

Reaktionen einiger Chloroester der arsenigen und antimonigen Säure mit Aminen und Ammoniak

Von H. FUNK und H. KÖHLER

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstage gewidmet

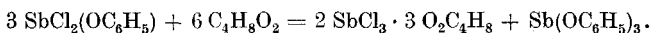
Inhaltsübersicht

Es wird über Umsetzungen verschiedener Chloroester der arsenigen und antimonigen Säure mit Aminen und Ammoniak berichtet. Tertiäre Amine und Dioxan liefern dabei im allgemeinen Additionsverbindungen der Chloroester, während sekundäre Amine und Ammoniak unter Bildung der entsprechenden Esteramide reagieren.

Einige der von uns beschriebenen Chloroarsenigsäure- und Chloroantimonigsäureester¹⁾ haben wir mit Aminen, Ammoniak und Dioxan umgesetzt.

Dabei zeigte sich, daß tertiäre Amine und Dioxan im allgemeinen addiert werden, während sekundäre Amine und Ammoniak unter Substitution und Bildung von Esteramiden reagieren. Die erwähnten Addukte stellen farblose, kristalline, feuchtigkeitsempfindliche Substanzen dar. Die erhaltenen Additionsverbindungen von Chloroarsenigsäure-o-phenylester und Chloroarsenigsäure-salicylester dissoziieren in benzolischer Lösung weitgehend in die Komponenten.

Bei Umsetzungen von Dichloroantimonigsäure-monophenylester $\text{SbCl}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)$ mit tertiären Aminen und Dioxan werden keine derartigen Addukte isoliert. Statt ihrer erhält man Additionsverbindungen des Antimon(III)-chlorids neben Antimonigsäuretriphenylester; z. B. mit Dioxan:



Bei der Umsetzung von Chloroarsenigsäure-o-phenylenester mit sekundären und primären Aminen (Piperidin, Morpholin, Methylamin) wurden die entsprechenden Esteramide der arsenigen Säure erhalten. $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{AsNC}_5\text{H}_{10})$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{AsNC}_4\text{H}_8\text{O}$, $(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{As})_2\text{NCH}_3$.

Von besonderem Interesse war die Reaktion des genannten Esterchlorids mit Ammoniak. Leitet man in die benzolische Lösung der Ver-

¹⁾ H. FUNK u. H. KÖHLER, J. prakt. Chem. im Druck.

bindung Ammoniak bis zur Sättigung ein, so scheidet sich ein farbloser, kristalliner Niederschlag ab, der aus einem Gemisch von Ammoniumchlorid und verschiedenen Arsenverbindungen besteht. Unterbricht man die Reaktion rechtzeitig und trennt die Lösung vom ausgeschiedenen Ammoniumchlorid ab, so kann man aus dem Filtrat die Reaktionsprodukte $\text{HN}(\text{AsO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2$ und $\text{N}(\text{AsO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3$ isolieren. Beide Verbindungen fallen nebeneinander an, jedoch kann man durch Erhöhung der Reaktionstemperatur das Gleichgewicht zugunsten der tertiären Verbindung verschieben. Eine Trennung ist weiter durch fraktionierte Kristallisation möglich. Durch weiteres Einleiten von Ammoniak in die benzolische Lösung einer dieser beiden Verbindungen kann man auch das dritte der möglichen Derivate, Aminoarsenigsäure-o-phenylenester ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{AsNH}_2$) erhalten.

In analoger Weise unterliegen auch andere Chloroester der Aminolyse. So liefert Hydrochinon-bis-(dichloroarsenigsäureester) mit Morpholin unter Ersatz der vier Cl-Atome durch den Aminrest Hydrochinon-bis-(di-N-morpholinoarsenigsäureester), $(\text{OC}_4\text{H}_8\text{N})_2\text{AsOC}_6\text{H}_4\text{OAs}(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2$. Chloroarsenigsäure-salicylester und Chloroantimonigsäure-o-phenylenester reagieren mit Morpholin bzw. Piperidin gleichfalls unter Substitution, wobei jeweils ein weiteres Aminmolekül additiv gebunden wird. ($\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{AsNC}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{NHC}_4\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{SbNC}_5\text{H}_{10} \cdot \text{NHC}_5\text{H}_{10}$).

Die letztgenannte Verbindung ist besonders bemerkenswert, weil bisher in der Literatur nur ganz vereinzelt Verbindungen, in denen eine Antimon-Stickstoff-Bindung vorliegt, beschrieben worden sind. Während Antimon(III)-chlorid selbst mit sekundären Aminen Additionsverbindungen (1:3-Typ) bildet, scheint die Möglichkeit der Aminolyse von Sb-Cl-Bindungen durch Einführung organischer Reste in das Molekül erhöht zu werden. Arsen(III)-chlorid reagiert im Gegensatz zum Antimon(III)-chlorid mit sekundären Aminen wie Piperidin oder Morpholin in benzolischer Lösung glatt unter Bildung der destillierbaren Verbindungen Tripiperidino-N-arsin und Trimorpholino-N-arsin. $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_3\text{As}$ bzw. $(\text{C}_4\text{H}_8\text{ON})_3\text{As}$.

Experimenteller Teil

Die Umsetzungen wurden unter trockenem Stickstoff ausgeführt.

I. Additionsverbindungen

Umsetzungen von Chloroarsenigsäure-o-phenylenester

a) mit Pyridin. 1 g Chloroarsenigsäure-o-phenylenester wird in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und der Lösung tropfenweise Pyridin zugesetzt, bis die zunächst auftretende Fällung wieder verschwindet und eine klare Lösung vorliegt. Durch Zusatz von

Hexan und Aufstellen auf Eis erhält man die Additionsverbindung in farblosen Kristallen, die bei 93–95 °C unter Zersetzung schmelzen. Ausbeute 1,1 g.

Ber. f. $C_6H_4O_2AsCl \cdot NC_5H_5$

As 25,17%; Cl 11,92%; C 44,40%; H 3,05%; N 4,71%;
gef. As 25,01%; Cl 12,11%; C 43,85%; H 2,74%; N 4,00%.

b) mit Chinolin. 1 g Chloroarsenigsäure-o-phenylenester wird in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einem Überschuß von trockenem Chinolin versetzt. Bei Abkühlung der Lösung scheidet sich die Additionsverbindung in farblosen, äußerst hygroskopischen Nadeln aus. Ausbeute 1,1 g.

Ber. f. $C_6H_4O_2AsCl \cdot NC_6H_7$

As 21,55%; Cl 10,20%; C 51,83%; H 3,19%; N 4,03%;
gef. As 21,60%; Cl 10,46%; C 51,59%; H 3,71%; N 4,09%.

c) mit Dioxan. 2,2 g Chloroarsenigsäure-o-phenylenester werden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 1,5 ml Dioxan, sowie zur Herabsetzung der Löslichkeit des Reaktionsproduktes 40 ml Hexan zugesetzt. Beim Aufstellen auf Eis erhält man 2,9 g der Additionsverbindung, die in benzolischer Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration weitgehend in die Komponenten zerfällt. Die Verbindung schmilzt bei 65–66° unter Zersetzung.

Ber. f. $C_6H_4O_2AsCl \cdot O_2C_4H_8$

As 24,43%; Cl 11,57%; C 39,18%; H 3,95%;
gef. As 24,59%; Cl 11,79%; C 38,55%; H 3,92%.

Molekulargewichtsbestimmungen (kryoskopisch)

Substanz (mg)	Benzol (g)	ΔT	Mol.-Gew.	Dissoz.-Grad (%)
225,1	17,578	0,430	151,0	100
557,5	17,578	0,965	166,6	84
2272,4	17,578	3,440	190,5	61
2820,5	17,578	3,042	213,9	43

Molekulargewicht ber.: 306,58.

Umsetzung von Chloroarsenigsäure-salicylester

a) mit Pyridin. 1 g des Esters wird in 30 ml Benzol gelöst. Bei Zusatz von Pyridin erwärmt sich die Lösung, und beim Abkühlen scheidet sich die Additionsverbindung als farbloses, mikrokristallines Pulver aus. Durch Zusatz von Hexan kann die Ausbeute erhöht werden. Man erhält etwa 1 g der Verbindung, die bei 110° schmilzt.

Ber. f. $C_7H_4O_3AsCl \cdot NC_5H_5$

As 23,01%; Cl 10,89%; C 44,27%; H 2,79%; N 4,30%;
gef. As 22,95%; Cl 11,09%; C 43,85%; H 3,30%; N 4,84%.

b) mit Chinolin. 1 g des Esters wird in einem Gemisch von 30 ml Benzol und 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und die Lösung nach Zusatz von 30 ml Chinolin unter kräftigem Rühren in 100 ml Hexan eingetroppt. Dabei scheidet sich die Additionsverbindung als farbloses Öl ab, das nach etwa 15stündigem Stehen unter Hexan kristallisiert. Man erhält etwa 1,6 g der äußerst feuchtigkeitsempfindlichen Verbindung.

Ber. f. $C_7H_4O_3AsCl \cdot NC_6H_7$

As 19,94%; Cl 9,44%; C 51,16%; H 2,95%; N 3,73%;
gef. As 19,64%; Cl 9,59%; C 51,20%; H 3,09%; N 3,71%.

c) mit Dioxan. 1,15 g des Esters werden in 30 ml Benzol gelöst. Nach Zusatz von 5 ml Dioxan wird die Lösung zum Sieden erhitzt und zur siedenden Lösung tropfenweise

so viel Dioxan zugesetzt, daß die auftretende Trübung beim Umschütteln gerade wieder verschwindet. Beim starken Abkühlen der Lösung kristallisiert die Verbindung in schönen Spießen aus, die sich oberhalb 65° zersetzen. Ausbeute etwa 1 g. Die Verbindung dissoziiert in benzolischer Lösung weitgehend in die Komponenten.

Ber. f. $2 C_7H_4O_3AsCl \cdot O_2C_4H_8$

As 25,78%; Cl 12,20%; C 37,21%; H 2,78%;

gef. As 25,97%; Cl 11,86%; C 36,46%; H 2,74%.

Molekulargewichtsbestimmungen:

Substanz (mg)	Benzol (g)	ΔT	Mol.-Gew.	Dissoz.-Grad (%)
236,6	17,578	0,26	262,5	61
589,8	17,578	0,662	257,0	63
814,3	17,578	0,842	279,0	54

Molekulargewicht ber.: 581,06.

Umsetzungen von Chloroantimonigsäure-o-phenylenester

a) mit Pyridin. 1 g des Chloroesters wird in 30 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und die Lösung unter kräftigem Rühren in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff eingetroppt. Die Additionsverbindung scheidet sich als farbloses, mikrokristallines Pulver ab, welches bei 55–57 °C schmilzt. Ausbeute etwa 0,9 g.

Ber. f. $C_6H_4O_2SbCl \cdot 2 NC_5H_5$

Sb 28,75%; Cl 8,37%; N 6,62%;

gef. Sb 28,99%; Cl 8,39%; N 6,67%.

b) mit Chinolin. 1 g des Esters wird in 50 ml siedendem Chinolin gelöst. Aus der kanariengelben Lösung erhält man nach Abkühlung durch Fällung mit Tetrachlorkohlenstoff etwa 0,8 g der äußerst feuchtigkeitsempfindlichen, mikrokristallinen, hellgelben Additionsverbindung. Die Substanz sintert im geschlossenen Röhrchen oberhalb 45 °C und schmilzt bei 90 °C. In indifferenten organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich.

Ber. f. $C_6H_4O_2SbCl \cdot 1,5 NC_9H_7$

Sb 26,53%; Cl 7,73%; N 4,58%;

gef. Sb 26,39%; Cl 7,62%; N 4,92%.

Umsetzung von Hydrochinon-bis-(dichloroantimonigsäureester) mit Pyridin

0,5 g des Esters werden in 30 ml siedendem Pyridin gelöst und die gelbbraune Lösung unter kräftigem Rühren in eine Mischung von 70 ml Benzol und 70 ml Hexan eingetroppt. Hierbei scheidet sich die gelbe Additionsverbindung aus. Die sehr feuchtigkeitsempfindliche Substanz ist unlöslich in indifferenten organischen Lösungsmitteln, sie zersetzt sich oberhalb 105 °C.

Ber. f. $C_6H_4O_2Sb_2Cl_4 \cdot 2 NC_5H_5$

Sb 37,37%; Cl 21,76%; N 4,30%;

gef. Sb 37,68%; Cl 21,42%; N 4,53%.

Umsetzung von Dichloroantimonigsäure-phenylester mit Dioxan und Pyridin

Bei diesen Umsetzungen erhält man die entsprechenden Additionsverbindungen des Antimon(III)-chlorides und Antimonigsäuretriphenylester.

Umsetzung von Dichloroantimonigsäure-phenylester mit Dioxan

2 g Dichloroantimonigsäure-phenylester werden unter Zusatz von 3 ml Dioxan in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff in der Siedehitze gelöst. Die Lösung wird auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und abgekühlt. Dabei kristallisiert die bereits bekannte Additionsverbindung $2 \text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{Dioxan}$ ²⁾ in Form wohlausgebildeter Nadeln aus. Ausbeute 980 mg, das sind 58,3% der Theorie. Aus dem Filtrat läßt sich Antimonigsäure-triphenylester isolieren. Die Additionsverbindung dissoziiert in benzolischer Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration teilweise in die Komponenten, wie durch kryoskopische und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen gefunden wurde. In ähnlicher Weise wie Dioxan reagiert auch Pyridin mit Dichloroantimonigsäure-phenylester unter Bildung der Additionsverbindung $2 \text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{Pyridin}$ (farblose Kristalle, die bei 178–179° schmelzen). Diese Additionsverbindungen lassen sich auch aus Antimon(III)-chlorid und der betreffenden organischen Komponente darstellen. Wenn man sehr verdünnte Lösungen von Antimon(III)-chlorid mit Dioxan oder Pyridin umsetzt, erhält man die einfacher zusammengesetzten Additionsverbindungen $\text{SbCl}_3 \cdot \text{Dioxan}$ und $\text{SbCl}_3 \cdot \text{Pyridin}$.

II. Substitutionsverbindungen

Umsetzung von Chloroarsenigsäure-o-phenylenester mit Piperidin

4,2 g des Chloroesters werden in 80 ml Benzol gelöst und eine Lösung von 3,5 g Piperidin in 20 ml Benzol unter kräftigem Rühren zugesetzt. Der Niederschlag von Piperidinhydrochlorid wird abfiltriert und die nach Entfernung des Lösungsmittels zurückbleibende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit im Vakuum unter Stickstoff destilliert. Die so erhaltene Verbindung ist eine wasserhelle, ölige Flüssigkeit, die bei 142 °C (3 mm) siedet. An der Luft hydrolysiert sie. Ausbeute 4,8 g, entsprechend 93,5% der Theorie.

Ber. f. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NAsO}_2\text{C}_6\text{H}_4$

As 28,04%; C 49,45%; H 5,28%; N 5,24%;

gef. As 28,27%; C 47,93%; H 5,07%; N 5,40%.

Molekulargewicht 267,16, gef. 277,2.

Umsetzung von Chloroantimonigsäure-o-phenylenester mit Piperidin

2 g dieses Esters werden in 50 ml frisch gereinigtes Piperidin eingetragen und die Mischung $1\frac{1}{2}$ Stunden gerührt. Dabei setzt sich das in Piperidin nur wenig lösliche Ausgangsmaterial unter Bildung der in Piperidin löslichen Substitutionsverbindung und Abscheidung von Piperidinhydrochlorid um. Man filtriert das Reaktionsgemisch und engt die erhaltene klare Reaktionslösung auf die Hälfte ihres Volumens ein. Schließlich wird das Reaktionsprodukt durch Eingießen der Lösung in 150 ml Hexan ausgefällt. Falls das Reaktionsprodukt dabei ölig ausfällt, läßt es sich durch längeres Aufstellen auf Eis zur Kristallisation bringen. Ausbeute 1,4 g (46,5% der Theorie). Die Verbindung ist in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff kaum löslich, löst sich aber in Nitrobenzol. Oberhalb 160° zersetzt sie sich unter Dunkelfärbung. Die erhaltenen Produkte enthielten noch 1–2% Chlor, das sich nicht entfernen ließ.

Ber. f. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NSbO}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{HNC}_5\text{H}_{10}$

Sb 30,50%; C 48,14%; H 6,31%; N 7,02%;

gef. Sb 30,18%; C 46,22%; H 5,19%; N 6,76%.

²⁾ C. F. KELLEY u. P. A. McCUSKER, J. Amer. chem. Soc. **65**, 1307 (1943).

Umsetzung von Chloroarsenigsäure-o-phenylenester mit Morpholin

6 g des Esters werden in 200 ml Benzol gelöst und eine Lösung von 5 g Morpholin in 50 ml Benzol zugesetzt. Die Reaktion kommt augenblicklich in Gang, wobei die starke Wärmeentwicklung die Mischung zum Sieden bringt. Nach Zusatz von 100 ml Hexan wird das Lösungsmittelgemisch unter Stickstoff abdestilliert, der Rückstand im Vakuum destilliert. Dabei gehen zwischen 150 und 170 °C (3 mm) 6,9 g (entspr. 93,4% Ausbeute) des Reaktionsproduktes über, das durch Rektifikation mit einem Kp. von 155–157 °C (3 mm) rein erhalten wird. Die farblose, kristalline Verbindung schmilzt bei 78 °C.

Ber. f. $\text{OC}_4\text{H}_9\text{NAsO}_2\text{C}_6\text{H}_4$

Molekulargewicht 269,12; gef. 288,4

As 27,83%; C 44,63%; H 4,50%; N 5,21%;

gef. As 28,11%; C 44,76%; H 4,67%; N 4,53%.

Umsetzung von Chloroarsenigsäure-salicylester mit Morpholin

6 g des Chloroesters werden in 50 ml Benzol gelöst. Zu dieser Lösung wird ein Gemisch von 5,5 g Morpholin und 20 ml Benzol zugesetzt. Das ausfallende Morpholinhydrochlorid wird abfiltriert. Aus dem Filtrat kann das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Hexan ausgefällt werden. Man erhält etwa 3,1 g (33% der Theorie) als farbloses, mikrokristallines Pulver, das sich oberhalb 76 °C zersetzt.

Ber. f. $\text{OC}_4\text{H}_9\text{NAsO}_3\text{C}_7\text{H}_4 \cdot \text{HNC}_4\text{H}_8\text{O}$

As 19,49%; C 46,88%; H 5,51%; N 7,29%;

gef. As 19,24%; C 47,17%; H 4,71%; N 7,59%.

Umsetzung von Hydrochinon-bis-(dichloroarsenigsäureester)

4 g des Chloroesters werden in 100 ml Benzol gelöst und zu dieser Lösung 20 ml Morpholin tropfenweise hinzugesetzt. Der Morpholinüberschuß ist notwendig, um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Man filtriert das ausgeschiedene Hydrochlorid ab und engt das Filtrat im Vakuum ein. Die zurückbleibende gelbliche, ölige Flüssigkeit erstarrt kristallin. Zur Reinigung wird das feste Produkt in Benzol gelöst, die Lösung filtriert und das Reaktionsprodukt durch Zusatz von Hexan wieder ausgefällt. Man erhält hierbei meist ein Öl, das durch mehrstündiges Aufstellen auf Eis zur Kristallisation gebracht werden kann. Die Ausbeute beträgt 3,2 g (53% der Theorie). Fp. 105–107 °C.

Ber. f. $(\text{OC}_4\text{H}_9\text{N})_2\text{AsOC}_6\text{H}_4\text{OAs}(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_2$

Molekulargewicht 602,38

As 24,87%; C 43,88%; H 6,02%; N 9,30%;

gef. As 24,46%; C 44,13%; H 5,48%; N 8,79%.

Umsetzung von Chloroarsenigsäure-o-phenylenester mit Methylamin

In eine Lösung von 2 g dieses Chloroesters in 50 ml Benzol wird frisch bereitetes, trockenes Methylamin eingeleitet. Das Einleiten wird nach drei Minuten beendet, das ausgeschiedene Hydrochlorid abfiltriert und das Filtrat durch Aufstellen auf CO_2 -Schnee gekühlt. Von der ersten Kristallfraktion wird abfiltriert und das Filtrat auf 70 ml eingengt. Durch erneutes Kühlen mit CO_2 -Schnee erhält man etwa 1,2 g des Reaktionsproduktes als farbloses, mikrokristallines Pulver, welches bei 154–155 °C schmilzt. Ausbeute 33% der Theorie.

Ber. f. $(C_6H_4O_2As)_2NCH_3$

Molekulargewicht 395,06; gef. 399,9

As 37,92%; C 39,52%; H 2,81%; N 3,55%;
gef. As 37,98%; C 39,81%; H 3,44%; N 3,90%.

Umsetzung von Chloroarsenigsäure-o-phenylenester mit Ammoniak

5 g des Esters werden in 100 ml Xylol gelöst. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und drei Minuten lang Ammoniak eingeleitet. Sodann wird das Reaktionsgemisch heiß filtriert und das Filtrat auf 0 °C abgekühlt. Das ausgeschiedene farblose, mikrokristalline Pulver wird abgesaugt, aus Benzol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 1,3 g. Fp.: 138 °C. Ausbeute 29,8% der Theorie.

Ber. f. $C_6H_4O_2As-NH-AsO_2C_6H_4$

Molekulargewicht 381,03; gef. 388

As 39,32%; C 37,83%; H 2,38%; N 3,68%;
gef. As 39,94%; C 38,09%; H 2,29%; N 3,47%.

Bei der oben geschilderten Umsetzung wird gleichzeitig auch das tertiäre Amin zu einem verhältnismäßig hohen Anteil gebildet, während bei Zimmertemperatur das Gleichgewicht wesentlich stärker auf der Seite der sekundären Verbindung liegt. Wegen ihrer größeren Löslichkeit in Xylol befindet sich die tertiäre Verbindung im Filtrat der kristallinen Ausscheidung der sekundären Verbindung. Durch Einengen dieses Filtrats auf ein Drittel seines Volumens und Zusatz von Hexan kann man etwa 1,9 g der farblosen, mikrokristallinen Verbindung erhalten. Sie wird durch Umfällen aus Benzol gereinigt, wobei die zuerst ausfallenden Anteile verworfen werden. Fp. 149 °C. Ausbeute 44,2% der Theorie.

Ber. f. $(C_6H_4O_2As)_3N$

Molekulargewicht 563,04; gef. 543,1

As 39,91%; C 38,40%; H 2,15%; N 2,49%;
gef. As 39,70%; C 38,33%; H 2,36%; N 3,07%.

Das dritte der möglichen Umsetzungsprodukte, nämlich die Verbindung $C_6H_4O_2AsNH_2$ erhält man auf folgende Weise: 2 g Chloroarsenigsäure-o-phenylenester werden in 50 ml Benzol gelöst und in die zum Sieden erhitzte Lösung etwa 3 Minuten lang Ammoniak eingeleitet. Sodann wird das ausgeschiedene Ammoniumchlorid abfiltriert. Falls die Lösung noch Chlor enthält, müssen das Einleiten von Ammoniak und die Filtration wiederholt werden. Die klare Lösung wird dann weiter zum Sieden erhitzt und noch etwa 20 Minuten lang Ammoniak eingeleitet. Beim Abkühlen kristallisiert das Reaktionsprodukt aus. Die Ausbeute beträgt 1,6 g (88% der Theorie). Fp. 128 °C.

Ber. f. $C_6H_4O_2AsNH_2$

Molekulargewicht 199,06; gef. 163

As 37,64%; C 36,21%; H 3,04%; N 7,04%;
gef. As 37,51%; C 36,33%; H 2,34%; N 6,92%.

Umsetzung von Arsen(III)-chlorid mit Piperidin

4 g Arsen(III)-chlorid werden in 90 ml Benzol gelöst und 12 g Piperidin unter kräftigem Rühren zugetropf. Unter starker Wärmeentwicklung scheidet sich Piperidinhydrochlorid ab, welches abfiltriert wird. Sodann wird das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückbleibende gelbliche Öl im Vakuum destilliert. Die Verbindung geht bei einem Druck von 3 mm Quecksilbersäule zwischen 160 und 180 °C über. Nach Rektifikation wird sie rein

mit einem Kp. von 173 °C (3 mm) erhalten, zunächst als blaßgelbe, viskose Flüssigkeit, die schließlich zu einer farblosen, wachsartigen Masse erstarrt. Die Ausbeute beträgt 5,8 g, das sind 94% der Theorie.

Ber. f. $\text{As}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_3$

Molekulargewicht 327,34, gef. 336,4

As 22,88%; C 55,04%; H 9,24%; N 12,84%;
gef. As 22,94%; C 54,37%; H 8,59%; N 13,32%.

Umsetzung von Arsen(III)-chlorid mit Morpholin

3 g Arsen(III)-chlorid werden in 60 ml Benzol gelöst und 9 g Morpholin unter Rühren hinzugefügt. Unter starker Erwärmung scheidet sich Morpholinhydrochlorid ab, welches abfiltriert wird. Das Filtrat wird auf etwa 15 ml eingengt. Dabei kristallisiert das farblose Reaktionsprodukt aus. Es schmilzt bei 113–114 °C. Die Ausbeute beträgt 4,8 g, das sind 86,9% der Theorie.

Ber. f. $\text{As}(\text{NC}_4\text{H}_8\text{O})_3$

Molekulargewicht 333,25, gef. 316,8

As 22,48%; C 43,25%; H 7,26%; N 12,61%;
gef. As 22,92%; C 42,05%; H 7,84%; N 12,51%.

Umsetzung von Antimon(III)-chlorid mit Piperidin

3,4 g Antimon(III)-chlorid werden in 150 ml Benzol gelöst. Sodann wird eine Mischung von 23,5 ml Piperidin und 30 ml Benzol unter kräftigem Rühren zugetropft. Unter starker Erwärmung scheidet sich die Additionsverbindung als farbloses, mikrokristallines Pulver aus, welches sich oberhalb 215 °C zersetzt und in indifferenten Lösungsmitteln unlöslich ist. Die Ausbeute beträgt 7,05 g, d. i. 98% der Theorie.

Ber. f. $\text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{HNC}_5\text{H}_{10}$

Molekulargewicht 483,58

Sb 25,18%; Cl 22,00%; C 37,26%; H 6,88%; N 8,69%;
gef. Sb 25,01%; Cl 21,79%; C 37,94%; H 7,48%; N 8,89%.

Umsetzung von Antimon(III)-chlorid mit Morpholin

2 g Antimon(III)-chlorid werden in 150 ml Benzol gelöst. Nachdem die Lösung durch Einstellen in eine Eis-Kochsalz-Mischung gut gekühlt worden ist, tropft man langsam 20 g Morpholin zu. Jede Temperaturerhöhung muß vermieden werden, da sonst gelb gefärbte Nebenprodukte entstehen. Die farblose, kristalline Additionsverbindung wird mit Benzol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Sie schmilzt bei 83–84 °C. Die Ausbeute beträgt 3,9 g, d. i. 90,8% der Theorie.

Ber. f. $\text{SbCl}_3 \cdot 3 \text{NHC}_4\text{H}_8\text{O}$

Molekulargewicht 489,50

Sb 24,87%; Cl 21,73%; C 29,44%; H 5,56%; N 8,59%;
gef. Sb 25,02%; Cl 21,97%; C 28,94%; H 5,99%; N 8,64%.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Mai 1961.