

setzt man die Lösung von 2 Mol. dieses Ketons in wasserfreiem Aether mit 1 Mol. Tellurtetrachlorid und überlässt das Ganze in mit Chlorcalciumrohr versehenen, verschlossenen Gefässen einige Tage sich selbst. Es scheiden sich dann nadelförmige Krystalle aus, welche bald die ganze Gefässwandung bedecken und mit Aether abgewaschen aus Chloroform umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: C 43.63, H 3.63, Cl 14.14.

Gef. » » 43.39, » 3.73, » 14.21.

Dichlortelluro-*p*-Anisylmethylketon bildet rein weisse, leichte Nadelchen, welche bei 190° schmelzen. Sie lösen sich in Chloroform und Aceton. Mit Wasser gekocht scheint die Verbindung in das Hydroxylderivat überzugehen, welches bei der Behandlung mit Salzsäure wieder Dichlortelluro-*p*-Anisylmethylketon liefert.

Dichlortelluro-*p*-Tolylmethylketon, $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_2)_2\text{TeCl}_2$.

Die Verbindung wird ganz wie die vorhergehende unter Anwendung von *p*-Tolylmethylketon erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 46.65, H 3.87, Cl 15.11.

Gef. » » 46.72, » 3.94, » 15.24.

Sie bildet kleine weisse Nadeln, die bei 200° unter Grünfärbung schmelzen und verhält sich ganz analog dem Dichlortelluroacetophenon.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Rostock, den 16. October 1897.

497. Carl Löloff: Ueber Antimonderivate des Anisols und Phenetols.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Rostock, mitgetheilt von A. Michaelis.]

(Eingegangen am 23. November.)

Michaelis und Weitz¹⁾ haben früher durch Wechselwirkung von *p*-Bromanisol, Arsenrichlorid und Natrium das Trianisylarsin, $(\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4)_3\text{As}$, erhalten, das sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Es gelang ihnen auch, das entsprechende Stibin darzustellen, doch war die Menge desselben so gering, dass sie zu weiteren Untersuchungen nicht ausreichte. Ich habe nun die Untersuchung dieses Stibins wieder aufgenommen und die besten Bedingungen zur Darstellung desselben festgestellt.

Man kann dasselbe nach zwei Methoden erhalten und zwar entweder nach der Reaction von Michaelis und Reese oder durch Einwirkung von Bromanisol auf Antimonnatrium.

¹⁾ Diese Berichte 19, 48.

Nach der ersten Methode löst man 80.8 g frisch destillirtes Antimontrichlorid und 200 g *p*-Bromanisol in 800 g Benzol und fügt die dreifache Menge des erforderlichen, in feine Scheiben zerschnittenen Natriums hinzu. Es tritt dann nach etwa einer Stunde unter lebhafter Erwärmung eine energische Reaction ein, indem das Natrium sich schwärzt und allmählich zu einem Pulver zerfällt. Anfangs mässigt man diese Reaction durch Kühlung mit kaltem Wasser, später, nach etwa 2 Stunden, überlässt man das Ganze 24 Stunden sich selbst und zuletzt erhitzt man den Kolbeninhalt unter nochmaligem Zusatz von etwa 10—15 g Natrium eine Stunde lang zum Sieden. Alsdann wird filtrirt, der Rückstand mit Benzol ausgezogen, vom Filtrat das Benzol aus dem Wasserbade abdestillirt und das noch (in geringer Menge) vorhandene unveränderte Bromanisol durch Einleiten von Wasserdampf übergetrieben. Das im Kolben zurückbleibende Rohproduct wird nun in einem Gemisch von Benzol und Chloroform gelöst. Beim Verdunsten krystallisirt alsdann ein Theil des Stibins direct aus, ein anderer wird aus der Mutterlauge gewonnen. Zuletzt hinterbleibt eine harzige Masse, die noch ziemlich viel Stibin zurückhält, das sich aber nur schwer abscheiden lässt. Im Ganzen wurden aus 200 g *p*-Bromanisol 68 g des wiederholt umkrystallisirten, reinen Stibins erhalten.

Bei der Analyse wird die Kohlenstoffbestimmung am besten auf nassem Wege nach Messinger ausgeführt. Zur Antimonbestimmung wurde das Stibin mit Kalk im Sauerstoffstrom (nach Brügelmann) geglüht, das Antimon als Schwefelantimon gefällt und als Sb_2O_3 gewogen.

Analyse: Ber. Procente: C 57.19, H 4.77, Sb 27.14.
Gef » » 56.88, » 5.02, 5.06, » 26.81.

Man erhält das Trianisylstibin auch durch Erhitzen von Bromanisol mit Antimonnatrium. Um letzteres darzustellen wurden in einem zur Rothgluth erhitzten hessischen Tiegel 360 g in Stücke zerschlagenes Antimon hineingebracht und, sobald dasselbe geschmolzen ist, 40 g metallisches Natrium allmählich in kleinen Stücken hinzugefügt. Bei jedesmaligem Zugeben von Natrium erfolgt eine lebhafte Reaction unter Feuererscheinung, die immer erst abgewartet werden muss, bevor man weitere Mengen von Natrium zusetzt. Die etwas erkaltete Masse wird dann, nach dem Zerschlagen des Tiegels, noch warm gepulvert und gegen Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt.

150 g dieser Legirung werden nun in einem Erlenmeyer-Kolben mit 100 g Bromanisol am Lufrückflusskühler eine Stunde lang auf 217° erhitzt (im Graphitbade) und dann nach 24 Stunden auf 150 — 160° . Die so erhaltene, in der Kälte sehr fest werdende Masse wird, wenn sie etwa auf 70° erkaltet (also noch nicht fest geworden) ist,

mit einem Gemisch von Benzol und Chloroform extrahirt, die Lösung durch Absetzen und Filtriren von dem sehr fein vertheilten Antimonpulver getrennt und alsdann die Lösungsmittel abdestillirt. Durch Destillation im Wasserdampfstrom entfernt man das unangegriffene Bromanisol, löst den festen Rückstand in Chloroform, trocknet mit Chlorcalcium und lässt auf Zusatz von Benzol verdunsten. Man erhält so etwa 10 pCt. des reinen Stibins vom angewandten Bromanisol.

Nach dieser Methode kann man auch unter Anwendung von Brombenzol das Triphenylstibin erhalten, doch ist die Ausbeute nach der Reaction von Michaelis und Reese besser.

Das Trianisylstibin, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}$, krystallisirt in gut ausgebildeten, farblosen Rhomboëdern, schmilzt bei $180.5 - 181^\circ$ und löst sich sehr leicht in Chloroform, weniger leicht in Benzol und Toluol. Auch in Alkohol, Aether, Essigester, Eisessig und Schwefelkohlenstoff ist es nur wenig löslich, unlöslich in Petroläther. Von verdünnter kalter und heisser, und ebenso von kalter concentrirter Salzsäure wird es nicht angegriffen, dagegen von heisser concentrirter Salzsäure unter Bildung von Antimontrichlorid und Anisol zersetzt:



Versetzt man eine Lösung des Stibins in Chloroform mit Alkohol und fügt dann eine alkoholische Quecksilberchloridlösung hinzu, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag der Quecksilberdoppelverbindung, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}, \text{HgCl}_2$, die sich nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen als rein erwies.

Analyse: Ber. Procente: Hg 28.08, Cl 9.98.

Gef. » » 28.45, » 10.08.

Die Verbindung ist schwer löslich in Chloroform, unlöslich in fast allen anderen, gebräuchlichen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen sintert sie bei $235 - 240^\circ$ zusammen und zersetzt sich, ohne zu schmelzen, unter Braunfärbung bei 285° . Beim längeren Kochen der Verbindung mit Alkohol zersetzt sie sich unter Bildung des von Michaelis und Rabinerson¹⁾ früher erhaltenen *p*-Anisylquecksilberchlorids, $\text{Hg} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$, vom Schmp. 239° .

Trianisylstibindichlorid, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbCl}_2$.

Während man bei dem Triphenylstibin und dessen Homologen die Dichlorverbindungen leicht durch Einwirkung von Chlor auf die Stibine erhält, ist dies bei dem Trianisylstibin nicht möglich, da freies Chlor auch auf das gelöste Stibin, wie weiter unten gezeigt wird, viel weitgehender einwirkt. Am geeignetsten erwies sich zur Darstellung des Dichlorides die Einwirkung von Kupferchlorid, das dabei zu Kupferchlorür reducirt wird.

¹⁾ Diese Berichte 23, 2342.

Die Ausführung erfolgt in folgender Weise: Zu einer Lösung des Trianisylstibins in Chloroform wird zuerst Alkohol und alsdann so viel einer alkoholischen Kupferchloridlösung hinzugefügt, bis kein Niederschlag von Kupferchlorür mehr entsteht und die grüne Färbung der Flüssigkeit einen geringen Ueberschuss von Kupferchlorid anzeigt. Der Niederschlag wird alsdann abfiltrirt, das Filtrat im Wasserbade eingedampft und aus dem graugrünlichen Rückstand mit wasserfreiem Benzol das Dichlorid ausgezogen, wobei das überschüssige Kupferchlorid zurückbleibt. Die Benzollösung wird auf dem Wasserbade verdampft, der ölarartige Rückstand in Chloroform gelöst und das Dichlorid mit Petroläther gefällt. Es scheidet sich so als weisses Krystallmehl aus, das sich bei der Analyse als rein erwies.

Analyse: Ber. Procente: Cl 13.88.

Gef. » » 13.67.

Das Trianisylstibinchlorid schmilzt bei $116-117^{\circ}$ und ist in Benzol, Chloroform und Aether leicht, in Alkohol schwer und in Petroläther nicht löslich. Aus der Lösung in Benzol krystallisirt das Dichlorid in grossen prismatischen Krystallen, die jedoch beim Liegen an der Luft nach einiger Zeit verwittern. Es ergab sich, dass dieselben 1 Mol. Benzol als »Krystallbenzol« enthalten.

Analyse: Gewichtsverlust bei $80-100^{\circ}$, ber. auf 1 Mol. C_6H_6 .

Procente: 13.23.

Gef. » » 13.10.

Die Verbindung $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3SbCl_2 + C_6H_6$ schmilzt, schnell erhitzt, bei $82-83^{\circ}$, langsam erhitzt, bei $116-117^{\circ}$; indem das Benzol entweicht.

Trianisylstibindibromid, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_3SbBr_2$.

Das Bromid wird erhalten, indem man zu einer Lösung des Stibins in Chloroform eine ebensolche Bromlösung bis zur Färbung hinzusetzt, das Chloroform zum Theil verdunstet und alsdann einen Ueberschuss von Petroläther hinzufügt. Der weisse krystallinische Niederschlag wird aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: Br 26.64.

Gef. » » 26.45.

Das Trianisylstibindibromid krystallisirt in dünnen Blättchen, die bei 123° schmelzen, in Chloroform, Benzol und Aether leicht, in Alkohol schwerer und in Petroläther nicht löslich sind. Aus Benzol krystallisirt das Bromid ebenso wie das Chlorid mit 1 Mol. Benzol in rhombischen Prismen, die bei $81-82^{\circ}$ schmelzen und nicht so leicht verwittern wie die Krystalle des Chlorids.

Analyse: Ber. Gewichtsverb. Procente: 11.49, Br 23.60.

Gef. » » 11.33, » 23.58, 23.98.

Trianisylstibindijodid, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbJ}_2$.

Das Jodid wird ebenfalls durch directe Vereinigung des Stibins mit Jod, jedoch nur bei Anwendung ganz reinen Materials und ganz trockner Lösungsmittel, erhalten. Man versetzt die Lösung des reinen Stibins in trockenem Chloroform mit einer ebensolchen Jodlösung unter Eiskühlung bis zur schwachen Färbung, worauf man vorsichtig wieder eine Stibin-Lösung bis zur Entfärbung hinzufügt. Alsdann lässt man nach Zusatz von absolutem Alkohol die Lösung verdunsten, wobei sich das Jodid in Blättchen ausscheidet.

Analyse: Ber. Procente: J 36.57.
Gef. » » 36.04.

Das Trianisylstibinjodid bildet gelbe monokline Blättchen, die bei 116° schmelzen und leicht in Aether, Benzol und Chloroform, nicht in Petroläther löslich sind. Gegen Wasser ist das Jodid beständig, von wässrigem Alkohol wird es dagegen unter Braunfärbung zersetzt.

Trianisylstibindinitrat, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{Sb}(\text{NO}_3)_2$.

Diese Verbindung wird durch Wechselwirkung des Bromides mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung erhalten. Die vom Bromsilber abfiltrirte, das Nitrat und überschüssiges Silbernitrat enthaltende Flüssigkeit wird eingedampft und der Rückstand mit Benzol aufgenommen. Beim Verdunsten scheidet sich dann das Stibinitrat in kleinen Schuppen aus. Zur Reinigung wird es in Chloroform gelöst und mit Aether gefällt.

Analyse: Ber. Procente: N 4.96.
Gef. » » 5.37, 5.17.

Das Trianisylstibindinitrat bildet, wie angegeben erhalten, feine kurze Nadelchen, welche bei 217° unter Zersetzung schmelzen und sich gegen Lösungsmittel ähnlich wie das Chlorid verhalten.

Trianisylstibinoxyd, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_3\text{SbO}$.

Das Oxyd entsteht durch Einwirkung von Alkali auf die Halogenverbindungen. Man löst am besten das Bromid in wenig Chloroform, fügt absoluten Alkohol und dann so viel alkoholische Natronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt. Der Rückstand wird dann mit heissem Benzol ausgezogen, das Filtrat verdunstet und der ölige, erst allmählich krystallinisch erstarrende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. Procente: C 55.20, Sb 26.20.
Gef. » » 54.93, » 25.96.

Das Trianisylstibinoxyd bildet (aus Alkohol abgeschieden) krystallinische Krusten, schmilzt bei 191° und ist sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, gleichfalls löslich in Aether, weniger leicht

in Alkohol. Durch Halogenwasserstoffsäuren wird das Oxyd in die entsprechende Halogenverbindung übergeführt, am besten indem man die alkoholische Lösung des Oxydes mit der Säure versetzt, etwas erwärmt und verdunsten lässt.

Ein Trianisylstibinsulfid liess sich nicht erhalten. Beim Erhitzen des Trianisylstibins mit Schwefel (in Benzol-Lösung) erfolgte keine Addition. Schwefelwasserstoff wirkte auf eine alkoholische Lösung des Bromides nicht ein, während Schwefelammonium das Bromid zu Trianisylstibin reducirte.

Dianisylstibinverbindungen.

Chlor wirkt auf das Trianisylstibin wie schon angegeben sehr energisch ein, sodass sowohl eine Chlorirung als auch eine Abspaltung von Anisyl stattfindet. Um die Bildung harziger Producte zu vermeiden, verfährt man am besten in folgender Weise:

In eine Lösung von 1 Theil Trianisylstibin in 15 Theilen Chloroform, welche mit Eis sorgfältig gekühlt und vor Feuchtigkeit geschützt ist, leitet man (wenn möglich unter Zutritt von Licht) sechs Stunden lang einen gleichmässig starken Chlorstrom. Beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur entweichen alsdann aus der gelb gefärbten Flüssigkeit unter Aufwallen die absorbirten Gase: Chlor und Chlorwasserstoff, welche durch Eintauchen des Kolbens in lauwarmes Wasser möglichst beseitigt werden. Die Flüssigkeit lässt man dann in einer Glasschale unter Abhaltung von Feuchtigkeit verdunsten und löst die zurückbleibende dickflüssige Masse in Benzol. Nach 24 Stunden haben sich reichlich Krystalle ausgeschieden, die abgesogen, auf einer Thonplatte getrocknet und aus einer Mischung von Chloroform und Benzol umkrystallisirt werden.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{11}H_{10}O_2SbCl_7$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 42.98.

Gef. » » 42.25, 42.51.

Zur Bestimmung des an Antimon gebundenen Chlors wurde die gewogene Menge der Substanz in wenig Aether gelöst, die Lösung zuerst mit absolutem Alkohol, dann mit alkoholischer reiner Natronlauge versetzt und durch Erwärmen der Aether vertrieben. Dann wurde Wasser hinzugefügt und die klare Lösung mit verdünnter Salpetersäure übersättigt, wodurch ein weisser Niederschlag (von Dichloranisylstibinsäure) entstand. Das Filtrat wurde dann mit salpetersaurem Silber gefällt. Es ergab sich so, dass drei Atome Chlor an Antimon gebunden waren.

Analyse: Ber. für $(C_{14}H_{10}O_2Cl_4)SbCl_3$.

Procente: Cl (geb. an Sb) 18.42.

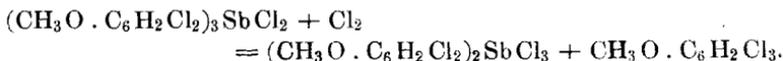
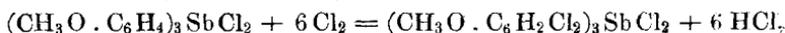
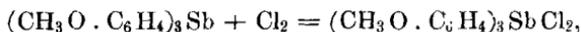
Gef. » » 18.72.

Obige Formel kann man auch schreiben $(C_7H_5OCl_2)_2SbCl_3$, wobei mit Rücksicht darauf, dass das Ausgangsproduct eine Anisylverbindung war, der Rest $C_7H_5OCl_2$ zweifellos ein Dichloranisyl, $CH_3O.C_6H_2Cl_2$, darstellt. Es lag also in dem erhaltenen Körper ein

Dichloranisylstibintrichlorid, $(CH_3O.C_6H_2Cl_2)_2SbCl_3$,

vor. Die Verbindung bildet farblose, bei 184^0 schmelzende Krystalle, die in Aether und Chloroform leicht, in Benzol und absolutem Alkohol schwerer, in Petroläther nicht löslich sind. Das Chlorid ist gegen heisse concentrirte Salzsäure beständig, wird aber von Wasser und wässrigem Alkohol in die unten beschriebene Säure übergeführt.

Die Bildung desselben erfolgt offenbar so, dass zuerst das Dichlorid entsteht, dieses chlorirt und dann ein Anisylrest abgespalten wird:



Um das abgespaltene gechlorte Anisol zu fassen, wurde die benzolische Mutterlauge, aus der sich das Stibinchlorid abgeschieden hatte, verdunstet und der Rückstand mit Petroläther ausgezogen, welcher das Stibinchlorid ungelöst lässt. Beim Verdunsten der Lösung hinterblieb eine krystallinische Masse, welche, in Aether gelöst und mit verdünntem Alkohol gefällt, in Form langer weisser Nadeln erhalten wurde. Dieselbe ergab sich als ein

Trichloranisol, $CH_3O.C_6H_2Cl_3$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 50.35.

Gef. » » 50.11.

Das Trichloranisol schmolz bei $60-61^0$ und zeigte die Eigenschaft, langsam bei gewöhnlicher Temperatur zu sublimiren. Es war danach offenbar mit dem Trichloranisol von der Stellung 1, 2, 4, 6 (CH_3 in 1) identisch. Danach ist anzunehmen, dass auch in dem Dichloranisylstibintrichlorid die Substituenten eine entsprechende Stellung besitzen und somit, da $Sb:CH_3O$ sich in Parastellung befinden, die beiden Chloratome die Stellung 2:6 haben.

Dichloranisylstibinsäure, $(CH_3O.C_6H_2Cl_2)_2SbO.OH$.

Man erhält diese Säure am besten im reinen Zustande, indem man das Chlorid in Aether löst, darauf absoluten, dann wässrigen Alkohol und zuletzt etwas Wasser hinzufügt. Der voluminöse weisse Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit verdünntem Alkohol gewaschen und auf einer Thonplatte im Exsiccator getrocknet. Die

zusammengeballte feste Masse wird dann in der Reibschale zu einem feinen Pulver zerrieben.

Analyse: Ber. Procente: Cl 28.15.
Gef. » » 27.61.

Die Dichloranisylstibinsäure bildet ein weisses amorphes Pulver, das bei 228—229° unter Zersetzung schmilzt und ist als solche in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Von verdünnter Natronlauge wird sie beim Erwärmen langsam als Natriumsalz gelöst und durch Zusatz von verdünnter Salzsäure wieder gefällt. In alkoholischer Salzsäure ist sie als Chlorid löslich.

Triphenetylstibin, $(C_2H_5O \cdot C_6H_4)_3Sb$.

Das Phenetylstibin lässt sich nach denselben Methoden erhalten, wie die entsprechende Anisylverbindung, doch ist dasselbe leichter in fast allen gebräuchlichen Mitteln löslich, als das Trianisylstibin, so dass die Isolirung der Phenetylverbindung schwieriger gelingt.

Zur Darstellung bringt man in derselben Weise, wie bei dem Trianisylstibin beschrieben, 200 g reines *p*-Bromphenetol und 37.2 g Antimontrichlorid in 800 g Benzol gelöst mit 91 g Natrium zusammen und fügt, nachdem die ziemlich heftig auftretende Reaction beendet, noch 15 g Natrium hinzu, mit dem eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt wird. Nachdem das Benzol vom Filtrat abdestillirt und das überflüssige Bromphenetol durch Wasserdampf entfernt ist, wird der Rückstand durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man lässt die alkoholische Lösung am besten in einem Erlenmeyer-Kolben möglichst langsam verdunsten, um harzartige Ausscheidungen zu verhindern. Die Ausbeute an krystallisirter Verbindung ist nur gering.

Analyse: Ber. Procente: C 59.68, H 5.59, Sb 24.78.
Gef. » » 59.41, » 5.50, » 24.38.

Das Triphenetylstibin, $(C_2H_5O \cdot C_6H_4)_3Sb$, scheidet sich meist in warzenförmig geordneten Nadeln, seltener in einzelnen kleinen Prismen aus und schmilzt bei 82—83°. Es ist sehr leicht in Benzol, Chloroform, Aether, sowie auch leicht in Alkohol und Petroläther löslich. Von heisser wässriger Salzsäure wird es in Phenetol und Antimontrichlorid zersetzt.

Die Quecksilberdoppelverbindung, $(C_2H_5O \cdot C_6H_4)_3Sb \cdot HgCl_2$, kann unter Anwendung des rohen Triphenetylstibins durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten und Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol erhalten werden.

Analyse: Ber. Procente: Hg 26.82, Cl 9.42.
Gef. » » 26.82, » 9.40.

Die Verbindung bildet ein weisses, krystallinisches, in fast allen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, das bei 205—210° erweicht und sich bei 225° unter Braunfärbung zersetzt.

Kocht man die Verbindung mit Alkohol, so krystallisirt aus dem Filtrat Phenetylquecksilberchlorid, das sich mit dem früher von Geissler ¹⁾ erhaltenen identisch erwies (Schmp. 234°).

Das *p*-Triphenetylstibindichlorid, $(C_2H_5O \cdot C_6H_4)_3SbCl_2$, wird ähnlich wie die Anisylverbindung durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des Stibins mit Kupferchlorid erhalten und krystallisirt nur schwer, am besten aus einer stark abgekühlten alkoholischen Lösung.

Analyse: Ber. Procente: Cl 12.82.
Gef. » » 12.45.

Das Chlorid schmilzt bei 84° und ist nur in Petroläther schwer löslich.

Das *p*-Triphenetylstibindibromid, $(C_2H_5O \cdot C_6H_4)_3SbBr_2$, wird durch Zusatz von petrolätherischem Brom zu einer Lösung des Stibins in Petroläther als zuerst ölarziger, bald erstarrender Niederschlag erhalten und kann aus einer Mischung von Alkohol und Chloroform leicht umkrystallisirt werden.

Analyse: Ber. Procente: Br 24.89.
Gef. » » 24.71.

Das Bromid krystallisirt in feinen, zu einer asbestartigen Masse vereinigten Nadeln und schmilzt bei 110—111°. Es löst sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, weniger leicht in Alkohol nicht in Petroläther.

Das *p*-Triphenetylstibinjodid, $(C_2H_5O \cdot C_6H_4)_3SbJ_2$, wird ganz entsprechend der Anisylverbindung erhalten und bildet prismatische, bei 121—122° schmelzende Krystalle.

Analyse: Ber. Procente: J 34.51.
Gef. » » 34.50.

Das *p*-Triphenetylstibinnitrat, $(C_2H_5O \cdot C_6H_4)_3Sb(NO_3)_2$, aus dem Bromid durch Umsetzen mit Silbernitrat erhalten, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung in krystallinischen Krusten aus und schmilzt bei 151—152°. Bei 170° zersetzt es sich unter Aufschäumen.

Analyse: Ber. Procente: N 4.62.
Gef. » » 4.89.

Ein Triphenetylstibinoxid liess sich nicht erhalten. Behandelt man eine alkoholische Lösung des Bromids mit alkoholischem Natron, wie dies bei dem Trianisylstibinoxid beschrieben ist, so wird nur das Brom abgespalten, ohne dass dasselbe durch Sauerstoff ersetzt wird. Man erhält also Triphenetylstibin zurück.

Durch Einwirkung von Chlor auf das Triphenetylstibin (in Chloroformlösung) erhält man auch hier ein krystallisirtes Product, das sich aber als nicht einheitlich, sondern als ein Gemenge ver-

¹⁾ Diese Berichte 27, 258.

schieden chlorirter Diphenetylstibinchloride erwies. Es bestand im Wesentlichen aus der Dichlorverbindung $(C_2H_5O.C_6H_2Cl_2)_2SbCl_3$, der aber stets etwas Trichlorid beigemischt war. Durch Behandeln mit wässrigem Alkohol konnte eine Stibinsäure als weisses amorphes Pulver erhalten werden, das der Formel $(C_2H_5O.C_6H_2Cl_2)_2SbO.OH$ entsprach.

Rostock, 24. October 1897.

498. Arnold Gillmeister: Ueber einige aromatische Wismuthverbindungen.

[Aus dem chem. Institut der Universität Rostock; mitgetheilt von A. Michaelis.]

(Eingegangen am 23. November.)

Während das Verhalten von Chlor und Brom zu Wismuthtriphenyl genau festgestellt ist, war das Verhalten des Jods zu dieser Verbindung bisher nicht bekannt. Ich habe durch nachfolgende Versuche diese Lücke auszufüllen gesucht.

Diphenylwismuthjodid, $(C_6H_5)_2BiJ$.

Bringt man zu einer kalten Lösung von Wismuthtriphenyl in Aether eine verdünnte ätherische oder alkoholische Lösung von Jod, so fällt ein anfangs flockiger, röthlich gefärbter Niederschlag aus, der sich sehr bald als schweres, intensiv rothgefärbtes Pulver zu Boden setzt. Bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, dass dieses Pulver aus Wismuthoxyjodid bestand, während die Bildung einer organischen jodhaltigen Wismuthverbindung nicht nachzuweisen war. Jod addirt sich also nicht zu dem Wismuthtriphenyl, sondern spaltet die Phenyle ab. Es wurde nun versucht, durch Umsetzung von Phenylwismuthchlorid mit Jodkalium ein Phenylwismuthjodid, $(C_6H_5)_3BiJ_2$, zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde eine alkoholische Lösung des Dichlorids mit einer ebensolchen Lösung der berechneten Menge von Jodkalium versetzt, und die schwach gelb gefärbte, vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirte Flüssigkeit in Wasser gegossen. Der hellgelbe, flockige Niederschlag wurde abgesogen, mit Wasser rasch ausgewaschen und im Vacuum-Exsiccator getrocknet. Der nach Jodbenzol riechende Rückstand wurde in Essigester gelöst, vom ungelösten rothen Wismuthoxyjodid abfiltrirt, das Filtrat verdunstet und der schön gelb gefärbte Rückstand mit viel Petroläther extrahirt. Die Lösung hinterliess beim Verdunsten lange Nadeln von Wismuthtriphenyl; der gelbe nicht gelöste Theil liess sich leicht aus Benzol umkrystallisiren. Es wurden so schön citronengelbe Nadeln erhalten,