

**38. H. Funk und K. Niederländer: Über die Einwirkung von Niob- und Tantalpentachlorid auf organische Verbindungen.**

(Eingegangen am 15. Dezember 1927.)

Während die Einwirkung der Chloride des Phosphors, Arsens und Antimons auf organische Verbindungen ziemlich eingehend untersucht worden ist und wohldefinierte Reaktionsprodukte in großer Anzahl bekannt sind, finden sich in der Literatur nur sehr spärliche Angaben über die Einwirkung des Niob- und Tantalpentachlorids auf organische Substanzen. Dies liegt wohl hauptsächlich an der großen Feuchtigkeits-Empfindlichkeit der beiden Chloride, die meistens auch den in Frage kommenden Reaktionsprodukten eigen ist.

Lindner und Feit<sup>1)</sup>, die sich vor einigen Jahren mit der Einwirkung des Tantalpentachlorids auf organische Verbindungen beschäftigt haben, konnten wohl in vielen Fällen das Auftreten von Verbindungen feststellen; jedoch gelang es ihnen, nur einige Anlagerungsverbindungen mit Pyridin bzw. Piperidin zu isolieren und zur Analyse zu bringen. Die übrigen Produkte charakterisieren sie am Schluß ihrer Arbeit mit der Bemerkung: „Infolge der enormen Sauerstoff-Affinität zersetzen sich die Verbindungen an der Luft so schnell, daß es in der Regel nicht gelingt, sie in festem Zustande zu isolieren.“

Wie im Folgenden näher ausgeführt werden soll, ist es jedoch möglich, durch Anwendung zweckmäßiger Methoden und geeigneter organischer Komponenten eine Anzahl der Reaktionsprodukte — teilweise in kristallisierter Form — zu fassen und durch Analysen zu belegen. Von den von uns dargestellten Körpern sollen hier zunächst diejenigen beschrieben werden, die man durch Einwirkung der Chloride auf Phenol,  $\beta$ -Naphthol und Anthranol erhält.

**Beschreibung der Versuche.**

Darstellung der Chloride: Nachdem wir die verschiedenen, in der Literatur angegebenen Verfahren durchprobiert hatten, fanden wir, daß man die Chloride am zweckmäßigsten erhält, indem man die entsprechenden Pentoxyde mit Tetrachlorkohlenstoff im Bombenrohr auf 230—250° ( $\text{NbCl}_5$ ) bzw. 280—300° ( $\text{TaCl}_5$ ) erhitzt. Im Verlauf unserer Untersuchungen erschien eine Arbeit von O. Ruff und F. Thomas<sup>2)</sup> über diesen Gegenstand, die mit unseren Erfahrungen völlig übereinstimmt.

Für die weiteren Untersuchungen bot die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels eine gewisse Schwierigkeit. Die üblichen organischen Lösungsmittel lösen entweder nur sehr wenig, z. B. Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff,

<sup>1)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **132**, 10 [1924].

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **156**, 213 [1926].

oder sie treten mit den Chloriden in Reaktion, wie z. B. absol. Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Benzol u. a. Als geeignetes Lösungsmittel erwies sich schließlich Schwefelkohlenstoff, in dem die Chloride sich gut lösen. Da diese Lösungen noch feuchtigkeits-empfindlicher sind als die festen Chloride, so ist es selbstverständlich, daß bei der Darstellung der folgenden Verbindungen Feuchtigkeit nach Möglichkeit ausgeschlossen werden muß.

#### NbCl<sub>5</sub> und Phenol: Nb(O.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Cl.

Bringt man in eine Lösung von Phenol in Schwefelkohlenstoff etwas festes Niobpentachlorid, so bemerkt man sofort das Aufsteigen intensiv orangefarbener Schlieren, und beim Umschütteln färbt sich die ganze Flüssigkeit tief orange bis braun. Dabei entweicht Chlorwasserstoff in reichlicher Menge.

Zur Darstellung der Verbindung verfahren wir so, daß wir zu einer Lösung von überschüssigem Phenol in Schwefelkohlenstoff das feste Chlorid zugeben und auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmen, bis die hauptsächlich Chlorwasserstoff-Entwicklung vorüber war. Dann wurde filtriert und nun der größte Teil des CS<sub>2</sub> abdestilliert, bis sich ein orange gefärbter Körper abschied. Beim Abkühlen fällt dann der größte Teil der Substanz aus. Sie wird abgesaugt, mit CS<sub>2</sub> gewaschen, bis dieser fast farblos abläuft, und der anhaftende CS<sub>2</sub> im Vakuum entfernt. Das reine Produkt riecht nicht oder kaum nach Phenol.

Prachtvoll orange gefärbtes Krystallpulver. Unter dem Mikroskop schön bernsteingelb gefärbte, rhombische Blättchen. Bei den größeren Krystallen findet man jedoch auch etwas kompliziertere Formen. In Berührung mit Wasser wird die Verbindung langsam zersetzt, wobei sie sich allmählich entfärbt. Ausbeute 75–80% d. Th., bezogen auf das Chlorid. Schmp. 233–235°.

Zur Analyse wurde die Substanz in Alkohol gebracht, etwas Ammoniak zugegeben und gelinde erwärmt. Dabei tritt rasch Zersetzung ein. Das Metall wurde hier und in den anderen Fällen gewöhnlich als Säure abgeschieden (das Auftreten kolloidaler Lösungen mußte bisweilen durch Kunstgriffe verhindert werden), nach dem Trocknen gegläht und als Pentoxyd gewogen. Das Halogen wurde teilweise mit Silber-Lösung titriert, teilweise auch gravimetrisch bestimmt. Obwohl die Verbindungen durch die Metall- und Halogenwerte eindeutig festgelegt sind, haben wir bei den meisten auch noch Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt. In Anbetracht der Empfindlichkeit des Materials sind die erhaltenen Werte durchaus zufriedenstellend.

0.1746 g Sbst.: 0.0472 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — 0.1906 g Sbst. verbraucht. 7.8 ccm 0.05-n. AgNO<sub>3</sub>-Lösung. — 0.1906 g Sbst.: 0.0517 g Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — 0.1902 g Sbst. verbraucht. 7.7 ccm 0.05-n. AgNO<sub>3</sub>-Lösung. — 0.1750 g Sbst.: 0.3698 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O.

Ber. Nb 18.66, Cl 7.08, C 57.47, H 4.02.  
Gef. „ 18.93, 19.00, „ 7.25, 7.18, „ 57.63, „ 4.86.

#### TaCl<sub>5</sub> und Phenol: Ta(O.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>Cl.

Tantalpentachlorid wirkt in analoger Weise auf Phenol ein wie Niobpentachlorid. Die Lösungen sind aber nicht so intensiv gefärbt. Die Darstellung der Verbindung vollzieht sich in derselben Weise wie oben für die Niobverbindung beschrieben. Gelbes Krystallpulver, unter dem Mikroskop schwefelgelbe Blättchen von der gleichen Form wie der Niobkörper. Schmp. 240°.

0.3252 g Sbst.: 0.1232 g  $Ta_2O_5$ , 0.0814 g AgCl. — 0.1085 g Sbst.: 0.1924 g  $CO_2$ , 0.0392 g  $H_2O$ .

Ber. Ta 30.82, Cl 6.02, C 48.88, H 3.42. Gef. Ta 31.04, Cl 6.19, C 48.35, H 4.04.

#### $NbCl_5$ und $\beta$ -Naphthol: $Nb(O.C_{10}H_7)_3Cl_2$ .

Bringt man etwas festes  $NbCl_5$  in eine Lösung von  $\beta$ -Naphthol in  $CS_2$ , so sieht man sofort dunkel rotbraune Schlieren aufsteigen. Beim Schütteln färbt sich die ganze Flüssigkeit tiefdunkel, und Chlorwasserstoff entweicht.

Zur Darstellung der Verbindung wird eine filtrierte Lösung des  $NbCl_5$  zugetropft zu einer Lösung von überschüssigem  $\beta$ -Naphthol in  $CS_2$ . Die Flüssigkeit färbt sich tiefdunkel, und wenn genügend Chlorid zugegeben ist, beginnt ein dunkler, kryst. Niederschlag auszufallen. Die Flüssigkeit bleibt noch 10—15 Min. stehen; dann wird abgesaugt, mit  $CS_2$  ausgewaschen bis zum fast farblosen Ablaufen, und der anhaftende  $CS_2$  im Vakuum entfernt.

Flimmerndes Krystallpulver, etwa von der Farbe des roten Phosphors. Unter dem Mikroskop eigenartige lanzett- oder wetzstein-förmige, bromfarbene Krystalle. Beim Liegen an der Luft oder in Berührung mit Wasser wird die Substanz wesentlich schneller als der Phenol-Körper unter Entfärbung zersetzt. Ausbeute etwa 50% d. Th., bezogen auf das Chlorid. Schmp. 215°, scheinbar unter Zersetzung.

0.1924 g Sbst. (mit Alkohol und Ammoniak zersetzt): 0.0445 g  $Nb_2O_5$ . — 0.1210 g Sbst.: 0.0270 g  $Nb_2O_5$ . — 0.1210 g Sbst. verbraucht. 8 ccm 0.05-n.  $AgNO_3$ -Lösung. — 0.1017 g Sbst. verbraucht. 6.6 ccm 0.05-n.  $AgNO_3$ -Lösung. — 0.1866 g Sbst.: 0.4176 g  $CO_2$ , 0.0650 g  $H_2O$ .

Ber. Nb 15.76, Cl 11.95, C 60.67, H 3.57.

Gef. „ 16.20, 15.63, „ 11.72, 11.73, „ 61.05, „ 3.90.

#### $TaCl_5$ und $\beta$ -Naphthol: $Ta(O.C_{10}H_7)_3Cl_2$ .

Die Einwirkung von  $TaCl_5$  auf  $\beta$ -Naphthol vollzieht sich in ähnlicher Weise wie die des  $NbCl_5$ . Zur Darstellung der Verbindung wurde das Chlorid mit einer Lösung von überschüssigem Naphthol in  $CS_2$  einige Minuten gekocht. Nach dem Absaugen des ausfallenden Niederschlages erhält man ein orangefarbenes Krystallpulver. Die Krystalle zeigen unter dem Mikroskop dieselbe Form wie die der entsprechenden Niobverbindungen, nur sind sie wesentlich heller gefärbt. Schmp. 210° unter Zersetzung.

0.0662 g Sbst.: 0.0216 g  $Ta_2O_5$ , 0.0278 g AgCl. — 0.0876 g Sbst.: 0.0280 g  $Ta_2O_5$ , 0.0358 g AgCl. — 0.0771 g Sbst.: 0.1500 g  $CO_2$ , 0.0262 g  $H_2O$ .

Ber. Ta 26.63, Cl 10.41, C 52.82, H 3.08.

Gef. „ 26.74, 26.19, „ 10.39, 10.11, „ 53.08, „ 3.30.

Vorstehende Verbindungen kann man auch erhalten, wenn man beide Komponenten in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung kurz kocht. Erhitzt man jedoch längere Zeit weiter, so bemerkt man, daß der orangefarbene Niederschlag allmählich in Lösung geht und die Flüssigkeit sich nach gelb aufhellt. Eine nach 6-stdg. Kochen bei Zimmer-Temperatur im Vakuum eingeeengte Lösung ergab ein gelbes Krystallpulver. Unter dem Mikroskop kurze, derbe Prismen von gelber Farbe. Das Produkt ist chlor-frei. Schmp. 180°.

0.1898 g Sbst.: 0.0490 g  $Ta_2O_5$ . — 0.0782 g Sbst.: 0.0182 g  $Ta_2O_5$ . — 0.0798 g Sbst.: 0.1943 g  $CO_2$ , 0.0343 g  $H_2O$ .

$Ta(O.C_{10}H_7)_3$ . Ber. Ta 20.24, C 66.9, H 3.93. Gef. Ta 21.15, 19.07, C 66.4, H 4.8.

$\text{NbCl}_5$  und Anthranol:  $\text{Nb}(\text{O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9)_2\text{Cl}_3$ .

Bringt man  $\text{NbCl}_5$  in eine Lösung von Anthranol in  $\text{CS}_2$ , so bildet sich ein grüingefärbter Körper, besonders beim Erwärmen, und Chlorwasserstoff tritt auf. Zur Darstellung der Verbindung wurde eine filtrierte Lösung des Chlorids in  $\text{CS}_2$  in eine Lösung von überschüssigem Anthranol in  $\text{CS}_2$  eingetropft, wobei zunächst ein bräunlicher, aber momentan dunkelgrün werdender Niederschlag ausfällt. Nachdem die Flüssigkeit mit dem Niederschlag noch  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stde. gestanden hat, wird unter möglichster Vermeidung der Luft-Feuchtigkeit abfiltriert und mit  $\text{CS}_2$  gewaschen. Nachdem dessen Reste im Vakuum entfernt sind, erhält man eine schön grüne, an Chromoxyd erinnernde Substanz. Durch Wasser wird sie langsam unter Entfärbung zerlegt; beim Erhitzen zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen. Unter dem Mikroskop konnten keine Krystalle erkannt werden. Ausbeute fast quantitativ.

0.1904 g Sbst.: 0.0428 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . — 0.1856 g Sbst.: 0.0426 g  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . — 0.0958 g Sbst.: 0.0703 g  $\text{AgCl}$ . — 0.0996 g Sbst.: 0.0734 g  $\text{AgCl}$ . — 0.0610 g Sbst.: 0.1294 g  $\text{CO}_2$ , 0.0202 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Nb 15.95, Cl 18.15, C 57.34, H 3.10.  
Gef. „ 15.75, 16.08, „ 18.14, 18.23, „ 57.87, „ 3.70.

 $\text{TaCl}_5$  und Anthranol:  $\text{Ta}(\text{O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9)_2\text{Cl}_3$ .

$\text{TaCl}_5$  reagiert mit einer Lösung von Anthranol in  $\text{CS}_2$  in ähnlicher Weise. Die Darstellung der Verbindung ist ebenfalls analog. Man erhält ein blaugrünes Pulver, dessen Eigenschaften jenen der entsprechenden Nb-Verbindung ähnlich sind.

0.0672 g Sbst.: 0.0222 g  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . — 0.0700 g Sbst.: 0.0437 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1740 g Sbst.: 0.0573 g  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . — 0.1740 g Sbst.: 0.1112 g  $\text{AgCl}$ . — 0.0722 g Sbst.: 0.1316 g  $\text{CO}_2$ , 0.0233 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. Ta 26.93, Cl 15.79, C 49.85, H 2.67.  
Gef. „ 27.01, 27.05, „ 15.45, 15.81, „ 49.71, „ 3.61.

Den oben beschriebenen Körper erhält man, wenn man bei Zimmer-Temperatur arbeitet. Verfährt man vorsichtiger und läßt die Lösung des Chlorids langsam zu einer eis-gekühlten Lösung von Anthranol in  $\text{CS}_2$  tropfen, so fällt zunächst ein hellbrauner, flockiger Niederschlag aus, der beim Trocknen gelb wird. Dieser Körper ist sehr schwer zu isolieren, da er einerseits beim Absaugen der Lösung äußerst leicht Chlorwasserstoff abspaltet, andererseits auch rasch mit der überschüssigen Anthranol-Lösung weiter reagiert, indem er dunkelbraun wird (trocken rötlich-braun). Auch dieser Körper ist unbeständig. Läßt man ihn  $\frac{1}{2}$ —1 Stde. bei Zimmer-Temperatur in der Anthranol-Lösung stehen, so geht er in den oben beschriebenen, blaugrünen Körper über.

Es gelang uns, von dem primären gelben Zwischenprodukt einige Tantal-Bestimmungen und von dem sekundären braunen Zwischenprodukt außer Tantal- auch Chlor-Bestimmungen auszuführen.

Zwischenprodukt I: 0.0800 g Sbst.: 0.0324 g  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . — 0.0900 g Sbst.: 0.0358 g  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ ,  $\text{TaCl}_5$ . Ber. Ta 32.88. Gef. Ta 33.19, 32.59.

Zwischenprodukt II: 0.1138 g Sbst.: 0.0488 g  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . — 0.1060 g Sbst.: 0.1074 g  $\text{AgCl}$ . — 0.1256 g Sbst.: 0.0538 g  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . — 0.0715 g Sbst.: 0.0754 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{Ta}(\text{O} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9)_2\text{Cl}_3$ . Ber. Ta 35.15, Cl 27.46. Gef. Ta 35.14, 35.10, Cl 25.07, 26.09.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß im Hinblick auf diese Befunde man sich den Reaktionsverlauf so vorstellen kann, daß das Chlorid mit der organischen Komponente zunächst eine Additionsverbindung liefert. Sekundär erfolgt dann eine sukzessive Abspaltung von Chlorwasserstoff und Substitution. In gleicher Weise dürften auch die übrigen, oben beschriebenen Verbindungen entstehen; nur daß die Reaktionen in jenen Fällen rascher verlaufen, und somit die Zwischenglieder nur schwer oder nicht zu fassen sind. Ferner zeigt sich, daß mit steigender Molekülgröße der organischen Komponente scheinbar weniger Moleküle mit je 1 Mol. der Chloride reagieren, denn unter gleichen Bedingungen reagieren mit 1 Mol. Chlorid 4 Mol. Phenol, 3 Mol.  $\beta$ -Naphthol und nur 2 Mol. Anthranol. Die Penta-Naphthol-Verbindung dürfte keine Ausnahme darstellen, denn der Eintritt der 5 Naphthol-Reste wurde durch stundenlanges Kochen sozusagen erzwungen. Die Niobverbindungen sind stärker gefärbt als die Tantalverbindungen, was nicht auffallend erscheinen kann, da bei den Chloriden das gleiche der Fall ist ( $\text{NbCl}_5$  citronengelb,  $\text{TaCl}_5$  schwach gelblich).

Die an und für sich naheliegende Annahme, daß die phenolischen Hydroxylgruppen in Reaktion treten, ist um so wahrscheinlicher, als die Affinität der beiden Metalle zum Sauerstoff sehr groß ist. Ferner sind entsprechende Verbindungen ja auch von anderen Metallen bekannt, z. B.  $\text{Zr}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_4$  und  $\text{Zr}(\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}^3$ ). Außerdem scheinen nach unseren bisherigen Erfahrungen die Eigenschaften solcher Verbindungen, die direkte Nb- bzw. Ta-Kohlenstoff-Bindung aufweisen, doch andere zu sein, als sie die vorliegenden Substanzen zeigen.

Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.

### 39. K. Ziegler und K. Bähr: Über den vermutlichen Mechanismus der Polymerisationen durch Alkalimetalle (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1927.)

Die polymerisierende Wirkung der Alkalimetalle auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe ist seit langem bekannt. Butadien-Kohlenwasserstoffe liefern mit diesen Agenzien die verschiedenen Abarten von „Natrium-Kautschuk“, über die in den Laboratorien der Technik viel gearbeitet worden ist, wie die umfangreiche Patentliteratur<sup>1)</sup> auf diesem Gebiet beweist, und von denen wir seit den Arbeiten von Harries<sup>2)</sup> wissen, daß sie nach einem anderen Polymerisationsprinzip als der Natur-Kautschuk oder die Wärme-Polymerisate der Butadiene aufgebaut sein müssen. Die Kenntnis weiterer derartiger Polymerisationen verdanken wir W. Schlenk. Er zeigte, daß Styrol<sup>3)</sup> und 1-Phenyl-butadien<sup>4)</sup> durch Natriumpulver in ätherischer Lösung in hochmolekulare Substanzen übergeführt werden.

<sup>1)</sup> G. Jantzs, Journ. prakt. Chem. [2] **115**, 14 [1927].

<sup>2)</sup> vergl. z. B. Matthews und Strange, Dtsch. Reichs-Pat. 249868; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **10**, 1051; Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, Dtsch. Reichs-Pat.\*) 255786, 287787; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **11**, 831, **12**, 571. — Farbwerke vorm. Fr. Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 280959; Frdl. Teerfarb.-Fabrikat. **11**, 832.

<sup>3)</sup> A. **383**, 213 [1911]. <sup>4)</sup> B. **47**, 476 [1914].

<sup>4)</sup> Houben-Weyl, 2. Aufl., Bd. 4, S. 971.