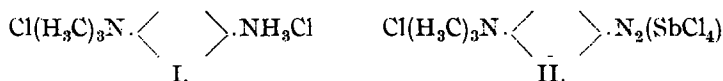


### 15. P. Pfeiffer und H. Böttcher: Über Chlorosäure-Betaine (Ergänzung).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn/Rh.]  
(Eingegangen am 8. Dezember 1936.)

Von Paul Pfeiffer und Kurt Schneider<sup>1)</sup> ist vor kurzem über Betaine von arylierten Chloroantimonsäuren der Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} N(CH_3)_3^+ \\ \backslash \\ SbCl_5 \end{matrix}$  berichtet worden. Es wurden die *m*- und die *p*-Verbindung der Reihe näher beschrieben. Für die *p*-Verbindung wollen wir im folgenden eine möglichst genaue Darstellungsweise geben und ein wichtiges Zwischenprodukt näher charakterisieren. Ausgangsprodukt ist das schon bekannte, bei 219<sup>0</sup> schmelzende, quartäre Ammoniumsalz<sup>2)</sup> der Formel I, welches durch Diazotieren



und Versetzen der Diazoniumsalz-Lösung mit Antimonchlorid in das gelbe, recht stabile, krystallinische Chlorostibiät II übergeht. Aus diesem Chlorosalz entsteht dann beim Eindampfen mit Salzsäure neben anderen Produkten das Betain III, welches sich leicht aus dem Gemisch isolieren läßt. Es krystallisiert in kleinen, farblosen Rosetten.



Im Laufe der Arbeit wurde noch das schon in der vorigen Mitteilung beschriebene Chlorosalz IV durch Hydrolyse mit wäßrigem Ammoniak in die noch unbekannte reine Anisylstibinsäure V übergeführt; diese Säure



bildet ein weißes Pulver, welches in einem Gemisch von Aceton und etwas verdünnter Salzsäure mit Schwefelwasserstoff eine rein gelbe Fällung gibt.

#### Beschreibung der Versuche.

1) Chlorostibiät (II): Man löst 1 g des Salzes I<sup>3)</sup> in 50 ccm konz. Salzsäure ( $d^{20}$  1.125) und diazotiert bei - 5<sup>0</sup> mit 2 g Natriumnitrit in 7 ccm Wasser. Dann gibt man zur Diazoniumsalz-Lösung in der Kälte unter kräftigem Rühren die Lösung von 4 g Antimonoxyd in 50 ccm rauchender Salzsäure. Man läßt noch 15 Min. in der Kältemischung stehen und versetzt dann das Reaktionsgemisch langsam mit absol. Alkohol. Nach kurzer Zeit scheiden sich 0.60 g gelbe Nadeln aus, die zur Reinigung in konz. Salzsäure gelöst und mit absol. Alkohol wieder ausgefällt werden. Zers.-Pkt. 139<sup>0</sup>. Zur Analyse trocknen bei 80<sup>0</sup>.

2.922 mg Sbst.: 0.238 ccm N (18<sup>0</sup>, 759 mm). — 0.2036 g Sbst.: 0.0739 g Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.  
Ber. N 9.09, Sb 26.36. Gef. N 9.54, Sb 26.08.

2) Betain (III): Man löst das Diazoniumsalz II in 75 ccm Salzsäure ( $d^{20}$  1.075) und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Unter starkem

<sup>1)</sup> B. 68, 50 [1935].

<sup>2)</sup> s. P. Pfeiffer u. K. Schneider, l. c.

<sup>3)</sup> Darst. s. B. 68, 59 [1935].

Schäumen bildet sich ein braunes, ziemlich öliges Produkt. Man zieht den Rückstand im Soxhlet mit Aceton aus, dampft die Aceton-Lösung stark ein und kocht sie zur Entfernung öligere Anteile mit etwas Tierkohle. Dann filtriert man und gibt zum Filtrat einen Überschuß an konz. Salzsäure, worauf das Betain als graubrauner Niederschlag ausfällt. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt wiederum in Aceton, kocht mit Tierkohle, filtriert und fällt mit konz. Salzsäure. Diesen Reinigungsprozeß wiederholt man noch mehrere Male. Trocknen des reinen Betains über Natronkalk. Kleine farblose Rosetten, die in kaltem Aceton leicht löslich sind und sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur ohne vorhergehendes Schmelzen zersetzen. Eine Lösung des Salzes in gleichen Teilen Aceton und verd. Salzsäure gibt mit Schwefelwasserstoff eine gelblich-weiße Trübung, die sich nach längerem Stehenlassen zu einem hellgelben Niederschlag zusammenballt.

7.484 mg Sbst.: 0.216 ccm N (22°, 765 mm). — 0.1669 g Sbst. verbraucht. 7.63 ccm  $n_{D}^{20}$ -Jod (Antimon-Best.).

Ber. N 3.23, Sb 28.07. Gef. N 3.44, Sb 27.83.

Die Ausbeute an Betain ist sehr von der Konzentration der angewandten Salzsäure abhängig; die maximale Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 10% d. Th. Ist die Konzentration niedriger als die angegebene, so wird das Diazoniumsalz nur unvollständig zersetzt. Ist die Konzentration zu hoch, so entsteht im wesentlichen nur ein in reinem Aceton unlösliches Produkt, welches man aus einem Gemisch von Aceton und verd. Salzsäure umkrystallisieren kann. Diese Verbindung gibt mit Schwefelwasserstoff sofort den für gewöhnliche Antimonsalze charakteristischen orangefarbenen Niederschlag. Nach der Analyse liegt hier eine Verbindung  $C_8H_{11}ONCl_3Sb$  vor; sie wurde nicht weiter untersucht.

3) Anisylstibinsäure (V): Das beste Verfahren zur Darstellung des Chlorosalzes IV, aus dem dann die reine Anisylstibinsäure V gewonnen wird, ist das folgende:

Man verreibt 2 g der rohen Stibinsäure<sup>4)</sup> 15 Min. bei 20° mit 20 ccm eines Gemisches aus 5 Teilen Methylalkohol und 1 Teil rauchender Salzsäure und filtriert. Das klare, braunefarbene Filtrat wird unter Kühlung mit 4 ccm eines Gemisches gleicher Raumteile Pyridin und rauchender Salzsäure versetzt. Das Chlorosalz scheidet sich dann, u. U. auf Zusatz weiterer rauchender Salzsäure, in kristallinischer Form aus; Umkrystallisieren aus einem Gemisch von gleichen Teilen Methylalkohol und rauchender Salzsäure (ber. 2.88; gef. 2.99% N).

Zur Überführung des Chlorosalzes in Anisylstibinsäure versetzt man 2 g des Chlorosalzes in der Kälte mit 40 ccm 2-n. Ammoniak und schüttelt solange, bis sich alles gelöst hat. Dann filtriert man und macht schwach salzsauer. Die Stibinsäure fällt so in weißen Flocken aus, die abgesaugt, an der Luft getrocknet, gut pulverisiert und mehrfach mit Wasser verrieben werden, um geringe Mengen von Ammoniumsalzen zu entfernen. Schwefelwasserstoff gibt mit einer Lösung der Stibinsäure in Aceton und etwas verd. Salzsäure eine rein gelbe Fällung. Analysiert wurde eine lufttrockne Probe.

0.3659 g Sbst. verbraucht, bei der Titration 22.72 ccm  $n_{D}^{20}$ -Jod.

$H_3CO \cdot C_6H_4 \cdot SbO_3H_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$ .

Ber. Sb 37.64. Gef. Sb 37.80.

Bonn, im Dezember 1936.

<sup>4)</sup> H. Schmidt, A. 421, 214 [1920].