

Trockne gebracht. Der Rückstand wurde aus Eisessig umkrystallisiert, und 1.2 g unverändertes *N*-Phenyl-thioacridon zurückerhalten.

Nachschrift bei der Korrektur: Nach Abschluß voranstehender Untersuchungen wurde mir die Dissertation von L. Lorenz⁴¹⁾ zugänglich, in welcher das reine Thio-xanthion und Dithio-xanthylen ebenfalls beschrieben werden. Der Schmp. des Thio-xanthions wird dort zu 176⁰, der des Dithio-xanthylens zu 365⁰ (korr. Th.) angegeben; die übrigen Befunde stimmen mit den unsrigen überein.

209. H. Funk und K. Niederländer: Über die Einwirkung von Niob- und Tantalpentachlorid auf organische Verbindungen (II).

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 14. Mai 1928.)

Vor einiger Zeit konnten wir an dieser Stelle¹⁾ zeigen, daß Niob- und Tantalpentachlorid auf Phenole einwirken, in der Weise, daß unter Abspaltung von Chlorwasserstoff intensiv gefärbte Substanzen entstehen von der allgemeinen Zusammensetzung $MeCl_m(O.R)_n$. Diese Substanzen sind größtenteils wohl krystallisiert, schmelzen beim Erhitzen und werden durch Wasser bezw. wäßriges Ammoniak unter Entfärbung zersetzt. Die Annahme, daß bei den Verbindungen die organischen Reste durch Sauerstoff mit dem Metall verknüpft sind, haben wir seinerzeit begründet.

Gelegentlich dieser Arbeiten zeigte sich, daß die Chloride auch mit aromatischen Kohlenwasserstoffen reagieren. Wir haben nun die Einwirkung, insbesondere beim Tantalchlorid, näher untersucht. Dabei ergab sich, daß auch in diesem Falle bei geeigneten Bedingungen unter Abspaltung von Chlorwasserstoff intensiv gefärbte Substanzen entstehen. Diese sind jedoch nicht krystallisiert, verkohlen beim Erhitzen und hinterlassen bei der Zersetzung mit wäßrigem Ammoniak gefärbte Produkte, in denen die organischen Reste noch an das Metall gebunden sind. Dieser Umstand sowie die Tatsache, daß die Einwirkung des Chlorids auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe unter Chlorwasserstoff-Abspaltung verläuft, läßt sich wohl nur durch die Annahme erklären, daß in diesen Fällen Metall-Kohlenstoff-Bindungen vorliegen.

Auffallend ist, daß bei den Kohlenwasserstoffen Kernsubstitution eintritt, während dies bei den Phenolen, die derselben bekanntlich leichter zugänglich sind, nicht der Fall zu sein scheint. Wir behalten uns deshalb vor, auf diese Frage zurückzukommen, wenn weiteres Versuchsmaterial vorliegt.

Beschreibung der Versuche.

TaCl₅ und Benzol: Durch 6—8-stdg. Kochen von TaCl₅ mit Benzol wurde eine recht feuchtigkeits-empfindliche Substanz gewonnen von gelber Farbe mit einem Stich ins Rötliche. Die Analyse ergab die Verbindung

⁴¹⁾ L. Lorenz, „Über die Bindungs-Verhältnisse in Pyron-Systemen“. Breslau 1927. Siehe auch F. Arndt und L. Lorenz, B. **61**, 869 [1928].

¹⁾ B. **61**, 249 [1928].

$\text{TaCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Mit kaltem wäßrigen Ammoniak entsteht daraus ein orangegefärbter Stoff.

0.1112 g Sbst.: 0.0611 g Ta_2O_5 , 0.1584 g AgCl. — 0.1640 g Sbst.: 0.0921 g Ta_2O_5 , 0.2365 g AgCl.

Ber. Ta 45.34, Cl 35.42. Gef. Ta 45.03, 46.02, Cl 35.24, 35.68.

NbCl_5 und Benzol: Durch Kochen von NbCl_5 mit Benzol erhält man, neben einem augenscheinlich nicht einheitlichen Rückstand, eine tief dunkel orange-braune Lösung. Diese scheidet beim Abkühlen Kryställchen einer gelbbraunen Substanz ab. Bei einem Ansatz von 1 Gew.-Tl. Chlorid auf 10 Gew.-Tle. Benzol wurde eine sehr feuchtigkeits-empfindliche, in dünnen Blättchen krystallisierende Substanz gewonnen von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_6, 3\text{NbCl}_5$. Durch Wasser oder wäßriges Ammoniak wird sie momentan zersetzt unter Hinterlassung eines weißen Rückstandes. Daneben scheinen auch noch die Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_6, \text{NbCl}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_6, 2\text{NbCl}_5$ zu existieren. Jedenfalls wurden bei anderen Konzentrationen entsprechende Produkte erhalten.

0.0970 g Sbst.: 0.0444 g Nb_2O_5 , 0.2331 g AgCl. — 0.6434 g Sbst.: 0.3002 g Nb_2O_5 , 1.5340 g AgCl.

Ber. Nb 31.99, Cl 59.12. Gef. Nb 32.06, 32.68, Cl 59.44, 58.98.

TaCl_5 und Naphthalin: Die Einwirkung von TaCl_5 auf Naphthalin führt zu verschiedenen Substanzen, je nach den Arbeitsbedingungen, und gestattet gleichzeitig einen Einblick in das Wesen dieser Reaktionen. Bei vorsichtiger Einwirkung der Komponenten, derart, daß man TaCl_5 in geschmolzenes Naphthalin einträgt, die entstehende orangefarbene Lösung sofort abgießt, nach dem Erkalten bei Zimmer-Temperatur mit CCl_4 behandelt und sogleich filtriert, erhält man ein sehr feuchtigkeits-empfindliches, gelbes Pulver. Die Analyse stimmt auf die Anlagerungsverbindung $\text{TaCl}_5, \text{C}_{10}\text{H}_8$. Mit wäßrigem Ammoniak liefert sie einen fast weißen Rückstand.

0.0748 g Sbst.: 0.0336 g Ta_2O_5 , 0.1096 g AgCl. — 0.0826 g Sbst.: 0.0367 g Ta_2O_5 , 0.1190 g AgCl.

Ber. Ta 36.50, Cl 36.00. Gef. Ta 36.81, 36.41, Cl 36.25, 35.64.

Verfährt man jedoch so, daß man nach der Behandlung mit CCl_4 nicht gleich filtriert, sondern den Niederschlag mit der überschüssigen Naphthalin-Lösung noch etwa 1 Stde. stehen läßt, so wird der Niederschlag rotbraun. Die Analyse ergibt für die rotbraune Substanz die Zusammensetzung $\text{TaCl}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$.

0.2514 g Sbst.: 0.1228 g Ta_2O_5 , 0.3213 g AgCl. — 0.1064 g Sbst.: 0.0526 g Ta_2O_5 , 0.1348 g AgCl.

Ber. Ta 40.31, Cl 31.49. Gef. Ta 40.03, 40.51, Cl 31.62, 31.34.

Gestaltet man die Einwirkung noch intensiver, indem man TaCl_5 mit Naphthalin etwa 6 Stdn. kocht und dann mit CCl_4 das überschüssige Naphthalin entfernt, so erhält man eine schwarze Substanz, deren Analyse auf die Formel $\text{TaCl}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$ stimmt. Mit wäßrigem Ammoniak geht sie in einen dunkelbraunen Körper über.

0.1034 g Sbst.: 0.0420 g Ta_2O_5 , 0.0831 g AgCl. — 0.3034 g Sbst.: 0.1232 g Ta_2O_5 , 0.2472 g AgCl.

Ber. Ta 33.49, Cl 19.63. Gef. Ta 33.29, 33.27, Cl 19.88, 20.16.

NbCl_5 und Naphthalin: Die Einwirkung des NbCl_5 auf Naphthalin verläuft im Prinzip genau so wie bei TaCl_5 . Nur konnte die 1. Stufe (Ad-

ditionsverbindung) nicht gefaßt werden. Trägt man NbCl_5 in geschmolzenes Naphthalin ein und behandelt die entstehende tiefrotbraune Lösung nach dem Erkalten mit CCl_4 , so läßt sich als weinrote Fällung, die trocken rötlichbraun ist, die Verbindung $\text{NbCl}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ isolieren. Mit verd. wäßrigem Ammoniak wird diese Substanz schwefelgelb.

0.0858 g Sbst.: 0.0315 g Nb_2O_5 , 0.1357 g AgCl . — 0.0990 g Sbst.: 0.0373 g Nb_2O_5 , 0.1562 g AgCl .

Ber. Nb 25.81, Cl 39.15. Gef. Nb 25.71, 26.39, Cl 39.12, 39.03.

Erhitzt man jedoch das Chlorid längere Zeit mit dem Naphthalin, oder kocht man die eben beschriebene Verbindung $\text{NbCl}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ etwa 8—10 Stdn. mit einer Lösung von Naphthalin in CCl_4 , so erhält man nach der Entfernung des überschüssigen Naphthalins mit CCl_4 eine schwarze Substanz, die durch Ammoniak dunkelbraun wird. Das schwarze Produkt hat die Zusammensetzung $\text{NbCl}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$.

0.1028 g Sbst.: 0.0302 g Nb_2O_5 , 0.0964 g AgCl . — 0.0791 g Sbst.: 0.0229 g Nb_2O_5 , 0.0748 g AgCl .

Ber. Nb 20.60, Cl 23.43. Gef. Nb 20.57, 20.30, Cl 23.20, 23.42.

TaCl_5 und Tetralin: Tetralin reagiert mit TaCl_5 wesentlich leichter als das Naphthalin, liefert aber im übrigen entsprechende Produkte. So erhält man bei kurzem gelinden Erwärmen des Chlorids mit Tetralin die gelbe Verbindung $\text{TaCl}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}$ (I) und nach ca. 1-stdg. Kochen die ebenfalls gelbe Verbindung $\text{TaCl}_3(\text{C}_{10}\text{H}_{11})_2$ (II).

(I) 0.0884 g Sbst.: 0.0434 g Ta_2O_5 , 0.1106 g AgCl . — 0.1836 g Sbst.: 0.0903 g Ta_2O_5 , 0.2267 g AgCl .

Ber. Ta 39.95, Cl 31.22. Gef. Ta 40.23, 40.31, Cl 30.95, 30.55.

(II) 0.0984 g Sbst.: 0.0399 g Ta_2O_5 , 0.0755 g AgCl . — 0.1422 g Sbst.: 0.0572 g Ta_2O_5 , 0.1112 g AgCl .

Ber. Ta 33.01, Cl 19.35. Gef. Ta 33.23, 32.97, Cl 18.98, 19.35.

TaCl_5 und Anthracen: Bei der Einwirkung von TaCl_5 auf Anthracen lassen sich wiederum 3 Verbindungen fassen. Das Additionsprodukt $\text{TaCl}_5 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{10}$ (I) entsteht, wenn man eisgekühlte Lösungen der Komponenten in CS_2 zusammenbringt. Es ist eine schwach gelbe Substanz, die durch wäßriges Ammoniak entfärbt wird. Die intensiv grünstichig-gelbe Verbindung $\text{TaCl}_4 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9$ (II) bildet sich, wenn man die warmen Lösungen zusammenbringt, und die blaue $\text{TaCl}_3(\text{C}_{14}\text{H}_9)_2$ (III), wenn man die Lösungen mehrere Stunden kocht.

(I) 0.0824 g Sbst.: 0.0344 g Ta_2O_5 , 0.1097 g AgCl . — 0.1135 g Sbst.: 0.0478 g Ta_2O_5 , 0.1498 g AgCl .

Ber. Ta 33.81, Cl 33.03. Gef. Ta 34.21, 34.51, Cl 32.93, 32.65.

(II) 0.1134 g Sbst.: 0.0499 g Ta_2O_5 , 0.1294 g AgCl . — 0.1120 g Sbst.: 0.0495 g Ta_2O_5 , 0.1266 g AgCl .

Ber. Ta 36.28, Cl 28.35. Gef. Ta 36.06, 36.22, Cl 28.23, 27.96.

(III) 0.1242 g Sbst.: 0.0438 g Ta_2O_5 , 0.0823 g AgCl . — 0.1120 g Sbst.: 0.0388 g Ta_2O_5 , 0.0744 g AgCl .

Ber. Ta 28.28, Cl 16.57. Gef. Ta 28.90, 28.38, Cl 16.39, 16.43.

NbCl_5 und Anthracen: Bei der Einwirkung von NbCl_5 auf Anthracen wird beim Zusammenbringen der CS_2 -Lösungen sofort die Verbindung $\text{NbCl}_4 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9$ in Form eines intensiv gelben Niederschlages gewonnen, der

sich beim Trocknen in ein braungelbes Pulver und mit wäßrigem Ammoniak in einen gelben Körper verwandelt.

0.0832 g Sbst.: 0.0270 g Nb_2O_5 , 0.1162 g AgCl . — 0.1402 g Sbst.: 0.0450 g Nb_2O_5 , 0.1964 g AgCl .

Ber. Nb 22.68, Cl 34.40. Gef. Nb 22.73, 22.48, Cl 34.55, 34.65.

Die große Ähnlichkeit der in der vorigen Arbeit beschriebenen Anthranol-Produkte mit diesen Substitutionsverbindungen, besonders der grünen Verbindung $\text{TaCl}_3(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O})_2$ mit der blauen $\text{TaCl}_3(\text{C}_{14}\text{H}_9)_2$ brachte uns zu der Überzeugung, daß in diesem Falle, entgegen unserer früheren Anschauung, nicht die Enolform (Anthranol), sondern wegen des durch HCl -Abspaltung sauren Mediums die Ketoform (Anthron) reagiert, wobei sich die Leichtigkeit, mit der das in diesem Falle geschieht, vielleicht dadurch erklärt, daß die CO -Gruppe den Wasserstoff der CH_2 -Gruppe besonders labil macht. Diese Anthron-Verbindungen dürften also ebenfalls Ta-C-Bindungen aufweisen. Die sonstigen seinerzeit über diesen Körper gemachten Angaben und Analysen werden dadurch nicht berührt.

Die Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf die oben beschriebenen Substanzen bewirkt bei den Anlagerungs-Verbindungen vollständige Zersetzung, wobei sie völlig entfärbt werden. Die Substitutions-Verbindungen liefern (wie aus den oben angeführten Beispielen ersichtlich) stets gefärbte Rückstände, die allerdings immer heller sind als das Ausgangsmaterial.

Etwas genauer wurden diese Verhältnisse an der Verbindung $\text{NbCl}_4 \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9$ untersucht. Diese braungelbe Substanz gibt beim Behandeln mit wäßrigem Ammoniak einen gelben Körper, der nach dem Auswaschen halogen-frei ist. Die Menge des abgespaltenen Chlors entspricht der Berechnung. Kocht man dieses gelbe Produkt mit Salzsäure und dampft das Filtrat zur Trockne ein, so hinterbleibt Ammoniumchlorid, und zwar findet man in diesem Falle, daß auf 1 Atom Nb 1 Atom Stickstoff bzw. 1 Mol. NH_3 vorhanden ist.

Eine entsprechende Zersetzung der Verbindung $\text{TaCl}_3(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$ mit Ammoniak zeigte wiederum, daß das schwarze Ausgangsmaterial unter Abgabe des gesamten Chlors in einen dunkelbraunen Körper überging, wobei auf 2 Atome Ta 1 Mol. NH_3 kam.

Ohne der weiteren Untersuchung vorgreifen zu wollen, glauben wir doch bereits jetzt die Anschauung vertreten zu können, daß diese Tatsachen so zu deuten sind, daß die chlor-haltigen Produkte bei der Behandlung mit wäßrigem Ammoniak zunächst hydrolysiert werden und die entstehenden hydroxyl- bzw. sauerstoffhaltigen Substanzen schwache Säuren darstellen und als solche Ammoniumsalze bilden.