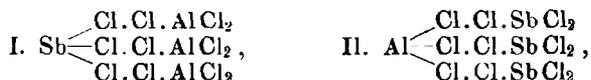
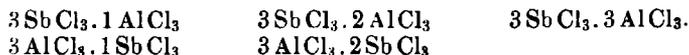


Aluminiumantimondoppelchloride scheinen nicht darstellbar zu sein; sie würden wegen der Dreiwertigkeit und dem trotzdem relativ niedrigen Atomgewicht des positiven Metalls besonderes Interesse beanspruchen.

In Anbetracht dessen, dass sich hier Verbindungen denken lassen, in welcher einerseits Antimon das Centralatom bildet, wie z. B. in I, andererseits Aluminium, wie z. B. in II,



wurden Mischungen in folgenden Verhältnissen zur Krystallisation gebracht:



Aus allen diesen Mischungen krystallisirte ausschliesslich Aluminiumchlorid aus.

Demnächst sollen auch solche Doppelsalze in den Kreis der Untersuchung gezogen werden, welche zwei verschiedene Halogene gleichzeitig enthalten.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

324. Emil Uhlfelder: Ueber die Einwirkung von Phosphor- pentachlorid auf Anthranilsäure.

[Mith. aus dem chem. Labor. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

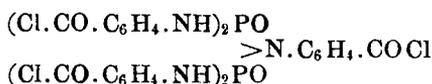
(Eingegangen am 22. Mai 1903.)

In seiner letzten Abhandlung¹⁾ »Ueber die organischen Verbindungen des Phosphors mit dem Stickstoff« bespricht Michaelis unter anderem auch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die drei Amidobenzoësäuren. Schon vor längerer Zeit habe ich die Einwirkung von Phosphorpentachlorid speciell auf Anthranilsäure studirt, äusserer Umstände halber jedoch die diesbezüglichen Versuche unterbrochen. Da meine seiner Zeit gewonnenen Resultate mit den Ergebnissen der Untersuchungen von Michaelis nicht übereinstimmen, sehe ich mich veranlasst, dieselben zu veröffentlichen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 326, 129.

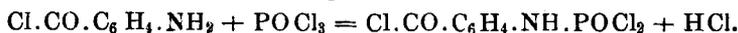
Michaelis erhielt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *m*-Amidobenzoësäure neben dem Harbordt'schen Anhydrid, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, die von ihm als *N*-Oxychlorphosphin bezeichnete Verbindung $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO Cl (1)} \\ \text{NH} \cdot \text{PO Cl}_2 (3) \end{array} \right\rangle$, und bei den analogen

Versuchen mit der *p*-Amidobenzoësäure das entsprechende Isomere. Bei Anwendung von *o*-Amidobenzoësäure unter den gleichen Bedingungen erhielt er nur braun gefärbte, harzige Producte, aus denen er einheitliche, chemische Verbindungen nicht zu isoliren vermochte. Bei meinen Versuchen erhielt ich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Anthranilsäure zwei Körper, von denen das in überwiegender Menge entstehende Product das *N*-Oxychlorphosphin der *o*-Amidobenzoësäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CO Cl (1)} \\ \text{NH} \cdot \text{PO Cl}_2 (2) \end{array} \right\rangle$, ist. Die zweite Verbindung dürfte durch Umsetzung von zwei Molekülen des *N*-Oxychlorphosphins mit drei Molekülen Anthranilsäurechlorid entstehen und ihr die Constitution

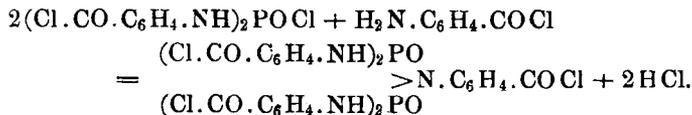
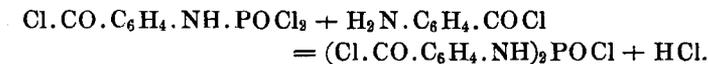


zukommen.

Bezüglich des Verlaufes der Reaction kann wohl angenommen werden, dass ähnlich der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure¹⁾ intermediär Anthranilsäurechlorid entsteht, welches wie Salicylsäurechlorid nicht isolirbar ist, sondern mit dem entstandenen Phosphoroxychlorid weiter reagirt:



Die Entstehung des zweiten Körpers aus dem *N*-Oxychlorphosphin könnte durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden.



In seinem Verhalten gegen Alkohole weicht das von mir untersuchte *N*-Oxychlorphosphin der *o*-Amidobenzoësäure wesentlich von seinen beiden Isomeren der *m*- und *p*-Reihe ab. Michaelis stellte fest, dass letztere Verbindungen durch Aethyl- resp. Methyl-Alkohol in die entsprechenden *N*-Phosphinsäureester übergehen, z. B.:



1) Anschütz, Ann. d. Chem. 228, 319.

Bei der analogen Behandlung des *N*-Oxychlorphosphins der Anthranilsäure mit Methylalkohol erhielt ich keinen derartigen Phosphinsäureester; der phosphorhaltige Complex war abgespalten worden, und es hatte sich in glatter Reaction der Anthranilsäuremethylester in Form seines salzsauren Salzes gebildet. Anders verhält sich die Verbindung gegen Phenol. Hier bleibt der phosphorhaltige Rest dem Molekül erhalten, und man bekommt den Anthranilsäure-*N*-Phosphinsäurephenylester, $C_6H_5O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot PO(O C_6H_5)_2$. Wasser gegenüber verhält sich dieser analog der *m*- und *p*-Verbindung, indem beim Erhitzen Anthranilsäure zurückgebildet wird. Mit concentrirtem Ammoniak setzt er sich unter Abspaltung des $POCl_2$ -Restes zu Anthranilsäureamid um, und beim Kochen mit Eisessig geht er in Acetyl-anthranilsäure über. Der Körper $C_{25}H_{24}N_5P_2O_7Cl_5$ wird durch Methylalkohol aufgespalten, indem neben Anthranilsäuremethylester die als Dianthranilsäuremethylester-*N*-Phosphinsäuremethylester zu bezeichnende Verbindung $(CH_3O \cdot OC \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2PO \cdot OCH_3$ entsteht.

Experimentelles.

20 g Anthranilsäure werden in niedrig siedendem Petroläther¹⁾ (Gasolin, Sdp. 50–80°) suspendirt und 32 g Phosphorpentachlorid hinzugegeben. Man erhitzt auf dem Wasserbade unter Rückfluss, wobei man dafür Sorge trägt, dass jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen ist. Sobald keine Salzsäure mehr entweicht, giesst man die Lösung vom Rückstande ab und kocht diesen nochmals mit Gasolin aus. Die Flüssigkeit wird jetzt bei einer Temperatur von ungefähr 50° der Vacuumdestillation unterworfen, wobei sich das bei der Reaction gebildete überschüssige Phosphorchlorid mit dem Lösungsmittel verflüchtigt. Es hinterbleibt ein gelbes Oel, welches bald krystallinisch erstarrt und ein Gemisch des *N*-Oxychlorphosphins, $C_7H_5NPO_2Cl_3$, mit der Verbindung $C_{25}H_{24}N_5P_2O_7Cl_5$ ist. Dieses Gemenge wird nun in der Kälte mit absolutem Aether behandelt, wobei das *N*-Oxychlorphosphin in Lösung geht, während die schwer lösliche zweite Verbindung zurückbleibt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroin oder Schwefelkohlenstoff wird dieselbe in Form gelber Nadelchen erhalten, die zwischen 148° und 153° schmelzen, aber auf einen scharfen Schmelzpunkt nicht zu bringen sind. Die Aetherlösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Solvens das *N*-Oxychlorphosphin als gelblich gefärbte Krystallmasse. Durch mehrfach wiederholtes,

¹⁾ An Stelle des Gasolins kann natürlich auch irgend ein anderes indifferentes Lösungsmittel, wie Chloroform, Benzol, absoluter Aether, angewandt werden, jedoch geht die an sich mühsame Trennung und Reinigung der Reactionsproducte am besten bei Anwendung von Gasolin vor sich.

Dieser Körper ist wie das *N*-Oxychlorphosphin eine ziemlich beständige Verbindung.

Dianthranilsäuremethylester - *N*-Phosphinsäuremethylester, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH})_2\text{PO} \cdot \text{OCH}_3$. Wird der Körper $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{N}_5\text{P}_2\text{O}_7\text{Cl}_6$ mit Methylalkohol gekocht, so geht er in Lösung, und beim Erkalten scheidet sich aus derselben der Ester in weissen Nadelchen ab. In der Flüssigkeit ist noch salzsaure Anthranilsäuremethylester gelöst, der wie oben isolirt und identificirt wird. Die Nadelchen werden abgesaugt und schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 174° .

0.1290 g Sbst.: 0.2543 g CO_2 , 0.0600 g H_2O . — 0.1530 g Sbst.: 0.0462 g $\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$. — 0.1549 g Sbst.: 10.2 ccm N (10° , 720 mm)

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{PO}_5$. Ber. C 53.96, H 5.02, N 7.43, P 8.20.
Gef. » 53.76, » 5.16, » 7.46, » 8.43.

325. Richard Willstätter: Ueber Krystallhydroperoxyd.

[Aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 25. Mai 1903.)

Zuerst ist es von F. Wiede¹⁾ bei zwei Salzen der Ueberchromsäure und dann in verschiedenen Fällen von anderen Autoren²⁾ beobachtet worden, dass das Hydroperoxyd Molekularverbindungen mit Salzen liefert. Indessen lassen die Literaturangaben weder erkennen, dass das Auftreten von Krystallhydroperoxyd analog dem Krystallwasser ein recht häufiges ist, noch lenken sie die Aufmerksamkeit auf praktische Anwendungen der Additionsproducte.

Von einer Reihe noch nicht bekannter Salze mit Krystallhydroperoxyd, welche mir begegnet sind, mögen zwei gut charakterisirte beschrieben werden. Sie eignen sich dazu, Persulfate und Percarbonate aus vielen Anwendungen zu verdrängen und auch, da sie sich bequem dosiren lassen, wässrige Lösungen von Wasserstoffsperoxyd in der medicinischen Anwendung zu ersetzen. Auch für die Praxis des organischen Chemikers bieten diese Salze vielleicht Interesse, da sie an Aether und andere Lösungsmittel ihr Hydroperoxyd abgeben

¹⁾ Diese Berichte 31, 516 [1898] und 32, 378 [1899].

²⁾ S. Tanatar, diese Berichte 22, 1544 [1899] und Zeitschr. für anorg. Chem. 28, 255 [1901]; P. Melikoff und L. Pissarjewsky, diese Berichte 31, 953 [1898] und Chem. Centralblatt 1902 I, 1264; W. Staedel, Zeitschr. für angew. Chem. 15, 642 [1902].