

Stunden wieder fest. Die Schmelze wusch ich mit Wasser und krystallisirte sie aus Alkohol um. Der Körper stellte kleine, weisse, verfilzte Nadelchen dar, die bei 251° schmolzen, sich leicht in Eisessig, Aceton, warmem Essigester, Alkohol und heissem Wasser, sowie in Säuren und Alkalien, schwerer in Chloroform löste.

0.1043 g Sbst.: 16.3 ccm N (21°, 756 mm).

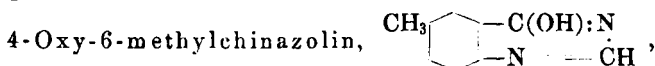
$C_9H_8ON_2$ . Ber. N 17.50. Gef. N 17.69.

Das Chloroplatinat,  $(C_9H_8ON_2)_2H_2PtCl_6$ , eine krystallinische Fällung, schmilzt bei ca. 290° unter Schäumen zusammen:

0.0924 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0240 g Pt.

$C_{18}H_{16}O_2N_4PtCl_6$ . Ber. Pt 26.61. Gef. Pt 25.97.

Die neue Base ist demnach analog dem 4-Oxychinazolin entstanden, also als



zu bezeichnen.

### 505. Arthur Rosenheim und Wilhelm Stellmann: Ueber die Pentahalogenide des Antimons und ihre Doppelverbindungen.

[Vorläufige Mittheilung.]

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

Im Verlaufe einer grösseren Untersuchung des Einen von uns über die Doppelsalze und Molekularverbindungen der Halogenide von Elementen von sehr geringer Elektroaffinität<sup>1)</sup>, die erst später im Zusammenhang ganz veröffentlicht werden soll, haben wir die Pentahalogenverbindungen des Antimons studirt. Zwei kürzlich erschienene Arbeiten, nämlich die Untersuchung von Weinland und Schlegelmilch über Doppelsalze des Antimonpentachlorides<sup>2)</sup>, sowie die Aufsehen erregende Mittheilung von Baeyer und Villiger über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs<sup>3)</sup>, nöthigen uns jedoch, schon jetzt einige Resultate dieses Theiles unserer Versuchsreihen zu veröffentlichen.

Von Doppelsalzen der Antimonpentahalogenide war bis zum Beginne der vorliegenden Arbeit ausser den Doppelfluoriden Marignac's nur eine von Setterberg<sup>4)</sup> beschriebene Cäsiumverbindung  $CsSbCl_6$  bekannt. Die jüngst von Weinland und Schlegelmilch erhaltenen Doppelsalze zeigen eine wesentlich complicirtere Zusammensetzung.

<sup>1)</sup> Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 453.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2631 [1901]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 34, 2679 [1901].

<sup>4)</sup> Oefversigt. K. Vetensk. Akad. Förhandl. [1882] 23.

Um festzustellen, wie die Doppelsalze fünfwerthiger Chloride, die auch bei anderen Elementen noch nicht in dieser Richtung untersucht sind, den Anschauungen von A. Werner über die Constitution von Doppelverbindungen sich einordnen, suchten wir Doppelsalze mit organischen Basen darzustellen. Anwendbar erwiesen sich zu diesem Zwecke nur tertiäre Basen, da primäre und secundäre durch das Pentachlorid sofort oxydirt wurden.

Zu einer Lösung von Antimonpentachlorid in absolutem Alkohol wurde eine alkoholische Lösung von Pyridinchlorhydrat hinzugesetzt und das Gemisch unter Eiskühlung mit gasförmiger Salzsäure abgesättigt. Der entstehende braune Krystallbrei ergab, aus Alkohol umkrystallisirt, schöne, goldglänzende, braune Nadeln eines Pyridindoppelsalzes, das schon durch kaltes Wasser unter Abscheidung von Antimonsäure zersetzt wird. Die Analyse des umkrystallisirten Productes ergab die Formel:  $3 C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2 SbCl_5$ .

$(C_5H_5N)_3H_3Sb_2Cl_{13}$ . Ber. Sb 25.49, Cl 49.02, N 4.46.  
Gef. » 25.39, » 48.56, » 4.66.

Das entsprechende Chinolinsalz, sowie das Dimethylanilinsalz sind merkwürdiger Weise farblose, in Nadeln krystallisirende Verbindungen. Dieser Farbenunterschied der drei Salze legte die Vermuthung nahe, dass eine der angewendeten organischen Basen eine Veränderung erlitten habe; doch wurden sowohl aus den Pyridinsalz wie aus der Chinolin- und Dimethylanilin-Verbindung die entsprechenden Basen unverändert isolirt. Die beiden Salze haben die analoge Zusammensetzung wie das Pyridinsalz.

Die anderen Antimonpentahalogenide, das Bromid und das Jodid, waren bisher trotz mannigfacher Versuche nicht erhalten worden. Wir glauben das Pentabromid isolirt zu haben und werden darüber nach Feststellung einiger noch fehlender physikalischer Daten später berichten.

Die Existenz des Antimonpentabromides wurde noch dadurch sicher erwiesen, dass es gelang, Doppelsalze dieser Verbindung zu isoliren. Versetzt man Aether, der unter Eiskühlung und möglichstem Lichtanschluss mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure abgesättigt ist, mit trockner Antimonsäure, so erhält man unter heftiger Reaction eine tiefbraune Lösung. Wird derselben eine alkoholische Lösung von Pyridinbromhydrat zugesetzt, so fällt ein schmutziggelber Niederschlag aus, der bei gelindem Erwärmen sich wieder löst und dann beim Erkalten als ein Gemisch gelber, glänzender Nadeln und schwarzer Plättchen sich wieder ausscheidet. Setzt man beim Lösen des zuerst entstandenen Niederschlages einige Tropfen Brom zu der Lösung, so erhält man nur die schwarzen Krystalle. Während die gelben Krystalle sich als ein Doppelsalz des Antimontribromides von der Zusammensetzung  $2(C_5H_5NHBr)SbBr_3$  erwiesen, ergab so-

wohl die qualitative wie die quantitative Untersuchung, dass in den schwarzen Krystallblättchen eine Verbindung des fünfwerthigen Antimons vorliegt. Die Zusammensetzung ist abweichend von der der Doppelsalze des Pentachlorides:



( $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ )<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SbBr<sub>7</sub>. Ber. Sb 14.29, Br 66.67, N 3.33.

Gef. » 14.27, » 67.56, » 3.30.

Auch hier unterscheiden sich die analog zusammengesetzten Chinolin- und Dimethylanilin-Verbindungen durch die Färbung — es sind gelblich-weiße Krystallnadeln — vom Pyridinsalze.

A. Werner<sup>1)</sup> wies zuerst auf den Zusammenhang hin, der zwischen den anorganischen Doppelchloriden und den Hydraten der Chloride einerseits und den Molekülverbindungen andererseits besteht. Solche Molekülverbindungen, deren organischer Bestandtheil eine Stickstoffbase, ein Nitril oder ein Sulfid ist, sind bereits in ziemlich grosser Zahl untersucht worden. Weniger häufig dargestellt sind die Molekularverbindungen sauerstoffhaltiger, organischer Verbindungen, obgleich auch deren grosse Neigung zur Bildung solcher Körper, vor Allem durch die Versuche von Demarçay<sup>2)</sup> über Molekularverbindungen des Titanetetrachlorides und der zur Aufklärung der Friedel-Crafts'schen Reaction ausgeführten Arbeiten von Gustavson, Nencki und Anderen erwiesen ist<sup>3)</sup>. Derartige Verbindungen schienen wegen ihrer directen Beziehung zu den Hydraten besonderes Interesse zu bieten, und da die sehr geringe Elektroaffinität des fünfwerthigen Antimons die leichte Bildung complexer Verbindungen verbürgte, so wurde das Antimonpentachlorid auf seine Verbindungsfähigkeit mit sauerstoffhaltigen organischen Körpern hin untersucht. Von den zahlreichen erhaltenen Körpern seien hier vorläufig nur einige angeführt.

Verbindungen des Antimonpentachlorides mit *Alkoholen* und mit *Aether* sind schon vor vielen Jahren von Williams<sup>4)</sup> beschrieben worden. Unbekannt war dagegen bisher die Verbindungsfähigkeit mit *Aldehyden*.

Versetzt man ein Gramm-Molekül Antimonpentachlorid, in der doppelten Gewichtsmenge Chloroform gelöst, unter starker Eiskühlung tropfenweise mit einem Gramm-Molekül *Acetaldehyd*, so krystallisirt aus der dunkelgefärbten Lösung die Verbindung in gelblich-weißen, zu Drusen vereinigten, Nadeln aus. An der feuchten Luft

<sup>1)</sup> Zeitschr. für anorgan. Chem. 9, 409.

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

<sup>3)</sup> Vollständige Litteraturangaben sind für die spätere ausführliche Mittheilung vorbehalten.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 9, 1135 [1876].

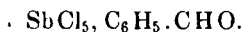
zersetzlich, lassen sich die Krystalle aus Chloroform umkrystallisiren. Die Verbindung hat die Zusammensetzung



$\text{Sb Cl}_5 \text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}$ . Ber. Sb 35.14, Cl 51.98, C 7.03.

Gef. » 35.21, » 51.90, » 7.38.

Die analoge Verbindung des *Benzaldehydes* besteht ebenfalls aus weissen Krystallnadeln, ist aber wesentlich luftbeständiger als die Acetaldehydverbindung



$\text{Sb Cl}_5 \text{C}_7 \text{H}_6 \text{O}$ . Ber. Sb 29.67, Cl 43.88, C 20.76.

Gef. » 30.06, » 44.45, » 20.36.

Ebenso leicht verbinden sich Ketone mit Antimonpentachlorid. Die *Acetonverbindung* krystallisirt aus Chloroform in grossen durchsichtigen, sehr hygroskopischen Prismen:

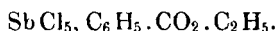


$\text{Sb Cl}_5 \text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}$ . Ber. Sb 33.76, Cl 49.93, C 10.13.

Gef. » 33.53, » 49.63, » 10.14.

Molekularverbindungen von Chinonen oder Phenolen mit Antimonpentachlorid zu isoliren, ist dagegen bisher noch nicht gelungen. Es scheint dies zum Theil an der Heftigkeit der Reaction zu liegen, bei der stets eine Zersetzung des Chlorides eintrat. Diese Versuche werden fortgesetzt.

Die Neigung von Säureestern, Molekularverbindungen mit anorganischen Chloriden zu bilden, ist schon durch die oben erwähnte Arbeit von Demarçay über Titantetrachlorid erwiesen. Auch hier wurden derartige Körper isolirt. Die Verbindung des *Benzoësäureesters* besteht aus glänzenden, durchsichtigen, rhombischen Tafeln.

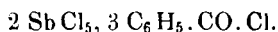


$\text{Sb Cl}_5 \text{C}_9 \text{H}_{10} \text{O}_2$ . Ber. Sb 26.82, Cl 39.67, C 24.13.

Gef. » 26.77, » 38.65, » 23.84.

Die übrigen Säurederivate bilden mit Antimonpentachlorid Körper von etwas anderer molekularer Zusammensetzung als die bisher beschriebenen Verbindungen.

Von den Verbindungen der Säurechloride sei die des *Benzoylchlorides* angeführt, die, wesentlich beständiger als z. B. die Acetylchloridverbindung, aus Chloroform in weissen Nadeln krystallisirt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



$\text{Sb}_2 \text{Cl}_{13} \text{C}_{21} \text{H}_{15} \text{O}_3$ . Ber. Sb 23.61, Cl 45.40, C 24.79.

Gef. » 24.01, » 45.34, » 24.51.

Analog zusammengesetzt sind die Verbindungen der Säureamide. Die *Acetamidverbindung* krystallisirt aus Chloroform in

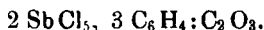
weissen, krystallinischen, sehr wenig luftbeständigen, stark hygroskopischen Krusten.



$\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ . Ber. Sb 31.09, Cl 45.99, N 5.44.

Gef. » 29.47, » 45.95, » 5.77.

Von den Verbindungen der Säureanhydride sei die durch *Phtalsäureanhydrid* entstehende angeführt, die aus Chloroform in weissen Krystallkrusten sich abscheidet, ihrer grossen Hygroskopicität halber sich aber nicht ganz reinigen lässt.



$\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_9$ . Ber. Sb 23.03, Cl 34.07, C 27.64.

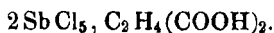
Gef. » 23.14, » 36.31, » 27.08.

Eine sehr merkwürdige Verbindung haben schon vor Jahren Anschütz und Evans<sup>1)</sup> beschrieben. Sie liessen in Chloroform gelöstes Antimonpentachlorid auf eine äquimolekulare Menge wasserfreier Oxalsäure einwirken. Hierbei trat eine lebhaftere Salzsäureentwicklung sowie eine geringe Kohlensäureentwicklung ein, und aus dem Chloroform krystallisirte, gut charakterisirt, eine Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Sb}_2\text{Cl}_8\text{C}_2\text{O}_4$ , welche die Entdecker als eine Verbindung des fünfwerthigen Antimons, als Ditetrachlorstiboniumoxalat,  $\text{SbCl}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{SbCl}_4$ , betrachteten.

Eine Wiederholung dieses Versuches zeigte nun, dass bei der Einwirkung äquimolekularer Mengen von Antimonpentachlorid, in Chloroform gelöst, und wasserfreier Oxalsäure in der Kälte zunächst nicht die geringste Salzsäureentwicklung auftritt. Es bildet sich ein Krystallgemenge, das alles zugesetzte Antimon enthält, und daher dieselbe Zusammensetzung  $\text{SbCl}_5\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  hat, in welchem die Componenten angewendet sind. Dieses Gemenge, das wohl überschüssige Oxalsäure enthalten konnte, lässt sich nicht umkrystallisiren; erwärmt man es mit Chloroform, so tritt jetzt erst eine sehr starke Salzsäure- und Kohlensäure-Entwicklung auf und dann scheidet sich der von Anschütz und Evans beschriebene Körper  $\text{Sb}_2\text{Cl}_8 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  aus. Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch die Analyse bestätigt; die Substanz konnte jedoch keinesfalls eine Verbindung des fünfwerthigen Antimons allein sein. Die starke Kohlensäureentwicklung, eine Folge der Oxydation eines Theiles der Oxalsäure, kann nur unter Reduction eines entsprechenden Theiles des Pentachlorides stattfinden. Diese Schlussfolgerung konnte dadurch bestätigt werden, dass an Stelle der leicht oxydablen Oxalsäure die beständige Bernsteinsäure angewendet wurde. Wurde Antimonpentachlorid, in Chloroform gelöst, mit einer äquimolekularen Menge gepulverter Bern-

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

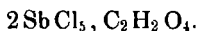
steinsäure versetzt, so entstand ein Krystallgemenge, das sich unter Hinterlassung der Hälfte der angewendeten Bernsteinsäure ohne die geringste Gasentwicklung in heissem Chloroform löste. Beim Erkalten schieden sich farblose, dünne Krystallnadeln ab der Zusammensetzung:



$\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ . Ber. Sb 33.66, Cl 49.79, C 6.73.

Gef. » 34.32, » 50.08, » 7.06.

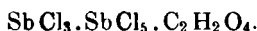
Es war hiernach sehr wahrscheinlich, dass die Oxalsäureverbindung die analoge Zusammensetzung haben würde. Wendet man nun statt äquimolekularer Mengen von Pentachlorid und Oxalsäure die doppelte Menge des Ersteren, in Chloroform gelöst, an, so kann man die entstehende Lösung ohne die geringste Gasentwicklung kochen; aus der erkalteten Lösung krystallisiren dann wasserklare Prismen der Zusammensetzung



$\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Ber. Sb 35.04, Cl 51.82.

Gef. » 35.86, » 52.58.

Das nach der Methode von Anschütz und Evans in der Kälte erhaltene Krystallgemenge ist also ein Gemisch dieses Körpers mit einem Molekül freier Oxalsäure. Erhitzt man dieses Gemisch, so wird die freie Oxalsäure oxydirt, mithin die Hälfte des Pentachlorides reducirt, und es entsteht



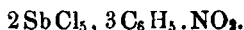
$\text{Sb}_2\text{Cl}_3\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Ber. Sb 39.09, Cl 46.25, C 3.91.

Gef. » 39.54, » 45.36, » 4.22.

Ob dieser Körper nun thatsächlich als einheitliche Molekularverbindung oder als ein Gemisch zweier Körper  $2\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  und  $2\text{SbCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  aufzufassen ist, müssen weitere Versuche zeigen, die im Gange sind.

Diese beiden merkwürdigen Molekularverbindungen freier organischer Säuren mit Antimonpentachlorid sind nicht die einzigen Repräsentanten dieser Klasse. Wie vorläufige Versuche zeigten, bilden auch einbasische Säuren, wie Essigsäure, Buttersäure, sowie Oxy-säuren wie Milchsäure analoge Verbindungen; dieselben werden gegenwärtig untersucht.

Hervorzuheben ist ferner noch die Verbindungsfähigkeit des Nitrobenzols mit Antimonpentachlorid. Aus einem Gemische molekularer Mengen der beiden Körper erhält man gelbe Nadeln, die sich aus Chloroform unzersetzt umkrystallisiren lassen. Sie haben die Zusammensetzung



$\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$ . Ber. Sb 24.90, Cl 36.83, C 22.41.

Gef. » 23.99, » 36.59, » 22.57.

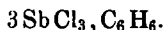
Eine Molekularverbindung des Nitrobenzols der Zusammensetzung  $\text{AlCl}_3, \text{C}_6\text{H}_5.\text{NO}_2$  haben Gattermann und Stockhausen<sup>1)</sup> beschrieben.

Die hier beschriebenen Molekularverbindungen erhalten angesichts der ganz neuerdings durch Baeyer und Villiger<sup>2)</sup> constatirten Thatsache, »dass alle Klassen organischer Sauerstoffverbindungen basische Eigenschaften besitzen,« ein besonderes Interesse. Auch hiernach wären also diese Körper den zahlreichen Verbindungen analog, welche die Halogenverbindungen schwach elektroaffiner Elemente mit schwach basischen Körpern, wie Ammoniak, Aminen und anderen Stickstoffverbindungen, oder mit neutralen Verbindungen, wie Wasser, Dialkylsulfiden u. s. w., bilden.

Hervorzuheben ist, dass gerade diejenigen Körperklassen, die nach Baeyer und Villiger sich durch besonders leichte Salzbildung auszeichnen, auch hier besonders leicht Molekularverbindungen geben, wie die Ketone, Aether, Säureester; während andererseits Phenole, die nach Baeyer und Villiger keine Salze bilden, auch hier bisher nicht reagirten.

Auf Grund dieser offenbaren Analogien haben wir neuerdings diese Versuche wieder aufgenommen, zunächst um festzustellen, ob Anwesenheit von Doppelbindungen im organischen Bestandtheile, die nach Baeyer und Villiger die basische Natur der Sauerstoffverbindungen verstärkt, auch für die Entstehung dieser Molekularverbindungen von Bedeutung ist. Dies scheint thatsächlich der Fall zu sein; denn Zimmtaldehyd z. B. reagirt mit ungeheurer Heftigkeit auf Antimonpentachlorid. Leitet man die Reaction in geeigneter Weise, so erhält man eine schön krystallisirende Molekularverbindung, deren Untersuchung im Gange ist.

Mit reinen Kohlenwasserstoffen verbindet sich dagegen das Pentachlorid nicht, da hierbei stets unter Salzsäureentwicklung und theilweiser Chlorirung des organischen Körpers Reduction zu Antimontrichlorid eintritt. Diese Beobachtung, die neuerdings beim Amylen bestätigt wurde, haben wir schon früher beim Versuche, Benzol- oder Toluol-Verbindungen des Pentachlorides zu erhalten, gemacht. Es wurden dabei schön krystallisirende Verbindungen des Trichlorides erhalten. Die Benzolverbindung krystallisirt aus Chloroform in grossen klaren Prismen von der Zusammensetzung<sup>3)</sup>:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3522 [1892].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 2680 [1901].

<sup>3)</sup> Watson und Smith (Journ. Chem. Soc. 1882, 411) geben dem Körper irrtümlich die Formel  $3\text{SbCl}_3.2\text{C}_6\text{H}_6$ .

$\text{Sb}_3\text{Cl}_9\text{C}_6\text{H}_6$ . Ber. Sb 47.52, Cl 42.18, C 9.51, H 0.79.  
Gef. » 46.85, » 40.98, » 10.14, » 0.76.

Die Toluolverbindung hat die analoge Zusammensetzung.

Die hier beschriebenen Versuche werden in der oben angegebenen Richtung fortgesetzt.

Berlin N., 14. October 1901. Wissenschaftl.-chem. Laborat.

### 506. Richard Möhlau und K. P. Grauert: Ueber Benzol-azo- $\beta$ -naphtylauramin.

[Mittheilung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule zu Dresden.]

(Eingegangen am 14. October 1901.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns mit M. Heinze über die Einwirkung von Tetramethyldiamidobenzhydrol auf Para- und Ortho-Amidoazokörper und über deren abweichende Reactionsweise berichtet <sup>1)</sup>.

Wir erhielten aus Orthoamidoazokörpern Verbindungen, welche die chromophoren Gruppen N:N und N:C enthalten und als Azouramine aufzufassen sind. Sie entstehen aus den zugehörigen Azoleukauraminen durch Austritt von Wasserstoff, ein Vorgang, welcher sich beim Erhitzen der Letzteren in alkoholischer Lösung vollzieht.

Die Umwandlung des Benzol-azo- $\beta$ -naphtylleukauramins in das entsprechende Auramin war uns damals nicht in befriedigender Weise gelungen. Zwar isolirten wir einen Körper, dessen Analyse auf die Formel des Benzolazonaphtylauramins stimmende Werthe lieferte, indessen hegten wir angesichts seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften einige Zweifel, dass er die gesuchte Verbindung im Zustande der Reinheit sei.

Inzwischen haben wir bei der mehrfach wiederholten Ausführung des früher geschilderten Verfahrens die Ueberzeugung gewonnen, dass gebildetes Benzolazonaphtylauramin in der alkoholischen Reactionsflüssigkeit leicht verändert wird.

Aus der Benzol-Lösung des durch Erhitzen von 1 Gewichtsth. Benzol-azo- $\beta$ -naphtylleukauramin mit 7 Gewichtsth. Alkohol erhaltenen Productes liessen sich nach dem Ausfällen harziger Bestandtheile durch Ligroin geringe Mengen zu Warzen vereinigter orangegelber Krystalle gewinnen, welche nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol kurze, flache Nadeln vom

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 881 [1901].