

Man kann das beschriebene Amid mit dem Triamidotriphenylmethan, $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$, vergleichen; wie in diesem der dreiwertige Rest CH, so ist in jenem der ebenfalls dreiwertige Rest PO mit drei amidirten Phenylgruppen vereinigt. Ob aus beiden Verbindungen auch ähnliche Derivate zu erhalten sind, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Die Amidobase ist isomer mit dem von Schiff¹⁾ dargestellten Anilid der Orthophosphorsäure $\text{PO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_3$, das dieser als eine feste, leicht zersetzbare Substanz schildert. Ferner steht der Verbindung ein von Hanemann²⁾ kurz beschriebenes Dimethylamidotriphenylphosphin $\text{P}[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$ nahe, das dieser neben anderen Produkten durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Dimethylanilin erhielt. Wir werden auch diese Verbindung mit in den Kreis der Untersuchung ziehen.

234. A. Michaelis und U. Genzken: Ueber Tolylstibine.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 16. April.)

A. Reese und der Eine von uns haben früher gezeigt³⁾, dass durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Benzol verdünntes Gemisch von Antimonchlorür und Brombenzol Triphenylstibin in reichlicher Menge erhalten wird. Versuche, in derselben Weise Tritolylstibin zu erhalten, hatten ergeben, dass sich bei Anwendung eines durch Bromiren von Toluol dargestellten Bromtoluols, also eines Gemisches von Ortho- und Parabromtoluol, nur harzartige, unkrystallinische Substanzen bildeten. Wir gingen deshalb bei unseren Versuchen von reinem Para-, Ortho- und Metamonobromtoluol aus. 1 Molekül Antimonbromür und 3 Moleküle reines, durch Ausfrieren und wiederholtes Abpressen erhaltenes Paramonobromtoluol wurden in dem vierfachen Volum wasserfreien Benzols gelöst und das Dreifache der berechneten Menge Natriums in feinen Scheiben eingetragen. Die Reaktion beginnt nach kurzer Zeit von selbst, indem sich der Inhalt des Kolbens bis zum Sieden erhitzt, so dass gut gekühlt werden muss. Nach etwa acht Stunden erhitzt man am Rückflusskühler, filtrirt, wäscht mit warmem Benzol aus und destillirt aus dem Wasserbade. Die rückständige Flüssigkeit, in eine Schale gegossen, erstarrt beim Erkalten

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 101, 302.

²⁾ Diese Berichte IX, 845.

³⁾ Diese Berichte XV, 2876. Die Untersuchung des Triphenylstibins ist abgeschlossen und wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.

zu einer Krystallmasse, die, falls die angewandten Materialien ganz rein waren, fast weiss, sonst aber mehr oder weniger gefärbt ist. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt hat sie die Zusammensetzung $(C_6H_4 \cdot CH_3)_3Sb$.

	Gefunden	Berechnet
C	64.11	64.12 pCt.
H	5.56	5.34 »

Das Paratritolylstibin bildet grosse, glänzende, durchsichtige Tafeln, die bei 127.5° schmelzen, in Chloroform sehr leicht, in Benzol und Aether leicht, in Petroleumäther und in Alkohol schwer löslich sind. Bringt man die Lösung in Petroleumäther mit den Halogenen zusammen, so scheiden sich sogleich die betreffenden Additionsprodukte aus. Das Chlorid, $(C_7H_7)_3SbCl_2$, krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 156.5° , das Bromid in derselben Weise behandelt schmilzt bei 233° bis 234° , das Jodid bei 182.5° . Behandelt man das Bromid mit alkoholischem Natron und wäscht die entstandene Masse mit warmem Wasser, so erhält man das Paratritolylstibinoxyd, $(C_7H_7)_3SbO$, als gelblich weisse, amorphe Masse, die in Alkohol leicht, in Aether und Benzol sehr schwer löslich ist und bei 223.5° schmilzt. Aus Benzol krystallisirt es in kleinen, weissen Nadeln. Löst man das Oxyd in heissem Eisessig und versetzt die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, so scheiden sich beim Erkalten feine, durchsichtige Krystalle aus, die bei 169.5° schmelzen und Tritolylstibinhydroxyd, $(C_7H_7)_3Sb(OH)_2$, darstellen.

Die Untersuchung des Ortho- und Metatritolylstibins ist noch nicht beendet. Das Orthotolylstibin haben wir bis jetzt nur als dicke, nicht krystallisirende Flüssigkeit erhalten. Das Bromid bildet ein krystallinisches Pulver, das einmal krystallisirt bei 210° , nach mehrmaligem Umkrystallisiren dagegen bei 178° schmolz. Das Metatritolylstibin, aus reinem Metabromtoluol wie die Paraverbindung dargestellt, krystallisirt sehr schön aus einem Gemisch von Aether und Alkohol in grossen Tafeln, die bei 64.5° schmelzen. Das daraus erhaltene Bromid $(C_7H_7)_3SbBr_2$ schmilzt bei 113° und ist in Aether leicht löslich, während die isomeren Bromide darin schwer löslich sind. Es besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen.

Mit der weiteren Untersuchung der Verbindungen sind wir beschäftigt.

Aachen, April 1884.