

zinnjodid in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 85° auskrystallisiren; aus dem flüssig gebliebenen Antheil lassen sich durch Fraktionirung noch 0.5 g der obigen Fraction vom Sdp. $155-180^{\circ}$ erzielen. Die so insgesamt erhaltenen 3.9 g Flüssigkeit vom Sdp. $155-180^{\circ}$ werden nun nochmals fraktionirt und geben schliesslich etwa 2 g einer schweren, ganz ausserordentlich scharf riechenden Flüssigkeit vom Sdp. $160-170^{\circ}$. Dieses Oel ist seinen ganzen physikalischen und chemischen Eigenschaften nach nichts anderes als fast reines Trimethylzinnjodid, dessen Siedepunkt zu 170° angegeben wird. Die Angabe von Cahours, dass Trimethylzinnjodid mit Anilin ein krystallinisches Additionsproduct giebt, fanden wir bestätigt. Dasselbe bildet sich sofort beim Zusammengeben der Componenten und lässt sich aus Chloroform oder Alkohol umkrystallisiren.

Zürich, Chem. Universitäts-Laboratorium, im November 1904.

718. P. Pfeiffer: Zur Darstellung der Phenylverbindungen der Elemente der Phosphorgruppe.

(In Gemeinschaft mit Ida Heller und H. Pietsch.)

(Eingegangen am 30. November 1904.)

In Fortsetzung meiner früher veröffentlichten Untersuchungen¹⁾ über Einwirkung von Grignard'schem Reagens auf Metallhalogenide, welche eine sehr bequeme Methode zur Darstellung metallorganischer Verbindungen ergaben, habe ich die Einwirkung von Magnesiumphenylbromid auf die Halogenide dreiverthiger Elemente studiren lassen²⁾. Zur Anwendung³⁾ kamen PCl_3 , AsCl_3 , SbCl_3 und BiCl_3 ; aus ihnen entstanden in normaler Reaction, die zuerst von Michaelis beschriebenen Triphenylkörper $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, welche so leicht zugänglich geworden sind. Am heftigsten reagirt Phosphortrichlorid mit dem Grignard'schen Reagens, am wenigsten energisch Wismuthchlorid. Bemerkenswerth ist, dass in der Reihe dieser Phenylkörper der Schmelzpunkt von der Phosphorverbindung zur Arsen- und weiterhin zur Antimon-Verbindung fällt, um dann beim Wismuth wieder fast den der Phosphor-

¹⁾ P. Pfeiffer und K. Schnurmann, diese Berichte 37, 319 [1904]; P. Pfeiffer und P. Truskier, diese Berichte 37, 1125 [1904].

²⁾ Vor kurzem sind von V. Auger und M. Billy (Chem. Centralblatt 1904, II, 1451) auf analoge Weise aliphatische Phosphor-, Arsen-, und Antimon-Verbindungen dargestellt worden; die vorliegende Arbeit war bei Bekanntwerdung der Resultate dieser Forscher schon beendet.

³⁾ Ausserdem wurde aus *p*-Bromtoluol, Magnesium und Antimonbromid das Tritolylantimon dargestellt; siehe im experimentellen Theil.

verbindung zu erreichen: $P(C_6H_5)_3$ Schmp. 78.5° , $As(C_6H_5)_3$ Schmp. 57° , $Sb(C_6H_5)_3$ Schmp. 47° , $Bi(C_6H_5)_3$ Schmp. 77° .

1. Darstellung von Triphenylphosphor (H. Pietsch).

Man stellt aus 5.2 g Magnesium und 34.1 g Brombenzol eine ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid her und giebt zu derselben langsam in kleinen Portionen unter guter Kühlung 10 g Phosphortrichlorid. Das Reactionsproduct versetzt man vorsichtig nach einigen Stunden mit Wasser, säuert mit Salzsäure an, filtrirt, äthert mehrmals aus und lässt die ätherischen Schichten verdunsten; es krystallisirt dann roher Triphenylphosphor aus und zwar in einer Menge von etwa 3—3.5 g. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol erhält man analysenreines Material in Form durchsichtiger, farbloser Prismen oder Tafeln vom Schmp. 78.5° . Der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt ist 79° .

0.0633 g Subst.: 0.1902 g CO_2 , 0.0398 g H_2O .

Ber. C 82.4, H 5.7.

Gef. » 81.91, » 7.0.

2. Darstellung von Triphenylarsen (H. Pietsch).

Aus 4.1 g Magnesium und 26 g Brombenzol wird eine absolut ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid hergestellt und allmählich 10 g Arsenchlorid hinzugefügt. Dann wird nach einigen Stunden mit Wasser versetzt, mit Salzsäure angesäuert, die ätherische Schicht abgehoben und die wässrige Flüssigkeit noch einige Male ausgeäthert; die vereinigten Aethermengen werden mit Chlorcalcium getrocknet und verdunsten gelassen, worauf sich allmählich schöne, grosse, rhombische Tafeln des Triphenylarsens abscheiden, die den Schmp. 57° zeigen; in der Literatur ist $58—59^\circ$ angegeben. Im Maximum wurden 9.5 g des Körpers erhalten, der vor der Analyse aus Aether-Alkohol umkrystallisirt wurde.

0.0947 g Subst.: 0.2292 g CO_2 , 0.0430 g H_2O .

Ber. C 66.4, H 4.9.

Gef. » 66.0, » 5.1.

3. Darstellung von Triphenylantimon und Tri-*p*-tolylantimon (J. Heller).

Aus 20 g Brombenzol, 3 g Magnesium und absolutem Aether wird eine Auflösung von Phenylmagnesiumbromid hergestellt und zu derselben 9 g Antimonchlorid hinzugefügt. Dann wird etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden lang auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und die erkaltete Lösung portionenweise mit Wasser versetzt¹⁾. Aus der ätherischen

¹⁾ Beim Ansäuern mit Mineralsäuren treten Complicationen ein.

Schicht krystallisiren nach dem Verdunsten im Exsiccator compacte, durchsichtige, farblose Krystalle aus, die den Schmp. $46-48^{\circ}$ zeigen und ihren gesammten Eigenschaften nach identisch mit Triphenylantimon sind. Die Ausbeute beträgt etwa 5.5 g. Zur näheren Charakterisirung wurde der gebildete chlorfreie Körper durch Einleiten von Chlor in seine abgekühlte Lignoïn-Lösung in das Dichlorid $(C_6H_5)_3SbCl_2$ übergeführt. Dasselbe schied sich in laugen, farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 141.5° ab. Die Chlorbestimmung ergab folgende Resultate:

0.1300 g Sbst.: 0.0880 g AgCl. — 0.1585 g Sbst.: 0.1080 g AgCl.

Ber. Cl 16.82. Gef. Cl 16.63, 16.77.

Aehnlich wie Triphenylantimon lässt sich auch Tri-*p*-tolylantimon darstellen. Angewandt wurden 20 g *p*-Bromtoluol, 3 g Magnesium und 14 g Antimonbromid; die ätherische Lösung schied in diesem Falle beim Verdunsten eine weisse, pulverige Masse aus, die aus Methylalkohol umkrystallisirt wurde; es entstanden so schöne, farblose Kryställchen vom Schmp. 126° , die in ihren Eigenschaften übereinstimmten mit dem von Michaelis beschriebenen Tritolylantimon. Zur näheren Charakterisirung wurde der Körper in Aether gelöst und zu der Lösung allmählich Brom gegeben; es krystallisirte sofort in sehr guter Ausbeute ein schwerer, pulveriger Niederschlag aus vom Schmp. 230° , der durch Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol in durchsichtigen, farblosen Krystallen erhalten wurde. In der Literatur findet sich für *p*- $(C_6H_4.CH_3)_3SbBr_2$ der Schmp. $233-234^{\circ}$ angegeben.

4. Darstellung von Triphenylwismuth (H. Pietsch).

In einem Kolben mit Rückflusskühler werden $2\frac{1}{2}$ g Magnesiumband mit 15 g Brombenzol übergossen und dann 50–60 ccm absoluter Aether hinzugegeben. Nachdem sich das Magnesium (durch Erwärmen des Ganzen) aufgelöst hat, fügt man portionenweise 10 g Wismuthchlorid hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade etwa 2 Stunden lang zum Sieden. Dann lässt man erkalten, zersetzt mit Wasser und hebt die ätherische Schicht ab. Beim Verdunsten des Aethers krystallisiren gelblich-weisse, kleine Nadeln vom ungefähren Schmp. 76° aus. Die Ausbeute beträgt etwa 3.5 g. Durch Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol lassen sich lange, farblose Nadeln erhalten, die bei $77-78^{\circ}$ schmelzen und sich als identisch mit dem von Michaelis zuerst beschriebenen Triphenylwismuth, Schmp. 78° , erweisen. Das ursprüngliche Reactionsproduct mit Salzsäure anzusäuern ist durchaus

zu vermeiden, da die Ausbeute an Triphenylwismuth dann ganz minimal wird.

0.0902 g Sbst.: 0.1611 g CO_2 , 0.0291 g H_2O .

Ber. C 49.2, H 3.4.

Gef. » 48.7, » 3.5.

Zürich, Chem. Univ.-Labor. im November 1904.

719. Wilhelm Steinkopf:

Versuche zur Synthese des Nitroacetonitrils.

(I. Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 1. December 1904.)

Durch die Arbeiten von Steiner¹⁾, Scholl²⁾ und Nef³⁾ ist die Ansicht Kekulé's⁴⁾, dass Knallsäure identisch mit Nitroacetonitril sei, widerlegt worden. Insofern hat die Darstellung des wahren Nitroacetonitrils gewisse Maassen nur noch historisches Interesse. Vor einigen Jahren hat Scholl⁵⁾, allerdings mit negativem Erfolge, die Darstellung von Nitroacetonitril durch Einwirkung von Bromcyan auf Natriumnitromethan und von Silbernitrit auf Jodacetonitril versucht. Auf Anregung von Prof. Dr. Scholl habe ich diese synthetischen Versuche auf verschiedenen Wegen wieder aufgenommen und theile im Folgenden meine bisherigen Ergebnisse, insbesondere soweit sie sich auf die Darstellung des Nitroacetamids aus Nitroessigester beziehen, mit, da kürzlich F. Ratz⁶⁾ die Darstellung des Nitroacetamids aus Nitromalonamid beschrieben und damit das seit längerer Zeit von mir bearbeitete Gebiet betreten hat.

Der Versuch, vom Nitroessigester zum Nitroacetamid und von diesem durch Destillation mit Phosphorpentoxyd zum Nitroacetonitril zu gelangen, lag ja sehr nahe. Wenn ich diesen Weg zunächst nicht einschlug, so geschah dies, weil bei Beginn meiner Arbeit nur zwei Methoden⁷⁾ zur Darstellung des Nitroessigesters bekannt und beide

¹⁾ Steiner, diese Berichte 16, 1484, 2420 [1883].

²⁾ Scholl, diese Berichte 24, 573, 580 [1891].

³⁾ Nef, Ann. d. Chem. 280, 303 [1894].

⁴⁾ Kekulé, Ann. d. Chem. 101, 206.

⁵⁾ Scholl, diese Berichte 29, 2415 [1896].

⁶⁾ Monatsh. für Chem. 25, 687 [1904].

⁷⁾ Bouveault und Wahl, Compt. rend. 131, 748 [1900] und Wahl, Compt. rend. 132, 1050 [1901].