

# Über Phenolester der arsenigen und antimonigen Säure

Von H. FUNK und H. KÖHLER

## Inhaltsübersicht

Während das Gebiet der arsen- und antimonorganischen Verbindungen sehr intensiv bearbeitet worden ist, hat man sich mit jenen Verbindungen, bei denen das Arsen oder Antimon über ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom an den organischen Rest gebunden ist, wesentlich weniger beschäftigt. Wir hatten uns deshalb zum Ziel gesetzt, einige Phenolester der arsenigen Säure darzustellen und deren Umsetzung mit Ammoniak und Aminen zu untersuchen, sowie das Verhalten dieser Verbindungen mit dem der entsprechenden Antimonverbindungen zu vergleichen.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst nur auf die Darstellung und die Eigenschaften einiger Ester und Esterchloride der arsenigen und antimonigen Säure eingegangen. Bei der Darstellung dieser Verbindungen gingen wir von Arsen(III)-chlorid bzw. Antimon(III)-chlorid und den entsprechenden Phenolen aus.

Umsetzungen erfolgten mit Phenol, o- und p-Chlorphenol, Thiophenol, Brenzcatechin, Hydrochinon und Resorcin, sowie mit Salicylsäure. Hierbei bildeten sich unter HCl-Austritt Ester bzw. Chloroester der arsenigen und antimonigen Säure. Zur Darstellung des Arsenigsäuretriphenylesters wurden die Komponenten Arsen(III)-chlorid und Phenol im Molverhältnis 1:3 umgesetzt. Unter anderen Bedingungen nimmt die Reaktion einen etwas abweichenden Verlauf. Über die hierbei erhaltenen Reaktionsprodukte, die zur Zeit näher untersucht werden, soll später berichtet werden.

Zur präparativen Darstellung tertiärer Ester eignet sich besonders die Umsetzung der in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff gelösten Komponenten in Gegenwart von Ammoniak. Bei direkter Einwirkung von Arsen(III)-chlorid auf ein äquimolares Gemisch von Brenzcatechin und Phenol bzw. von Chloroantimonigsäure-o-phenylester auf Phenol in Gegenwart von Ammoniak wurden die gemischten Ester  $C_6H_4O_2AsOC_6H_5$  bzw.  $C_6H_4O_2SbOC_6H_5$  erhalten. Bei den Umsetzungen mit Resorcin konnten keine definierten Reaktionsprodukte gewonnen werden.

Antimon(III)-chlorid ist gegenüber Phenolen weniger reaktionsfähig als Arsen(III)-chlorid. So sind bei direkter Umsetzung von Antimon(III)-chlorid mit Phenol längere Reaktionszeiten erforderlich. Die Reaktion verläuft unter stufenweiser Substitution der drei Chloratome, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit von der ersten zur letzten Stufe hin abnimmt. Die Zwischenprodukte der Reaktion  $\text{SbCl}_2\text{OC}_6\text{H}_5$  und  $\text{SbCl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$  sind beständiger als die analogen Arsenverbindungen.

S. PRASAD und S. KUMAR<sup>1)</sup> erhielten bei Umsetzungen von Antimon(III)-chlorid mit verschiedenen Phenolen stets Chloroantimonigsäure-diphenylester. Hieraus schlossen sie auf eine besonders feste Bindung des dritten Chloratoms. Dagegen hatten wir keine besondere Schwierigkeit, den Antimonigsäure-triphenylester darzustellen.

Die erhaltenen Antimonverbindungen zeigen einen stärker salzartigen Charakter als die analogen Arsenverbindungen. Während diese meist destillierbare, in indifferenten Lösungsmitteln gut lösliche Substanzen darstellen, handelt es sich bei den Derivaten des Antimons in den meisten Fällen um thermisch relativ stabile, nicht destillierbare, in indifferenten Lösungsmitteln unlösliche Verbindungen.

Molekulargewichtsbestimmungen, die an den leicht löslichen Verbindungen vorgenommen wurden, zeigten, daß die meisten Substanzen in benzolischer Lösung monomolekular vorliegen. Assoziationserscheinungen in Abhängigkeit von der Konzentration wurden am Antimonigsäure-triphenylester beobachtet. Auch für den Chloroarsenigsäuresalicylester wurden höhere Werte als berechnet ermittelt.

Über das Verhalten der dargestellten Chloroarsenigsäureester und Chloroantimonigsäureester gegenüber Aminen und Ammoniak soll in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

### Experimenteller Teil

Sämtliche beschriebene Umsetzungen erfolgten unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Es wurden reine Präparate von Arsen(III)-chlorid und Antimon(III)-chlorid verwendet, die nach zweimaliger Rektifikation in hinlänglicher Reinheit vorlagen.  $\text{AsCl}_3$ ; Kp. 130,4°;  $\text{SbCl}_3$ ; Kp. 223 °C. Die Ausbeuten beziehen sich, soweit nicht anders vermerkt, auf das eingesetzte Chlorid. Die angegebenen Molekulargewichte stellen Mittelwerte mehrerer Bestimmungen dar.

#### Umsetzungen mit Arsen(III)-chlorid

Arsenigsäure-triphenylester. Die Verbindung ist nach älteren Angaben<sup>2)</sup> durch Umsetzung von Phenol mit Arsen trioxyd in Gegenwart von wasserfreiem Kupfersulfat zugänglich. Man erhält sie besser auf folgende Weise:

<sup>1)</sup> S. PRASAD u. S. KUMAR, J. Indien chem. Soc. **35**, 712 (1958).

<sup>2)</sup> W. R. LONG, R. A. GORTHER u. J. F. MACKAY, J. chem. Soc. (London) **93**, 1369 (1908).

50 g Arsen(III)-chlorid und 80 g Phenol werden etwa 12 Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nachdem die Chlorwasserstoffentwicklung fast zum Stillstand gekommen ist, wird das Reaktionsgemisch der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei einem Druck von 4 mm Quecksilbersäule erhält man zwischen 75 und 120 °C etwa 9,5 g Vorlauf, während die Hauptmenge bei 208–212 °C übergeht. Diese Fraktion wird rektifiziert. Man erhält 72 g (74% Ausbeute) des reinen Esters, der zu einer weißen, wachsartigen Masse erstarrt. Kp. (4 mm) 212 °C.

Nach unserer Erfahrung ist aber die folgende Darstellungsweise die beste, da man mit ihr den Triphenylester rasch, sehr rein und in sehr guter Ausbeute erhält:

5 g Arsen(III)-chlorid und 7,85 g Phenol werden in 200 ml Xylol gelöst. Die Lösung wird in einem Zweihalskolben, der mit einem Gaseinleitungsrohr versehen ist, unter Feuchtigkeitsschutz am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Sodann wird ein kräftiger Strom getrockneten Ammoniaks hindurchgeleitet. Nach etwa 15 Minuten ist die Umsetzung beendet. Man filtriert vom ausgeschiedenen Ammoniumchlorid ab und destilliert das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert. Bei 212 °C (4 mm) gehen etwa 8,8 g Arsenigsäuretriphenylester über (90% der Theorie).

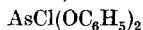


ber.: 21,15% As; 61,03% C; 4,27% H;

gef.: 21,22% As; 60,58% C; 4,25% H.

Chloroarsenigsäure-diphenylester. Wenn man die oben an erster Stelle für die Darstellung des Triphenylesters angegebene Umsetzung vorzeitig abbricht, kann man durch nachfolgende fraktionierte Destillation neben dem Triphenylester auch den Chloroarsenigsäurediphenylester erhalten:

12 g Arsen(III)-chlorid werden zusammen mit 18 g Phenol 6 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Sodann wird das Reaktionsgemisch einer fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Nachdem ein ziemlich großer Vorlauf übergegangen ist, erhält man zwei etwa gleich große Fraktionen, die zwischen 170–210 °C und 210–225 °C (4 mm) übergehen. Die erste Fraktion wird erneut vorsichtig destilliert. Dabei werden etwa 2,9 g einer farblosen, öligen Flüssigkeit mit dem Kp. 186–189 °C (4 mm) erhalten (15% Ausbeute).

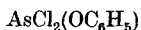


ber.: 25,26% As; 11,95% Cl; 48,60% C; 3,40% H;

gef.: 25,54% As; 12,24% Cl; 48,05% C; 2,91% H.

Dichloroarsenigsäure-phenylester. Auch dieses dritte der möglichen Reaktionsprodukte kann gewonnen werden, wenn man Phenol mit überschüssigem Arsen(III)-chlorid umsetzt.

60 g Arsen(III)-chlorid werden mit 15 g Phenol bis zum Nachlassen der Chlorwasserstoffentwicklung (etwa 3 Stunden) unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Sodann wird das Reaktionsgemisch fraktioniert destilliert, wobei zuerst das überschüssige Arsen(III)-chlorid entfernt wird. Während die zwischen 120 und 160 °C übergehende Fraktion verhältnismäßig klein ist (etwa 4,5 g), geht als Hauptprodukt der Reaktion zwischen 190 und 230 °C ein Gemisch des Arsenigsäure-triphenylesters und des Chloroarsenigsäure-diphenylesters über. (Zusammen etwa 15,6 g.) Die zwischen 120 und 160 °C erhaltene Mittelfraktion wird über eine kleine Kolonne erneut im Vakuum destilliert. Dabei erhält man etwa 1,8 g (4,7% Ausbeute berechnet auf Phenol) einer farblosen Flüssigkeit mit Kp. 130–134 °C (3 mm).



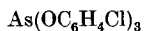
ber.: 31,35% As; 29,68% Cl; 30,16% C; 2,11% H;

gef.: 31,59% As; 29,89% Cl; 29,54% C; 1,84% H.

Arsenigsäure-tris-(4-chlor-phenylester). 10 g Arsen(III)-chlorid und 21 g p-Chlorphenol werden zusammen 8 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird fraktioniert destilliert, wobei die Hauptmenge zwischen 210° und 254 °C (3 mm) übergeht. Diese Hauptfraktion wird rektifiziert. Man erhält etwa 16,8 g Arsenigsäure-tris-(4-chlor-phenylester) vom Kp. 266 °C (4 mm), der zu einer farblosen, wachsartigen Masse erstarrt. Ausbeute: 66,5%.

Zur präparativen Darstellung eignet sich besonders folgende Arbeitsweise:

5 g Arsen(III)-chlorid werden mit 10,6 g p-Chlorphenol in 80 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird in einem Zweihalskolben unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und gleichzeitig Ammoniak eingeleitet. Nach 10–15 Minuten ist die Reaktion beendet. Man filtriert vom Ammoniumchlorid ab, destilliert das Benzol ab und destilliert den Rückstand im Vakuum. Man erhält den Ester bereits nach der ersten Destillation in reiner Form. Die Ausbeute beträgt 9 g (71% der Theorie).



ber.: 16,37% As; 47,25% C; 2,64% H;

gef.: 16,23% As; 46,52% C; 2,82% H.

Den Arsenigsäure-tris-(2-chlor-phenylester) kann man in derselben Weise erhalten. Er stellt eine farblose viskose Flüssigkeit dar, die bei 254 °C (4 mm) siedet.

Arsenigsäure-trithiophenylester. Arsen(III)-chlorid<sup>d</sup> und Thiophenol werden im molaren Verhältnis 1:3 gemischt. Bereits in der Kälte findet eine kräftige Reaktion unter lebhafter Chlorwasserstoffentwicklung statt. Es wird sodann bis zum völligen Aufhören derselben erwärmt und dann fraktioniert destilliert. Nach dem Vorlauf wird zwischen 140–160 °C eine hellgelbe Flüssigkeit erhalten, die in der Kälte zu Nadeln erstarrt, aber nur wenig Arsen enthält. Dagegen erhält man aus einer zweiten, zwischen 220 und 240 °C übergelenden Fraktion nach Rektifikation den Trithiophenylester als hellgelbe, ölige Flüssigkeit; Kp. 138 °C (3 mm). Diese Verbindung ist unbeständig und zersetzt sich bereits bei längerem Stehen im verschlossenen Kolben.



ber.: 18,61% As; 23,90% S; 53,73% C; 3,76% H;

gef.: 18,36% As; 24,01% S; 53,45% C; 3,77% H.

Diarsenigsäuretri-o-phenylenester. Eine Mischung von 5 g Arsen(III)-chlorid und 10 g Brenzcatechin wird 30 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Bei der nachfolgenden fraktionierten Destillation erhält man eine Hauptfraktion, die bei wiederholter Destillation bei 269 °C (3 mm) übergeht. Die Ausbeute beträgt 6,1 g, das sind 93% der theoretischen Ausbeute. Der Ester bildet eine farblose, kristalline Substanz, die sich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff löst.



ber.: 31,60% As; 45,60% C; 2,55% H;

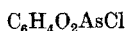
gef.: 31,16% As; 45,70% C; 2,71% H.

Molekulargewicht ber. 474,10; gef. 462,7.

Chloroarsenigsäure-o-phenylenester. Die Verbindung wurde erstmals von G. KAMAI und Z. I. KHISSAMOVA<sup>3)</sup> beschrieben. Das von den genannten Autoren angegebene Verfahren wurde modifiziert und die Ausbeute verbessert. Eine Mischung von 60 g Arsen(III)-chlorid und 10 g Brenzcatechin wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die kräftige Reaktion ist nach etwa 90 Minuten beendet. Beim Abkühlen scheidet sich die

<sup>3)</sup> G. KAMAI u. Z. I. KHISSAMOVA, J. allg. Chem. **24**, 1816 (1954).

Verbindung in Form schimmernder Blättchen aus. Man filtriert und wäscht mit Hexan. Die Ausbeute beträgt 18,5 g (93,1%, berechnet auf das eingesetzte Brenzcatechin). Die Verbindung löst sich gut in Benzol, ist unzersetzt sublimierbar und gegenüber Luftfeuchtigkeit relativ beständig. Fp. 125–127 °C.

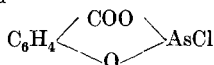


ber.: 34,29% As; 16,23% Cl; 32,99% C; 1,85% H;

gef.: 34,28% As; 16,27% Cl; 32,51% C; 1,78% H.

Molekulargewicht ber.: 218,48; gef.: 213,5.

Chloroarsenigsäure-salicylester. 30 g Salicylsäure werden in 120 g Arsen(III)-chlorid gelöst. Die Lösung erhitzt man 4 Stunden unter Rückfluß zum Sieden. Nach dem Erkalten wird sie aus einem Tropftrichter unter kräftigem Rühren in 200 ml Hexan eingetropfelt. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt in Form farbloser Kristalle aus. Man filtriert unter Feuchtigkeitsausschluß, wäscht mit Hexan und trocknet im Vakuum. Aus dem Filtrat läßt sich durch Aufstellen auf Eis eine weitere Kristallfraktion gewinnen. Insgesamt erhält man etwa 34 g der Verbindung, das sind 63% Ausbeute, berechnet auf die eingesetzte Menge Salicylsäure. Die Verbindung löst sich gut in Benzol und schmilzt bei 120–122 °C. Im Gegensatz zum Chloroarsenigsäure-o-phenylenester ist sie in benzolischer Lösung leicht assoziiert und weniger beständig, da sie an der Luft leicht Chlorwasserstoff abspaltet.



ber.: 30,39% As; 14,39% Cl; 34,11 C; 1,64% H;

gef.: 30,20% As; 14,40% Cl; 34,81 C; 1,75% H.

Molekulargewicht ber.: 246,49; gef.: 287,3.

Hydrochinon-bis-(dichloroarsenigsäureester). 8 g Hydrochinon werden in 30 g Arsen(III)-chlorid gelöst und die Lösung unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach etwa 3 Stunden, wenn die Chlorwasserstoffentwicklung nachgelassen hat, wird die heiße Flüssigkeit mit 50 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung kristallin ab. Man erhält 27,4 g (94% Ausbeute, berechnet auf das eingesetzte Hydrochinon). Die Verbindung bildet ein farbloses, kristallines Pulver, welches bei 102 °C schmilzt.

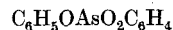


ber.: 37,48% As; 35,48% Cl; 18,03% C; 1,01% H;

gef.: 37,50% As; 35,46% Cl; 18,86% C; 1,20% H.

Molekulargewicht ber.: 399,76; gef.: 405,9.

Arsenigsäurephenyl-o-phenylenester. 18 g Phenol, 22 g Brenzcatechin und 36 g Arsen(III)-chlorid werden in 250 ml Xylol gelöst und die Lösung 28 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Zwischen 100 und 120 °C (2 mm) geht zunächst ein farbloses Sublimat über (etwa 10 g), welches aus Chlorarsenigsäure-o-phenylenester besteht. Zwischen 130 und 145 °C folgt die Hauptfraktion als farblose Flüssigkeit, die bei Rektifikation einen Kp. von 138 °C (2 mm) zeigt. Fp. 98–100 °C, Ausbeute 25,5 g (46,5% der Theorie).



ber.: 27,13% As; 52,20% C; 3,29% H;

gef.: 27,34% As; 51,76% C; 3,30% H.

Molekulargewicht ber.: 276,13; gef. 285,7.

## Umsetzungen mit Antimon(III)-chlorid

Antimonigsäure-triphenylester. Die Verbindung wurde schon früher durch Umsetzung von Phenol mit Antimontrioxyd in Gegenwart von wasserfreiem Kupfersulfat oder Kalzium dargestellt<sup>1)</sup>.

Zur präparativen Darstellung der Verbindung eignet sich wieder besonders die Umsetzung der in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Komponenten Phenol und Antimon(III)-chlorid in Gegenwart von trockenem Ammoniak.

a) 10 g Antimon(III)-chlorid und 20,5 g Phenol werden etwa 15 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (bis zum merklichen Nachlassen der HCl-Entwicklung). Bei der folgenden fraktionierten Destillation erhält man neben einem größeren Vorlauf eine zwischen 220 und 245 °C (4 mm) übergehende Hauptfraktion. Aus dieser kann man durch wiederholte fraktionierte Destillation 12,5 g (71% Ausbeute) Antimonigsäuretriphenylester rein erhalten. Er bildet eine farblose, kristalline Masse, Kp. 241 °C (4 mm).

b) 5 g Antimon(III)-chlorid und 6,2 g Phenol werden in 80 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Die Lösung wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und in die siedende Flüssigkeit etwa 20 Minuten lang trockenes Ammoniak eingeleitet. Dann wird noch heiß vom ausgeschiedenen Ammoniumchlorid abfiltriert. Aus der erhaltenen klaren Lösung scheidet sich der Ester beim Abkühlen in Nadeln aus. Durch Einengen des Filtrats kann eine zweite Fraktion gewonnen werden. Die Ausbeute beträgt 7,1 g (80,7% der Theorie).



ber.: 30,36% Sb; 53,90% C; 3,77% H;

gef.: 30,40% Sb; 53,85% C; 4,10% H.

Molekulargewicht ber.: 401,06.

Wie aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich, ist der Antimonigsäure-triphenylester in benzolischer Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration teilweise assoziiert.

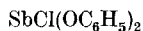
Molekulargewichtsbestimmungen

Chloroantimonigsäure-diphenylester.  
10 g Antimon(III)-chlorid und 13,7 g Phenol werden zusammen etwa 12 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Sodann wird über eine kleine Kolonne fraktioniert destilliert. Nach

Substanz (mg)	Benzol (g)	$\Delta T$	[Mol.-Gew.]
156,1	17,578	0,110	409,3
322,9	17,578	0,203	458,8
699,0	17,578	0,390	517,0
1083,7	17,578	0,587	532,5

einem Vorlauf, der aus Antimon(III)-chlorid und Phenol besteht, erhält man 2 Fraktionen, die bei 120–170 °C und 190–245 °C übergehen. Die zweite besteht im wesentlichen aus dem Triphenylester. Aus der ersten kann durch mehrfache vorsichtige Destillation der Monochlorphenylester gewonnen werden. Allerdings erhält man nur etwa 4,5 g (30% Ausbeute), da die Verbindung sich bei der Destillation teilweise zersetzt. Sie ist eine farblose kristalline Substanz, Kp. 141 °C (2 mm).

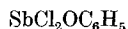
<sup>1)</sup> J. F. MACKEY, J. chem. Soc. (London) **95**, 608 (1909).



ber.: 35,45% Sb; 10,32% Cl; 41,97% C; 2,94% H;

gef.: 35,25% Sb; 10,49% Cl; 41,23% C; 2,68% H.

Dichloroantimonigsäure-phenylester. 20 g Antimon(III)-chlorid werden mit 25 g Phenol 4 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei eine lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung stattfindet. Das Reaktionsgemisch wird noch heiß mit 50 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Beim Abkühlen kristallisiert die Verbindung aus. Man erhält etwa 20,7 g (82,6% der theoretischen Ausbeute). Die Verbindung ist in Benzol gut, in Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich. Diese Lösungen sind sehr feuchtigkeitsempfindlich. Fp. (im geschlossenen Rohr) 71 °C.



ber.: 42,61% Sb; 24,81% Cl; 25,22% C; 1,76% H;

gef.: 42,79% Sb; 24,55% Cl; 25,21% C; 2,24% H.

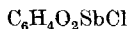
Chloroantimonigsäure-o-phenylenester. Die Verbindung wurde erstmals durch H. CAUSSE<sup>5)</sup> beschrieben, der sie durch Umsetzung von Antimon(III)-chlorid mit Brenzcatechin in wäßrigem Medium erhielt.

Wenn man Antimon(III)-chlorid mit Brenzcatechin erwärmt, setzt sofort eine kräftige Reaktion ein, und die Ausscheidung des Reaktionsproduktes beginnt, noch ehe man bis zum Sieden erhitzt hat. Nach etwa 20 Minuten ist der Kolbeninhalt vollkommen erstarrt. Bei dieser direkten Umsetzung der beiden Komponenten treten jedoch dunkelrot gefärbte Nebenprodukte auf, von denen die Verbindung schwer zu befreien ist. Es ist daher zweckmäßiger, die Umsetzung in Lösung vorzunehmen:

27 g Antimon(III)-chlorid werden mit 12,6 g Brenzcatechin in 250 ml Benzol gelöst. Diese Lösung wird unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Bereits nach kurzer Zeit beginnt das Reaktionsprodukt sich auszuschleiden. Nach 4-stündigem Erhitzen erhält man etwa 11 g der Verbindung.

Mit abnehmender Konzentration der Reaktionskomponenten nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit aber ab, so daß man ziemlich lange erhitzen muß, wenn man eine möglichst quantitative Umsetzung erreichen will. So kann man nach einer weiteren Reaktionszeit von 40 Stunden noch etwa 20 g Reaktionsprodukt gewinnen, was einer Ausbeute von 99% entspricht.

Chloroantimonigsäure-o-phenylenester ist in indifferenten organischen Lösungsmitteln unlöslich und durch hohe thermische Beständigkeit ausgezeichnet. Erst oberhalb 300 °C zeigt er Zersetzungserscheinungen. Die Substanz unterscheidet sich damit sehr deutlich von der entsprechenden Arsenverbindung, die nicht nur durch ihre gute Löslichkeit, sondern auch durch einen niedrigen Schmelzpunkt ausgezeichnet ist und die man außerdem im Vakuum unzersetzt sublimieren kann.



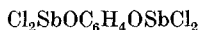
ber.: 45,89% Sb; 13,36% Cl; 27,16% C; 1,52% H;

gef.: 45,93% Sb; 13,25% Cl; 26,52% C; 1,67% H.

Hydrochinon-bis-(dichloroantimonigsäureester). 9 g Antimon(III)-chlorid und 2,2 g Hydrochinon werden in 50 ml Xylol gelöst und die Lösung 80 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Da die Reaktionsgeschwindigkeit klein ist, werden trotz der langen Erhitzungsdauer nur 2,3 g des Reaktionsproduktes erhalten, welches sich kristallin abscheidet (23% Ausbeute, ber. auf Hydrochinon). Zers. oberhalb 105 °C. Die Verbindung bildet

<sup>5)</sup> H. CAUSSE, C. R. hebdomadaire des Seances Acad. Sci. **125**, 954 (1897).

ein grauweißes, kristallines Pulver und ist in den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln unlöslich.



ber.: 49,35% Sb; 28,74% Cl; 14,61% C; 0,82% H;

gef.: 49,64% Sb; 28,70% Cl; 15,64% C; 0,96% H.

Antimonigsäurephenyl-o-phenylenester. 2 g Chloroantimonigsäure-o-phenylenester werden mit 15 g Phenol auf 180 °C erhitzt. In das Schmelzgemisch wird ein kräftiger Strom gut getrockneten Ammoniaks eingeleitet. Nach etwa 50 Minuten hat sich das eingesetzte Chlorid nahezu quantitativ umgesetzt. Zur Trennung vom entstandenen Ammoniumchlorid und nicht umgesetzten Chloroantimonigsäure-o-phenylenester wird die Schmelze heiß durch eine von außen erwärmte Fritte filtriert. Durch Behandeln des Schmelzkuchens mit warmem Benzol kann das Reaktionsprodukt von überschüssigem Phenol getrennt werden. Aus der benzolischen Lösung kann durch Fällen mit Hexan eine weitere Fraktion erhalten werden. Insgesamt gewinnt man so 1,3 g der Verbindung, die in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff unlöslich ist und sich oberhalb 300 °C, ohne zu schmelzen zersetzt. (Ausbeute 53% der Theorie.)

$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{SbOC}_6\text{H}_5$ : ber.: 37,70% Sb; gef.: 37,54% Sb.

*Halle-Wittenberg, Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1961.