

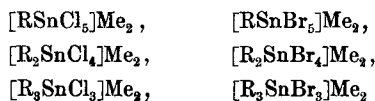
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Arylierte Chlorostibiate und Chlorostibanate

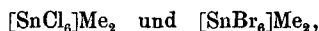
Von Paul Pfeiffer und Paul Schmidt

(Eingegangen am 16. Dezember 1938)

Vor längerer Zeit sind von dem einen von uns [P. Pfeiffer¹⁾] alkylierte Chloro- und Bromostanneate der Formeln (R = Alkyl oder Aryl):



beschrieben worden. Sie entsprechen nach Zusammensetzung und Eigenschaften ganz den Hexachlorostanneaten und Hexabromostanneaten:



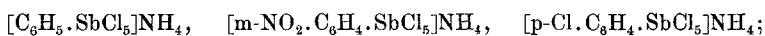
von denen sie sich durch schrittweisen Ersatz von Halogenatomen durch organische Reste ableiten. Diese organisch substituierten Halogenosalze sind von wesentlicher Bedeutung für die Theorie der Doppelhalogenide.

Es war von vornherein anzunehmen, daß sich Halogenosalze dieser Art nicht nur vom Zinn ableiten würden. In der Tat konnte H. Schmidt²⁾ in seiner bekannten Arbeit über organische Antimonverbindungen zeigen, daß auch beim fünfwertigen Antimon arylierte Halogenosalze existieren, also bei demjenigen Element, welches im periodischen System in Nach-

¹⁾ P. Pfeiffer, B. Friedmann u. H. Rekaté, Liebigs Ann. Chem. 376, 310 (1910).

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 421, 174 (1920).

barstellung zum Zinn steht. Die folgenden Arylo-chlorostibane wurden von H. Schmidt analysiert:

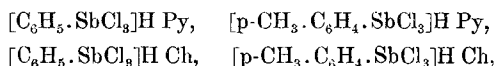


sie sind wichtig für die Reindarstellung der Arylstibonsäuren $\text{R} \cdot \text{SbO}_3\text{H}_2$.

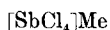
Vor kurzem haben auch P. Pfeiffer und P. Schneider¹⁾ einige Arylo-chlorostibane dargestellt²⁾:



Vor allem aber ist es ihnen gelungen, auch Arylo-chlorostibiate, also arylierte Chlorosalze des dreiwertigen Antimons zu erhalten:

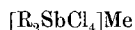


die in ihrer Konstitution durchaus den rein anorganischen Chlorostibiaten



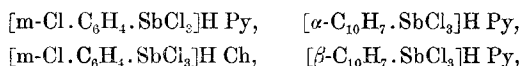
entsprechen.

Unsere eigenen Versuche geben eine wesentliche Erweiterung unserer Kenntnisse über arylierte Chlorostibiate und Chlorostibane. Sie zeigen, daß diese Salze ganz allgemein den gleichen Typen angehören, wie die rein anorganischen Doppelhalogenide des Antimons, und daß außer den bisher näher untersuchten monoarylierten Stibanaten $[\text{R} \cdot \text{SbCl}_5] \text{Me}$ auch diarylierte Stibane existieren. Diesen kommt die Konstitutionsformel:



zu, so daß der Doppelsalztypus erhalten bleibt, gleichgültig ob ein oder zwei Arylreste in den Komplex eintreten.

Zu den obigen Arylo-trichlorostibiaten kommen die folgenden vier hinzu:



von denen die der Naphthalinreihe ein besonderes Interesse verdienen, da sie uns zeigen, daß ebenso wie der Phenylrest

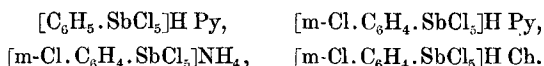
¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 50 (1935).

²⁾ Py = Pyridin, Ch = Chinolin.

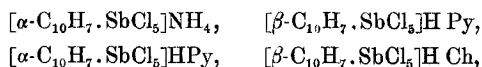
auch der α - und β -Naphthylrest in den Doppelchloriden ein Chloratom ersetzen kann.

Sie sind sämtlich gut krystallisiert und geben mit Schwefelwasserstoff, wie auch die von Pfeiffer und Schneider untersuchten Salze, hellgelbe Niederschläge arylierter Antimontrisulfide, welche aber nicht analysiert wurden.

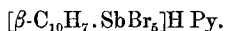
Von den neuen Arylo-pentochlorostibanaten (mit 5-wertigem Antimon) seien zunächst die folgenden erwähnt, die sich in Zusammensetzung und Eigenschaften eng an die bisher schon bekannten Vertreter der Reihe anschließen:



Außerdem beschreiben wir die naphthylhaltigen Chlorosalze:



und das entsprechende Bromosalz:

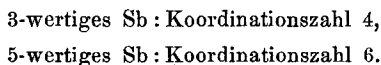


Aus der Zusammensetzung all dieser Salze ersehen wir, daß der Grundtypus der Halogenostibanate



erhalten bleibt, wenn die Chloratome durch Phenylreste, Naphthylreste oder auch Bromatome ersetzt werden. Stets gehorchen die Stibanate der Koordinationszahl 6 für Antimon.

Vergleichen wir nun die Stibiate mit 3-wertigem und die Stibanate mit 5-wertigem Antimon in ihrer Zusammensetzung miteinander, so ergibt sich das folgende Bild:



Die Koordinationszahl des Antimons ist also eine Funktion seiner Wertigkeit; die Natur der Liganden spielt keine wesentliche Rolle.

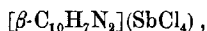
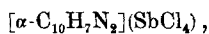
Über die Darstellung unserer Komplexsalze sei folgendes mitgeteilt: Ausgangsprodukte für die Chlorostibanate sind die Arylstibonsäuren (I), für die Chlorostibiate die Arylstibinoxyde (II):



welch letztere Reduktionsprodukte der Stibonsäuren sind. Läßt man nach dem Vorgehen von H. Schmidt auf diese sauerstoffhaltigen Verbindungen Lösungen von Pyridin bzw. Chinolin in konz. Salzsäure einwirken, so gehen sie in die arylierten Halogenosalze über, die sofort in krystallinischer Form ausfallen.

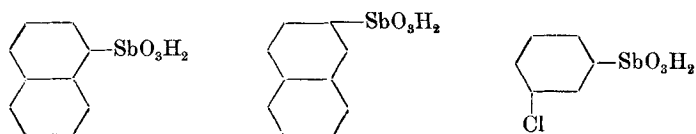
Die Arylstibonsäuren selbst sind mehr oder weniger leicht aus den entsprechenden aromatischen Aminen zugänglich, die durch Diazotieren und Versetzen der Diazoniumsalzlösungen mit einer salzsauren Lösung von Antimontrioxyd zunächst in die Tetrachlorostibiate $[\text{R} \cdot \text{N}_2](\text{SbCl}_4)$ übergeführt werden, die ihrerseits beim Behandeln mit Alkali¹⁾ die gewünschten Stibonsäuren geben.

Von den drei von uns isolierten Diazoniumsalzen



sind die beiden ersteren schon von P. May²⁾ erhalten worden, allerdings nur in unreinem Zustand, in Form amorpher, brauner Pulver. Bei zweckmäßiger Abänderung der Arbeitsbedingungen krystallisieren die drei Salze³⁾ in schönen, goldgelben Nadeln, die sich aus rauchender Salzsäure umkrystallisieren lassen, also recht stabil sind.

Behandelt man nun diese Diazoniumsalze mit wäßrigem Alkali, so gehen sie unter Erhöhung der Wertigkeit des Antimons von drei auf fünf in die gesuchten Stibonsäuren



über, von denen das α -Naphthylderivat durch die Arbeiten von W. Kridell und St. Basterfield⁴⁾ und von F. F. Blicke

¹⁾ Vgl. hierzu H. Schmidt, a. a. O.

²⁾ J. chem. Soc., London **101**, 1039 (1912).

³⁾ Das Salz der Chlorbenzolreihe wurde von uns nicht analysiert.

⁴⁾ Trans. Roy. Soc. Canada **1929**, III, 45.

und U. O. Oakdale¹⁾, das β -Naphthylderivat durch eine Arbeit von M. E. Brinnand und seinen Mitarbeitern²⁾ bekannt geworden ist. Da die bisherigen Angaben über Darstellung und Eigenschaften der beiden Verbindungen recht lückenhaft sind, so haben wir sie etwas genauer untersucht. Leider gelang es uns nicht, gute Ausbeuten zu erzielen. So kamen wir bei der Darstellung der β -Naphthylverbindung trotz zahlreicher Abänderungen der Versuchsbedingungen nicht über 2% Ausbeute hinaus.

Eine weit bessere Ausbeute wird bei der Darstellung der m-Chlorphenylstibonsäure erreicht; sie wird bereits in einem Patent von H. Schmidt und Fr. Hoffmann³⁾ kurz erwähnt. Wir geben im Versuchsteil genauere Angaben über Darstellung und Eigenschaften dieser Säure.

Die Arylstibonsäuren sind stets weiße, amorphe Pulver, deren Lösungen in Salzsäure mit Schwefelwasserstoff schwach gelb gefärbte Niederschläge geben, in denen arylierte Antimonpentasulfide vorliegen.

Versuchsteil

Stibiate

1. Pyridinium-(m-chlorphenyl-trichloro-stibiat)

Zur Darstellung dieses Chlorosalzes stellt man zunächst die m-Chlorphenylstibonsäure dar und reduziert diese zum m-Chlorphenylstilbinoxyd.

m-Chlorphenyl-stibonsäure

Die Säure ist zuerst von H. Schmidt und Fr. Hoffmann³⁾ erhalten worden. Eine eingehende Beschreibung der Darstellung liegt aber bisher nicht vor.

Man verdünnt eine heiße Lösung von 25,5 g frisch destilliertem m-Chloranilin in 180 ccm konz. Salzsäure mit 200 ccm Wasser, kühlt die Lösung durch Eintragen von Eisstückchen ab und diazotiert unter Rühren und Kühlen mit Eis

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 55, 1198 (1935).

²⁾ J. chem. Soc., London 1932, 1815.

³⁾ DRP. 498 690; C. 1930, I, 3485.

bei etwa -5° mit 13,8 g Natriumnitrit. Nach Beendigung der Diazotierung gibt man unter fortgesetztem Rühren und Kühlen langsam eine Lösung von 29,1 g Antimontrioxyd in 170 ccm rauchender Salzsäure hinzu. Es entsteht sofort ein hellgelber, krystalliner Niederschlag von $(\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2)(\text{SbCl}_4)$, der abgesaugt und abgepreßt wird. Das Diazoniumsalz zersetzt sich allmählich an der Luft, sehr schnell bei Zugabe von Wasser.

Nun versetzt man das Diazoniumsalz mit überschüssiger 10 $\frac{0}{0}$ -iger Natronlauge, wobei unter Braunfärbung eine starke Stickstoffentwicklung auftritt. Nach einem Tage filtriert man von dem braunen Rückstand ab und fällt aus dem gelben Filtrat durch Neutralisieren mit einer Mineralsäure die rohe, violett bis braun gefärbte m-Chlorphenylstibonsäure aus, saugt sie ab, wäscht sie mit Wasser und löst die feuchte braune Paste, ohne sie vorher zu trocknen, in möglichst wenig heißer konz. Salzsäure auf. Dann filtriert man von einem geringen, schwarzen Rückstand ab und versetzt das Filtrat mit einer kaltgesättigten Lösung von Chlorammonium in konz. Salzsäure. Es fällt nach kurzer Zeit ein lachsfarbener, krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit wenig konz. Salzsäure ausgewaschen wird. Es liegt hier das rohe Chlorosalz $[\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SbCl}_5]\text{NH}_4$ vor. Beim Eintragen in Wasser hydrolysiert das Chlorosalz zu der farblosen m-Chlorphenylstibonsäure, die abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und auf Ton an der Luft getrocknet wird.

Die m-Chlorphenylstibonsäure bildet ein farbloses, amorphes Pulver mit wechselndem Wassergehalt. Die Lösung der Säure in konz. Salzsäure gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen schwach gelben, flockigen Niederschlag. Die Verbindung ist sowohl in Alkalien wie in verd. und konz. Mineralsäuren leicht löslich. Zur Analyse wurde sie 2 Tage lang im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet; sie war dann gewichtskonstant.

0,1552, 0,2486 g Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß¹⁾ 10,77, 16,94 ccm n/10-J-Lösung.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{ClSb}$ Ber. Sb 42,99 Gef. Sb 42,26, 42,36

¹⁾ Vgl. hierzu H. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 421, 244 (1920).

m-Chlorphenyl-stibinoxyd

Man löst 2 g m-Chlorphenyl-stibonsäure in 10 ccm kalter, rauchender Salzsäure, verdünnt mit 15 ccm Methylalkohol, filtriert und versetzt mit etwa 8 ccm Wasser. Dann leitet man unter Eiskühlung in die Lösung bei Gegenwart einer Spur von Jodkalium Schwefeldioxyd bis zur Sättigung ein (Dauer etwa 1–2 Stdn.) und trägt nach der Reduktion die Lösung langsam, unter Rühren, in eine mit Eis gekühlte, starke, wäßrige Ammoniaklösung ein. Das m-Chlorphenyl-stibinoxyd fällt sofort als farbloser, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Wasser und abs. Alkohol gewaschen wird. Zur Analyse 2-tägiges Trocknen im Exsiccator über Phosphorpenoxyd; es ist dann Gewichtskonstanz erreicht.

Die salzsaure Lösung des Stibinoxyds gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen schwach gelben, flockigen Niederschlag. Das Oxyd ist unlöslich in Wasser, wäßrigem Kaliumcarbonat und wäßrigem Ätzkali; dagegen löst es sich leicht in verd. Schwefelsäure. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, abgesehen von Eisessig, ist das Oxyd auch in der Wärme unlöslich.

0,1727, 0,2974 g Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß 13,43, 23,30 ccm n/10-J-Lösung.

C_6H_4OCISb Ber. Sb 48,85 Gef. Sb 47,36, 47,37 ¹⁾

Chlorosalz

Man gibt zu einer filtrierten Lösung des Stibinoxyds in Eisessig langsam eine Lösung von Pyridin in konz. Salzsäure ²⁾. Nach einiger Zeit scheiden sich farblose, gut ausgebildete Krystallbüschel aus, die zwischen gehärtetem Filtrierpapier und dann i. V. über Natronkalk getrocknet werden. Das Salz schmilzt bei 117—118°. Es gibt mit verd. Alkalien schon in der Kälte den charakteristischen Geruch nach Pyridin. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung des Salzes in 50⁰/₀-iger Essigsäure scheidet sich ein schwach gelber, flockiger Niederschlag aus.

¹⁾ Die Substanz war anscheinend noch nicht ganz wasserfrei.

²⁾ Bei diesem und den weiteren Versuchen wurden auf je 10 ccm konz. Salzsäure 10 Tropfen Pyridin genommen.

81,95 mg Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß 3,92 ccm n/10-J-Lösung. — 72,74 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 5,28 ccm n/10-AgNO₃-Lösung. — 4,298 mg Subst.: 0,120 ccm N (24°, 757,5 mm).

C ₁₁ H ₁₀ NCl ₄ Sb	Ber. Sb 29,02	Cl 25,34	N 3,34
	Gef. „ 29,13	„ 25,74	„ 3,20

2. Chinolinium-(m-chlorphenyl-trichloro-stibiät)

Man versetzt eine filtrierte Lösung des m-Chlorphenylstibinoxyds in Eisessig mit einer Lösung von Chinolin in konz. Salzsäure und überläßt das Reaktionsgemisch im Exsiccator über Natronkalk der Krystallisation. Nach einiger Zeit setzen sich farblose Krystallbüschel ab, die zwischen gehärtetem Filtrierpapier und dann i. V. über Natronkalk getrocknet werden. Das Salz schmilzt bei 118—119° unter Grünfärbung. Mit verd. Alkalien gibt es schon in der Kälte den charakteristischen Geruch nach Chinolin. Leitet man Schwefelwasserstoff in die Lösung des Salzes in 50^o/_o-iger Essigsäure ein, so fällt ein schwach gelber, flockiger Niederschlag aus.

0,1832 g Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 11,90 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

C ₁₅ H ₁₂ NCl ₄ Sb	Ber. Cl 22,66	Gef. Cl 23,03
---	---------------	---------------

3. Pyridinium-(α-naphthyl-trichloro-stibiät)

Zur Darstellung dieses Chlorosalzes muß man zunächst α-Naphthylamin in α-Naphthylidiazonium-tetrachloro-stibiät überführen, dieses Salz dann in die α-Naphthylstibonsäure verwandeln und die Stibonsäure schließlich zum α-Naphthylantimon(III)-chlorid reduzieren.

α-Naphthylidiazonium-tetrachloro-stibiät

Vgl. hierzu auch P. May¹⁾. Man trägt 57 g α-Naphthylamin in ein Gemisch von 80 ccm rauchender Salzsäure und 800 ccm Wasser ein, erhitzt das Ganze zum Sieden, kocht die violett gefärbte Lösung mit Tierkohle auf, filtriert heiß und kühlt das farblose Filtrat durch Eintragen von Eis auf 0° ab. Dann setzt man unter dauerndem Rühren 1000 ccm rauchende Salzsäure zu (oder leitet Chlorwasserstoff bis zur Sättigung ein),

¹⁾ J. chem. Soc. London **101**, 1039 (1912).

kühlt auf etwa -9 bis -10° ab und diazotiert im Laufe $\frac{1}{2}$ Stunde mit 28 g Natriumnitrit in 20%-iger wäßriger Lösung. Trägt man nun die hellgelbe, klare Diazoniumsalzlösung in eine eisgekühlte Lösung von 58 g Antimontrioxyd in 600 ccm rauchender Salzsäure ein, so entsteht sofort eine krystalline Fällung von goldgelben Nadeln¹⁾. Man saugt den Niederschlag ab, preßt ihn auf Ton ab und trocknet ihn über Ätznatron i. V. Ausbeute etwa 100 g. Das Salz zersetzt sich bei 99 bis 101° ; in der Flamme verpufft es. Aus rauchender Salzsäure läßt es sich leicht umkrystallisieren. Das Salz ist leicht löslich in kaltem Wasser; mit warmem Wasser tritt Zersetzung ein. Leitet man in die Lösung des Salzes in verd. Salzsäure Schwefelwasserstoff ein, so fällt ein tieferer, flockiger Niederschlag aus. Mit Methylalkohol zersetzt sich das Salz auch in der Kälte.

0,2103 g Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 20,17 ccm n/10-AgNO₃-Lösung. — 0,4284 g Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß 20,26 ccm n/10-J-Lösung.

C₁₀H₇N₂Cl₄Sb Ber. Cl 33,88 Sb 29,09 Gef. Cl 34,01 Sb 28,80

α -Naphthylstibonsäure

Man zersetzt 100 g des Diazoniumsalzes 8 Tage lang unter dauerndem Rühren mit 3 Liter 10%-iger wäßriger Natronlauge, dann filtriert man von dem braunen, amorphen Rückstand (Hauptreaktionsprodukt) ab und neutralisiert das hellgelbe Filtrat vorsichtig unter Rühren mit verd. Salzsäure (Eiszusatz). Es fällt ein flockiger, schmutzigweißer Niederschlag aus, der abfiltriert und an der Luft auf Ton getrocknet wird. Die Ausbeute an roher Stibonsäure ist sehr schlecht; sie beträgt im besten Falle 4 g. Zur Reinigung löst man die rohe Säure in der Wärme in möglichst wenig konz. Salzsäure, versetzt die Lösung mit Tierkohle, filtriert und gibt zum gelben Filtrat festes Chlorammonium hinzu. Nach einiger Zeit entsteht ein rotbrauner, krystalliner Niederschlag des rohen Ammonium- α -naphthyl-pentachloro-stibanats, welcher abgesaugt, auf Ton abgepreßt und in viel Wasser eingetragen wird. Es tritt schnell Hydrolyse zur α -Naphthylstibonsäure ein; sie wird 24 Stunden lang i. V. über Phosphorpenoxyd getrocknet.

¹⁾ P. May beschreibt das Salz als braunes, amorphes Pulver.

Die reine α -Naphthylstibonsäure ist ein farbloses, sprödes Pulver, welches sich in konz. Salzsäure leicht mit gelber Farbe löst. Die Lösung gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen schwach gelben, flockigen Niederschlag.

0,2998 g Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß 19,85 ccm n/10-J-Lösung.

$C_{10}H_9O_3Sb$ Ber. Sb 40,75 Gef. Sb 40,33

α -Naphthylantimon (III)-chlorid

Man erhält diese Verbindung nach der Vorschrift von F. F. Blicke und U. O. Oakdale¹⁾, wenn man in die salzsaure, methylalkoholische Lösung der Stibonsäure bei Gegenwart einer Spur von Jodkalium 3 Stunden lang Schwefeldioxyd einleitet. Nach einiger Zeit fällt aus der Lösung das gewünschte Chlorid als farbloser, krystalliner Niederschlag aus. Es fehlen in der Literatur nähere Angaben über diese Verbindung.

Das Chlorid schmilzt bei 105°; es ist in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Äther, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Ligroin. Leitet man in die Eisessiglösung des Chlorids Schwefelwasserstoff ein, so erhält man einen farblosen, flockigen Niederschlag.

Pyridiniumsalz

Man löst α -Naphthylantimon (III)-chlorid in möglichst wenig heißem Eisessig, läßt abkühlen und fügt eine Lösung von Pyridin in rauchender Salzsäure hinzu. Es bildet sich in sehr geringer Ausbeute ein farbloser, krystalliner Niederschlag, der möglichst schnell abgesaugt und im Vakuum über Natronkalk getrocknet wird.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt unscharf bei 90°. An der Luft tritt langsam Zersetzung ein; die Verbindung zerfließt, wobei Pyridingeruch auftritt. Aus der Eisessiglösung des Salzes fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ein weißer, flockiger Niederschlag aus.

3,644 mg Subst.: 0,090 ccm N (20°, 771 mm).

$C_{10}H_9NCl_3Sb$ Ber. N 3,22 Gef. N 2,92

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 55, 1198 (1933).

4. Pyridinium-(α -naphthyl-trichloro-stibiater)

Um dieses Chlorosalz zu erhalten, führt man β -Naphthylamin über β -Naphthyl-diazonium-tetrachloro-stibiater in β -Naphthylstibonsäure über, die dann zum β -Naphthylstibinoxyd reduziert wird. Dieses Stibinoxyd gibt mit Salzsäure und Pyridin das gewünschte Chlorosalz.

 β -Naphthyl-diazonium-tetrachloro-stibiater

Man entfärbt die wäßrige, violette Lösung von β -Naphthylaminhydrochlorid in der Siedehitze mit Tierkohle, filtriert, diazotiert, behandelt die gelb-braune Lösung des Diazoniumsalzes in der Kälte wiederum mit Tierkohle und filtriert von neuem. Zum farblosen Filtrat setzt man eine klare Lösung von Antimontrioxyd in rauchender Salzsäure. Es fällt ein hellgelber, krystalliner Niederschlag aus, der das gesuchte Diazoniumsalz darstellt. Er wird abgesaugt, mehrmals mit rauchender Salzsäure ausgewaschen und über Natronkalk im Exsiccator getrocknet. Ausbeute etwa 90% d. Th.

P. May¹⁾ beschreibt das Salz als ein amorphes, braunes Pulver. M. E. Brinnand und Mitarbeiter²⁾, die aus dem Diazoniumsalz die β -Naphthylstibonsäure dargestellt haben, machen keine näheren Angaben über das Salz. Unser Diazoniumsalz krystallisiert in goldgelben Nadeln, die sich bei 100—120° zersetzen. Es ist an der Luft sehr beständig und löst sich in Eisessig farblos, in warmem Methylalkohol mit gelber Farbe. Wasser zersetzt allmählich unter Braunfärbung.

57,40 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 5,03 ccm n/10-AgNO₃.

C₁₀H₇N₂Cl₄Sb Ber. Cl 33,88 C₁₀H₇N₂Cl₄Sb, 2H₂O Ber. Cl 31,18
Gef. Cl 31,07

 β -Naphthylstibonsäure

Die Zersetzung des Diazoniumsalzes nach der Vorschrift von Brinnand und Mitarbeitern ergibt eine Ausbeute an β -Naphthylstibonsäure von höchstens 2% d. Th. Trotz zahl-

¹⁾ P. May, J. chem. Soc. London 101, 1039 (1912).

²⁾ M. E. Brinnand, W. J. C. Dyke, W. J. Jones, J. chem. Soc. London 1932, 1815.

reicher systematischer Versuche konnten die Ausbeuten nicht verbessert werden.

Zur Gewinnung der Stibonsäure wird das Diazoniumsalz durch 10%₀-ige Natronlauge unter dauerndem Rühren in 8-tägiger Versuchsdauer zersetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und die Reinigung der Stibonsäure erfolgen nach der bei der α -Naphthylstibonsäure gegebenen Vorschrift.

Die reine Säure ist ein farbloses, sprödes Pulver, welches sich leicht in heißer, konz. Salzsäure löst. Bei längerem Erwärmen der salzsauren Lösung bildet sich neben anorganischen Antimonverbindungen β -Naphthol. Eine Lösung der Säure in Eisessig gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen hellgelben, flockigen Niederschlag.

β -Naphthylstibinoxyd

Die Darstellung des β -Naphthylstibinoxyds ist von Brinmand und seinen Mitarbeitern ausgearbeitet worden. Wir verfahren genau nach ihren Angaben. Der Schmelzpunkt des Oxyds liegt unscharf bei 135—140°; es ist leicht löslich in Eisessig und Essigsäureanhydrid. Die Eisessiglösung gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen schwach gelben, flockigen Niederschlag.

Pyridiniumsalz

Man löst β -Naphthylstibinoxyd in möglichst wenig warmem Eisessig, entfärbt die Lösung mit Tierkohle, filtriert und versetzt das Filtrat mit einer Lösung von Pyridin in rauchender Salzsäure. Es fällt dann das Pyridiniumsalz als farbloser, fein krystalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und über Natronkalk getrocknet wird.

Beim Erwärmen des Salzes mit verd. Alkalien tritt der charakteristische Geruch nach Pyridin auf. Die Eisessiglösung des Salzes gibt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff einen schwach gelben Niederschlag.

13,44 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 0,93 ccm n/10-AgNO₃.

C₁₅H₁₃NCl₃Sb Ber. Cl 24,44 Gef. Cl 24,54

Stibanate

1. Pyridinium-(phenyl-pentachloro-stibanat)

Dieses Chlorosalz ist bereits von H. Schmidt¹⁾ dargestellt, aber nicht näher untersucht und auch nicht analysiert worden. Man löst Phenylstibonsäure²⁾ in warmer konz. Salzsäure, behandelt die Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbad mit Tierkohle, filtriert und versetzt das hellgelbe Filtrat mit einer Lösung von Pyridin in rauchender Salzsäure. Es scheidet sich sofort ein farbloser, krystalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und über Natronkalk getrocknet wird. Das Salz schmilzt bei 105° u. Zers.; es entwickelt mit verd. Alkalien den charakteristischen Geruch nach Pyridin. Aus einer Lösung in konz. Salzsäure fällt mit Schwefelwasserstoff ein schwach gelber, flockiger Niederschlag aus. Das Salz ist leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigsäureanhydrid, Dioxan usw.

36,35 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 3,86 ccm n/10-AgNO₃-Lösung. — 0,3706 g Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 39,08 ccm n/10-AgNO₃-Lösung. — 0,1076 g Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß 4,71 ccm n/10-J-Lösung.

C ₁₁ H ₁₁ Cl ₅ NSb	Ber. Cl 38,86	Sb 26,70
	Gef. „ 37,66, 37,39	„ 26,67

Nach diesen Analysenresultaten war das zur Analyse verwandte Salz schon etwas hydrolysiert (Ersatz von Cl durch OH).

2. Ammonium-(m-chlorphenyl-pentachloro-stibanat)

Man löst die reine m-Chlorphenylstibonsäure³⁾ in wenig warmer konz. Salzsäure und versetzt die Lösung mit einer kaltgesättigten Lösung von Chlorammonium in konz. Salzsäure. Das Chlorosalz fällt nach einiger Zeit als hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Es wird abgesaugt, mit wenig konz. Salzsäure gewaschen und 24 Stunden lang auf Ton i. V. über Natronkalk getrocknet. Das Salz schmilzt über 240°; es wird durch Wasser zu der farblosen m-Chlorphenylstibonsäure hydroly-

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 421, 188 (1920).

²⁾ Darstellung vgl. bei H. Schmidt, a. a. O.

³⁾ Darstellung vgl. S. 31.

siert. Es ist leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, warmem Eisessig und warmem Essigsäureanhydrid.

0,2705 g Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 31,25 ccm n/10-AgNO₃-Lösung. -- 10,968, 6,168 mg Subst.: 0,325 (24°, 754 mm), 0,182 (24°, 757 mm) ccm N.

C₆H₈NCl₅Sb Ber. Cl 41,36 N 3,27 Gef. Cl 40,97 N 3,39, 3,36

3. Pyridinium-(m-chlorphenylo-pentachloro-stibanat)

Man löst m-Chlorphenylstibonsäure¹⁾ in konz. Salzsäure und gibt eine Lösung von Pyridin in rauchender Salzsäure hinzu. Es fällt sofort ein farbloser, krystalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und auf Ton über Natronkalk im Exsiccator getrocknet wird. Mit verd. Alkalien entwickelt das Chlorosalz Pyridin. Aus der Lösung des Salzes in verd. Salzsäure fällt mit Schwefelwasserstoff ein fast farbloser, flockiger Niederschlag aus.

15,78 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 1,61 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

C₁₁H₁₀NCl₅Sb Ber. Cl 36,14 Gef. Cl 36,18

4. Chinolinium-(m-chlorphenylo-pentachloro-stibanat)

Man löst m-Chlorphenylstibonsäure¹⁾ in konz. Salzsäure und versetzt die Lösung mit einer solchen von Chinolin in rauchender Salzsäure, die in 10 ccm 20 Tropfen Chinolin enthält. Es fällt ein farbloser, krystalliner Niederschlag aus, der auf Ton über Natronkalk getrocknet wird. Verdünnte Alkalien geben den charakteristischen Geruch nach Chinolin. Aus einer Lösung in verd. Salzsäure fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ein farbloser, flockiger Niederschlag aus.

28,30 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 2,63 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

C₁₅H₁₂NCl₅Sb Ber. Cl 32,79 Gef. Cl 32,95

5. Ammonium-(α-naphthylo-pentachloro-stibanat)

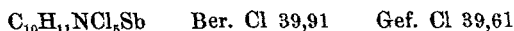
Man löst α-Naphylstibonsäure²⁾ in möglichst wenig konz. Salzsäure, setzt Tierkohle zu, schüttelt gut um und filtriert nach einiger Zeit ab. Dann fügt man zum gelben Filtrat eine

¹⁾ Darstellung vgl. S. 31.

²⁾ Darstellung vgl. S. 35.

kaltgesättigte Lösung von Chlorammonium in verd. Salzsäure. Nach einigen Stunden fällt ein orangeroter Niederschlag aus, der abgesaugt und über Natronkalk i. V. getrocknet wird¹⁾. Das Salz beginnt bei etwa 200° zu sublimieren; der Schmelzpunkt liegt über 240°. Es ist schwer löslich in verd. Salzsäure. Mit Wasser tritt Hydrolyse zur α -Naphthylstibonsäure ein.

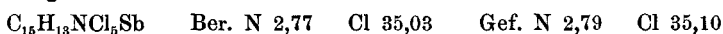
37,60 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 4,20 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.



6. Pyridinium-(α -naphthyl-pentachloro-stibanat)

Eine Lösung der α -Naphthylstibonsäure in wenig warmem Eisessig wird mit einer Lösung von Pyridin in rauchender Salzsäure versetzt, die in 10 ccm 20 Tropfen Pyridin enthält. Nach einiger Zeit fällt ein schwach gelber, krystalliner Niederschlag aus, der auf Ton über Natronkalk im Exsiccator getrocknet wird. Das Salz schmilzt bei 187—189° und entwickelt mit verd. Alkalien schon in der Kälte den charakteristischen Geruch nach Pyridin. An der Luft zersetzt es sich nach einiger Zeit, wobei die hellgelbe Farbe verblaßt. Mit Schwefelwasserstoff entsteht in der Lösung des Salzes in gleichen Teilen Eisessig und konz. Salzsäure ein hellgelber, flockiger Niederschlag.

5,578 mg Subst.: 0,135 ccm N (20°, 751 mm). — 12,73 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 1,26 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.



7. Pyridinium-(β -naphthyl-pentachloro-stibanat)

Man schüttelt β -Naphthylstibonsäure²⁾ ohne Erwärmen mit einem Gemisch von 1 Teil Eisessig und 1 Teil Salzsäure, fügt wenig Wasser hinzu, um auch den Rest der Säure in Lösung zu bringen, filtriert und gibt zu dem Filtrat eine Lösung von Pyridin in rauchender Salzsäure, die in 10 ccm 20 Tropfen Pyridin enthält. Es fällt ein schwach gelber, fein krystalliner

¹⁾ Wahrscheinlich durch eine geringe Menge Farbstoff verunreinigt.

²⁾ Darstellung vgl. S. 37.

Niederschlag aus, der abgesaugt und über Natronkalk im Exsiccator getrocknet wird. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 200—202°. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, doch fällt nach einiger Zeit aus der kalten Lösung ein farbloser Niederschlag aus, der pyridinfrei ist und wahrscheinlich aus β -Naphthylstibonsäure besteht. Mit verd. Alkalien tritt Geruch nach Pyridin auf, mit Schwefelwasserstoff wird unter den üblichen Bedingungen ein hellgelber Niederschlag erhalten.

58,11 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 5,73 ccm n/10-AgNO₃-Lösung. — 0,1860 g Subst. verbrauchten nach dem Aufschluß 7,35 ccm n/10-J-Lösung.

C ₁₅ H ₁₃ NCl ₅ Sb	Ber. Cl 35,03	Sb 24,07
	Gef. „ 34,97	„ 24,06

8. Chinolinium- β -naphthyl-pentachloro-stibanat

Man löst β -Naphthylstibonsäure¹⁾ bei Wasserbadtemperatur in wenig Eisessig, versetzt mit Tierkohle, schüttelt um, filtriert nach 10 Minuten und gibt zum Filtrat eine Lösung von Chinolin in rauchender Salzsäure, die in 10 ccm 20 Tropfen Chinolin enthält (die Lösung von Chinolin in Salzsäure muß zur Entfärbung zunächst mit Tierkohle behandelt werden). Es fällt ein hellgelber, fein krystalliner Niederschlag aus, der sich nach einiger Zeit absetzt. Man saugt ihn ab und trocknet ihn mehrere Tage lang auf Ton über Natronkalk. Das Salz erweicht bei etwa 110°, beginnt bei etwa 140° sich dunkel zu färben und schmilzt bei 174—176° u. Zers. Es ist leicht löslich in Aceton, Essigsäureanhydrid und warmem Eisessig, fast unlöslich in Chloroform, Benzol und Äther. Durch Wasser und durch wäßrige Soda wird das Salz zur farblosen Stibonsäure hydrolysiert. Mit Schwefelwasserstoff entsteht unter den üblichen Bedingungen ein hellgelber Niederschlag. Verdünnte Alkalien entwickeln Chinolin.

58,40 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 5,18 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

C ₁₉ H ₁₅ NCl ₅ Sb	Ber. Cl 31,87	Gef. Cl 31,45
---	---------------	---------------

¹⁾ Vgl. Darstellung S. 37.

9. Pyridinium-(β -naphthyl-pentabromo-stibanat)

Man gibt zu einer Lösung von β -Naphthylstibonsäure¹⁾ in Eisessig das gleiche Volumen einer 40%-igen wäßrigen Lösung von Bromwasserstoff, erhitzt einige Zeit auf dem Wasserbad mit Tierkohle, filtriert die noch heiße Lösung und versetzt das hellgelbe Filtrat mit einer Lösung von 20 Tropfen Pyridin in 10 ccm einer 40%-igen wäßrigen Lösung von Bromwasserstoff. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein roter krystallinischer Niederschlag aus, der nach 1 Tage abgesaugt und auf Ton über Natronkalk im Exsiccator getrocknet wird. Ausbeute sehr gering. Das Salz läßt sich aus Aceton umkrystallisieren, wobei sich die Farbe etwas aufhellt; sie ist dann orangerot²⁾. Der Schmelzpunkt des gereinigten Bromosalzes liegt bei 193 bis 195°. Verdünnte Alkalien geben Pyridinentwicklung, Schwefelwasserstoff gibt unter den üblichen Bedingungen einen gelben, flockigen Niederschlag.

11,60 mg Subst.: 0,190 ccm N (21°, 766 mm). — 50,10 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometr. Titration 3,42 ccm n/10-AgNO₃-Lösung.

C₁₅H₁₃NBr₅Sb Ber. N 1,92 Br 54,85 Gef. N 1,92 Br 54,56

10. Pyridinium-diphenyl-tetrachloro-stibanat

Man stellt zunächst nach der Vorschrift von H. Schmidt³⁾ aus Phenylstibonsäure das schon früher von A. Michaelis und A. Reese⁴⁾ erhaltene Diphenylantimon(V)-chlorid von der Formel



dar. Der Schmelzpunkt des Chlorids wurde von uns zu 176 bis 177° gefunden (Lit. Angabe 175°). Es ist leicht löslich in verd. Alkalien, Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, warmem Tetrachlorkohlenstoff, warmem Dioxan usw., unlöslich in Wasser und kalter konz. Salzsäure. Aus heißer konz. Salzsäure läßt es sich umkrystallisieren.

H. Schmidt hat schon seinerzeit⁵⁾ angegeben, daß aus einer Lösung des Diphenylantimontrichlorids in heißer Salz-

¹⁾ Vgl. Darstellung S. 37.

²⁾ Wahrscheinlich ist eine geringe Menge eines Farbstoffs beigemischt.

³⁾ Liebigs Ann. Chem. **421**, 200 (1920).

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. **233**, 59 (1886).

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **421**, 187 (1920).

säure auf Zusatz von Pyridin ein Niederschlag entsteht. Es handelt sich offenbar um das gesuchte Chlorosalz, es wurde aber nicht näher untersucht.

Zur Darstellung des Chlorosalzes löst man zweckmäßig Diphenylantimon(V)-chlorid in kaltem Aceton und gibt eine Lösung von Pyridin in rauchender Salzsäure hinzu, die in 10 ccm 20 Tropfen Pyridin enthält. Es fällt sofort ein farbloser, fein krystalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und über Natronkalk im Exsiccator getrocknet wird. Ausbeute fast quantitativ. Bei ungefähr 265° tritt Zersetzung ein. Mit verd. Alkalien entsteht freies Pyridin. Aus der heißen Lösung des Salzes in Eisessig fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ein hellgelber Niederschlag aus.

64,75 mg Subst. verbrauchten bei der elektrometrischen Titration 5,23 ccm n/10-AgNO₃-Lösung. — 0,3542 g Subst. verbrauchten nach dem Anschluß 13,78 ccm n/10-J-Lösung.

C₁₇H₁₆NCl₄Sb Ber. Cl 28,50 Sb 24,46 Gef. Cl 28,64 Sb 23,69