

oxyd ausfällt. Die verschiedenen Färbungen rühren wahrscheinlich von Oxydationsproducten des  $\alpha$ -Naphtylamins her, indem das Thalliumchlorid hier ähnlich dem Eisenchlorid zu wirken scheint<sup>1)</sup>.

Anilin und dessen Homologe scheinen mit Thalliumchlorid nur unter weitgehender Zersetzung zu reagiren, und es wurden keine einheitlichen Verbindungen erhalten. Das Verhalten der methylylirten und äthylirten Aniline wird noch eingehender untersucht werden.

Da, wie die vorliegenden Versuche zeigen, eine grosse Zahl von Thalliumchloridverbindungen mit organischen Basen existirt, die leicht ausfallen, gut krystallisiren und sich hinsichtlich ihrer Löslichkeit verschieden verhalten, so werden dieselben in vielen Fällen zur Charakterisirung organischer Basen mit Vortheil verwendet werden können.

Ich bin damit beschäftigt, in dieser Richtung weiter zu arbeiten.

### 173. Arthur Rosenheim und Willy Loewenstamm: Ueber Verbindungen des Antimonpentachlorides mit organischen Säuren.

[II. Mittheilung: Ueber Molekularverbindungen anorganischer Halogenide]<sup>2)</sup>.

(Vorgetr. in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

In der ersten Mittheilung war von Rosenheim und Stellmann gezeigt worden, dass Antimonpentachlorid mit einer grossen Anzahl sauerstoffhaltiger organischer Körper zu theilweise recht beständigen Verbindungen sich vereinigt; es bestand ein offener Parallelismus zwischen diesem Vorgange und den kurz vorher von Baeyer und Villiger beobachteten, auf die Vierwerthigkeit des Sauerstoffes zurückgeführten Reactionen. Von den dort beschriebenen Körperklassen wurden zunächst die Verbindungen der Säuren eingehender untersucht, da, wie schon die Vorversuche zeigten, hierbei stöchiometrische Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der entstehenden Körper und der Structur der reagirenden Säure deutlich zu Tage traten, und damit dem Hauptzwecke dieser Versuchsreihen, Aufschlüsse über die Structur der sogenannten »Molekularverbindungen« zu erhalten, am besten gedient war. Die bisher erhaltenen Resultate, an deren Vervollständigung noch längere Zeit zu arbeiten ist, seien im Folgenden mitgetheilt.

Die Untersuchung erstreckt sich vorläufig auf die bei der Einwirkung des Antimonpentachlorides auf einige gesättigte Mono- und

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 129, 255.

<sup>2)</sup> I. Mittheilung: diese Berichte 34, 3377 [1901].

Poly-Carbonsäuren, sowie auf Oxycarbonsäuren entstehenden Verbindungen. Die Versuchsbedingungen wurden derartig gestaltet, dass nach Möglichkeit die »Molekularverbindungen« des Pentachlorides entstehen mussten: es wurden bei gewöhnlicher Temperatur oder je nach Bedarf unter Kühlung mit Eis oder einer Kältemischung molekulare Mengen des Pentachlorides mit den Säuren in Reaction gebracht. In der Wahl der Lösungsmittel war man beschränkt, da die Mehrzahl derselben selbst mit dem Pentachlorid reagirt und dasselbe dabei reducirt; es konnte demgemäss meist nur Chloroform oder Kohlenstoff-tetrachlorid angewendet werden. Diese Beschränkung machte nun ihrerseits wiederum die Untersuchung vieler Säuren, die sich in diesen Solventien nicht oder nur sehr wenig lösen, unmöglich. In vielen Fällen wurden dann statt der Säuren deren lösliche Ester untersucht; aus den hierbei entstehenden Verbindungen konnte man dann auf die Zusammensetzung der analogen Säureverbindungen schliessen, da in allen Fällen, in denen sowohl Säuren wie ihre Ester reagirten, die Reactionen stets analoge Producte geliefert hatten.

#### I. Monocarbonsäuren.

Bei Zusatz einer ca. 25-procentigen Lösung von Antimonpentachlorid in trockenem Chloroform zu der Lösung der Monocarbonsäuren in Chloroform trat eine starke Reactionswärme auf, die durch langsames Vermischen der reagirenden Lösungen und durch Eiskühlung während der Reaction abgeschwächt wurde. Die erhaltenen Verbindungen sind gut krystallisirende Körper der Zusammensetzung



Sie sind meist ausserordentlich hygroskopisch und zersetzen sich beim Erhitzen auch in Lösung unter Bildung des Säurechlorides. Mit Wasser tritt Zersetzung unter Bildung von Antimonsäure ein.

Die Essigsäureverbindung krystallisirt nach 2- bis 3-stündigem Stehen der gemischten Lösungen von 1 Mol.-Gew.  $SbCl_5$  und 1 Mol.-Gew. frisch destillirtem Eisessig in Chloroform in der Kälte. Sie besteht aus weissen prismatischen Nadeln, ist unzersetzt löslich in Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid.



$SbCl_5.C_2H_4O_2$ . Ber. Sb 33.52, Cl 49.72, C 6.70.

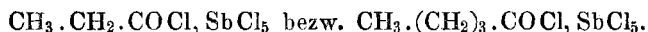
Gef. » 33.65, » 49.99, » 6.58.

Die Molekularverbindung des Essigsäureäthylesters erhält man am besten durch directen Zusatz von Antimonpentachlorid zu frisch destillirtem Ester ohne Anwendung eines Lösungsmittels, da die entstehende Verbindung in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ausserordentlich leicht löslich ist, als ein Gemenge weisser, leicht zerfliesslicher Nadeln



$SbCl_5.C_4H_8O_2$ . Ber. Sb 31.10, Cl 46.12. Gef. Sb 31.59, Cl 46.11.

Die der Essigsäureverbindung analogen Verbindungen der Propionsäure und Valeriansäure scheiden sich aus den sehr concentrirten Chloroformlösungen der reagirenden Bestandtheile bei starker Kühlung als weisse Krystallnadeln ab; sie entziehen sich jedoch der Analyse, da sie, den Lösungen entnommen, bei gewöhnlicher Temperatur sofort unter Wasseranziehung und Zersetzung schmelzen. Lässt man die Lösungen jedoch längere Zeit in verschlossenen Gefässen stehen, so verschwinden die Krystalle wieder, und nach ungefähr drei Wochen scheiden sich klare, durchsichtige Tafeln ab, die zwar auch recht hygroskopisch sind, jedoch die Analyse zulassen. Sie erweisen sich als die Antimonpentachloridverbindungen der Säurechloride.



$\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ . Ber. Sb 30.77, Cl 54.62. Gef. Sb 31.00, Cl 53.60.

$\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_9\text{O}$ . Ber. » 28.71, » 50.96. Gef. » 30.02, » 51.14.

Wesentlich beständiger als die Verbindungen der fetten Säuren sind die der aromatischen Säuren. Benzoësäure, in wenig Chloroform suspendirt, löste sich in der Kälte bei Zusatz von einem Gramm-Molekül Antimonpentachlorid schnell auf und ergab alsbald einen Brei luftbeständiger, weisser Nadeln. Dieselben schmelzen bei  $71^\circ$ , geben beim Erhitzen Benzoylchlorid und zersetzen sich mit Wasser wie die übrigen Verbindungen.

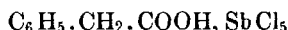


$\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ . Ber. Sb 28.57, Cl 42.38. Gef. Sb 28.49, 28.31, Cl 42.24.

Die entsprechende Verbindung des Benzoësäureäthylesters ist schon in der I. Mittheilung beschrieben worden; sie krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Nadeln und hat die Zusammensetzung



Trägt man ein Gramm-Molekül Phenylessigsäure in eine Chloroformlösung von einem Mol.-Gew. Antimonpentachlorid unter Eiskühlung ein, so löst sich die Säure auf, und aus der tief gelben Lösung scheiden sich sofort gelbe Krystallnadeln ab, während zugleich eine Entwicklung von Salzsäure beginnt. Die Ausscheidung der Verbindung geht so schnell vor sich, dass der Körper stets unveränderte Phenylessigsäure einschliesst, von der er durch Umkrystallisiren nicht zu trennen ist, da hierbei unter starker Entwicklung von Phosgen Zersetzung eintritt. Die Analyse, deren Werthe natürlich nicht gut stimmen, zeigt trotzdem, dass auch diese Verbindung, den anderen analog zusammengesetzt, die Formel



hat.

Dass keine Veränderung mit der Phenylelessigsäure vorgegangen war, wurde dadurch bewiesen, dass nach Entfernung des Antimons aus der Molekularverbindung die angewandte Säure wiedergewonnen wurde.

## II. Dicarbonsäuren.

Wesentlich complicirter als bei den Monocarbonsäuren verlief die Einwirkung des Antimonpentachlorides auf die Dicarbonsäuren. Es liegt dies theilweise daran, dass diese Säuren in den für diese Versuche vorgeschriebenen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich sind, und dass dann bei höheren Temperaturen weitergehende Reactionen auftreten. Theilweise scheint dies Verhalten aber auch durch die Structur der angewendeten Säuren bedingt zu sein; Endgültiges lässt sich hierüber vorläufig noch nicht sagen, da Versuche über das abweichende Verhalten verschiedener Isomerer, wie der Phtalsäuren, noch im Gange sind.

Zunächst entstehen jedenfalls bei Zusatz des Pentachlorides zu den Säuren Verbindungen der Zusammensetzung  $R(\text{COOH})_2, 2 \text{ Sb Cl}_5$ .

Diese Körper konnten allerdings aus den eben angeführten Gründen nicht in allen Fällen isolirt werden; doch dürfte die Existenz der Verbindungsklasse durch die Darstellung einiger ihrer Vertreter, sowie durch die Isolirung der entsprechenden Esterverbindungen bewiesen sein.

Bei höherer Temperatur geht die Einwirkung in manchen Fällen weiter; es reagirt dann ein Chloratom des Pentachlorides mit den Carboxylwasserstoffatomen, und es entstehen nunmehr Verbindungen, welche die Zusammensetzung



zeigen.

Ganz analog verhalten sich einige Ester, in denen die Alkylgruppen unter Salzsäureaustritt mit dem Pentachlorid in Reaction treten.

Kocht man die Reactionsgemische längere Zeit am Rückflusskühler, so tritt meistens weitergehende Zersetzung unter Entwicklung reichlicher Mengen Phosgen ein.

Oxalsäure. Die bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Oxalsäure entstehenden Verbindungen sind schon in der ersten Mittheilung beschrieben worden; doch müssen die dort ausgesprochenen Ansichten modificirt werden. Trägt man in eine mit Eis gekühlte Chloroformlösung von zwei Grammolekülen Antimonpentachlorid in kleinen Portionen unter fortgesetztem Umschwenken ein Grammolekül gepulverter wasserfreier Oxalsäure ein, so geht diese grössten theils in Lösung, und es scheidet sich gleichzeitig unter Entfärbung der gelben Pentachloridlösung ein krystallinischer Niederschlag aus.

Dieser ziemlich hygroskopische Körper ist schon in der ersten Mittheilung beschrieben. Er hat die Zusammensetzung:

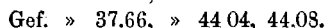
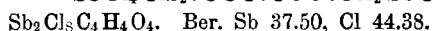


Wird nun diese Verbindung in der Chloroformlösung gekocht bis die dabei reichlich auftretende Salzsäureentwicklung aufhört, und die Lösung von einem geringen Rückstande abgegossen, so krystallisiren beim Erkalten grosse klare Tafeln aus. Dieser Körper, der ebenfalls schon in der ersten Mittheilung beschrieben ist, ist schon von Anschütz und Evans<sup>1)</sup> erhalten und als Ditetrachlorstiboniumoxalat bezeichnet worden.



Die in der ersten Mittheilung ausgesprochene Ansicht, dass diese zweite Verbindung, wahrscheinlich ein Reductionsproduct der ersten sei und als  $\text{H}_2\text{C}_4\text{O}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbCl}_3$  aufzufassen sei, hat sich nicht bestätigt. Das Auftreten geringer Mengen Kohlensäure beim Kochen der Chloroformlösung von Oxalsäure und Antimonpentachlorid ist auf geringfügige Nebenreactionen zurückzuführen; Antimontrichlorid bildet, wie zahlreiche Versuche zeigten, mit Oxalsäure unter keinen Bedingungen eine Verbindung, und der erhaltene Körper ist ganz der Auffassung von Anschütz und Evans entsprechend ein Salz des fünfwerthigen Antimons.

Von den Estern der Oxalsäure wurden die Methyl- und Aethyl-Verbindung untersucht. Der Dimethylester, eine feste in Chloroform und Kohlenstofftetrachlorid bei gewöhnlicher Temperatur unlösliche Substanz, reagirte unter den angewendeten Versuchsbedingungen natürlich nicht mit dem Pentachloride. Liess man aber zu einer am Rückflusskühler siedenden Suspension des Körpers in Chloroform allmählich Antimonpentachlorid zutropfen, so trat unter starker Salzsäureentwicklung Lösung ein. Nach beendeter Reaction wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestillirt; aus dem dunkel gefärbten Rückstande krystallisirten dann weisse, zerfliessliche Tafeln aus, die sich beim Aufbewahren gelbbraun färbten. Die Analyse ergab für den Körper die Formel:



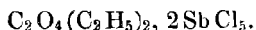
Es können in dieser Verbindung nur die Wasserstoffatome der Alkylgruppen durch den  $\text{SbCl}_4$ -Rest ersetzt sein, was angesichts der leichten Austauschbarkeit derselben gegen Chlor bei den Oxalsäureestern<sup>2)</sup> wohl verständlich ist. Ob diese Verbindung, wie angegeben, symmetrisch oder unsymmetrisch constituirt ist, mag dahingestellt

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 239, 293.

<sup>2)</sup> Malaguti, Ann. d. Chem. 37, 73. Cahours, Ann. d. Chem. 64, 313.

bleiben. Es wurde dieselbe Verbindung erhalten gleichgültig, ob zwei oder sechs Moleküle Antimonpentachlorid auf ein Molekül des Esters einwirkten. Der vollständige Ersatz aller Alkylwasserstoffe durch  $\text{SbCl}_4$ -Reste scheint also nicht stattzufinden.

Besser liess sich der Reactionsverlauf bei dem flüssigen, in Chloroform löslichen Oxalsäurediäthylester verfolgen. Aus der in einer Kältemischung gemischten Lösung von 2 Mol.-Gew.  $\text{SbCl}_5$  mit einem Mol.-Gew. des Esters schied sich in der Kälte ein Krystallbrei sehr zerfliesslicher weisser Nadeln ab, deren Analysenwerthe deutlich zeigten, dass eine Molekularverbindung des Pentachlorids vorlag.



$\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Ber. Sb 32.39, Cl 47.91.

Gef. » 32.62, » 46.91, 46.61.

Der Körper giebt beim Abwägen schnell Salzsäure ab und geht dabei in die nächstfolgende Verbindung über, die man direct erhält, wenn man die Chloroformlösung des Esters und Pentachlorids bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung am Rückflusskühler kocht. Es krystallisiren nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Chloroforms weisse, ziemlich luftbeständige Tafeln aus, die sich aus Chloroform unzersetzt umkrystallisiren lassen. Die Verbindung wurde mehrfach dargestellt und ergab stets übereinstimmende Analysenwerthe, die nur auf die Formel stimmten:



$\text{Sb}_3\text{Cl}_{12}\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4$ . Ber. Sb 38.75, Cl 45.85,

Gef. » 38.16, 38.16, » 45.57, 45.78, 45.63.

Leider konnte weder hier noch in den anderen Fällen die complicirte Formel durch Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen belegt werden, da alle Methoden der Elementaranalyse bei diesen Substanzen, die um 80 pCt. Antimon und Chlor enthalten, versagten. Es lag die Vermuthung nahe, dass die aus dem Dimethyl- und Dimethyl-Oxalat durch Kochen mit Antimonpentachlorid erhaltenen Verbindungen identisch seien mit dem bei der freien Oxalsäure erhaltenen Ditetrachlorantimonoxalat, mit dem sie auch in der Krystallform Aehnlichkeit hatten. Es gelang aber nicht, in den Esterverbindungen nach der Entfernung des Antimons freie Oxalsäure nachzuweisen, so dass die oben angeführten Formeln uns wohl begründet erscheinen.

Malonsäure. Der Reactionsverlauf liess sich in diesem Falle nicht sehr gut verfolgen, da die Säure in der Kälte sich weder in der Chloroform- noch in der Kohlenstofftetrachlorid-Lösung von Antimonpentachlorid auflöste. Auf dem Wasserbade trat zwar Reaction ein, doch war dieselbe, wie die reichliche Entwicklung von Phosgen bewies, von weitgehenden Zersetzungen begleitet. Aus dem auf dem Wasserbade in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen

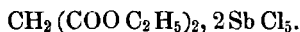
Reactionsgemisch — es wurden zwei Moleküle Pentachlorid mit einem Molekül der Säure bis zu ihrer vollständigen Lösung gekocht — schied sich ein bräunliches Oel aus, das in der Kälte zu hellbraunen Nadeln erstarrte. Dieselben wurden, da sie sich beim Umkrystallisiren zersetzten, direct analysirt und ergaben, mehrfach dargestellt, übereinstimmend Werthe, die zu der Formel,



führten.

$\text{SbCl}_5 \text{ C}_3 \text{H}_4 \text{O}_4$ . Ber. Sb 29.97, Cl 44.31.  
Gef. » 30.21, 29.67, » 44.07, 44.08.

Trotzdem ist diese Zusammensetzung wenig wahrscheinlich, da die Molekularverbindung des Esters einer anderen Formel entspricht. Diese entsteht ohne störende Nebenreactionen, wenn man zu einem Grammmolekül des Malonsäurediäthylesters unter starker äusserer Eiskühlung zwei Grammmoleküle Antimonpentachlorid zutropft. Die Flüssigkeit erstarrt zu einer Masse weisser Nadeln, die, ausserordentlich hygroskopisch, sich sehr leicht in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff lösen:



$\text{Sb}_2\text{Cl}_{10} \text{C}_7 \text{H}_{12} \text{O}_4$ . Ber. Sb 31.79, Cl 47.02.  
Gef. » 31.82, » 46.33, 46.57.

Bernsteinsäure. Das bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Bernsteinsäure in siedender Chloroformlösung erhaltene Reactionsproduct ist schon in der ersten Mittheilung beschrieben. Es entstehen hier ohne Salzsäureentwicklung und ohne irgend welche sonstige Nebenreaction sehr beständige weisse Krystallnadeln. Dieser Befund, sowie die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch erneute Untersuchung bestätigt.



$\text{Sb}_2\text{Cl}_{10} \text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}_4$ . Ber. Sb 33.66, Cl 49.79.  
Gef. » 34.05, » 49.73.

Der Diäthylester giebt mit Antimonpentachlorid in der Kälte die analog zusammengesetzte Verbindung in ziemlich luftbeständigen Nadeln, die in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff unzersetzt löslich sind.



$\text{Sb}_2\text{Cl}_{10} \text{C}_8 \text{H}_{14} \text{O}_4$ . Ber. Cl 46.16. Gef. Cl 46.23, 45.98.

Die Verbindung einiger höheren Homologen dieser Säuren, der Glutarsäure und Sebacinsäure, werden gegenwärtig noch untersucht.

Phtalsäure. Fein gepulverte Phtalsäure, in Kohlenstofftetrachlorid suspendirt, löste sich nach Zusatz von zwei Mol.-Gew. Antimon-

pentachlorid beim Sieden auf dem Wasserbade unter mässiger Salzsäureentwicklung vollständig auf. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten grosse, weisse, prismatische Krystalle ab. Die Verbindung zersetzte sich beim Umkrystallisiren etwas und wurde deswegen direct analysirt. Die erhaltenen Werthe führten zu der Formel:



$\text{Sb}_2\text{Cl}_5\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ . Ber. Sb 34.78, Cl 41.16.  
Gef. » 35.16, 34.72, » 40.72, 40.36.

Die Verbindung ist also ganz analog dem Ditetrachlorantimonoxalat zusammengesetzt. Der Phtalsäurediäthylester bildet bei Zusatz von zwei Mol.-Gew. Antimonpentachlorid unter Eiskühlung eine in zerfliesslichen, weissen Nadeln krystallisirende Molekularverbindung, doch ist dieselbe so ausserordentlich zersetzlich, dass sie nicht analysirt werden konnte. Beim Absaugen und Trocknen entwickelt der Körper ausserordentlich grosse Mengen Salzsäure und besonders Phosgen, ein Verhalten, das noch weiter untersucht werden soll.

### III. Oxysäuren.

Antimonpentachlorid vereinigt sich mit den meisten der untersuchten Oxysäuren in der Kälte zunächst zu Molekularverbindungen der Zusammensetzung  $\text{R} < \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$ ,  $\text{SbCl}_5$ . Diese Körper sind jedoch recht unbeständig und gehen sehr leicht unter Austritt von Salzsäure in Tetrachlorantimonsäuren der Formel  $\text{SbCl}_4.\text{O.R.COOH}$  über, und zwar verläuft dieser Uebergang so schnell, dass es nicht gelingt, in allen Fällen die zuerst entstehende Molekularverbindung zu isoliren. Die ausserordentliche Reactionsfähigkeit der Hydroxylgruppen von Oxysäuren ist hinlänglich bekannt; aber auch die Substituierbarkeit des Hydroxylwasserstoffatoms durch anorganische Radicale ist schon wiederholt beobachtet, so von Anschütz, Emery und Moore<sup>1)</sup> bei der Salicylsäure, die Reste des Phosphortrichlorides und Pentachlorides in dieser Weise bindet, und von Bischoff und Walden<sup>2)</sup> bei Verbindungen der Glykolsäure, Milchsäure und anderer Oxysäuren mit Phosphorsäure.

Kohlensäureäthylester. Setzt man unter starker Eiskühlung zu zwei Grammolekülen Antimonpentachlorid ein Molekül Metakohlensäureester, so beginnt in der Flüssigkeit eine Ausscheidung weisser Krystallnadeln; dieselbe enthält aber, wie die starke Gelbfärbung zeigt, noch einen Ueberschuss an Pentachlorid. Erst bei Zusatz eines zweiten Moleküles des Esters wird die Lösung entfärbt und erstarrt

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 228, 308; 239, 301, 315.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 279, 45.



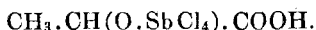
dann zu einem Brei weisser, ziemlich hygroskopischer Nadeln der Zusammensetzung



$\text{SbCl}_5 \text{ C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Ber. Sb 28.85, Cl 42.78.

Gef. » 28.43, » 42.39.

**Milchsäure.** Setzt man zu einem Mol.-Gew. Milchsäure, in Chloroform gelöst, unter Eiskühlung ein Mol.-Gew. Antimonpentachlorid, so scheidet sich unter starker Salzsäureentwicklung ein Brei weisser Nadeln ab. Reiner erhält man dieselbe Verbindung durch Sieden am Rückflusskühler, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hat. Sie scheidet sich dann aus der erkalteten Lösung in kleinen, weissen, zu Gruppen vereinigten Prismen ab, die, im Uebrigen luftbeständig, sich beim Aufbewahren schwach braun färben. Die Verbindung sintert bei  $84^\circ$  und zersetzt sich bei ca.  $132^\circ$ , ist unzersetzt löslich in Chloroform, zersetzt sich aber in Alkohol und Wasser unter Abscheidung von Antimonsäure:



$\text{SbCl}_4 \text{ C}_3\text{H}_5\text{O}_3$ . Ber. Sb 34.19, Cl 40.46.

Gef. » 33.91, 33.97, » 40.44, 40.59.

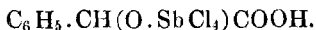
Dieser Milchsäureverbindung entspricht vollständig in der Zusammensetzung eine Verbindung des Aethylesters, die man bei analoger Arbeitsweise in grossen, durchsichtigen, prismatischen Tafeln erhält.



$\text{SbCl}_4 \text{ C}_5\text{H}_9\text{O}_3$ . Ber. Sb 31.66, Cl 37.47.

Gef. » 31.37, » 37.33.

**Mandelsäure:** Auch die Mandelsäureverbindung ist ganz analog der obigen Milchsäureverbindung zusammengesetzt; sie scheidet sich aus der auf dem Wasserbade gekochten Chloroformlösung in weissen Nadeln ab.



$\text{SbCl}_4 \text{ C}_8\text{H}_7\text{O}_3$ . Ber. Sb 29.06, Cl 34.38.

Gef. » 29.21, » 33.80.

**Salicylsäure.** Setzt man zu einer Lösung von einem Mol.-Gew. Salicylsäure in Chloroform unter starker Kühlung mit einer Eiskochsalzmischung langsam ein bis zwei Mol.-Gew. Antimonpentachlorid, in Chloroform gelöst, so scheiden sich aus der rothgelben Lösung hellgelbe Krystallnadeln ab, die schnell abgesaugt und getrocknet werden müssen. Die Verbindung giebt selbst im trocknen Zustande Salzsäure ab und färbt sich dabei dunkler; sie zersetzt sich mit Wasser und Alkohol unter Abscheidung von Antimonsäure und ist unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung giebt die Salicylsäurereaction mit Eisenchlorid. An feuchter Luft zersetzt sie sich unter Wasseraufnahme

sehr schnell. Die Analyse<sup>1)</sup> ergab, dass hier die Molekularverbindung Salicylsäure-Antimonpentachlorid vorlag:



$\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ . Ber. Sb 27.52, Cl 40.83,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$  31.65.

Gef. » 27.47, » 40.03, » 31.61.

Kühlt man bei der Darstellung dieser Verbindung nicht stark genug, oder setzt man das Antimonpentachlorid schnell hinzu, so tritt eine stärkere Salzsäureentwicklung ein, und aus der tiefer roth gefärbten Lösung scheiden sich neben der Molekularverbindung rothgelbe und sehr kleine, orange gelbe Nadeln ab. Es gelang durch die verschiedene Löslichkeit in Chloroform diese drei Verbindungen annähernd von einander zu trennen und bessere Darstellungsmethoden für sie zu ermitteln.

Zu einem Grammmolekül Salicylsäure, das in ungefähr der fünffachen Gewichtsmenge trocknen, auf dem Wasserbade am Rückflusskühler siedenden Tetrachlorkohlenstoffs suspendirt ist, lässt man all-

<sup>1)</sup> Bei der Analyse dieser und aller anderen Verbindungen dieser Arbeit wurde das Antimon durch Schwefelwasserstoff gefällt, das Schwefelantimon auf dem Gooch-Tiegel abgesaugt und durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 270—280° bis zur Gewichtconstanz in  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  übergeführt. Das Chlor wurde in allen Fällen nach Volhard bestimmt, nachdem durch andauerndes Kochen mit Alkali die Verbindungen zersetzt waren; auf diese Weise wurde natürlich dann in Verbindungen von Säurechloriden das gesammte Chlor titrirt. Grosse, zum Theil unüberwindliche Schwierigkeiten machte in diesen stark antimon- und chlor-haltigen Verbindungen die Kohlenstoffbestimmung. Trotzdem alle möglichen Variationen bei der Anordnung der Verbrennung versucht wurden, waren die erhaltenen Werthe meist innerhalb sehr weiter Grenzen schwankend, sodass auf die Kohlenstoffbestimmung meistens verzichtet werden musste und der organische Bestandtheil aus der Differenz bestimmt wurde. In allen irgend zweifelhaften Fällen wurde nach Entfernung des Antimons der Nachweis geführt, dass die Verbindung den angenommenen organischen Bestandtheil thatsächlich enthielt. In den Salicylsäureverbindungen wurde die Salicylsäure nach dem von Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chem. 38, 298) geprüften titrimetrischen Verfahren von Freyer mit sehr gutem Erfolge bestimmt. Da das Antimon in diesen Verbindungen sehr fest gebunden war und das Schwefelantimon erst bei Siedetemperatur ausfiel, wurden diese Körper unter Zusatz von Salzsäure in einer Druckflasche gelöst, die kalten Lösungen mit Schwefelwasserstoff gesättigt und alsdann zwei Stunden unter Druck erhitzt. Nach dem Abfiltriren des Antimonsulfids wurde aus dem Filtrat durch Kochen am Rückflusskühler unter Durchleiten von Kohlensäure der überschüssige Schwefelwasserstoff entfernt und dann die angesäuerte Lösung in die nach dem Verfahren von Freyer vorgeschriebene titrirte Kaliumbromid-Kaliumbromat-Lösung eingetragen. Nach Abscheidung des Tribromphenols wurde das überschüssige Brom nach Zusatz von Kaliumjodid mit Thiosulfat zurücktitrirt.

mählich ein Grammmolekül Antimonpentachlorid in der halben Gewichtsmenge desselben Lösungsmittels zutropfen. Unter starker Salzsäureentwicklung geht die Salicylsäure in Lösung, und aus dem tief purpurroth gefärbten Lösungsmittel scheiden sich noch während des Siedens schöne, rothgelbe Nadeln ab. Dieselben werden, sowie alles Pentachlorid zugesetzt ist, von der noch warmen Lösung abgesaugt, mit etwas kaltem Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen und auf Thon getrocknet. Die Verbindung ist in Aether ausserordentlich leicht mit tiefrother Farbe löslich, löst sich in Benzol mit gelber Farbe, in Alkohol unzersetzt mit tiefrother Farbe und ebenso in wenig Wasser. Stehen die letzteren Lösungen einige Zeit oder setzt man etwas mehr Lösungsmittel hinzu, so zersetzen sie sich unter Abscheidung von Antimonsäure und Auskrystallisiren von Salicylsäure. Die trockne Verbindung färbt sich an der Luft in Folge von Wasseraufnahme tiefer roth und zersetzt sich dann auch nach einigen Tagen unter Abscheidung von Antimonsäure. Die unzersetzte wässrige Lösung giebt keine Salicylsäurereaction mit Eisenchlorid; erst nach Abscheidung des Antimons tritt dieselbe auf. Die Verbindung schmilzt scharf bei  $154^{\circ}$  (uncorr.) und zersetzt sich bei ca.  $185^{\circ}$ . Die Analyse ergab für den Körper die Zusammensetzung einer Tetrachlorantimonsalicylsäure,



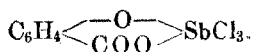
$\text{SbCl}_4\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$ .	Ber. Sb 30.08,	Cl 35.59,	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$ 34.33.
	Gef. » 30.27, 30.14,	» 35.72, 35.53,	» 34.28.

Die unzersetzte wässrige Lösung der Verbindung zeigt alle Eigenschaften einer starken Säure. Sie bildet wohlcharakterisirte Salze: ein dunkelgelbes Bleisalz, ein ebenso gefärbtes Thalliumsalz, beide krystallinisch, und ein amorphes, gelbes Silbersalz, das allerdings sehr schnell unter Abscheidung von Chlorsilber zersetzt wird. Die Salze der Erden sind löslich und krystallisirt; besonders charakteristisch sind jedoch die Alkalisalze, die man sehr schön krystallisirt erhält, wenn man die frisch bereitete Säurelösung zu concentrirten eiskühlten Lösungen der Alkali-Chloride oder besser -Acetate zufließen lässt. Analysirt wurden das Cäsiumsalz, sehr schwer lösliche gelbe Nadeln, das Kaliumsalz, rothe goldglänzende, kleine Prismen, und das Ammoniumsalz, purpurrothe, kleine Prismen.

$\text{SbCl}_4\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Cs}$ .	Ber. Sb 22.60, Cl 26.74, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$ 25.61, Cs 25.05.
	Gef. » 23.03, » 27.34, » 25.70, » 25.42.
$\text{SbCl}_4\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{K}$ .	Ber. Sb 27.46, Cl 32.49, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$ 31.12, K 8.92.
	Gef. » 26.98, » 32.27, » 30.63, » 9.30.
$\text{SbCl}_4\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{NH}_4$ .	Ber. Sb 28.85, Cl 34.14, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$ 32.69, $\text{NH}_4$ 4.38.
	Gef. » 28.76, » 33.59, » 32.30, » 4.39.

Lässt man zu einer auf dem Wasserbade am Rückflusskühler siedenden Chloroform-Lösung von einem Grammmolekül Salicylsäure ein

Grammmolekül Pentachlorid in demselben Lösungsmittel hinzutropfen und erhitzt bis zur vollständigen Beendigung der Säureentwicklung — bei den angewendeten Mengenverhältnissen ungefähr 36 Stdn. —, so nimmt die zuerst rothe Lösung allmählich eine tief gelbbraune Farbe an, und es scheiden sich während der Reaction in Chloroform ganz unlösliche, orangegelbe, feine Nadeln ab: die dritte der oben erhaltenen Verbindungen. Dieser Körper ist sowohl in Wasser, wie in allen üblichen Solventien ganz unlöslich und wird durch Alkali erst nach lange anhaltendem Sieden zersetzt. Die Verbindung giebt mit Eisenchlorid keine Salicylsäurereaction; sie schmilzt bei  $194^{\circ}$  unter Zersetzung. Nach der Analyse ist der Körper als eine Trichlor-antimonsalicylsäure anzusprechen und ihm die einer von Anschütz<sup>1)</sup> erhaltenen Phosphorverbindung entsprechende Structurformel zuzuertheilen:



$\text{SbCl}_3\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$ . Ber. Sb 33.06, Cl 29.48,  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$  37.46.

Gef. » 33.56, » 29.60, » 36.53.

Ganz analog wie bei der Salicylsäure verläuft die Einwirkung des Antimonpentachlorids auf die Ester der Salicylsäure. In der Kälte erhält man zuerst Molekularverbindungen, dunkelgelbe Nadeln, die sehr schnell Salzsäure abgeben und sich dabei tiefroth färben. Analysirt wurde die Verbindung des Methylesters:



$\text{SbCl}_5\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ . Ber. Sb 26.67, Cl 39.56.

Gef. » 26.87, » 39.48.

Lässt man die Reaction bei Wasserbadtemperatur verlaufen, bis alle Salzsäure entwichen ist, so erhält man aus tiefrother Chloroform-Lösung in quantitativer Ausbeute herrlich krystallisirende Prismen von der Farbe des Kaliumbichromates. Die Verbindungen sind löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; mit Wasser zersetzen sie sich unter Regenerirung der angewandten Ester. Der Methylester schmilzt bei  $135^{\circ}$ , der Aethylester bei  $121^{\circ}$  unzersetzt. Die Analysen des Methylesters ergaben folgende Werthe:



$\text{SbCl}_4\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3$ . Ber. Sb 29.93, Cl 35.41.

Gef. » 29.47, » 35.45.

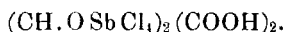
Die Einwirkung des Pentachlorids auf die Salicylsäureester in Lösung geht auch bei längerer Reactionsdauer nicht weiter, sondern bleibt stets bei den beschriebenen Verbindungen stehen. Diese Thatsache, sowie der ganze Reactionsverlauf scheinen dafür zu sprechen,

<sup>1)</sup> loc. cit.

dass die Salicylsäure hier nicht in der Ketoform<sup>1)</sup> reagirt, und dass den erhaltenen Körpern die angegebene Constitution zukommt. Bemerkenswerth ist die intensive Färbung dieser Verbindungen, da bisher in keinem anderen Falle eine ähnliche Erscheinung bei der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf eine farblose Säure beobachtet werden konnte.

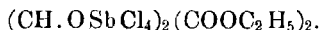
Wesentlich anders als die Salicylsäure verhalten sich die *m*- und *p*-Oxybenzoëssäure; die dort erhaltenen Verbindungen werden gegenwärtig noch untersucht.

Weinsäure. Während aus den Lösungen, die durch Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Aepfelsäure und Aepfelsäureester erhalten wurden, gut charakterisirte Verbindungen bisher nicht isolirt werden konnten, reagirten Weinsäure und Weinsäureester analog der Milchsäure, d. h. schon in der Kälte gingen die anfangs entstandenen Molekularverbindungen unter Abgabe von Salzsäure in Substitutionsverbindungen des Radicals  $\text{SbCl}_4$  über. Die Verbindung der freien Weinsäure wurde durch Zusatz von zwei Mol.-Gew. Pentachlorid zu einer auf dem Wasserbade siedenden Suspension von einem Mol.-Gew. gepulverter Weinsäure in Chloroform rein erhalten. Die Weinsäure ging bei Zusatz des Pentachlorids in Lösung, und aus der eingeeengten Lauge schied sich dann die neue Verbindung in weissen, sehr hygroskopischen Nadeln ab. Die Ausbeute ist schlecht; starker Phosgengeruch zeigt weitgehende Zersetzungen an.



$\text{Sb}_2\text{Cl}_8\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ . Ber. Sb 35.71, Cl 42.56, C 7.14.  
Gef. » 35.49, » 41.55, » 6.80.

Die Verbindung des Weinsäurediäthylesters wird aus Chloroformlösung in weissen, etwas hygroskopischen, zu grösseren Aggregaten vereinigten Prismen erhalten.



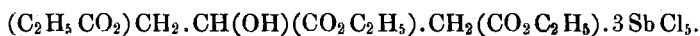
$\text{Sb}_2\text{Cl}_8\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$ . Ber. Sb 32.97, Cl 39.01.  
Gef. » 32.98, » 39.15, 38.55.

Citronensäure. Die freie Säure reagirt ebenfalls mit Antimonpentachlorid und giebt antimon- und chlor-haltige Verbindungen. Es ist jedoch noch nicht gelungen, diese Körper, die bei Wasserbadtemperatur unter weitgehenden Nebenreactionen entstehen, rein zu erhalten.

Citronensäureäthylester erstarrt bei Zusatz von 3 Mol.-Gew. Pentachlorid unter Eiskühlung zu einer aus schönen, weissen Nadeln

<sup>1)</sup> I. Traube, diese Berichte 31, 1566 [1898].

bestehenden Verbindung. Dieselben sind ziemlich hygroskopisch und geben leicht Salzsäure ab.



$\text{Sb}_3\text{Cl}_{15}\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_7$ . Ber. Sb 30.80, Cl 45.60.

Gef. » 30.91, » 44.89.

Aus dem hier vorliegenden Material geht hervor, dass die bisher untersuchten Säuren sich mit Antimonpentachlorid zuerst zu einfachen Molekularverbindungen vereinigen, wenn nicht störende Begleiterscheinungen, wie Unlöslichkeit der Säure, die Reaction verhindern. Die Anzahl der in die Molekularverbindung eintretenden Moleküle des Pentachlorids ist abhängig von der Anzahl der Carboxylgruppen der Säuren<sup>1)</sup>. Die Molekularverbindungen sind bei höherer Temperatur leicht zersetzlich und geben unter Abspaltung von Antimonoxychlorid und Salzsäure dann Säurechloride. Enthält die Säure aber ein besonders leicht ersetzbares Wasserstoffatom, wie die Oxyssäuren, so entsteht unter Abgabe von Salzsäure eine Verbindung des einwerthigen Radicals  $\text{SbCl}_4$ .

Nachdem nun in der ersten Mittheilung gezeigt ist, dass fast alle Klassen sauerstoffhaltiger Körper »Molekularverbindungen« mit Antimonpentachlorid bilden, darf man wohl folgern, dass auch in den Säuren die Sauerstoffatome die Reactionsfähigkeit bedingen. Da ferner die Verbindungen, welche Carbonylsauerstoff enthalten, wie Aldehyde und Ketone, besonders stark reagiren, wie auch schon Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> gezeigt haben, so wird wohl, wie man weiter folgern darf, das Carbonylsauerstoffatom der Carboxylgruppen die Zusammensetzung dieser Molekularverbindungen beeinflussen. Hält man es nun für richtig, die Entstehung von Verbindungen sauerstoffhaltiger organischer Körper mit Säuren durch die Annahme vierwerthigen Sauerstoffs zu erklären, so erscheint uns dieselbe Interpretation für die vorliegenden »Molekularverbindungen«, die mit jenen Salzen grosse Aehnlichkeit haben, erlaubt, und es würde sich dann für dieselben die Constitution  $\text{R.C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{<} \end{array} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{array} \text{SbCl}_4$  ergeben. Statt von

<sup>1)</sup> Die einzige Ausnahme von dieser Regelmässigkeit bildet die Verbindung der Malonsäure; doch sind die dort erhaltenen Resultate bei dem complicirten Verlauf der Reaction, wie schon oben angeführt, noch nicht als endgültige zu bezeichnen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2684 [1901].

einer »Basicität« des Sauerstoffs würde man in solchen Verbindungen wohl besser von seinen ungesättigten Eigenschaften sprechen<sup>1)</sup>).

Immerhin erscheint uns diese Annahme unwesentlich und discutabel im Vergleiche zu dem Nachweise, dass die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Molekularverbindungen in erster Linie durch den Carbonylsauerstoff bedingt ist. Um diesen Nachweis noch weiter zu führen, untersuchen wir gegenwärtig die Verbindungen der Ketsäuren und Diketone. Die Zusammensetzung der Acetessigester-Verbindung, die man leicht in weissen, hygroskopischen Nadeln erhält, sei schon hier als Bestätigung angeführt.



$\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ . Ber. Sb 33.10, Cl 48.97.

Gef. » 32.71, » 48.68.

Hier bedingen also beide Carbonylsauerstoffe, sowohl der in der Carboxylgruppe wie der in der Ketogruppe enthaltene, die Addition von je einem Molekül Pentachlorid.

Der Metakohlensäureester  $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  addirt, wie oben angeführt, nur ein Molekül Antimonpentachlorid, entsprechend seinem Gehalt an Carbonylsauerstoff; damit reiht sich die Metakohlensäure, wie es ja auch die Systematik der organischen Säuren verlangt, den Oxymonocarbonsäuren an.

Die Fähigkeit zahlreicher anorganischer Chloride, mit manchen organischen, sauerstoffhaltigen Körpern Molekularverbindungen einzugehen, ist schon lange bekannt; es seien hier nur die Arbeiten von Demarcay<sup>2)</sup> und Bertrand<sup>3)</sup> über Verbindungen des Titantetrachlorids, sowie von Werner und Pfeiffer<sup>4)</sup> über Zinntetrahalogenide angeführt. Dass diese Reactionsfähigkeit in Bezug auf die reagirenden organischen Verbindungen eine viel ausgedehntere ist, als bisher angenommen wurde, haben die beschriebenen Versuche für das Antimonpentachlorid ergeben. Dass aber auch eine grössere Anzahl von anorganischen Halogeniden zur Bildung dieser Molekularverbindungen und ihrer Derivate neigen, haben weitere Untersuchungen, die im Gange sind, jetzt schon gezeigt. Von den Halogeniden der Elemente der vierten Reihe des periodischen Systems z. B. bilden nicht nur die des Titans und Zinns zahlreiche Molekularverbindungen, sondern auch das Thoriumchlorid giebt schön krystallisirende Verbindungen mit Aldehyden und Ketonen. Diese Körper enthalten meist auf ein Molekül des Tetrachlorids zwei Moleküle des organischen Bestand-

<sup>1)</sup> Vergl. Vorländer, Ann. d. Chem. 320, 116.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 76, 1414.

<sup>3)</sup> Bull. soc. chim. (2) 33, 565.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. anorgan. Chem. 17, 82.

theiles. Auch aus ihnen entstehen leicht wie bei dem Antimonpentachlorid unter bestimmten Verhältnissen Verbindungen einwerthiger Radicale  $\cdot\text{MCl}_3$ .

Von besonderem Interesse für die Erklärung der Molekularverbindungen ist die Untersuchung der Frage, wie verschiedene Chloride eines und desselben Elementes sich verhalten. Da nur Chloride höherer Werthigkeitsstufen überhaupt zu dieser Reaction neigen, so muss man diese Versuche mit Elementen anstellen, die mehrere höhere Chloride bilden. Untersuchungen, die Hr. Bruno Kalischer gegenwärtig mit den Chloriden des Wolframs und Molybdäns ausführt, haben gezeigt, dass, während das Wolframhexachlorid Molekularverbindungen kaum bildet, das Wolframpentachlorid sich fast wie ein ungesättigter Körper verhält und unter lebhafter Wärmeentwicklung mit den verschiedensten Molekülen sich vereinigt. Das Hexachlorid dagegen reagirt mit einigen Körpern, wie z. B. Oxyssäuren, leicht unter Salzsäureabgabe, und es entstehen dann Verbindungen eines zweiwerthigen Radicals  $\text{WCl}_4$ . Mit Salicylsäureestern erhält man so sehr schöne, tiefrothe Krystalle mit grünem Oberflächenschimmer, von denen als Beispiel der Tetrachlorwolframdisalicylsäuremethylester angeführt sei.



$\text{WCl}_4\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_6$ . Ber. W 29.30, Cl 22.61, C 30.57, H 2.20.

Gef. » 29.41, » 21.40, » 30.82, » 2.47.

Ueber diese Verbindungen soll demnächst eingehender berichtet werden.

Wissenschaftl.-chem. Laboratorium Berlin N., 10. März 1902.

#### 174. C. Loring Jackson und A. H. Fiske: Ueber einige Derivate des 3.4.5-Tribrom-nitrobenzols.

(Eingegangen am 20. Februar 1902.)

Die folgende Mittheilung ist eine Fortsetzung der Arbeit über die Brom-nitrobenzole, welche vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurde. Sie hat das Verhalten des von Körner<sup>1)</sup> entdeckten 3.4.5-Tribrom-nitrobenzols vom Schmp. 112° zum Gegenstand.

Durch Behandeln mit Natriummethylatlösung in der Kälte wird das 3.4.5-Tribromnitrobenzol in ein Dibrom-nitroanisol,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2 \cdot \text{OCH}_3$ , vom Schmp. 122° umgewandelt; dasselbe ist identisch mit dem von Körner<sup>2)</sup> aus dem Silbersalz des 2.6-Dibrom-4-nitrophenols und

<sup>1)</sup> Gazz. chim. ital. 4, 420.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. 4, 390.