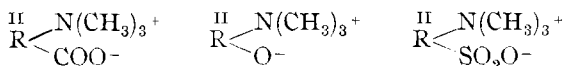


12. P. Pfeiffer und K. Schneider: Über eine neue Klasse von Betainen.

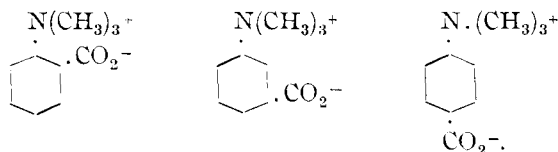
(Eingegangen am 1. Dezember 1934.)

Die wichtigsten Betaine leiten sich von Amino-carbonsäuren, Amino-phenolen und Amino-sulfonsäuren ab. Hinzu kommen nunmehr Betaine aus Amino-chlorostibinsäuren.

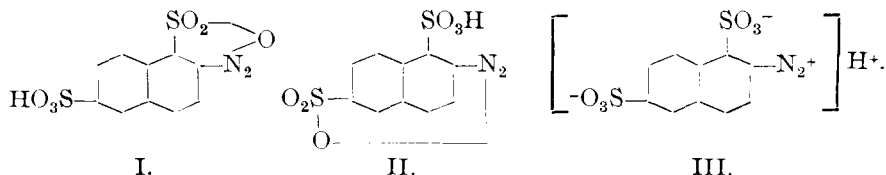
Daß die Betaine, entgegen der ursprünglichen Auffassung keine Ringverbindungen sind, vielmehr dipol-artige Gebilde der Typen:



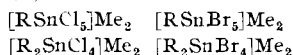
darstellen¹⁾, ist heute allgemein anerkannt. Die Betaine kümmern sich also nicht um sterische Gesetze, so daß in der aromatischen Reihe solche der *o*-, *m*- und *p*-Reihe bekannt sind:



Wenn im neuen Beilstein (Bd. 19, S. 576ff.) — um ein einziges Beispiel zu nennen — für das Betain (2.1.6) $\text{C}_{10}\text{H}_5 \begin{pmatrix} \text{N}_2 \\ \text{SO}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{pmatrix}$ zwei Formeln I und II als möglich hingestellt werden, so haben wir es hier noch mit einer Schlußfolgerung aus der alten „Ringformel“ der Betaine zu tun. Nach der Dipol-Theorie ist die Formel ganz eindeutig = III.



Folgende Überlegung führte uns zur Auffindung der neuen Betaine: Wie wir durch eine Untersuchung von P. Pfeiffer²⁾ und seinen Mitarbeitern wissen, schließen sich den Hexachloro- und Hexabromosalzen des Zinns: $[\text{SnCl}_6]\text{Me}_2$ und $[\text{SnBr}_6]\text{Me}_2$, die alkylierten und arylierten Halogenosalze (R = Alkyl bzw. Aryl):



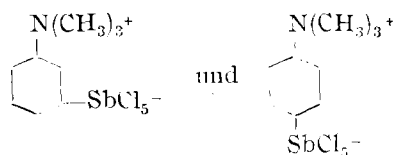
an. Prinzipiell müßte es also auch möglich sein, Halogenostannate mit Amino-aryresten und aus diesen betain-artige Salze herzustellen. Da diese aber voraussichtlich nicht allzu leicht zugänglich sein werden, glaubten

¹⁾ P. Pfeiffer, B. 55, 1762 [1922]; P. Pfeiffer u. G. Haefelin, B. 55, 1769 [1922].

²⁾ P. Pfeiffer, B. Friedmann u. H. Rekaté, A. 376, 310 [1910].

wir unser Ziel dadurch einfacher zu erreichen, daß wir zu entsprechenden Antimonverbindungen übergangen; sind doch, vor allem durch die Untersuchungen von H. Schmidt³⁾, Salze arylierter Chloroantimonsäuren der Formel: $[\text{RSbCl}_5]\text{Me}$, die sich ganz den Salzen der Hexachloroantimonsäure, $[\text{SbCl}_6]\text{Me}$, anschließen, heute leicht zugänglich.

Es gelang uns in der Tat auf einem Wege, der weiter unten beschrieben werden soll, die beiden Betaine arylierter Chloroantimonsäuren:



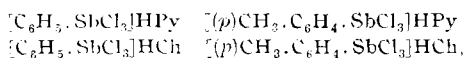
darzustellen und scharf zu charakterisieren. Ihre Existenz ist ein neuer Beweis dafür, daß sich die Chlorosäuren ganz den Oxosäuren (Schwefelsäure, Sulfonsäuren, Carbonsäuren usw.) an die Seite stellen; auch zeigen uns diese *meta*- und *para*-Verbindungen aufs neue, daß die Betaine schon aus sterischen Gründen keine Ringverbindungen sein können.

Im folgenden wollen wir zunächst einige noch unbekanntes Salze arylierter Chlorosäuren des Antimons beschreiben und dann die Darstellung und die Eigenschaften der neuen Betaine kennen lernen.

Arylierte Chlorosalze des Antimons.

Da Antimon in seinen Chlorosalzen meist 3- und 5-wertig auftritt und seine Koordinationszahl im ersteren Fall 4, im letzteren 6 ist, so steht zu erwarten, daß seinen arylierten Chlorosalzen die Formeln $[\text{RSbCl}_3]\text{Me}$ und $[\text{RSbCl}_5]\text{Me}$ zukommen, in Analogie mit den Formeln $[\text{SbCl}_4]\text{Me}$ und $[\text{SbCl}_6]\text{Me}$ gewöhnlicher Chloroantimonsalze.

Arylierte Chlorosalze des 3-wertigen Antimons waren bisher noch unbekannt. Sie entstehen leicht, wenn man Aryl-stibinoxyde in rauchender Salzsäure löst und Pyridin bzw. Chinolin in rauchender Salzsäure hinzufügt. Die Doppelsalze fallen dann in kristallisierter Form aus; dargestellt wurden die Pyridinium- und Chinoliniumsalze:



die sich ganz den aryl-freien Salzen $[\text{SbCl}_3]\text{HPy}$ und $[\text{SbCl}_3]\text{HCh}$ anschließen⁴⁾.

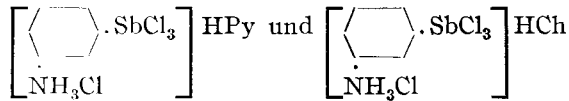
Die aryl-freien und die aryl-haltigen Chlorosalze unterscheiden sich scharf dadurch voneinander, daß die ersteren mit Schwefelwasserstoff in salzsaure Lösung orangefarbene Niederschläge von Sb_2S_3 geben, letztere aber unter den gleichen Bedingungen hellgelbe Fällungen erzeugen.

Unsere Versuche, entsprechende methoxyphenyl-haltige Salze darzustellen, haben nicht zum Ziele geführt. Beim Behandeln von *p*-Methoxyphenyl-stibinoxyd mit Salzsäure und salzsaurem Pyridin wurde der

³⁾ H. Schmidt, A. **421**, 188 [1902].

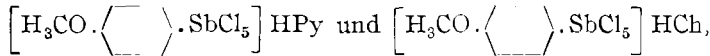
⁴⁾ Es wurde auch die Verbindung $[\text{SbCl}_3\text{Py}]$ näher untersucht, die mit Salzsäure in das Doppelsalz $[\text{SbCl}_3\text{HPy}]$ übergeht.

Methoxyphenylrest abgespalten, und es resultierte das gewöhnliche Chlorosalz $[\text{SbCl}_4]\text{HPy}$. Dagegen gelang es uns, die beiden Chlorosalze:



darzustellen, die aus farblosen Nadeln vom Schmp. 216° bzw. 211° bestehen. Sie enthalten in *m*-Stellung zum Antimon einen Ammoniumsalzrest.

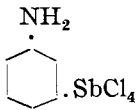
Über die Chlorosalze des Typus $[\text{RSbCl}_5]\text{Me}$ mit 5-wertigem Antimon hat bereits H. Schmidt berichtet. Neue Verbindungen dieser Art sind die methoxyl-haltigen Salze:



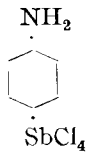
die sich im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen des 3-wertigen Antimons leicht darstellen lassen. Sie geben in salzsäurehaltigem wäßrigem Aceton mit Schwefelwasserstoff weiße Fällungen, während aus den sauren Lösungen der gewöhnlichen Chlorosalze $[\text{SbCl}_6]\text{Me}$ mit H_2S orangefarbenes Sb_2S_5 ausgefällt wird. Durch konz. Schwefelsäure werden sie bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, so daß die 5 Chloratome recht fest (nicht ionogen) gebunden sind.

Betaine der Chlorostibinsäuren.

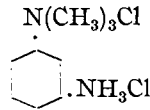
Die von uns dargestellten neuen Betaine leiten sich von den beiden Amino-stibinsäure-chloriden IV und V ab. Um die *meta*-Verbindungen zu erhalten, geht man von dem bereits bekannten salzsauren Salz des *m*-Amino-



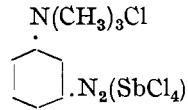
IV.



V.

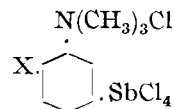
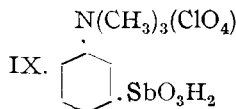
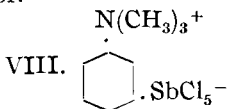


VI.



VII.

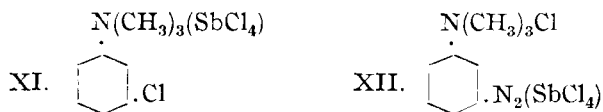
phenyl-trimethyl-ammoniumchlorids (VI) aus, diazotiert und gibt zur Diazolösung eine Lösung von Antimonoxyd in Salzsäure. Es scheidet sich das Diazoniumsalz VII ab, dessen Überführung in das gesuchte Betain uns zunächst Schwierigkeiten bereitete. Durch Zersetzung des Salzes mit Laugen oder mit Pyridin, um so das Antimon in direkte Bindung mit dem Benzolkern zu bringen, kamen wir nicht zum Ziel. Erst beim Erwärmen des Diazoniumsalzes auf dem Wasserbade mit rauchender Salzsäure trat der gewünschte Effekt ein. Wir erhielten ein rotes Krystallpulver, welches sich aus einem Gemisch von Aceton und Salzsäure bei Gegenwart von Tierkohle umkrystallisieren ließ. Es schieden sich farblose, sternförmig gruppierte Krystalle aus, die sich bei 210° schwarz färbten und bei 224° stark aufschäumten. Nach Analyse und Eigenschaften lag das gesuchte Betain VIII vor.



Daß in unserer Verbindung das Antimon an den Benzolkern gebunden ist, geht schon daraus hervor, daß sie in salzsäure-haltigem Aceton mit Schwefelwasserstoff primär kein orangefarbenes Schwefelantimon gibt, sondern eine schwach gelbliche Trübung, aus der sich erst nach 12 Stdn. ein geringer orangefarbener Niederschlag absetzt. Besonders schön aber ergibt sich die Bindung des Antimons an den Benzolkern aus der Tatsache, daß bei der Hydrolyse der Verbindung mit aceton-haltiger wäßriger Überchlorsäure das farblose, krystallinische Perchlorat des chlor-freien Stibinsäurebetains (IX) entsteht.

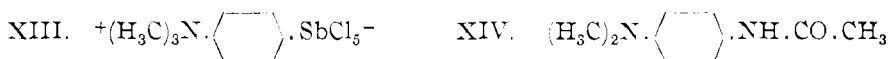
Daß in unserem Salz alle fünf Chloratome am Antimon sitzen, daß nicht etwa ein quarternäres Ammoniumsalz der Formel X vorliegt, in welchem ein Chloratom ionogen gebunden ist, zeigt die Tatsache, daß zwar das Ammoniumsalz $C_6H_5 \cdot N(CH_3)_3Cl$ mit konz. Schwefelsäure sofort stürmisch Chlorwasserstoff entwickelt, daß aber das „Betain“ bei gewöhnlicher Temperatur mit konz. Schwefelsäure überhaupt nicht reagiert.

Wenn auch so die Konstitutionsformel des Betains sichergestellt war, so haben wir doch noch zur Kontrolle aus *m*-Chlor-anilin das Doppelsalz XI dargestellt, dessen Bildung aus dem Diazoniumsalz XII ja nicht ausge-

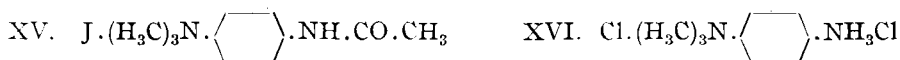


schlossen war. Es erwies sich aber als durchaus verschieden von dem Betain, mit dem es isomer ist. So liegt sein Schmelzpunkt bei 134° , während sich das Betain nach obigem bei 210° schwarz färbt und bei noch höherer Temperatur aufschäumt. Vor allem aber geht es mit Schwefelwasserstoff sofort in orangefarbenes Schwefelantimon über, während das Betain unter den gleichen Bedingungen nur eine gelbliche Trübung gibt.

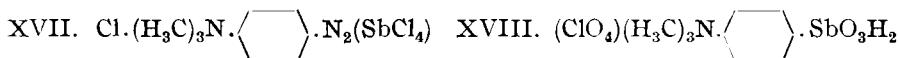
Zur Gewinnung des Betains XIII der *para*-Reihe acetylierten wir *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin zum Acetylderivat XIV, führten dieses



mit Methyljodid in das quaternäre Ammoniumsalz XV über, stellten daraus das salzsaure Salz XVI dar, diazotierten und versetzten die Diazonium-



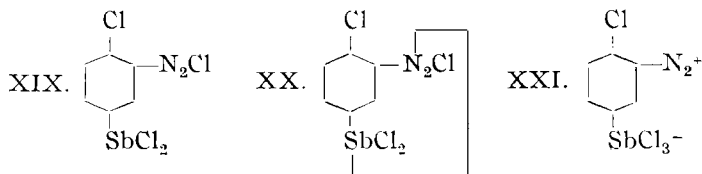
salz-Lösung mit einer salzsauren Lösung von Antimonoxyd. Es fiel so das Diazoniumdoppelsalz XVII aus, welches beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure das gesuchte Betain gab. Es ist ein weißes, krystallinisches



Pulver, dessen Lösung in salzsäure-haltigem, wäßrigem Aceton mit Schwefelwasserstoff primär eine gelbliche Trübung gibt. Mit konz. Schwefelsäure findet bei gewöhnlicher Temperatur keine HCl-Entwicklung statt. Durch wäßrige Überchlorsäure wird es zum Perchlorat des Stibinsäurebetains

XVIII hydrolysiert. Das *para*-Betain entspricht also weitgehend dem Betain der *meta*-Reihe.

H. Schmidt hat in seinen Arbeiten über Stibinsäuren u. a. auch eine Verbindung beschrieben, der rein valenzmäßig die Formel XIX zukommt. Da sie satt gelb gefärbt und in Alkohol unlöslich ist, spricht Schmidt die Vermutung aus, es könnte ein Komplexsalz der Formel XX vorliegen. Uns



erscheint es einfacher, die Schmidtsche Verbindung als ein Betain XXI aufzufassen, zumal die Nebervalenz-Bindung von Sb nach N etwas gezwungen erscheint. Zur Erklärung der gelben Farbe müßte man noch nach Analogiefällen suchen.

Beschreibung der Versuche.

1) $[\text{SbCl}_3\text{Py}]$: Man gießt die absolut-ätherischen Lösungen von Antimontrichlorid und Pyridin zusammen; es entsteht ein schwach gelb gefärbter Niederschlag, der mehrere Tage lang über Schwefelsäure im Vakuum-Exsiccator getrocknet wird. Die Verbindung, die nur noch einen schwachen Pyridin-Geruch besitzt, schmilzt unsharp bei 185° . Die Analyse stimmt am besten auf die Formel $2 \text{SbCl}_3, 3 \text{Py}$.

0.1283 g Sbst. verbraucht, bei d. elektrometr. Analyse 11.15 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-AgNO}_3$. — 22.174 mg Sbst.: 1.06 ccm N (22° , 767 mm).

Ber. Cl 30.66, N 6.05. Gef. Cl 30.82, N 5.58.

Wird die Substanz im Vakuum über P_2O_5 bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, so verliert sie 11.36% an Gewicht (ber. für den Übergang in SbCl_3, Py 11.39%). Der Rückstand, der vollständig geruchlos ist, hat die Zusammensetzung SbCl_3, Py und schmilzt unsharp bei 164° .

0.1590 g verbraucht, bei d. elektrometr. Analyse 15.35 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-AgNO}_3$. — 12.692 mg Sbst.: 0.462 ccm N (24° , 755 mm).

Ber. Cl 34.64, N 4.56. Gef. Cl 34.23, N 4.16.

Löst man die Substanz SbCl_3, Py in rauchender Salzsäure und läßt die Lösung im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk stehen, so scheiden sich farblose Nadeln vom Schmp. 175° ab, in denen die Verbindung $[\text{SbCl}_4] \text{H}, \text{Py}$ vorliegt (keine Schmelzpunkts-Depression).

2) $[\text{SbCl}_4] \text{H}, \text{Py}$: Wird durch Versetzen einer Lösung von Antimonoxyd in rauchender Salzsäure mit einer solchen von Pyridin in rauchender Salzsäure erhalten. Farblose Nadelchen vom Schmp. 174° . Löslich in rauchender Salzsäure, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton. Schwefelwasserstoff gibt in salzsaurer Lösung eine orange Fällung.

16.140 mg Sbst.: 0.548 ccm N (21° , 751 mm). — 0.1029 g Sbst.: 0.1712 g AgCl.

Ber. N 4.07, Cl 41.30. Gef. N 3.90, Cl 41.16.

3) $[\text{SbCl}_4] \text{H}, \text{Chin}$: Die Darstellung dieser Verbindung entspricht ganz der des Pyridiniumsalzes. Farblose Nadeln, die bei 190° unt. Zers. schmelzen, sich in rauchender Salzsäure lösen und in salzsaurer Lösung mit Schwefel-

wasserstoff einen orangefarbenen Niederschlag geben. Unlöslich in Alkohol und Aceton.

12.214 mg Sbst.: 0.360 ccm N (22°, 754 mm). — 0.2298 g Sbst.: 0.3314 g AgCl.

Ber. N 3.55, Cl 36.06. Gef. N 3.39, Cl 35.68.

4) $[C_6H_5 \cdot SbCl_3] H, Py$: Man stellt zunächst aus Anilin über die Diazoverbindung die Phenyl-stibinsäure dar⁵⁾ und reduziert diese mit Schwefeldioxyd zum Phenyl-stibinoxyd⁶⁾. Dieses Phenyl-stibinoxyd gab mit einem eiskalten Gemisch von rauchender Salzsäure und Eisessig farblose Krystalle des Chlorids $C_6H_5 \cdot SbCl_2$ vom Schmp. 59° (Literatur: Schmp. 62°).

Zur Darstellung des Chlorosalzes löst man 1 g Phenyl-stibinoxyd in 5 ccm rauchender Salzsäure und versetzt die Lösung mit einer solchen von 0.22 g Pyridin in 3 ccm rauchender Salzsäure (Molekularverhältnis von Phenyl-stibinoxyd zu Pyridin 1 : 0.6). Es entsteht sofort ein krystallinischer Niederschlag von farblosen Nadelchen, die abgesaugt und 24 Stdn. über Natronkalk getrocknet werden. Das Salz ist löslich in rauchender Salzsäure, leicht löslich in Alkohol und Aceton; mit Schwefelwasserstoff gibt die salzsaure Lösung einen hellgelben Niederschlag.

6.338 mg Sbst.: 0.195 ccm N (22°, 769 mm). — 0.0856 g Sbst.: 0.0951 g AgCl.

Ber. N 3.64, Cl 27.62. Gef. N 3.60, Cl 27.49.

Das gleiche Chlorosalz wurde erhalten, als die Komponenten in anderen Molekularverhältnissen zur Reaktion gebracht wurden.

5) $[C_6H_5 \cdot SbCl_3] H, Chin$: Um diese Verbindung in reiner Form zu erhalten, muß ein großer Überschuß an Phenyl-stibinoxyd angewandt werden. Man löst 1.5 g Phenyl-stibinoxyd in 8 ccm rauchender Salzsäure und gibt unter Eiskühlung eine Lösung von 0.1 g Chinolin in rauchender Salzsäure hinzu. Weißes Krystallpulver vom Schmp. 111°. Löslich in rauchender Salzsäure, leicht löslich in Alkohol und Aceton. Schwefelwasserstoff gibt in salzsaurer Lösung einen hellgelben Niederschlag.

7.448 mg Sbst.: 1.99 ccm N (21°, 772 mm). — 0.0787 g Sbst.: 0.0786 g AgCl.

Ber. N 3.22, Cl 24.46. Gef. N 3.15, Cl 24.71.

6) $[p-H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SbCl_3] H, Py$: Man stellt zunächst durch Diazotieren von *p*-Toluidin in salzsaurer Lösung und Zugabe von Antimonoxyd in wäbriger Salzsäure die Verbindung $H_3C \cdot C_6H_4 \cdot N_2(SbCl_4)$ dar, schlämmt sie in Eiswasser auf und macht mit verd. Natronlauge unter Zusatz von Butylalkohol alkalisch. Nach 12 Stdn. wird filtriert, das Filtrat angesäuert und die rohe *p*-Tolyl-stibinsäure abgesaugt. Reinigung des Rohproduktes über das Ammoniumchlorid-Doppelsalz $[H_3C \cdot C_6H_4 \cdot SbCl_5](NH_4)$. Aus der *p*-Tolyl-stibinsäure entsteht das *p*-Tolyl-stibinchlorür, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SbCl_2$, durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure. Aus methylalkohol. Salzsäure umkrystallisiert: Farblose, krystallinische Masse vom Schmp. 93.5°⁷⁾.

0.0711 g Sbst.: 0.0716 g AgCl.

Ber. Cl 25.02. Gef. Cl 24.91.

Zur Darstellung des Doppelsalzes wird eine Lösung von 0.5 g *p*-Tolyl-stibinchlorür in Eisessig mit 3 ccm rauchender Salzsäure und dann mit einer Lösung von 0.15 g Pyridin in rauchender Salzsäure versetzt.

⁵⁾ Hans Schmidt, A. **421**, 188 [1920]. ⁶⁾ Hans Schmidt, A. **421**, 217 [1920].

⁷⁾ R. E. D. Clark, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1826.

Farbloser, krystallinischer Niederschlag, der bei 132° schmilzt. Löslich in rauchender Salzsäure und Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton. Schwefelwasserstoff gibt in salzsaurer Lösung einen gelben, in Aceton-Lösung einen weißen Niederschlag.

15.598 mg Sbst.: 0.435 ccm N (23°, 766 mm). — 0.1071 g Sbst.: 0.1134 g AgCl.

Ber. N 3.51, Cl 26.68. Gef. N 3.24, Cl 26.20.

7) [$p\text{-H}_3\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbCl}_3$]H, Chin: Man löst 0.5 g *p*-Tolyl-stibinchlorür in Eisessig und gibt rauchende Salzsäure und dann 0.15 g Chinolin in rauchender Salzsäure hinzu. Farbloses Krystallpulver vom Schmp. 120°. Schwer löslich in rauchender Salzsäure, löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton; in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ein gelber (nachdunkelnder), in Aceton-Lösung ein weißer Niederschlag.

12.012 mg Sbst.: 0.310 ccm N (22°, 770 mm). — 0.1178 g Sbst. verbraucht. 7.65 ccm $n_{10}\text{-AgNO}_3$.

Ber. N 3.12, Cl 23.69. Gef. N 3.03, Cl 23.02.

8) [$p\text{-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbCl}_5$]H, Py: Die Darstellung von *p*-Methoxyphenylstibinsäure erfolgte nach Schmidt⁸⁾. Die Lösung von 2 g der Säure in einem Gemisch von Eisessig und rauchender Salzsäure wird mit 10 ccm n_{10} -Pyridin in rauchender Salzsäure (0.8 g) versetzt. Es fällt ein rötlicher, fein-krystallinischer Niederschlag aus, der getrocknet hellgelb ist. Der Zers.-Pkt. liegt bei 230°. Das Salz ist unlöslich in rauchender Salzsäure, löst sich aber leicht in Aceton. Schwefelwasserstoff gibt in der Aceton-Lösung eine weiße Fällung.

23.346 mg Sbst.: 0.575 ccm N (22°, 768 mm). — 0.1019 g Sbst. verbraucht. 10.45 ccm $n_{10}\text{-AgNO}_3$ (elektrometr. Titrat.).

Ber. N 2.88, Cl 36.50. Gef. N 2.88, Cl 36.36.

9) [$p\text{-CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbCl}_5$]H, Chin: Man versetzt eine Lösung von 1 g *p*-Methoxyphenylstibinsäure in Eisessig und rauchender Salzsäure mit 5 ccm n_{10} -Chinolin in rauchender Salzsäure. Krystallinischer, rötlicher Niederschlag, der beim Trocknen gelb wird; Schmp. 125° (Erweich.-Pkt. 110°). Unlöslich in rauchender Salzsäure, leicht löslich in Aceton. Schwefelwasserstoff gibt in Aceton-Lösung eine weiße Fällung.

11.442 mg Sbst.: 0.270 ccm N (23°, 768 mm). — 0.1001 g Sbst. verbraucht. 9.30 ccm $n_{10}\text{-AgNO}_3$.

Ber. N 2.61, Cl 33.11. Gef. N 2.75, Cl 32.94.

10) [$m\text{-ClH}_3\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbCl}_3$]H, Py: Zur Darstellung des salzsauren Salzes des *m*-Aminophenylstibinchlorürs⁹⁾ wird die Lösung von Phenylstibinsäure in Salpetersäure (spez. Gew. 1.515) auf Eis gegossen, die rohe *m*-Nitrophenylstibinsäure aus Natronlauge mit Salzsäure umgefällt, über das Chlorid weiter gereinigt und dann mit Zinnsalz reduziert. Farblose Nadeln vom Schmp. 218°. Man löst 0.5 g des salzsauren Salzes des *m*-Aminophenylstibinchlorürs in Methylalkohol, gibt rauchende Salzsäure hinzu und dann 5 ccm einer Lösung von n_{10} -Pyridin in rauchender Salzsäure. Farbloser, krystallinischer Niederschlag; nach dem Trocknen über Natronkalk Schmp. 216°. Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in rauchender Salzsäure, wenig löslich in kaltem Aceton. Schwefelwasserstoff gibt in wäßrigem Aceton nur eine schwache Trübung.

⁸⁾ H. Schmidt, A. 421, 214 [1920].

⁹⁾ H. Schmidt, A. 421, 202 [1920].

4.730 mg Sbst.: 0.257 ccm N (23°, 758 mm). — 0.0665 g Sbst. verbraucht. 6.15 ccm n_{10}^2 -AgNO₃ (Faktor: 0.9954).

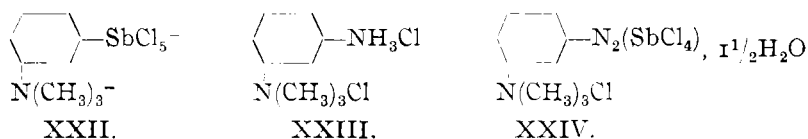
Ber. N 6.41, Cl 32.51. Gef. N 6.25, Cl 32.64.

11) [*m*-ClH₃N·C₆H₄·SbCl₃]H, Chin: Die Darstellung dieses Chinoliniumsalzes entspricht ganz der des Pyridiniumsalzes der Reihe. Farblose Nadelchen vom Schmp. 211°. Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in rauchender Salzsäure, wenig löslich in Aceton. Die wäßrige Aceton-Lösung gibt mit H₂S nach längerem Stehen eine schwache Trübung.

12.500 mg Sbst.: 0.622 ccm N (21.5°, 758 mm). — 0.800 g Sbst. verbraucht. 6.65 ccm n_{10}^2 -AgNO₃ (Faktor: 0.9954).

Ber. N 5.75, Cl 29.13. Gef. N 5.75, Cl 29.32.

12) *m*-Betain XXII: Zunächst wurde nach der Vorschrift von M. S. Kharasch und L. Chalkley jr.¹⁰⁾ das quaternäre Ammoniumsalz XXIII



dargestellt. Zers.-Pkt. 190—200°. Zur Überführung dieses Salzes in die Diazoniumdoppelverbindung XXII wurden 6 g desselben in der üblichen Weise in salzsaurer Lösung mit 2 g Natriumnitrit bei —5° diazotiert. Zu der klaren Flüssigkeit wurde eine Lösung von 4 g Antimonoxyd in etwa 25 ccm rauchender Salzsäure gegeben. Bräunlicher Krystallbrei, der abgesaugt und über Natronkalk getrocknet wurde. Zers.-Pkt. 124°.

5.672 mg Sbst.: 0.425 ccm N (22°, 759 mm). — 0.1571 g Sbst. verbraucht. 15.95 ccm n_{10}^2 -AgNO₃.

Ber. N 8.58, Cl 36.23. Gef. N 8.66, Cl 36.00.

Da wir beim Behandeln des Doppelsalzes mit verd. Laugen bzw. mit Pyridin und späterer Aufarbeitung des erhaltenen Produktes mit Salzsäure nicht zum gewünschten Betain kamen, so haben wir das Diazoniumdoppelsalz sauer zersetzt. Man verfährt zweckmäßig folgendermaßen: Man erwärmt das Diazoniumdoppelsalz längere Zeit auf dem Wasserbade mit rauchender Salzsäure (die Masse bläht sich stark auf — Stickstoff-Entwicklung — und färbt sich tiefrot). Dann dampft man bis zur Trockne ein und löst den roten, krystallinischen Rückstand mehrfach aus einem Gemisch von Salzsäure und Aceton unter Zusatz von Tierkohle um. Farblose, sternförmig angeordnete Krystalle, die sich bei 210° schwarz färben und sich bei 224° unter starkem Aufschäumen völlig zersetzen. Löslich in Aceton; aus der klaren Lösung fällen Wasser und wäßriges Ammoniak wieder unverändertes Betain aus¹¹⁾. Erwärmt man das Betain mit verd. Natronlauge, so tritt Zersetzung und Geruch nach Trimethylamin ein. Löst man das Betain in einem Gemisch von Aceton und konz. Salzsäure, leitet Schwefelwasserstoff ein und verdünnt mit Wasser, so entsteht nach einigen Minuten eine schwach gelbliche Trübung, die sich nach längerem Stehen nach orange hin vertieft. Gegen konz. Schwefelsäure ist das Betain bei gewöhnlicher Temperatur indifferent.

¹⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1220.

¹¹⁾ Ber. Cl 40.84. Gef. Cl 40.67.

6.950 mg Sbst.: 0.205 ccm N (23°, 751 mm). — 0.0516 g Sbst. verbraucht. 9.70 ccm n_{10}^2 -AgNO₃. — 0.1059 g Sbst. verbraucht. 4.85 ccm n_{10}^2 -J (Antimon-Bestimm. nach H. Schmidt).

Ber. N 3.23, Cl 40.84, Sb 28.07.
Gef. „ 3.36, „ 40.55, „ 27.89.

Zur Hydrolyse wird eine Lösung von 1 g Chlorobetain in 25 ccm Aceton und 5 ccm Wasser filtriert und mit 0.8 g 70-proz. wäßriger Überchlorsäure versetzt. Dieses Gemisch wird 2 Tage über Natronkalk stehen gelassen und dann mit Wasser verdünnt. Es entsteht ein weißer Niederschlag, der noch einmal in 25 ccm Aceton + 5 ccm Wasser gelöst und nach dem Zusatz von 0.8 g 70-proz. wäßriger Überchlorsäure wiederum etwa 1 Tag stehen gelassen wird. Der farblose, krystallinische Niederschlag wird über Natronkalk getrocknet. In dieser Verbindung, die kein ionogenes Chlor enthält, liegt das Perchlorat eines Stibinsäure-betains von der Formel $m\text{-(ClO}_4\text{)}(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SbO}_3\text{H}_2$ vor. Im Schmelzpunkts-Röhrchen färbt sich die Substanz von 250° ab dunkel; offen erhitzt, explodiert sie mit lautem Knall. Sie ist beim Erwärmen in Wasser löslich; die wäßrige Lösung gibt mit Schwefelwasserstoff nach einigen Minuten eine milchige Trübung. Beim Behandeln mit konz. Salzsäure entsteht wieder das Chlorobetain vom Schmp. 221°.

Zur Analyse wird das Perchlorat aus sehr verdünnter wäßriger Überchlorsäure umkrystallisiert. — 10.518 mg Sbst.: 0.300 ccm N (24°, 752 mm). — 0.0596 g Sbst. verbraucht. bei der Antimon-Bestimm. nach Schmidt 2.95 ccm n_{10}^2 -J. — 0.0541 g Sbst. verbraucht. nach dem Aufschluß mit Soda u. Salpeter bei d. elektrometr. Titrat. 1.30 ccm n_{10}^2 -AgNO₃.

C₉H₁₅O₇ClNSb. Ber. N 3.44, Sb 29.98, Cl 8.72.
Gef. „ 3.24, „ 30.14, „ 8.52.

13) Doppelchlorid C₆H₅.N(CH₃)₃(SbCl₄): Man versetzt eine Lösung von Trimethyl-phenyl-ammoniumchlorid in Salzsäure mit einer salzsauren Lösung von Antimontrichlorid. Es scheidet sich eine grünstichig gelbe Krystallmasse ab, die aus Aceton + Salzsäure mit Tierkohle umgelöst wird. Gelbliche, rhombische Platten.

0.1832 g Sbst. verbraucht. 18.35 ccm n_{10}^2 -AgNO₃. — 24.674 mg Sbst.: 0.780 ccm N (22°, 759 mm).

C₉H₁₄Cl₄NSb. Ber. Cl 35.48, N 3.50.
Gef. „ 35.52, „ 3.65.

14) Doppelchlorid $m\text{-Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{SbCl}_4)$: Man stellt zunächst das m -Chlorphenyl-trimethyl-ammoniumchlorid, (Cl·C₆H₄)·N(CH₃)₃·Cl, dar, indem man bromwasserstoffsäures m -Chlor-anilin mit einem geringen Überschuß an Methanol im Autoklaven auf 145° erhitzt, das gebildete Bromid durch Schütteln seiner wäßrigen Lösung mit feuchtem Silberoxyd in die zugehörige Base und diese dann mit Salzsäure in das gesuchte Chlorid verwandelt. Das Chlorid ist ein farbloses, krystallinisches Pulver, welches keinen Schmelzpunkt hat; beim Erhitzen auf 245° zieht es sich zusammen.

0.1451 g Sbst. verbraucht. bei d. elektrometr. Titrat. 7.00 ccm n_{10}^2 -AgNO₃. — 3.354 mg Sbst.: insgesamt 1.230 mg Cl. — 5.157 mg Sbst.: 9.855 mg CO₂, 2.940 mg H₂O.

Ber. Cl (ionogen) 17.21, Cl (gesamt) 34.44, C 52.42, H 6.34.
Gef. „ „ 17.11, „ „ 36.67¹²⁾, „ 52.12, „ 6.37.

¹²⁾ Der etwas zu hohe Gesamtchlor-Gehalt wird wohl dadurch bedingt, daß dem als Ausgangsprodukt angewandten m -Chlor-anilin etwas Dichlor-anilin beigemischt war.

Aus diesem quaternären Ammoniumsalz entsteht das Doppelsalz beim Zusammengeben der Komponenten in berechneter Menge in salzsaurer Lösung. Farbloser, krystallinischer Niederschlag, der aus Aceton + Salzsäure umkrystallisiert wird. Schmp. 134⁰.

0.0835 g Sbst. verbraucht. 7.70 ccm n_{10} -AgNO₃. — 4.894 mg Sbst.: 0.146 ccm N (24⁰, 763 mm).

C₉H₁₃Cl₅NSb. Ber. Cl (ionogen) 32.66, N 3.23.
Gef. „ „ 32.70, „ 3.44.

Dieses Doppelsalz ist isomer mit dem unter 12) beschriebenen Betain. Außer durch den Schmelzpunkt, unterscheiden sich die isomeren Salze ganz charakteristisch durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Löst man gleiche Mengen der isomeren Salze in der gleichen Menge Aceton + konz. Salzsäure, leitet Schwefelwasserstoff ein und fügt gleiche Mengen Wasser hinzu, so erhält man bei dem Doppelchlorid vom Schmp. 134⁰ sofort den typischen orangefarbenen Niederschlag von Antimonsulfid, während das Betain vom Zers.-Punkt 210⁰ erst nach einigen Minuten eine schwache Trübung gibt. Mit konz. Schwefelsäure entwickelt das Doppelchlorid sofort unter Aufbrausen Chlorwasserstoff, während das Betain unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt.

15) *p*-Betain $+(H_3C)_3N.C_6H_4.SbCl_5^-$: Käufliches *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin wird mit Essigsäure-anhydrid acetyliert¹³⁾. Schmp. des Acetylderivats $(H_3C)_2N.C_6H_4.NH.CO.CH_3$ 129⁰. Kocht man das Acetylderivat 4 Stdn. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit einem Überschuß von Methyljodid, so bildet sich das quaternäre Ammoniumjodid $J(H_3C)_3N.C_6H_4.NH.CO.CH_3$ vom Schmp. 226⁰ 14).

Zur Überführung des Jodids in das salzsaure Salz des *p*-Aminophenyl-trimethyl-ammoniumchlorids $Cl(H_3C)_3N.C_6H_4.NH_2$ löst man das Salz in Wasser, schüttelt die wäßrige Lösung mit feuchtem Silberoxyd, filtriert, macht die Lösung salzsauer und dampft sie im Vakuum zur Trockne ein. Zur Reinigung wird das Chlorid in Methylalkohol gelöst und mit Äther wieder ausgefällt. Schmp. 219⁰.

Nun löst man 6 g des Chlorids in 50 ccm konz. Salzsäure, diazotiert die Lösung mit 2 g Natriumnitrit bei —5⁰ und gibt unter stetem Rühren und unter guter Kühlung zur klaren Diazoniumsalz-Lösung 4 g Antimonoxyd, gelöst in 50 ccm rauchender Salzsäure. Es bildet sich ein bräunlicher, krystallinischer Niederschlag des Diazoniumdoppelsalzes $Cl(H_3C)_3N.C_6H_4.N_2(SbCl_4)$, der abgesaugt und auf dem Wasserbade mit rauchender Salzsäure erwärmt wird, wobei sich die Masse anfangs stark aufbläht. Nach weiterem Zusatz von rauchender Salzsäure wird das Reaktionsgemisch zur Trockne eingedampft. Der braune Rückstand wird in Aceton-Lösung mit Tierkohle gekocht und dann mit konz. Salzsäure versetzt. Es fällt so das *p*-Chlorobetain: $+(H_3C)_3N.C_6H_4.SbCl_5^-$ als farbloses, krystallinisches Pulver aus, welches sich bei 200⁰ dunkler färbt, aber bei 250⁰ noch nicht geschmolzen ist. Das Betain ist leicht löslich in Aceton. Die mit Salzsäure versetzte Aceton-Lösung des Betains gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine gelbe Trübung, die sich erst nach 12-stdg. Stehen zusammenballt

¹³⁾ O. Wehr, A. 334, 311 [1904].

¹⁴⁾ J. Pinnow u. E. Koch, B. 30, 2860 [1897].

und tieferfarbig wird. Konz. Schwefelsäure greift das Betain bei gewöhnlicher Temperatur nicht an (keine HCl-Entwicklung).

0.0282 g Sbst. verbraucht. 3.20 ccm n_{10}^{20} AgNO₃. — 0.0641 g Sbst. verbraucht. 2.95 ccm J (Sb-Bestimm. nach H. Schmidt). — 8.268 mg Sbst.: 0.240 ccm N (23°, 757 mm).

C₉H₁₃Cl₅NSb. Ber. Cl 40.84, N 3.23, Sb 28.07.
Gef. „ 40.24, „ 3.33, „ 28.09.

Zur Hydrolyse löst man 1 g Chlorobetain in Aceton, gibt Wasser hinzu und 0.8 g 70-proz. wäßrige Überchlorsäure. Dann läßt man im Vakuum-Exsiccator eindunsten, behandelt den unter Zusatz von Wasser gebildeten Niederschlag noch einmal mit Aceton + Wasser + Überchlorsäure, läßt wiederum eindunsten und versetzt nochmals mit Wasser. Der nunmehr erhaltene Niederschlag wird aus heißer, verd., wäßriger Überchlorsäure umkrystallisiert und neben Natronkalk getrocknet. Farbloses, krystallinisches Pulver, welches bei offenem Erhitzen unter Knall explodiert. Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt; sie enthält kein ionogenes Chlor. Es liegt hier das Perchlorat (ClO₄)(H₃C)₃N.C₆H₄.SbO₃H₂ vor.

10.270 mg Sbst.: 0.305 ccm N (23°, 757 mm). — 0.0478 g Sbst. verbraucht. 2.35 ccm n_{10}^{20} -J (Sb-Bestimm. nach H. Schmidt).

Ber. N 3.44, Sb 29.98. Gef. N 3.41, Sb 30.05.

Bonn, Chem. Institut d. Universität, November 1934.

13. Otto Schmidt: Die inneren Energie-Verhältnisse organischer Substanzen, III. Mitteil.: Die experimentellen Unterlagen der Doppelbindungs-Regel; die Zucker-Spaltung.

(Eingegangen am 6. Dezember 1934.)

In den beiden ersten Veröffentlichungen^{1), 2)} waren die inneren Energie-Verhältnisse und die Substitutions-Regelmäßigkeiten aromatischer, carbocyclischer Substanzen, sowie die Beständigkeit und Reaktivität cyclischer Polyolefine [CH:CH]_n²⁾ auf Grund der Heitler-Londonschen Theorie und des aus der Doppelbindungs-Regel sich ergebenden Entfernungs-Gesetzes abgeleitet worden³⁾. Im folgenden sollen nun zunächst die experimentellen Unterlagen dieser für unsere Überlegungen grundlegenden Doppelbindungs-Regel gegeben werden. Diese Unterlagen sind teils der Literatur, teils eigenen Arbeiten entnommen. Alsdann soll die Doppelbindungs-Regel auf die Zucker-Spaltung angewandt werden.

Die Doppelbindungs-Regel besagt, daß in einer Kohlenstoffkette oder einem Kohlenstoffring die neben einer Doppelbindung stehende einfache Bindung verstärkt, die darauffolgende Bindung geschwächt ist, und daß sich dieser Wechsel von starker und schwacher Bindung mit abnehmender Intensität durch das ganze Molekül fortpflanzt.

Wir beschränken uns hier auf Verbindungen, die Doppelbindungen in Ketten und Ringen enthalten, die nur aus Kohlenstoffatomen bestehen; auf die wesentlich komplizierteren Verhältnisse bei Substanzen, die in den

¹⁾ O. Schmidt, B. **67**, 1870 [1934].

²⁾ O. Schmidt, B. **67**, 2078 [1934].

³⁾ vgl. auch O. Schmidt, Ztschr. Elektrochem. **40**, 211, 765 [1934].