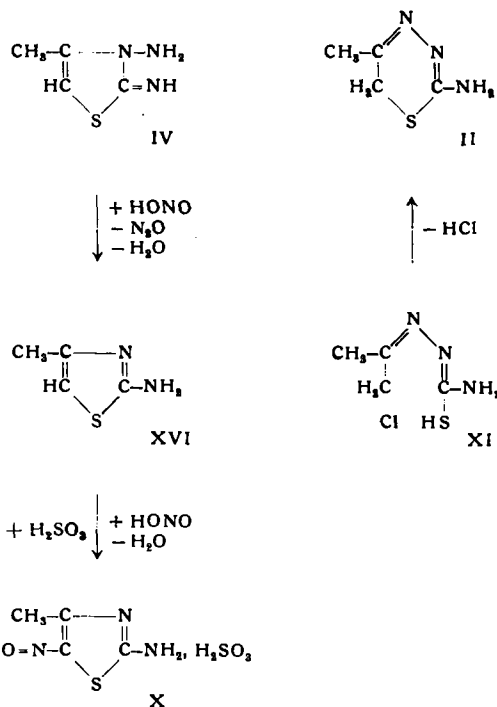
Von Prof. Dr. H. BEYER, Dr. W. LÄSSIG
und Dr. E. BULKA

Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Greifswald

Wie wir fanden, trifft die von J. McLean und F. J. Wilson¹⁾ für das bei der Umsetzung von Chloraceton mit Thiosemicarbazid in konz. Salzsäure entstehende Kondensationsprodukt aufgestellte Konstitution als „2-Amino-5-methyl-1,3,4-thiodiazin“ nicht zu. Es handelt sich bei dieser Verbindung um das 3-Amino-4-methylthiazolon-(2)-imid (IV). Diese Konstitution, die wir früher dem durch Kondensation von Chloraceton mit Thiosemicarbazid-hydrochlorid erhältlichen Produkt²⁾ zugeschrieben haben, konnte für das McLeansche „Thiodiazin“ u. a. wie folgt bewiesen werden:

IV erleidet beim Behandeln mit 2 Molen salpetriger Säure in salzsaurer Lösung eine für N-Amino-Gruppen heterocyclischer Verbindungen charakteristische Desaminierung³⁾. Das primär zu erwartende 2-Amino-4-methylthiazol (XVI) wird jedoch gleichzeitig, vermutlich in 5-Stellung, nitrosiert. Die Isolierung der gebildeten Nitroso-Verbindung gelingt in Form einer Sulfid-Additionsverbindung (X), die andererseits auch direkt aus dem 2-Amino-4-methylthiazol (XVI) durch Nitrosierung zugänglich ist.

Da die in der XV. Mitteilung²⁾ als „2-Amino-4-methylthiazolon-(2)-imid“ formulierte Verbindung nunmehr auch eindeutig durch Cyclisierung des Chloraceton-thiosemicarbazons (XI) dargestellt werden konnte, ist diese als das wahre 2-Amino-5-methyl-1,3,4-thiodiazin (II) anzusprechen.



Damit sind in dem Reaktionsschema der XV. Mitteilung²⁾ die beiden Konstitutionsformeln der Verbindungen II und IV und dementsprechend auch die Bezeichnungen von II und IV im Text in der hier wiedergegebenen Weise auszutauschen.

Über die sich daraus ergebenden Folgerungen in der Ausdeutung des in der XV. Mitteilung²⁾ angegebenen Versuchsteils sowie der von anderen Autoren mit IV beschriebenen Umsetzungen wird in Kürze unter dem gleichen Thema in den Chemischen Berichten näheres mitgeteilt werden.

(Aus Zweckmäßigkeitsgründen wurden die Bezifferungen der hier erwähnten Verbindungen an die der XV. Mitteilung²⁾ angelehnt).

Eingeg. am 28. Juni 1954 [Z 116]

¹⁾ Vgl. die Mitteilungen I und II, diese Ztschr. 66, 443 [1954].

²⁾ Vgl. die Mitteilungen I, II und III, diese Ztschr. 66, 443, 444 [1954].

¹⁾ J. chem. Soc. [London] 1937, 556.

²⁾ H. Beyer, W. Lässig u. G. Rühlig, Chem. Ber. 86, 764 [1953].

³⁾ Vgl. R. Stollé u. Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 3119 [1912], 46, 2349 [1913], 47, 1140 [1914].