

Die so erhaltene zweibasische Oxyssäure ist beständig; bei ca. 240° (20 mm) destilliert sie unter geringer Zersetzung. Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure wird kein Wasser abgespalten.

Crossley¹⁾ schreibt dem Hydrobromid folgende Konstitution zu:



indem er annimmt, daß die Addition von Bromwasserstoff an Cyclohexadien-(1.3) nach der Regel Thieles vor sich geht. Eine solche Erklärung stimmt nicht mit obigen Angaben überein. Die Oxydation eines Bromides von solcher Konstitution würde zur α -Oxy-adipinsäure (Schmp. 151°²⁾) führen. Eine andere Stellung des Broms im Ringe könnte nur β -Oxy-adipinsäure liefern, welche, da sie gleichzeitig eine γ -Oxyssäure ist, nur als γ -Lactonsäure³⁾ bekannt ist. Die ungewöhnliche Beständigkeit des Hydroxyls in der durch Oxydation erhaltenen Säure macht die Ansicht wahrscheinlich, daß das Hydrobromid eine andere Konstitution besitzt, als die, welche man ihm zuschreiben möchte, wenn man von der Konstitution des Cyclohexadiens-(1.3) ausgehen wollte. Das Produkt scheint also einer anomal verlaufenden Anlagerung von Bromwasserstoff seine Entstehung zu verdanken, oder der Ausgangskohlenwasserstoff selbst hat nicht die Konstitution, welche für ihn aus den Ergebnissen hervorgeht, die Harries bei der Oxydation mit Ozon erhalten hat. Auf die Möglichkeit einer anderen Konstitution dieses Cyclohexadiens wurde von uns schon früher hingewiesen⁴⁾.

297. A. Michaelis und Arwed Günther: Über Diphenylstibin-Verbindungen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 18. Juli 1911.)

Durch Erhitzen von Triphenylstibin in Xylollösung mit Antimontrichlorid auf 240° erhielt J. Haseubäumer⁵⁾ ein Monophenylchlorstibin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SbCl}_2$, als festen, bei 79° schmelzenden Körper. Zur weiteren Erforschung dieser interessanten Verbindung habe ich in Ver-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Ince, Soc. **67**, 159 [1895].

³⁾ Leuchs und Möbis, B. **42**, 1229 [1909].

⁴⁾ B. **41**, 2487 [1908].

⁵⁾ B. **31**, 2910 [1893].

ein mit Hrn. Arwed Günther¹⁾ wiederholt versucht, dieselbe darzustellen, aber immer statt ihrer einen 10° niedriger schmelzenden Körper erhalten, der sich als Diphenyl-chlor-stibin, $(C_6H_5)_2SbCl$, erwies. Da wir genau nach der Vorschrift des Hrn. Hasenbäumer arbeiteten, muß dieser bei der Beschreibung der Darstellung des Monophenyl-chlor-stibins irgend einen Punkt von Wichtigkeit nicht angegeben haben. Der Theorie nach ist es ja möglich, daß beide Chlorstibine nach der genannten Reaktion entstehen. Neuerdings habe ich in Verbindung mit Hrn. Lettermann gefunden, daß sich das Diphenyl-chlor-stibin noch leichter durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf eine heiße Benzollösung von Antimontrichlorid bildet und am besten in Form des Diphenylstibinoxyds isoliert wird. Es bildet sich so auch nur das Diphenyl-, nicht das Monophenylstibinchlorid. Diese Methode, nach der die Diphenylstibinverbindungen leicht zugänglich sind, soll später genauer beschrieben werden.

Diphenyl-chlor-stibin, $(C_6H_5)_2SbCl$.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurden 10 g Triphenylstibin mit 13 g Antimontrichlorid und 6 ccm wasserfreiem Xylol im Einschmelzrohr 48 Stunden auf 240° erhitzt. Es ist unbedingt nötig, die Temperatur andauernd zwischen 240° und 245° zu erhalten, da die Ausbeute sonst stark vermindert wird. Der Robrinhalt, eine braun-gefärbte Flüssigkeit darstellend, in der kleine Mengen eines dunklen Körpers suspendiert waren, wurde filtriert und das Filtrat der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Nach Entfernung des Xylols ging unter 15 mm Druck bei 170° wesentlich Antimonchlorid über; dann stieg das Thermometer rasch auf 185°, und es destillierte nun von 185—230° eine dicke, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die nach einiger Zeit, namentlich beim Abkühlen, fast vollständig erstarrte. Diese Fraktion bestand wesentlich aus dem Diphenyl-chlor-stibin, dem aber noch etwas Antimontrichlorid hartnäckig anhaftete. Zur Entfernung wurde die Krystallmasse zweimal mit mäßig verdünnter Salzsäure bis zum Schmelzen erwärmt, der Rückstand nach dem Erstarren auf einer Tonplatte abgepreßt und im Exsiccator neben Phosphor-pentoxyd und Natronkalk getrocknet. Eine erneute Destillation im luftverdünnten Raum ist nicht ratsam, da hierbei immer wieder etwas Antimontrichlorid entsteht, das nur durch nochmalige Behandlung mit Salzsäure entfernt werden kann. Aus einer Lösung des Chlorstibins in Äther oder Petroläther scheidet es sich zuerst immer ölig aus.

¹⁾ Diese Arbeit wurde bereits im Jahre 1904 ausgeführt: A. Günther, Beiträge zur Kenntnis aromatischer Antimonverbindungen, Inaug. Diss., Rostock 1904.

Die Analysen führten mit Sicherheit zu der Formel $(C_6H_5)_2SbCl$.

0.1300 g Sbst.: 0.2218 g CO_2 , 0.0425 g H_2O . — 0.1984 g Sbst.: 0.0948 g AgCl. — 0.2160 g Sbst.: 0.1051 g Sb_2O_3 .

$C_{12}H_{10}SbCl$. Ber. C 46.53, H 3.24, Cl 11.47, Sb 38.77.

Gef. » 46.55, » 3.03, » 11.82, » 38.39.

Die Verbindung wurde wiederholt dargestellt und immer von gleicher Zusammensetzung erhalten. 25 g Triphenylstibin gaben etwa 3 g des reinen Chlorstibins.

Das Diphenyl-chlor-stibin bildet weiße Krystalle, schmilzt bei 68° und zersetzt sich bei raschem Erhitzen im offenen Reagensrohr unter Feuererscheinung. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer in Petroläther. Von Wasser wird es nicht verändert; beim Erhitzen schmilzt es unter demselben zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen langsam wieder erstarrt. In der Kälte besitzt das Chlorstibin einen schwachen Geruch, der beim Erhitzen sehr heftig und stechend wird. Auf die Haut gebracht, bewirkt die Verbindung einen schmerzhaften Ausschlag.

Diphenyl-stibinoxid, $[(C_6H_5)_2Sb]_2O$. Das Oxyd wird ganz ähnlich wie das Phenylarsenoxyd durch Digerieren des Chlorids mit wäßrigem Natriumcarbonat erhalten und aus heißem Alkohol umkrystallisiert.

0.1460 g Sbst.: 0.2732 g CO_2 , 0.0520 g H_2O . — 0.3464 g Sbst.: 0.1850 g Sb_2O_3 .

$C_{24}H_{20}Sb_2O$. Ber. C 51.06, H 3.54, Sb 42.58.

Gef. » 51.03, » 3.96, » 42.18.

Das Diphenyl-stibinoxid bildet weiße Krystalle und schmilzt bei 78° . Am schönsten erhält man das Oxyd krystallisiert, wenn man es in heißem Alkohol löst und den größten Teil desselben auf dem Wasserbade verdunstet. Es scheidet sich dann als dickes, klares Öl aus, das nach dem Erkalten in schönen Nadeln erstarrt. Der Geruch desselben ist in der Kälte nur schwach, beim Erhitzen wie der des Chlorids sehr stark und unangenehm.

Diphenyl-stibinsulfid, $[(C_6H_5)_2Sb]_2S$. Die Verbindung wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Oxyds dargestellt und scheidet sich, wenn die Lösung konzentriert war, nach einiger Zeit in Krystallen aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man es in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 69° .

0.2584 g Sbst.: 0.1054 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{20}Sb_2S$. Ber. S 5.52. Gef. S 5.60.

Diphenyl-stibintrichlorid, $(C_6H_5)_2SbCl_3 + H_2O$. Dieser Körper ist schon früher von Michaelis und Reese¹⁾ als Nebenprodukt bei der Darstellung des Triphenylstibins erhalten worden. Er bildet sich aus dem Diphenyl-stibinchlorid leicht, indem man zu diesem einen Strom trocknen Chlors hinzutreten läßt, wobei unter starker Wärmeentwicklung eine hellgelbe Flüssigkeit entsteht, die beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Beim Erhitzen mit heißer, verdünnter Salzsäure geht dieselbe in Lösung, und beim Erkalten erhält man lange, glänzende Nadeln von obiger Zusammensetzung.

0.1555 g Sbst.: 0.1674 g AgCl.

$C_{12}H_{10}SbCl_3 + H_2O$. Ber. Cl 26.72. Gef. Cl 26.63.

Der Schmelzpunkt wurde etwas niedriger als früher zu 176° (statt 180°) gefunden.

Diphenyl-stibinsäure, $(C_6H_5)_2SbO.OH$. Auch diese Verbindung wurde schon früher von Michaelis und Reese, wenn auch nur in geringer Menge, erhalten. Man stellt sie am besten durch Auflösen des Diphenyl-stibintrichlorids in heißer, verdünnter Natronlauge und Fällen dieser Lösung nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure dar. Eventuell wird diese Operation mit dem Niederschlag noch einmal wiederholt, die abgeschiedene Säure mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen und getrocknet.

0.1236 g Sbst.: 0.2116 g CO_2 , 0.0428 g H_2O .

$C_{12}H_{11}SbO_2$. Ber. C 46.90, H 3.58.
Gef. » 46.69, » 3.85.

Die Diphenyl-stibinsäure ist ein weißes Pulver von den früher angegebenen Eigenschaften.

Vergleicht man die Diphenylarsin- und Diphenylstibinverbindungen mit einander, so ergibt sich, daß die Ausgangskörper in ihren physikalischen Eigenschaften verschieden sind, indem das Chlorarsin flüssig, das Chlorstibin fest ist, daß diese aber sich chemisch sehr ähnlich verhalten. Die Oxyde und Sulfide haben auch ganz entsprechende Schmelzpunkte:

Diphenylarsinoxyd Schmp. 91° , Diphenylstibinoxyd Schmp. 78° ,
Diphenylarsinsulfid » 67° , Diphenylstibinsulfid » 69° .

Das Diphenyl-arsintrichlorid verhält sich dagegen ganz anders als das Diphenyl-stibinchlorid, indem es von Wasser oder verdünnter Salzsäure leicht in Diphenyl-arsinsäure übergeht, während das Stibinchlorid mit 1 Mol. Wasser auskrystallisiert. Es entspricht dieses Verhalten

¹⁾ A. 233, 57.

ganz dem des Antimonpentachlorids, daß sich mit 1 und mit 4 Mol. Wasser zu verbinden vermag¹⁾. Auch die Diphenyl-arsinsäure und Diphenyl-stibinsäure unterscheiden sich sehr wesentlich, da erstere aus Alkohol leicht krystallisiert und wohlcharakterisierte Salze bildet, während die Stibinsäure ein in Alkohol und Äther unlösliches Pulver darstellt und nur schwach saure Eigenschaften hat.

298. P. Alexander: Über Bestandteile von *Parthenium argentatum* Gray, der Stammpflanze des Guayule-Kautschuks.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Chemischen Fabrik Max Fränkel & Runge in Spandau.]

(Eingegangen am 15. Juli 1911.)

Parthenium argentatum Gray, ein zur Pflanzenfamilie der Kompositen gehöriger, botanisch der deutschen Kamille sehr nahe stehender Zwergbaum Mexikos, hat ungefähr seit dem Jahre 1900 als Kautschuk liefernde Pflanze praktische und nicht minder theoretische Bedeutung gewonnen. Es ist seit langem bekannt, daß Kompositen, z. B. *Leontodon taraxacum*, der als Unkraut so weit verbreitete Löwenzahn, Kautschuk liefernden Milchsaft enthalten, und in einem Deutschen Reichspatent aus dem Jahre 1885 wird sogar schon die Gewinnung von Kautschuk aus *Sonchus oleraceus*, einer sehr häufig vorkommenden Distel, beschrieben. Diese Tatsache ist nur wenig bekannt, und schon daraus ergibt sich, daß sie praktische Bedeutung nicht hat gewinnen können. Es war deshalb überraschend, als tatsächlich in der Familie der Kompositen eine Pflanze gefunden wurde, die Kautschuk in technisch ausnutzbarer Menge enthält. Der Kautschukgehalt von *Parthenium argentatum* ist sogar so groß, daß diese Pflanze als die kautschukreichste aller bekannten Kautschukpflanzen angesehen werden muß. Der Gehalt von *Parthenium argentatum* an reiner Kautschuksubstanz beträgt, auf getrocknetes Pflanzenmaterial bezogen, 8—10 %, während der Kautschukgehalt von *Hevea brasiliensis*, der Stammpflanze des Parakautschuks, nur wenige Promille der Gesamtmasse betragen kann. In einer Abhandlung über die Gewinnung von Kautschuk aus getrockneten Kautschukpflanzen²⁾ habe ich diese Tatsache rechnerisch nachzuweisen versucht und möchte hier nur auf diese früheren Ausführungen verweisen. Die Ursache für den rela-

¹⁾ Anschütz und Evans, B. 19, 1994 [1886].

²⁾ Der Tropenpflanzer 12, 57; Gummi-Ztg. 22, 604.