

dukte ließen sich durch Aceton trennen, in dem die Anhydrobase leicht, das Triacetat fast gar nicht löslich ist.

Schließlich wurde das Methyl-acetyl-amino-benzimidazol auch noch durch kurzes Kochen der Stammsubstanz mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat dargestellt.

Wurde die Verbindung im Vakuum destilliert, so ging, ähnlich wie es Salkowski für die Destillation unter gewöhnlichem Druck beschreibt, ein gelbes, dickliches Öl über, das nach einiger Zeit zu einer glasartigen Masse erstarrte. Die Eigenschaften dieses Produktes entsprachen denen des Ausgangsmaterials, namentlich war es löslich in verd. Natronlauge und Salzsäure und lieferte, wie jenes, mit Quecksilberchlorid in Alkohol eine schwer lösliche Doppelverbindung und mit Pikrinsäure ein Salz, das aus verd. Alkohol in Nadeln kristallisierte. Die aus dem Destillat gewonnene Probe schmolz bei $237-240^{\circ}$, das reine Salz bei $245-247^{\circ}$, ein Gemisch beider bei $242-244^{\circ}$.

Marburg, Chemisches Institut.

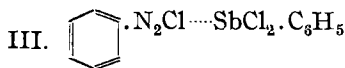
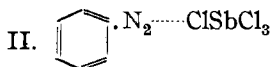
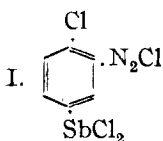
87. Hans Schmidt und Friedrich Hoffmann:
Über innere Diazobenzolchlorid-stibinchlorür-Komplexsalze ¹⁾
(Über aromatische Antimonverbindungen, IX. ²⁾)

[Aus d. Organ. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 1. Februar 1926.)

Diazotiert man amino-substituierte Arylverbindungen des dreiwertigen Antimons vom Typus $\text{NH}_2(\text{HCl}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SbCl}_2$, so entstehen satt gelb bis orange gefärbte, schwer lösliche Diazoverbindungen, die in mehrfacher Hinsicht von Interesse sind.

Isoliert und zur Analyse gebracht wurde der aus *p*-Chlor-*m*-amino-phenylstibinchlorür-Chlorhydrat, 3-NH₂(HCl)-4-Cl-C₆H₃-1-SbCl₂, durch Diazotieren gebildete und aus der stark salzsauren, wäßrigen oder alkohol. Lösung gleich ausfallende Körper, der sich durch verhältnismäßige Stabilität auszeichnet. Die analogen, aus *m*- und *p*-Amino-phenylstibinchlorür beim Diazotieren entstehenden, ebenfalls tiefgelben, kristallinen Verbindungen sind so labil, daß sie nicht getrocknet und zur Analyse gebracht werden konnten.



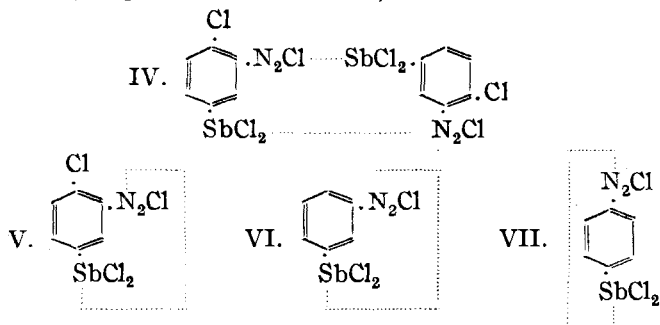
Die intensive Färbung und die Löslichkeitsverhältnisse (z. B. die Unlöslichkeit in der wäßrigen Herstellungslösung oder in Alkohol) zeigen, daß diese Körper nicht einfach als Diazoniumchloride wie in Formel I für die erstgenannte Verbindung zu formulieren sind. Vielmehr sind sie von dem von P. May³⁾ beschriebenen Doppelsalzen vom Typus II abzuleiten. Als

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von Friedrich Hoffmann, Dresden 1925.

²⁾ VIII. Mitteilung, A. 429, 149 [1922].

³⁾ Soc. 101, 1037 [1912]; C. 1912, II 1019.

Zwischenglied ist eine — noch unbekannte — Verbindung III anzunehmen. Das Maysche Doppelsalz II ist farblos, ein in der Diazogruppe liegender Grund für die Färbung, wie die Anwesenheit von *syn*-Diazoverbindung, ist also auszuschließen. Es bleibt neben der Formulierung IV noch die Konstitution V (entsprechend VI und VII).



Formel IV halten wir zur Erklärung der Farbigkeit für wenig geeignet und auch aus anderen Gründen (vergl. das monomolekulare Umsetzungsprodukt der analogen Arsenverbindung in der folgenden Abhandlung) für nicht wahrscheinlich. Dagegen erklärt Formel V mit ihrem in dem Nebenvalenzring ausgedrückten Spannungszustand nach den Erfahrungen mit ähnlichen Verbindungen gut die abnormen Eigenschaften.

Wir sehen also unsere Verbindungen als einen Sonderfall der Mayschen Doppelsalze mit innerer Komplexbindung an. Sie sind dann als ein neuer Typus innerer Komplexsalze den schon bekannten anzureihen.

Mit Wasser zerfallen die neuen Diazokomplexsalze unter Entfärbung wie die Mayschen Doppelsalze unter Hydrolyse des Antimonchlorürs. In anderen Lösungsmitteln setzen sie sich unter Stickstoff-Entwicklung um, so z. B. in Methylalkohol unter Bildung eines stickstoff-freien Stibinchlorürs.

Besonderes Interesse bietet die Umsetzung durch Einwirkung von wäßrigen Alkalien. Die Mayschen Doppelsalze geben dabei Stibinsäuren⁴⁾. Bei den inneren Diazokomplexsalzen muß die analoge Reaktion zwischen der Diazogruppe und dem $-\text{SbCl}_2$ -Rest am gleichen Benzolkern in einer Art innerer Diazo-Synthese bestehen — analog der Umsetzung von Diazobenzolchlorid mit Phenylstibinchlorür — und etwa zu sekundären, mit zwei Valenzen an den gleichen Benzolkern gebundenen Stibinsäuren führen. Tatsächlich sind die Erscheinungen beim Eintragen in verdünnte Alkalilösungen ganz wie bei den genannten Diazo-Synthesen. Es tritt energische Stickstoff-Entwicklung ein, und es werden alkali-lösliche Stibinsäuren gebildet⁵⁾. Die Trennung und Reindarstellung der entstandenen Produkte bot jedoch Schwierigkeiten; über sie soll später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

m-Amino-*p*-chlor-phenylstibinchlorür-Chlorhydrat.

Die Herstellung erfolgte in einer gegenüber den Angaben von H. Schmidt⁶⁾ etwas abgeänderten Weise. 33 g *m*-Nitro-*p*-chlor-

⁴⁾ H. Schmidt, A. **421**, 189 [1920].

⁵⁾ vergl. D. R. P. 264924.

⁶⁾ A. **421**, 231 [1920].

phenylstibinsäure werden in 120 ccm Salzsäure (D. 1.17) und 16 ccm Eisessig (letzterer verhindert das Auskrystallisieren des Chlorhydrates vor der Reduktion) warm gelöst, abgekühlt und mit der kalten Lösung von 96 g Zinnsalz in 80 ccm Salzsäure (D. 1.17) versetzt. Man läßt die Temperatur auf 50° steigen und kühlt dann in Eis. Nach 12-stdg. Stehen wird das auskrystallisierte Chlorür abgesaugt und mit einem Gemisch von 10 Tln. Salzsäure (D. 1.17) und 1 Tl. Eisessig zinnfrei gewaschen und getrocknet. Ausbeute 22–23 g. Schmp. 151–153°. Reizt etwas die Schleimhäute. Ein Umkrystallisieren ist aus einem Gemisch von 20 Tln. Methylalkohol, 35 Tln. Wasser, 2 Tln. Salzsäure (D. 1.17) möglich, doch ist dies mit Verlusten verbunden, und in der Mutterlauge ist etwas abgespaltenes Antimon nachweisbar.

p-Chlor-*m*-diazobenzolchlorid-stibinchlorür-Komplexsalz,
 $C_6H_3-4-Cl-3-N_2Cl \cdot 1-SbCl_2$ (V).

7 g *p*-Chlor-*m*-amino-phenylstibinchlorür-Chlorhydrat werden in etwa 20 ccm Methylalkohol gelöst und in Eis gekühlt. Dazu gießt man in einem Guß 40 ccm 5-*n*. Salzsäure und sofort hinterher — ehe das Chlorür wieder auskrystallisiert — 30 ccm (d. i. überschüssige) *n*-Nitrit-Lösung, beide ebenfalls auf 0° vorgekühlt. Beim Nitrit-Zusatz färbt sich die Flüssigkeit tiefgelb, und sogleich scheidet sich ein schwerer, tiefgelber bis orangefarbener, mikrokristallinischer Niederschlag in reichlicher Menge ab. Man läßt noch 5 Min. in Eis stehen und saugt scharf ab, wäscht mit etwas eiskalter 5-*n*. Salzsäure kurz nach und trocknet im evakuierten Exsiccator über Ätzkali und Schwefelsäure. Man erhält so ein prachtvoll orangegelbes Pulver. Ausbeute reichlich 7 g, d. i. nahezu 100%.

Ein etwas reineres Produkt erhält man auf folgende Art: Eine Lösung von 7 g Chlorür in 50 ccm Methylalkohol wird in Eis gekühlt, dann werden 30 ccm Eisessig und 7 ccm Amylnitrit (ebenfalls eisgekühlt) zugegeben. Sofort scheidet sich der orangefarbene Körper ab, den man absaugt, mit Eisessig nachwäscht und trocknet wie oben.

Auf dem Platinblech erhitzt, verpufft er unter Ausstoßung von Antimonoxyd-Rauch. Im Schmelzpunktsrohr zersetzt er sich plötzlich etwas über 100° (bei langsamem Erhitzen auch schon eher). Eine Reinigung durch Umlösen usw. war nicht möglich.

Analysensubstanz I ist nach der ersten Art in wäßrig-salzsaurer Lösung hergestellt, Substanz II in alkoholischer Lösung mit Amylnitrit.

I. 0.2074 g Sbst.: 10.75 ccm n_{10}^20 -Jodlösung. — 0.2104 g Sbst.: 0.2404 g AgCl. — 0.1864 g Sbst.: 11.40 ccm N (16°, 750 mm)⁷⁾.

II. 0.1786 g Sbst.: 9.62 ccm n_{10}^20 -Jodlösung. — 0.2317 g Sbst.: 0.2763 g AgCl.

$C_6H_3N_2Cl_4Sb$ (366.68).

Ber. Sb 33.2,

ionisiertes Cl 29.0,

N 7.6.

Gef. „ 31.5 (I), 32.8 (II),

„ „ 28.2 (I), 29.5 (II),

„ 7.0 (I).

Die trockne Verbindung ist mit Vorsicht zu behandeln. Als einmal 13 g vorsichtig im Mörser zerdrückt wurden, verpuffte die ganze Menge plötzlich; eine schmerzhaft und schlecht heilende Verbrennung der Hand, die von dem umhergeschleuderten, schwarzen, heißen Zersetzungsprodukt überklebt wurde, war die Folge.

⁷⁾ durch Kochen in Methylalkohol ausgetrieben und über Wasser aufgefangen.

In trockenem Äther, in Benzol, Benzin ist die Substanz unlöslich, zahlreiche andere Lösungsmittel bewirken Zersetzung unter Stickstoff-Entwicklung, so Methylalkohol und Äthylalkohol, langsam in der Kälte, schnell und vollständig beim Erwärmen. Es entsteht dabei ein stickstoff-freies Stibinchlorür. Auch Wasser, Natriumacetat-Lösung, verd. Salzsäure, Eisessig zersetzen langsam in der Kälte. Sofortige Zersetzung unter energischer Stickstoff-Entwicklung erfolgt, wenn man die Substanz in verd. Alkalilösungen einträgt. Dabei tritt Lösung ein unter Bildung von Stibinsäure, worüber später berichtet werden soll.

m-Amino-phenylstibinchlorür-Chlorhydrat.

Diese von H. Schmidt⁸⁾ aus *m*-Nitro-phenylstibinsäure dargestellte Verbindung wurde auf dem Wege: *m*-Amino-acetanilid → *m*-Acetyl-stibanilsäure → *m*-Amino-phenylstibinsäure → *m*-Amino-phenylstibinchlorür-Chlorhydrat gewonnen.

m-Amino-acetanilid wurde aus *m*-Nitro-acetanilid mit Eisen und Essigsäure dargestellt. Aus der filtrierten Reduktionslösung krystallisiert auf Zusatz von Salzsäure das Chlorhydrat des *m*-Amino-acetanilids in weißen Nadelchen aus, dessen Schmelzpunkt wir im Gegensatz zu den Angaben von Schiff und Ostrogovich (194°)⁹⁾ und von Wallach und Schulze (280°)¹⁰⁾ bei einer mehrfach umkrystallisierten und analysierten Substanzprobe zu 245° fanden.

Bemerkt sei, daß das mit Sodalösung in Freiheit gesetzte *m*-Amino-acetanilid bei 86.5° schmilzt (Schiff und Ostrogovich, l. c.: 70–100°). Es krystallisiert aus Aceton-Benzol in farblosen Blättchen, ist außerordentlich löslich in Wasser und Aceton, unlöslich in Benzol.

Die Herstellung der *m*-Acetylamino-phenylstibinsäure erfolgte nach dem Verfahren des D. R. P. 254421 durch Diazotieren und Behandeln mit Antimonoxyd in alkalischer Lösung. Die erhaltene *m*-Acetyl-stibanilsäure wird ohne weitere Reinigung durch Erwärmen mit verd. Kalilauge auf 90° zur *m*-Amino-phenylstibinsäure verseift, wie von H. Schmidt¹¹⁾ für die *p*-Amino-phenylstibinsäure beschrieben. Man fällt aus der alkalischen Verseifungslösung durch vorsichtigen Zusatz von verd. Salzsäure erst die Verunreinigungen aus und erhält dann auf Zugabe von Essigsäure die *m*-Amino-phenylstibinsäure als voluminösen Niederschlag. Man saugt ab, wäscht und löst die noch feuchte Paste in einem Gemisch von gleichen Teilen Salzsäure (D. 1.17) und Eisessig, entfärbt diese Lösung noch durch Carboraffin, filtriert und leitet in das Filtrat nach Zugabe von etwas Jod und unter Eiskühlung schweflige Säure ein. Das *m*-Amino-phenylstibinchlorür-Chlorhydrat krystallisiert bald in reiner Form aus und wird nach einigem Stehen abgesaugt und mit Eisessig-Salzsäure gewaschen.

m-Stibinchlorür-diazobenzolchlorid-Komplexsalz,
 $C_6H_4-3-N_2Cl-1-SbCl_2$ (VI).

Wegen der Schwerlöslichkeit des *m*-Amino-phenylstibinchlorür-Chlorhydrats muß man zur Herstellung der Diazoverbindung in folgender Weise verfahren: 7 g Chlorür werden mit etwas feingeschlagenem Eis und

⁸⁾ A. 421, 223. ⁹⁾ A. 293, 182 [1896].

¹⁰⁾ B. 15, 3020 [1882]. ¹¹⁾ A. 429, 145 [1922].

15 ccm 5-n. Natronlauge verrührt, wodurch ein heller, etwas gallertiger Niederschlag des Oxyds erhalten wird. Dieser wird rasch mit 50 ccm 5-n. Salzsäure (eiskalt) in Lösung gebracht und mit 30 ccm *n*-Nitrit-Lösung versetzt. Das gelb gefärbte Diazotierungsprodukt fällt aus, wird sofort abgesaugt und einmal mit 20 ccm 5-n. Salzsäure (eiskalt) gewaschen. Versuche, die Substanz zu trocknen, mißlingen wegen ihrer großen Zersetzlichkeit. Nur kleine Mengen konnten durch Verreiben auf Ton schnell so weit getrocknet werden, daß ihr Zersetzungspunkt im Schmelzpunktsröhrchen (ca. 165—167°) ungefähr bestimmt werden konnte.

Man kann auch 16 g *m*-Amino-phenylstibinchlorür-Chlorhydrat in 250 ccm Methylalkohol und 30 ccm Eisessig lösen und nach Kühlung in Eis mit 8 g Amylnitrit diazotieren und erhält eine reichliche gelbe Fällung. Versuche, die entstandene inner-komplexe Diazoverbindung zu isolieren, gelangen auch bei dieser Arbeitsweise nicht.

Trägt man die frisch hergestellte, noch feuchte Komplexverbindung in verd. Alkalien ein oder, besser, macht man die Herstellungsflüssigkeit alkalisch, so wird auch in diesem Falle unter sofortiger reichlicher Stickstoff-Entwicklung Stibinsäure gebildet.

p-Amino-phenylstibinchlorür-Chlorhydrat.

Herstellung, völlig analog der oben beschriebenen *meta*-Verbindung, aus *p*-Amino-phenylstibinsäure (bzw. *p*-Acetylamino-phenylstibinsäure) durch Reduktion mit schwefliger Säure in eisessig-salzsaurer Lösung. Das noch nicht beschriebene *p*-Amino-phenylstibinchlorür-Chlorhydrat krystallisiert in fast farbloser, reiner Form aus der Lösung aus. Der Schmelzpunkt schwankt bei verschiedenen Darstellungen zwischen 122 und 125°.

0.2093 g Subst. (aufgeschlossen): 12.82 ccm n_{10} -Jodlösung. — 0.2900 g Subst. (direkt): 17.83 ccm n_{10} -Jodlösung. — 0.4532 g Subst.: 14.25 ccm n_{10} -Natriumnitrit-Lösung.

$C_6H_7NCl_2Sb$ (321.24). Ber. Sb 37.9, N 4.36. Gef. Sb 37.3, 37.44, N 4.4.

Die Substanz ähnelt in ihren Eigenschaften sehr der bekannten *meta*-Verbindung¹²⁾. Die Zersetzlichkeit, besonders in wäßriger Lösung, ist noch größer. In Methylalkohol ist die Verbindung leicht löslich.

p-Diazobenzolchlorid-stibinchlorür-Komplexsalz, $C_6H_4-4-N_2Cl-1-SbCl_2$ (VII).

6.5 g *p*-Amino-phenylstibinchlorür-Chlorhydrat werden, genau wie bei der chlor-substituierten Verbindung beschrieben, in wenig Methylalkohol gelöst und mit Salzsäure und Nitrit-Lösung in den dort angegebenen Mengen behandelt. Es entsteht auch hier ein tiefgelber, krystalliner Körper, der beim kurzen Stehen sich alsbald unter Gasentwicklung und Verfärbung zersetzt. Sofort abgesaugt und gewaschen, wird er beim Trocknen braun und harzig.

Beim Diazotieren in Methylalkohol mit Amylnitrit fällt ebenfalls der gelbe Diazokörper: 3.2 g Chlorür werden in 30 ccm Methylalkohol gelöst und nach Zugabe von 10 ccm gesättigter methylalkoholischer Salzsäure mit

¹²⁾ deren Eigenschaften: H. Schmidt, A. 421, 223.

Amylnitrit diazotiert. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit verd. methylalkoholischer Salzsäure gewaschen. Beim Trocknen im Vakuum-Exsiccator wird der tiefgelbe, feinkrystalline Komplexkörper ebenfalls braun und harzig.

Mit verd. Alkalilauge wird unter reichlicher Stickstoff-Entwicklung die Stibinsäure gebildet.

88. Hans Schmidt und Friedrich Hoffmann:

Ein inneres Diazobenzolchlorid-arsinchlorür-Komplexsalz und seine Umsetzung zur *p*-Phenylarsinsäure¹⁾. (Über aromatische Arsenverbindungen, II. ²⁾.)

[Aus d. Organ. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 1. Februar 1926.)

Amino-substituierte Arylarsinchlorüre vom Typus $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsCl}_2$ geben beim Diazotieren gelbgefärbte schwerlösliche Diazoverbindungen, die wie die in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Antimonverbindungen ebenfalls als innere Komplexsalze aufzufassen sind.

Zur Herstellung der vom *p*-Amino-phenylarsinchlorür sich ableitenden Diazoverbindung haben wir es vorgezogen, nicht direkt das genannte Chlorür zu diazotieren, was ebenfalls zum Ziele führt, sondern zuerst die entsprechende Amino-phenylarsinsäure, und dann in der gebildeten *p*-Diazo-phenylarsinsäure mit schwefliger Säure den Arsinsäure-Rest zu reduzieren.

Mit dieser Methode hat bereits Kalb^{2a)} *o*-Amino-phenylarsinsäure behandelt. Er beobachtete, wenn er die salzsaure Lösung von *o*-Diazo-phenylarsinsäure in wäßrige schweflige Säure eingoß, im ersten Augenblick eine tiefgelbe Lösung, die sich schnell unter Stickstoff-Entwicklung entfärbte.

Die intensiv gelbe Farbe halten wir für ein Anzeichen, daß ein inneres *o*-Diazo-phenylarsinchlorür-Komplexsalz, wenn auch nur für einige Augenblicke vorhanden ist. Es ist sehr unbeständig und zerfällt sogleich — besonders unter den genannten Bedingungen — in *o*-Oxyphenylarsinoxyd-anhydrid (nach Kalb) und Stickstoff.

Haltbarer ist (außer der *meta*-Verbindung) besonders die inner-komplexe Diazoverbindung des *p*-Amino-phenylarsinchlorürs, die wir isolieren und untersuchen konnten. Wir erhielten sie durch Einleiten von schwefliger Säure (unter Zusatz von einer Spur Jod) in die stark salzsaure, gekühlte Lösung von *p*-Diazo-phenylarsinsäure als sattgelben Niederschlag in fast quantitativer Ausbeute.

Die Verbindung ist als ein Sonderfall der von Földi³⁾ beschriebenen Doppelsalze von Diazobenzolchlorid und Arsentrichlorid (II) anzusehen. Auch hier ist (siehe die voranstehende Arbeit) die starke Färbung durch den Nebervalenzring verständlich gemacht, während die einfache Formel I sie nicht, erklärt.

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von Friedrich Hoffmann, Dresden 1925.

²⁾ I. Mitteilung: A. 421, 159 [1920]. ^{2a)} A. 423, 39 [1921].

³⁾ B. 56, 2489 [1923].