

Schwieriger erfolgt, wie schon angegeben, die Umsetzung des Phenols mit dem Hydrazin. Beim Erhitzen dieser Verbindungen im zugeschmolzenen Rohr auf  $160^{\circ}$  wurde nur das oben angeführte Phenoldiammonium gebildet; es wurde daher weiter auf  $220^{\circ}$  erhitzt. Der gelbliche, flüssig gebliebene Rohrinhalt wurde dann mit Wasser versetzt, auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers von der getrockneten, ätherischen Flüssigkeit hinterblieb eine geringe Menge eines gelben Oels, das sich durch sein Verhalten gegen Salzsäure (festes Hydrochlorat) und gegen Bittermandelöl (Schmelzpunkt des Hydrazons  $152^{\circ}$ ) als Phenylhydrazin ergab. Das zuerst gebildete Phenoldiammonium geht also bei höherer Temperatur unter Wasseraustritt in Phenylhydrazin über.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Rostock, October 1898.

#### 486. J. Hasenbäumer: Ueber die primären Chlorstibine der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. November.)

Während die Anzahl der organischen Phosphor- und Arsen-Verbindungen so gross ist, dass man ebenso wie von einer Chemie der Stickstoffverbindungen, von einer solchen der Phosphor- und Arsen-Verbindungen sprechen kann, ist die Anzahl der organischen bzw. der aromatischen Antimonverbindungen eine bei weitem geringere. Es liegt dies wesentlich daran, dass in der Antimonreihe nur die tertiären Stibine, neben wenigen secundären Verbindungen, bekannt sind, während die primären Chlorstibine, wie z. B.  $C_6H_5 \cdot SbCl_2$ , welche weit reactionsfähiger sein müssen, bis jetzt nicht erhalten waren.

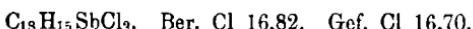
Ich habe auf Veranlassung von Hrn. Prof. Michaelis die früheren Versuche<sup>1)</sup>, solche Verbindungen darzustellen, wieder aufgenommen und bin auch zu dem gewünschten Ziele gelangt.

Nach Analogie der Darstellung aromatischer Chlorareine war zu erwarten, dass die Chlorstibine entweder durch Einwirkung von Antimontrichlorid auf Quecksilberalphyle oder durch Erhitzen von Antimontrichlorid mit tertiären Stibinen im zugeschmolzenen Rohr auf hohe Temperatur erhalten würden.

<sup>1)</sup> A. Michaelis und A. Reese, Ann. d. Chem. 233, 368.

### 1. Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Antimontrichlorid.

Frühere Versuche hatten ergeben, dass bei Einwirkung der genannten Substanzen auf einander wohl Quecksilbermonophenylchlorid entsteht, eine aromatische Antimonverbindung war aber nicht erhalten worden. Bei meinen Versuchen erhitzte ich die berechneten Mengen Quecksilberdiphenyl (5 g) und Antimontrichlorid (3.1 g), in 20 g trocknem Xyloöl gelöst, längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 130°. Nach dem Erkalten wurde von dem in reichlicher Menge krystallinisch ausgeschiedenen Quecksilbermonophenylchlorid abfiltrirt und das Filtrat, das noch unverändertes Antimontrichlorid enthielt, so lange mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, bis von dieser kein Antimon mehr aufgenommen wurde. Die Xyolloösung wurde dann mit Chlorcalcium getrocknet und das Xyloöl im Vacuum bis auf einen kleinen Rest abdestillirt. Aus dem dickflüssigen Rückstand schieden sich im Vacuum-Exsiccator allmählich kleine Nadeln aus, die auf einer Thonplatte von dem anhaftenden Oel befreit und dann aus Aether umkrystallisiert wurden. Dieselben enthielten Antimon und Chlor und erwiesen sich als in jeder Beziehung identisch mit dem von Michaelis und Reese<sup>1)</sup> erhaltenen Triphenylstibinchlorid,  $(C_6H_5)_3SbCl_2$ . Sie hatten dieselbe Krystallform, denselben Schmelzpunkt (143°) und enthielten die verlangte Menge Chlor:



Daneben hatte sich noch ein anderer Körper in viel geringerer Menge gebildet, der aus heißer, verdünnter Salzsäure in dünnen Nadeln krystallisierte, bei 180° schmolz und sich als Diphenylstibinchlorid,  $(C_6H_5)_2SbCl_3 + H_2O$ , ergab. Eine Monophenylantimonverbindung konnte in keiner Weise erhalten werden. Auch bei einem späteren Versuch, der, nachdem ich in anderer Weise das Phenylchlorstibin erhalten hatte und somit die Eigenschaften desselben kannte, angestellt war, konnte ich diese Verbindung nicht nachweisen.

Bei der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Antimontrichlorid werden also immer nur tertiäre und secundäre Antimonverbindungen gebildet.

### 2. Einwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylstibin.

Auch diese Einwirkung war schon früher<sup>2)</sup> ohne das gewünschte Resultat ausgeführt. Da damals immer beide Substanzen ohne Verdünnungsmittel erhitzt waren, wodurch eine zu weit gehende Reaction veranlasst sein konnte, so setzte ich dem Gemisch Xyloöl zu. 10 g Triphenylstibin, 13 g Antimontrichlorid und etwas trocknes Xyloöl

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 233, 49.

<sup>2)</sup> Michaelis und Reese, Ann. d. Chem. 233, 57.

wurden 48 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr (ununterbrochen) auf 240° erhitzt. Der sehr dunkel gewordene Rohrinhalt wurde von einem schwarzen, in geringer Menge ausgeschiedenen Körper abfiltrirt, das Filtrat mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung von wenig noch vorhandenem Antimontrichlorid geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und dann im Kohlensäurestrom fractionirt. Nach wenig Vorlauf ging dann bei 270–300° eine dicke Flüssigkeit über, die beim Erkalten nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. Zur völligen Reinigung wurden die auf Thon abgepressten Krystalle nochmals destillirt. Die so erhaltene Verbindung erwies sich als reines

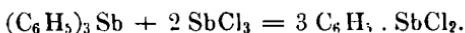
**Monophenylchlorstibin, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. SbCl<sub>2</sub>.**

Dasselbe bildet farblose Krystalle, die bei 58° schmelzen und bei 290° sieden.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SbCl<sub>2</sub>. Ber. C 26.83, H 1.80, Cl 26.40.  
Gef. » 26.50, » 1.66, » 26.12.

Eine Antimonbestimmung wurde mit dem unten beschriebenen Stibinoxyd ausgeführt.

Die Verbindung bildet sich also entsprechend der Gleichung:

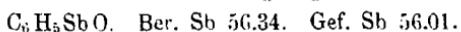


Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol, Aether, Petroläther. Von Wasser wird sie nicht verändert; beim Erwärmen bildet sie ein unter dem Wasser befindliches schweres Öl, das beim Abkühlen langsam wieder erstarrt. Das Phenylchlorstibin besitzt in der Kälte einen schwachen Geruch, der jedoch beim Erhitzen sehr scharf, ja fast unerträglich wird und die Schleimhäute des Mundes und der Nase auf das Heftigste angreift. Auf die Haut gebracht, bewirkt es, ebenso wie Phenylchlorarsin, einen sehr schmerzhaften Ausschlag.

Das Chlorstibin wird durch Alkali oder kohlensaures Alkali in das Oxyd, durch Schwefelammonium in das Sulfid übergeführt und nimmt unter Erwärmung leicht Chlor auf, indem das Tetrachlorid, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. SbCl<sub>4</sub>, entsteht, das durch Wasser in die unlösliche Phenylstibinsäure übergeht.

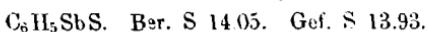
**Monophenylstibinoxyd, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. SbO.** Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Phenylchlorstibin mit Wasser übergossen und unter Erwärmen festes Natriumcarbonat eingetragen, bis keine Entwicklung von Kohlensäure mehr erfolgte. Es bedurfte hierzu einiger Zeit, da das feste Oxyd das Chlorid einhüllt und so die Einwirkung nur langsam erfolgt. Der feste Kuchen wurde abfiltrirt, mit heißem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen in heißen Alkohol ge-

löst. Beim Verdunsten der Lösung schied sich das Oxyd krystallinisch aus. Eine Antimonbestimmung ergab:



Das Phenylstibinoxyd schmilzt bei  $150^{\circ}$  und besitzt einen unangenehmen Geruch. Durch Salzsäure geht es leicht wieder in das Chlorid über.

**Monophenylstibinsulfid**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbS}$ . Das Sulfid wird erhalten, indem man das Oxyd oder Chlorid in alkoholischem Ammoniak löst, die Lösung unter Erwärmung mit Schwefelwasserstoff sättigt und alsdann mit Salzsäure in geringem Ueberschuss versetzt. Das ausgeschiedene Sulfid wird aus Alkohol umkristallisiert; es schmilzt bei  $65^{\circ}$ .



**Monophenyltetrachlorstibin**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbCl}_4$ . Die Verbindung wird durch Sättigen einer abgekühlten, ätherischen Lösung des Dichlorides mit Chlor und Verdunsten des Aethers als sehr hygroscopische Krystallmasse erhalten. Durch Wasser geht sie leicht über in die

**Monophenylstibinsäure**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SbO(OH)}_2$ . Zur Darstellung der Säure löst man am besten das Tetrachlorid in verdünnter Natronlauge und versetzt das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Die Stibinsäure scheidet sich alsdann als weisse, sehr voluminöse Masse ab, welche beim Trocknen in ein feines, weisses, wie es scheint amorphes Pulver übergeht.



Gef.  $\rightarrow 29.27, \rightarrow 2.82$ .

Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak, ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie in Eisessig. Aus letzterer Lösung wird sie durch Wasser gefällt. Im Röhrchen erhitzt, bleibt sie bis  $200^{\circ}$  unverändert, bei höherer Temperatur zersetzt sie sich unter Verbreitung eines unangenehm riechenden Dampfes.

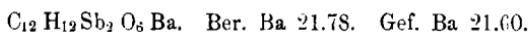
Die Phenylstibinsäure ist danach von der Phenylphosphinsäure und Phenylarsinsäure, die beide aus Wasser leicht und schön krystallisieren, in ihren Eigenschaften, wie auch zu erwarten, ganz verschieden. Sie unterscheidet sich von diesen Säuren fast ebenso, wie die Antimonsäure von der Phosphor- und Arsensäure.

Von der Diphenylstibinsäure<sup>1)</sup>,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbO} \cdot \text{OH}$ , ist sie dadurch unterschieden, dass sich diese nur in ätzenden Alkalien, nicht in Ammoniak und kohlensaurem Alkali löst.

Das phenylstibinsaure Kalium und Natrium sind krystallinische, in Wasser leicht lösliche Salze. Das Ammoniumsalz ist im festen Zustand nicht zu erhalten, da beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung der Säure nur die freie Säure hinterbleibt.

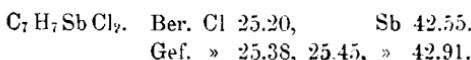
<sup>1)</sup> Michaelis und Reese, Ann. d. Chem. 233, 60.

Das Baryumsalz,  $\left(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SbO}\right)_2\text{Ba}$ , fällt auf Zusatz von Chlorbaryum zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure als weisser Niederschlag aus.



Das Kupfersalz bildet ein schwach grünes Pulver.

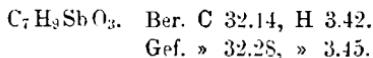
*p*-Monotolylchlorstibin,  $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{SbCl}_2$ . Die Verbindung wurde, wie das Phenylchlorstibin, durch 48-stündiges Erhitzen von 10 g *p*-Tritolylstibin, 12 g Antimontrichlorid und wenig trocknem Xylool im zugeschmolzenen Rohr auf  $245^\circ$  erhalten. Sie geht bei der Destillation im Kohlensäurestrom oberhalb  $360^\circ$  als rasch erstarrende Flüssigkeit über.



Das Tolylchlorstibin schmilzt bei  $93.5^\circ$  und siedet oberhalb  $360^\circ$ . Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroläther, doch krystallisiert es aus diesen Lösungsmitteln nur schwierig. Am schönsten krystallisiert erhält man es immer durch Destillation. Der Geruch der Verbindung ist beim Erwärmen ebenso überwältigend, wie der des Phenylchlorstibins. Die Ausbeute ist befriedigend.

Das Verhalten des Tolylchlorstibins entspricht ganz der Phenylverbindung. Es bildet leicht mit Chlor ein Tetrachlorid, wird durch kohlensaures Alkali in ein Oxyd, durch Schwefelammonium in ein Sulfid übergeführt. Das Oxyd bildet sternförmig angeordnete Krystalle, die bei  $200^\circ$  schmelzen, das Sulfid lange Nadeln.

Die Monotolylstibinsäure,  $\text{C}_7\text{H}_7\cdot\text{SbO(OH)}_2$ , ist ein weisses, amorphes Pulver.



Auch Salze dieser Säure wurden erhalten.

Die Untersuchung soll nach Beschaffung grösserer Mengen Materials fortgesetzt werden.

Rostock, October 1898.