

184. Gerhard Grüttner und Maximilian Wiernik:

Neue heterocyclische Systeme. I.

Piperidin-Analoge, in denen das Stickstoffatom durch
Phosphor, Arsen, Antimon oder Wismut ersetzt ist.

[Aus dem Anorgan. Labor. der Kgl. Techn. Hochschule zu Charlottenburg.]

(Eingegangen am 12. August 1915.)

Bisher sind nur wenige Elemente bekannt geworden, welche mit einem Kohlenstoffskelett ein wahres heterocyclisches System bilden können. Man erkannte diese Eigenschaft in weitergehendem Maße wohl nur dem Stickstoff, den Elementen der Sauerstoffgruppe, und nach den neuerdings veröffentlichten Untersuchungen von A. Bygden¹⁾ auch dem Silicium zu.

Vor einiger Zeit hat sich S. Hilpert zusammen mit dem einen von uns²⁾ mit der Frage beschäftigt, ob das Quecksilberatom diese Fähigkeit besitzt. Obwohl durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf 1,5-Dibrompentan Verbindungen erhalten wurden, in denen sicherlich eine ringförmige Anordnung der Atome angenommen werden muß, gaben die Molekulargewichtsbestimmungen keine zuverlässige Auskunft darüber, ob hier wirklich der beabsichtigte 6-Ring vorlag. Die physikalischen Eigenschaften sprachen eher für ein höher molekulares Ringsystem³⁾.

Wir haben nunmehr auf breiterer Grundlage die Bearbeitung der Frage begonnen, welche Elemente außer den genannten imstande sind, mit einem reinen Kohlenstoffskelett ein wahres heterocyclisches System zu bilden.

Um die Ergebnisse vom Standpunkt der Spannungstheorie aus beurteilen und Schlüsse über die mutmaßliche Richtung der Valenzkräfte des ringschließenden Elementes ziehen zu können, haben wir zunächst die Synthese ganz einfacher Ringe ohne Substituenten und Seitenketten ausgeführt, die außer Kohlenstoff nur ein einziges anderes Atom enthalten, über deren Konstitution und Molekulargröße also kein Zweifel bestehen kann.

Bisher ist uns die Darstellung von 5-, 6- und 7-gliedrigen Ring-systemen gelungen, die außer Kohlenstoff ein Atom eines der Elemente Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut, Silicium, Zinn, Blei oder Thallium enthalten.

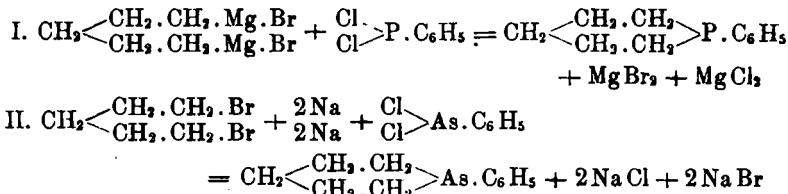
¹⁾ B. 48, 1236 [1915]. Die zitierte Arbeit veranlaßt uns, den ersten Teil unserer Untersuchungen jetzt schon zu veröffentlichen.

²⁾ B. 47, 186 [1914]. ³⁾ Vgl. v. Braun, B. 47, 490 [1914].

Wir veröffentlichen hier den ersten Teil unserer Untersuchungen: die Darstellung¹⁾ 6-gliedriger heterocyclischer Systeme, die aus 5 Kohlenstoffatomen und einem Atom eines der Elemente Phosphor, Arsen, Antimon oder Wismut bestehen.

Als Ausgangsmaterial diente durchweg das nach der eleganten Methode v. Brauns²⁾ leicht zugängliche 1.5-Dibrom-pentan³⁾. Durch Umsetzung seiner Magnesiumverbindung mit den Halogeniden der Elemente der Phosphorgruppe, in einzelnen Fällen auch durch Herausnahme des Halogens aus einem Gemisch von 1.5-Dibrompentan (oder 1.5-Dichlorpentan) und dem Halogenid konnte der gewünschte Ringschluß glatt erzielt werden. Die dritte für den Ringschluß nicht in Betracht kommende Valenz des Phosphors usw. wurde von der Beteiligung an der Reaktion dadurch ausgeschlossen, daß Monoalkyl-dihalogenide vom Typus OrgMeHal₂ zur Verwendung gelangten⁴⁾. Eine Variation des organischen Radikals hatte in den untersuchten Fällen keinen bemerkbaren Einfluß auf das Zustandekommen des Ringes.

Die Synthese der Ringsysteme wird durch folgende Gleichungen wiedergegeben:



¹⁾ D. R.-P. ang.

²⁾ B. 37, 3210 [1904].

³⁾ Das zu dieser Untersuchung benötigte 1.5-Dibrompentan wurde von den mir auf Veranlassung des wissenschaftlichen Beirats des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie aus der Leo Gans-Stiftung gütigst zur Verfügung gestellten Mitteln beschafft. Ich spreche an dieser Stelle für die Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus. Grütner.

⁴⁾ Bygdén hat bei der Umsetzung von Diäthylsiliciumdichlorid mit der Magnesiumverbindung des 1.5-Dibrompentans das Diäthyl-cyclopentamethylen-silican nicht glatt erhalten können. Wir hatten diese Verbindungen schon vor einiger Zeit bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von 1.5-Dibrompentan und Diäthylsiliciumdichlorid in absolutem Äther rein erhalten, allerdings nur in mäßiger Ausbeute. Möglicherweise liegt hier eine sterische Hinderung vor, wenn das Diäthylsiliciumdichlorid die *trans*-Form ist, und ein Ringschluß zwischen *trans*-Stellungen schwieriger zustande kommt. Hierfür würde sprechen, daß die Darstellung von Diäthyl-cyclopentamethylen-Zinn, über das wir demnächst berichten werden, aus der Magnesiumverbindung des 1.5-Dibrompentans und Diäthylzinn-dibromid ohne Schwierigkeiten gelingt, wie ja auch Pfeiffer (Z. a. Ch. 17, 92) nachgewiesen hat, daß bei Verbindungen Org₂-Sn-Hal₂ keine *cis-trans*-Isomerie auftritt.

Die so erhaltenen Verbindungen sind also einerseits Analoga der *N*-substituierten Piperidine, andererseits gemischte tertiäre Phosphine, Arsine usw., denen sie sich in ihrem chemischen Verhalten in weitgehendem Maße anschließen. In physikalischer Hinsicht bestätigt ein Vergleich der Siedepunkte die Braunsche Annahme¹⁾, nach welcher der Ersatz zweier Äthylgruppen durch eine Pentamethylengruppe den Siedepunkt der Verbindung um etwa 50° erhöht. Auch beim spezifischen Gewicht findet in diesem Falle, wie wir feststellen konnten, durchweg eine geringe Zunahme statt.

Die erwähnten Konstanten, sowie der Brechungsexponent (n_D) und die Dispersionsgröße ($n_F - n_C$) steigen mit dem Atomgewicht des ringschließenden Atoms.

Mit unseren Ringsystemen sind nunmehr die sämtlichen Analoga zu dem von Braun²⁾ beschriebenen Phenylpiperidin bekannt, außer der Wismutverbindung. Ihre Reindarstellung dürfte nach dieser Methode kaum möglich sein, weil sie vermutlich nicht krystallisieren und auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt flüchtig sein wird. Das erheblich niedriger siedende Äthyl-cyclopentamethylenwismut haben wir dagegen rein erhalten können.

Die Frage, ob man zu unseren Verbindungen analog der Braunschen Darstellungsweise für Phenyl-piperidin aus 1,5-Dibrompentan und Anilin³⁾ gelangen kann, bildet den Gegenstand einer noch laufenden Untersuchung.

Der Beweis, daß in den zu beschreibenden Körpern tatsächlich die monomolekularen 6-gliedrigen Ringsysteme vorliegen, gründet sich außer auf die erwähnten Siedepunktsanalogen besonders auf die Bestimmungen der Molekulargewichte durch Gefrierpunktserniedrigung von Benzol. Bei den verschiedensten Konzentrationen wurden übereinstimmend nahezu die berechneten Werte gefunden. Daß wirklich ringförmige Gebilde gedachter Natur vorliegen, dürfte durch die interessante Spaltung der Chloradditionsprodukte bewiesen sein. Bei ihrer Destillation unter vermindertem Druck wurde 1,5-Dichlorpentan, also das Ausgangsmaterial zurückgewonnen, ein Beweis dafür, daß die Pentamethylengruppe unverändert geblieben ist.

Bemerkung zur Darstellung der Ausgangsmaterialien⁴⁾.

Phosphenylchlorid und *p*-Tolyl-dichlor-phosphin wurden nach den Angaben von Michaelis⁴⁾ durch 36-stündigtes Kochen des

¹⁾ B. 47, 491 [1914]. ²⁾ B. 37, 3212 [1904].

³⁾ Bei der Herstellung der Ausgangsprodukte hat uns Hr. cand. chem. E. Krause mit Geschicklichkeit und Fleiß unterstützt. Wir sprechen ihm dafür unseren besten Dank aus.

⁴⁾ A. 212, 205.

Kohlenwasserstoffs mit Phosphortrichlorid und Aluminiumchlorid dargestellt. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes geschah in etwas abgeänderter Weise. Zunächst wurde der Kohlenwasserstoff bei gewöhnlichem Druck in Kohlensäure abdestilliert, und der dickflüssige Rückstand der Destillation unter 18—20 mm Druck in Kohlensäure unterworfen, bis bei 230° Ölbadtemperatur nichts nennenswertes mehr überging. Das Destillat wurde durch Rektifikation unter verminderter Druck, das Tolyl-dichlor-phosphin außerdem durch Ausfrieren nach Michaelis gereinigt. Hierdurch wurde die von Michaelis¹⁾ bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck beobachtete Zersetzung des Chlorphosphins durch das Aluminiumchlorid vermieden und allem Anschein nach auch das Chlorphosphin aus der Aluminiumchlorid-Verbindung größtenteils gewonnen; wenigstens übertrafen die erhaltenen Ausbeuten, besonders beim Phosphenylchlorid, die besten von Michaelis angegebenen ganz beträchtlich, obwohl nur käufliches Aluminiumchlorid verwendet wurde.

Über die Darstellung des Phenyl-dichlor-stibins wird demnächst ausführlich berichtet werden.

Die Magnesiumverbindungen des 1.5-Dibrompentans wurde zu meist ohne die von Hilpert und Grüttner²⁾ zur Erzielung besserer Ausbeuten empfohlenen Vorsichtsmaßregeln (möglichst gemäßigte Einwirkung) dargestellt, weil die angewandten großen Mengen die Reaktionsdauer ganz unverhältnismäßig erhöht hätten. Bei Beachtung der genannten Vorschrift vermindert sich selbstverständlich die Menge des erforderlichen Dibrompentans. Die im experimentellen Teil in Klammern beigefügten Zahlen geben diesen Wert an, während die höheren nicht eingeklammerten Zahlen die Menge des benötigten 1.5-Dibrompentans bei schnell verlaufender Einwirkung bezeichnen.

Experimentelles.

Cyclopentamethylen-phenyl-phosphin, $(CH_3)_5 > P.C_6H_5$.

In die Magnesiumverbindung aus 100 g (75 g) 1.5-Dibrompentan in etwa 500 g absolutem Äther wurden 50 g Phosphenylchlorid, mit dem dreifachen Volumen absolutem Äther verdünnt, unter Schütteln und Abkühlen eingetragen. Es bildete sich unter mäßiger Wärmeentwicklung ein weißer Niederschlag, der beim Umschwenken wieder in Lösung ging. Gegen Ende der Reaktion wurde der Kolbeninhalt infolge ausgeschiedenen Magnesiumsalzes dicklich. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Äther bei gewöhnlichem Druck in Wasserstoffatmosphäre abdestilliert und die zurückbleibende

¹⁾ A. 293, 199 [1896].

²⁾ B. 47, 177 [1914].

weiße, poröse Masse bei verminderter Druck in Wasserstoff weiter der Destillation aus dem Metallbade bis zur Badtemperatur von 360° unterworfen.

Es erwies sich als gänzlich unzweckmäßig, die Magnesiumverbindung mit Wasser und Säure zu zersetzen, da hierbei die Reaktion offenbar in anderem Sinne verlief. Die Ausbeute an Cyclopentamethylen-phenyl-phosphin wurde erheblich vermindert. Die sauren wäßrigen Lösungen gaben beim Alkalischmachen einen weißen Niederschlag, der vermutlich das Alkalosalz einer phosphinigen Säure enthielt. Durch Essigsäure wurde ein Öl ausgeschieden, das in Wasser und Mineralsäuren in der Wärme löslich ist.

Das obige Destillat wurde bei verminderter Druck im Kohlensäurestrom fraktioniert. Anfangs ging ein fester, weißer, an der Luft selbstentzündlicher Körper über¹⁾). Nach wenigem Vorlauf destillierten dann unter 22—24 mm Druck zwischen 153—155° 20 g Phosphin über, die bei nochmaliger Destillation 18 g analysenreines Cyclopentamethylen-phenyl-phosphin lieferten. Sdp.22—24 mm = 154—155°, Sdp.16—18 mm = 143—144°. Farbloses Öl von charakteristischem Phosphingeruch; raucht und oxydiert sich nicht merklich an der Luft. Wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther; reduziert kräftig neutrale und schwach salpetersaure Silbernitratlösung.

0.5296 g Sbst.: 1.4190 g CO₂, 0.4023 g H₂O. — 0.3784 g Sbst.: 0.2385 g Mg₂P₂O₇.

C₁₁H₁₅P (178.1). Ber. C 74.11, H 8.49, P 17.43.
Gef. » 78.73, » 8.50, » 17.57.

0.3213 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆: 0.549° Gefrierpunktserniedrigung.

0.3213 » » » 85.2 » C₆H₆: 0.252° »

Mol.-Gew. Ber. 178. Gef. 169, 185.

$$d_4^{21.6} = 1.0306, n_D^{20} = 1.5886, n_F - n_C^{20} = 0.02096.$$

Quecksilberchlorid-Additionsprodukt: Beim Zusammenbringen der Komponenten in stark verdünnt alkoholischer Lösung als dicker, weißer Niederschlag erhalten, schwer löslich in Chloroform, sehr leicht löslich in Pyridin.

Schmelzpunkt nicht unzerstet gegen 172° (unkorr.).

0.3984 g Sbst.: 0.4270 g CO₂, 0.1189 g H₂O. — 0.2896 g Sbst.: 0.7191 g Mg₂P₂O₇. — 0.4141 g Sbst.: 0.2132 g HgS. — 0.3814 g Sbst.: 0.2426 g AgCl.

C₁₁H₁₅PHgCl₂ (449.6). Ber. C 29.36, H 3.36, P 6.90, Hg 44.62, Cl 15.77.
Gef. » 29.23, » 3.34, » 6.92, » 44.38, » 15.74.

¹⁾ Er wurde bereits von Michaelis bei der Darstellung des Phosphenylchlorids beobachtet. A. 181, 286 [1876].

Jodäthylat: Mit Alkohol verdünntes Cyclopentamethylen-phenyl-phosphin wurde mit Jodäthyl eine halbe Stunde am Rückflußkübler zum Sieden erhitzt; der Alkohol an der Luft verdampft und das zurückbleibende farblose Öl mit Ligroin angereiben und aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroin umkristallisiert. Feine, schneeweisse Krystalle, die scharf bei 188° (unkorr.) schmelzen.

0.4953 g Sbst.: 0.1674 g Mg₂P₂O₇. — 0.4189 g Sbst.: 0.2940 g AgJ.

C₁₈H₂₀PJ (334.1). Ber. P 9.29, J 37.99.

Gef. » 9.42, » 37.94.

Tetrachlorkohlenstoff-Additionsprodukt: Beim Eintropfen des Cyclopentamethylen-phenyl-phosphins in kalte Tetrachlorkohlenstofflösung erfolgte explosionsartige Reaktion unter Bildung eines braunen, schwach verharzten, in Tetrachlorkohlenstoff unlöslichen Öles. Wurde das Phosphin vorher mit absolutem Äther verdünnt, so reagierten die Komponenten unter Bildung eines weißen Niederschlags, der unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit abgesaugt und getrocknet wurde. Er enthielt 15.87% direkt fällbaren Chlors. Da die Substanz hygroskopischer als Phosphorpentoxid war, konnte eine genauere Untersuchung bisher nicht stattfinden.

Cyclopentamethylen-p-tolyl-phosphin, (CH₃)₅P.p-C₆H₇.

In die Magnesiumverbindung aus 100 g (75 g) 1,5-Dibrompentan in etwa 500 g absolutem Äther wurden 45 g p-Tolyl-dichlor-phosphin mit dem dreifachen Volumen Äther verdünnt, unter Schütteln und Abkühlen eingetragen und wie beim Cyclopentamethylen-phenyl-phosphin weiter behandelt. Das Destillat wurde bei verminderter Druck in Kohlensäureatmosphäre der fraktionierten Destillation unterworfen. Nach wenigen Tropfen Vorlauf ging die Hauptmenge unter 25 mm Druck zwischen 165—170° über. Eine nochmalige Destillation dieses Anteils lieferte 17 g analysenreines Cyclopentamethylen-p-tolyl-phosphin vom Sdp.₂₄ mm = 167—168° (unkorr.). In seinen Eigenschaften gleicht es völlig dem Cyclopentamethylen-phenyl-phosphin.

0.2480 g Sbst.: 0.6812 g CO₂, 0.1985 g H₂O. — 0.8422 g Sbst.: 0.4910 g Mg₂P₂O₇.

C₁₂H₁₇P (192.1). Ber. C 74.96, H 8.92, P 16.16.

Gef. » 74.91, » 8.96, » 16.25.

0.3268 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆: 0.525° Gefrierpunktserniedrigung.

0.3268 » » » 35.2 » C₆H₆: 0.255° »

Mol.-Gew. Ber. 192. Gef. 187, 192.

d₄²⁰ = 1.0007, n_D^{22.2} = 1.5729, n_F—n_C^{22.2} = 0.01981.

Chlorid. Beim Einleiten von trocknem Chlor in die Ligroin-lösung des Cyclopentamethylen-p-tolyl-phosphins schied sich zuerst ein Chlorid in schönen, weißen Krystallen aus, die bei längerem Einleiten in ein schwach gelblich gefärbtes, ziemlich zersetzliches Öl übergingen.

Bei der Destillation unter verminderter Druck spaltete dieses Öl 1,5-Dichlorpentan ab. Näheres über die Spaltung siehe beim Cyclopentamethylen-phenyl-arsin.

Quecksilberchlorid-Additionsprodukt: Beim Zusammengießen der Komponenten in verdünnt alkoholischer Lösung in weißen, mikroskopischen nadelförmigen Krystallen erhalten, unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol und Chloroform, leicht löslich in Pyridin. Beim Umkristallisieren aus Pyridin und Alkohol erhält man schöne große, zu Sternen und Kreuzen vereinigte Nadeln, die scharf bei 157° (unkorr.) schmelzen.

0.4753 g Sbst.: 0.5400 g CO₂, 0.1573 g H₂O. — 0.2998 g Sbst.: 0.7231 g Mg₃P₂O₇. — 0.3152 g Sbst.: 0.1562 g HgS. — 0.3814 g Sbst.: 0.2855 g AgCl.

C₁₁H₁₇PHgCl₂ (463.6). Ber. C 31.06, H 3.69, P 6.69, Hg 43.27, Cl 15.30. Gef. • 30.99, • 3.70, • 6.72, • 42.72, • 15.28.

Tetrachlorkohlenstoff-Additionsprodukt:

Genau wie beim Cyclopentamethylen-phenyl-phosphin.

Jodmethyлат: Beim Eintropfen von Jodmethyl in das Phosphin bildete sich bei heftiger Reaktion und unter Zischen ein gelbliches Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Jodäthylat: Bei gewöhnlicher Temperatur in langsamer Reaktion, schneller bei Wasserbadtemperatur wurde ein gelbliches Öl erhalten, das beim Anreiben mit Ligroin zu weißen Krystallen erstarrte; das aus Alkohol + Ligroin umkristallisierte Produkt schmolz scharf bei 163—164° (unkorr.).

0.2869 g Sbst.: 0.0918 g Mg₃P₂O₇. — 0.4008 g Sbst.: 0.2693 g AgJ.

C₁₄H₂₂PJ (348.1). Ber. P 8.91, J 36.46.

Gef. • 8.91, • 36.32.

Cyclopentamethylen-phenyl-arsin, (CH₃)₅As.C₆H₅.

1. Darstellung mittels Magnesiums.

In die Magnesiumverbindung aus 100 g (75 g) 1,5-Dibrompentan in 500 g absolutem Äther wurden unter kräftigem Schütteln und Abkühlen 75 g Phenyl-dichlor-arsin, mit dem dreifachen Volumen absolutem Äther verdünnt, langsam eingetragen. Es bildete sich unter mäßiger Wärmeentwicklung ein weißer Niederschlag, der sich beim Umschwenken wieder auflöste. Gegen Ende der Reaktion wurde die Masse durch ausgeschiedenes Magnesiumsalz dicklich. Nach 1/2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde mit Wasser zersetzt, mit Salzsäure angesäuert, die abgetrennte Ätherlösung mit verdünnter Kalilauge ausgeschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet, und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende, fast farblose Öl wurde unter 18—20 mm Druck in Kohlensäure fraktioniert.

Nach wenigen Tropfen Vorlauf stieg das Thermometer rasch auf 150° und nun destillierte innerhalb weniger Grade reines Cyclopenta-

methylen-phenyl-arsin über. Das bis 160° aufgefangene lieferte beim nochmaligen Fraktionieren unter 18—20 mm in Kohlensäure 24 g eines bei 153—154° siedenden Produktes. Farbloses, etwas dickliches Öl von schwachem, nicht angenehmem Geruch. Oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich an der Luft. Wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol. Mischbar mit Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

0.4984 g Sbst.: 1.0900 g CO₂, 0.3024 g H₂O. — 0.3160 g Sbst.: 0.2179 g As₂S₅.

C₁₁H₁₅As (222.1). Ber. C 59.44, H 6.81, As 33.75.

Gef. * 59.64, * 6.79, * 33.32.

1.5823 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆: 2.196° Gefrierpunktserniedrigung.

1.5823 * * * 35.2 * C₆H₆: 1.114° *

Mol.-Gew. Ber. 222. Gef. 215, 211.

$$D_4^{20} = 1.2480, n_{D^{\circ}}^{21.4} = 1.5944, n_F - n_C^{22.4} = 0.02167.$$

2. Darstellung mittels Natriums.

Diese Darstellungsweise ist weniger vorteilhaft, da die Ausbeute geringer ist.

Zu einem Gemisch von 100 g 1,5-Dibrompentan (oder 61 g 1,5-Dichlорpentan), 95 g Phenyl-dichlor-arsin und 750 ccm absolutem Äther über 50 g Natriumdraht wurden 10 ccm Essigester gegeben. Die Reaktion begann sofort und mußte durch gute Kühlung gemäßigt werden. Nach beendeter Einwirkung wurde noch 2 Stunden zum Sieden erwärmt, der Äther abdekannt, der Rückstand mit 100 ccm Äther ausgezogen und die vereinigten Lösungen mit 5-prozentiger Kalilauge geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Filtrieren und Trocknen über Chlorcalcium wurde der Äther abdestilliert und der schwach gelbliche Rückstand unter vermindertem Druck in Kohlensäure fraktioniert.

Unter 18—20 mm Druck stieg das Thermometer nach wenigen Tropfen Vorlauf rasch auf 150° und nun destillierte innerhalb weniger Grade reines Cyclopentamethyl-phenyl-arsin über. Das bis 165° übergehende lieferte beim nochmaligen Destillieren unter 18—20 mm Druck in Kohlensäure 15 g eines bei 153—154° siedenden Produktes.

0.2522 g Sbst.: 0.5502 g CO₂, 0.1544 g H₂O. — 0.2844 g Sbst.: 0.1972 g As₂S₅.

C₁₁H₁₅As (222.1). Ber. C 59.44, H 6.81, As 33.75.

Gef. * 59.50, * 6.85, * 33.50.

Chlorid: Beim Einleiten von scharf getrocknetem Chlor in die Lösung des Arsins in trockenem Tetrachlorkohlenstoff unter guter Kühlung und Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum über Phosphorpentoxyd erhalten. Aus konzentrierten Lösungen derbe, farb-

lose Prismen, aus verdünnten Lösungen beim Abdunsten farblose Blättchen.

Außerordentlich empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Wird an freier Luft in wenigen Sekunden mißfarben und klebrig. Löst sich leicht in Wasser und Alkohol unter Zersetzung.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes mußte im Darstellungs-kolben selbst geschehen, da Präparate, die nur einen Augenblick mit feuchter Luft in Berührung gekommen waren, unscharfe Schmelz-punkte zeigten. Schmp. 138—139° (unkorr.).

0.4137 g Sbst.: 0.6830 g CO₂, 0.1911 g H₂O. — 0.3462 g Sbst.: 0.2812 g As, S₈. — 0.5179 g Sbst.: 0.5065 g Ag Cl.

C₁₁H₁₅AsCl₃ (293). Ber. C 45.05, H 5.16, As 25.58, Cl 24.21.
Gef. » 45.02, » 5.17, * 25.21, » 24.19.

Spaltung des Chlorids: Aus 10 g Arsin dargestelltes Chlorid wurde in sorgfältig getrockneter Kohlensäureatmosphäre auf 150° er-hitzt und dann unter 20 mm Druck destilliert. Bei 150° begann ein farbloses, flüssiges Destillat überzugehen. Die Temperatur stieg unter langsamer Destillation stetig bis 205°. Dann kam bis 216° eine größere Fraktion. Im Kolben blieb nur ein sehr geringer Rück-stand.

Das Destillat wurde noch einmal unter 20 mm Druck destilliert. Fraktion I bis 200°, Fraktion II 200—216°.

Fraktion I wurde in Äther gelöst, mit ätherischer Jodlösung ver-setzt, bis die Jodfarbe beständig war, mit verdünnter Kalilauge aus-geschüttelt und der Äther abgedampft. Der Rückstand zeigte den Sdp. 766 mm = 180° und war reines 1.5-Dichlorpentan¹⁾.

0.1462 g Sbst.: 0.2264 g CO₂, 0.0942 g H₂O. — 0.4235 g Sbst.: 0.8652 g Ag Cl.

C₅H₁₀Cl₂ (141.0). Ber. C 42.46, H 7.14, Cl 50.30.
Gef. * 42.23, » 7.21, * 50.54.

Fraktion II erwies sich als ein Gemisch einer halogenfreien und einer halogenhaltigen Arsenverbindung, deren Konstitution noch nicht ermittelt werden konnte.

Das Bromid konnte nur als Öl erhalten werden.

Das Dijodid bildet blaßgelbe Krystalle, das Tetrajodid ein braunes Öl.

Quecksilberchlorid-Additionsprodukt: Röhrt man festes Queck-silberacetat in geringem Überschuß (6.5 g) in das Arsin (4.4 g) ein, so er-starrt alles unter starker Erhitzung zu einer trocknen, bröcklichen Masse, die von heißem Methylalkohol (35 ccm) bis auf einen ganz geringen, grauen

¹⁾ Sdp. 760 mm 176—178°.

Rückstand klar aufgenommen wird. Die Lösung scheidet beim Verdunsten schöne, lange Nadeln des Acetats aus, das ziemlich zersetztlich und in allen Lösungsmitteln leicht löslich ist.

Die methylalkoholische Lösung des Acetats gab, mit einem geringen Überschuß 10-prozentiger, methylalkoholischer Chlorcalciumlösung versetzt, einen weißen Niederschlag des schwer löslichen Chlorids, der abgesaugt und aus Chloroform umkristallisiert wurde. Lange, haarfeine Nadeln. Schmp. 201.5—202° (unkorr.). Das gleiche Chlorid entstand auch beim Zusammengießen der Komponenten in verdünnt alkoholischer Lösung.

0.4358 g Sbst.: 0.4255 g CO₂, 0.1199 g H₂O. — 0.2080 g Sbst.: 0.0965 g HgS. — 0.2894 g Sbst.: 0.1663 g AgCl (nach Carius). — 0.3335 g Sbst.: 0.1920 g AgCl (direkt gefällt).



Ber. C 26.74, H 3.06, As 15.19, Hg 40.64, Cl 14.37.

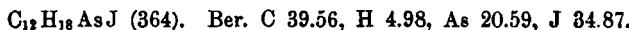
Gef. > 26.63, > 3.07, • — , > 40.00, > 14.21, 14.24.

Alkyl-cyclopentamethylen-phenyl-arsoniumjodide.

Sämtliche Additionsprodukte wurden durch mehrstündigiges Erwärmen des Arsins mit einem Überschuß des Jodalkyls auf dem Wasserbade dargestellt und aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroin umkristallisiert.

Jodmethylat: Weiße Blättchen. Schmolzen unter geringer Gelbfärbung scharf bei 179.5° (unkorr.).

0.2984 g Sbst.: 0.4319 g CO₂, 0.1339 g H₂O. — 0.5326 g Sbst.: 0.2261 g As₂S₃.



Gef. • 39.47, • 5.02, • 20.51, • — .

Jodäthylat: Derbe, weiße Prismen. Schmp. 185° (unkorr.).

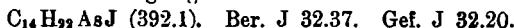
0.4789 g Sbst.: 0.2965 g AgJ. — 0.5614 g Sbst.: 0.2305 g As₂S₃.



Gef. > 33.47, > 19.84.

Jod-prim.-propylat: Weiße Krystalle. Schmp. 137—138° (unkorr.) unter Gelbfärbung.

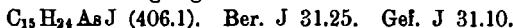
0.3695 g Sbst.: 0.2201 g AgJ.



Jod-sek.-propylat: Weiße Krystalle.

Jod-norm.-prim.-butylat: Weiße strahlige Krystalle. Schmp. 140° uncorr.).

0.4860 g Sbst.: 0.2796 g AgJ.



Die drei anderen Butyl-jodide wurden auch bei 3—4-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht mehr addiert.

Cyclopentamethylen-*p*-tolyl-arsin. $(CH_2)_5 > As \cdot p \cdot C_7 H_7$.

Zu der Magnesiumverbindung aus 100 g (75 g) 1.5-Dibrompentan in etwa 500 g absolutem Äther wurden 70 g *p*-Tolyl-dichlor-arsin verdünnt mit dem dreifachen Volumen Äther langsam zugegeben und das Produkt wie die Phenylverbindung behandelt.

Beim Fraktionieren unter 20 mm Druck in Kohlensäure-Atmosphäre gingen bis 150° geringe Mengen Vorlauf über; dann stieg das Thermometer rasch auf 162° und jetzt destillierte innerhalb weniger Grade nahezu reines Cyclopentamethylen-*p*-tolyl-arsin. Das bis 170° übergegangene wurde noch einmal destilliert. Man erhält so etwa 22 g eines analysenreinen Produkts vom Sdp._{20 mm} = 162—163°. Sdp._{50 mm} = 177—178°.

Farbloses Öl, von schwachem, wenig angenehmem Geruch. Oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich an der Luft. Wenig löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Leicht in heißem Alkohol, Äther, Petroläther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff.

0.3784 g Sbst.: 0.8334 g CO₂, 0.2429 g H₂O. — 0.3423 g Sbst.: 0.2245 g As₂S₅.

C₁₂H₁₇As (236.1). Ber. C 60.99, H 7.25, As 31.75.
Gef. • 60.87, • 7.28, • 31.69.

0.4280 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆: 0.517° Gefrierpunktserniedrigung.

Mol.-Gew. Ber. 236. Gef. 240.

d₄²⁰ = 1.2174, n_D²⁰ = 1.5948, n_F—n_C²⁰ = 0.02068.

Cyclopentamethylen-*p*-tolyl-arsin kann genau wie die Phenylverbindung auch aus 1.5-Dihalogenpentan, Tolyl-dichlor-arsin und Natrium dargestellt werden.

Chlorid: Wie die Phenylverbindung dargestellt. Schneeweisse Nadeln aus Tetrachlorkohlenstoff. Schmp. 134° (unkorr.). Löst sich in Alkohol und wird dabei in das Hydroxyd verwandelt.

0.6428 g Sbst.: 0.1000 g CO₂, 0.3268 g H₂O. — 0.8200 g Sbst.: 0.4162 g As₂S₅. — 0.4785 g Sbst.: 0.4425 g AgCl.

C₁₂H₁₇AsCl₂ (307.0). Ber. C 46.90, H 5.58, As 24.42, Cl 23.10.
Gef. • 46.67, • 5.69, • 24.52, • 22.88.

Die Spaltung bei der Destillation unter verminderter Druck verlief völlig analog der Phenylverbindung.

Quecksilberchlorid-Additionsprodukt: Beim Zusammengießen der Komponenten in verdünnt alkoholischer Lösung als feiner, weißer Niederschlag erhalten. Aus viel Chloroform umkristallisiert lange, haarfeine Nadeln beim Abdunsten, flimmernde Stäbchen aus heißen Lösungen beim starken Abkühlen. Schmp. 175° (unkorr.). Spielend löslich in Pyridin, sonst sehr schwer löslich.

0.5274 g Sbst.: 0.5426 g CO₂, 0.1612 g H₂O. — 0.9446 g Sbst.: 0.2873 g As₂S₃. — 0.4794 g Sbst.: 0.2188 g HgS. — 0.6926 g Sbst.: 0.8898 g AgCl.
C₁₂H₁₇AsHgCl₂ (507.6).

Ber. C 28.37, H 3.38, As 14.77, Hg 39.52, Cl 13.97.
Gef. » 28.06, » 3.42, » 14.70, » 39.34, » 13.92.

Cyclopentamethylen-phenyl-stibin, (CH₂)₅>Sb.C₆H₅.

Zu der Magnesiumverbindung aus 100 g (75 g) 1,5-Dibrompentan in etwa 500 g absolutem Äther wurden 75 g Phenyl-dichlor-antimon, mit dem dreifachen Volumen absolutem Äther verdünnt, langsam zugegeben. Zur Vervollständigung der sehr ruhig verlaufenden Reaktion wurde eine Stunde zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt kann entweder nach dem Abdampfen des Äthers im Wasserstoffstrom direkt aus dem Metallbad unter verminderterem Druck in Wasserstoff destilliert oder wie bei der Arsenverbindung zuerst mit Wasser versetzt und unter verminderterem Druck in Kohlensäure destilliert werden. Ansäuern und nachheriges Ausschütteln mit Kalilauge ist in diesem Falle zu unterlassen.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Destillat wird noch einmal unter 18—20 mm Druck in Kohlensäure fraktioniert. Die Fraktion 150—170° ergibt etwa 37 g fast reines Stibin, das beim nochmaligen Destillieren unter 18—20 mm Druck in Kohlensäure größtenteils zwischen 169—171° (unkorr.)¹⁾ übergeht,

0.7218 g Sbst.: 1.3050 g CO₂, 0.3753 g H₂O. — 0.4250 g Sbst.: 0.2406 g Sb₂O₄.

C₁₁H₁₅Sb (267.3). Ber. C 49.39, H 5.64, Sb 44.97.
. Gef. » 49.31, » 5.81, » 44.71.

0.7218 g Sbst. in 17.6 g C₆H₆: 0.471° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 267. Gef. 276.

$$d_4^{20} = 1.4966, n_D^{22.4} = 1.6203, n_F - n_C^{22.4} = 0.02412.$$

Cyclopentamethylen-phenyl-stibin ist ein farbloses, ziemlich dickflüssiges Öl von schwachem, unangenehmem Geruch. Wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol, mischbar mit Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff. Addiert bei dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbad kein Jodäthyl. Bildet mit Quecksilberchlorid kein Additionsprodukt, sondern wird gespalten. An der Luft oxydiert es sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden zu Cyclopentamethylen-phenyl-stibin-oxyd. Farbloses Pulver. Löslich in Alkohol, daraus durch Petroläther fällbar. Schmilzt bei 280° noch nicht.

¹⁾ Diethyl-phenyl-stibin hat den Sdp. 16—18 mm = 128° (unkorr.).

0.6243 g Sbst.: 0.3342 g Sb₂O₄.

C₁₁H₁₅SbO (283.2). Ber. Sb 42.46. Gef. Sb 42.28.

Chlorid: Fällt beim Einleiten von Chlor in die Lösung des Stibins in Tetrachlorkohlenstoff als weißes Krystallpulver aus. Läßt sich aus einem Gemisch von 10 Tln. Alkohol und einem Teil rauchender Salzsäure umkristallisieren. Weiße, flimmernde, zu Sternen vereinigte Leisten. Schmp. 141—142° (unkorr.). Das Chlorid enthielt kein Krystallwasser und nahm bei 2-stündigem Erhitzen auf 100° im Vakuum über Phosphorpentoxid an Gewicht nicht ab.

0.3426 g Sbst.: 0.4880 g CO₂, 0.1382 g H₂O. — 0.4314 g Sbst.: 0.1928 g Sb₂O₄. — 0.6496 g Sbst.: 0.5524 g AgCl.

C₁₁H₁₅SbCl₂ (338.2). Ber. C 39.03, H 4.47, Sb 35.53, Cl 20.97.
Gef. • 38.85, • 4.51, • 35.20, • 21.03.

Äthyl-cyclopentamethylen-wismut, C₂H₅.Bi<(CH₃)₅.

In eine absolut ätherische Lösung von 100 g wasserfreiem Wismutbromid wurde so lange eine ätherische Lösung von Äthylmagnesiumbromid unter ständigem Umschwenken eingetragen, als noch ein Niederschlag von Äthyl-wismut-dibromid entstand. Da dieses sich am Boden des Kolbens fest ansetzte, war das Ende der Reaktion leicht zu erkennen. Die klargewordene Ätherlösung wurde darauf durch einen Wasserstoffstrom herausgedrückt; der Rückstand im Wasserstoffstrome zweimal mit je 100 ccm absolutem Äther gewaschen und dann zu dem Niederschlag eine ätherische Lösung der Magnesiumverbindung aus 70 g 1.5-Dibrompentan auf einmal zugegeben. Unter fortgesetztem, ganz gelindem Sieden des Äthers ging der Niederschlag allmählich in Lösung. Nach einständigem Stehen wurde eine halbe Stunde lebhaft gekocht und die Magnesiumverbindung mit Wasser zersetzt. Nach dem Absetzen wurde die Ätherlösung durch einen Kohlensäurestrom in eine Trockenflasche mit Chlorcalcium und nach 12-stündigem Trocknen in einen Fraktionierkolben gedrückt und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Der gelbliche ölige Rückstand wurde unter 18—20 mm Druck in Kohlensäure fraktioniert. Nach wenig Vorlauf stieg das Thermometer rasch auf 105°; was bis 130° überging, wurde noch einmal in derselben Weise destilliert, wobei zwischen 108—112° der größte Teil als schwach gelb gefärbtes, völlig klares, dickliches Öl überging.

Bedingung für gutes Gelingen der Darstellung ist peinlicher Ausschluß von Sauerstoff.

0.2464 g Sbst.: 0.2412 g CO₂, 0.1107 g H₂O. — 0.1648 g Sbst.: 0.1385 g Bi₂S₃.

C₇H₁₅Bi (307.1). Ber. C 27.35, H 4.92, Bi 67.73.
Gef. • 26.70, • 5.03, • 68.25.

Äthyl-cyclopentamethylen-wismut ist ein dickliches Öl, schwerer als Wasser, von sehr unangenehmem, anhaftendem Geruch. Es trübt sich schon durch Spuren von Sauerstoff, oxydiert sich lebhaft an der Luft, entzündet sich jedoch nur bei sehr feiner Verteilung. Ein damit getränktes Stück Papier entflammt nach wenigen Sekunden unter Entwicklung eines dicken, gelblichen Rauches.

**185. A. Skita: Über die katalytische Reduktion von
Aldehyden und Ketonen.**

Hrn. W. Ipatiew zur Antwort.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.¹⁾]

(Eingegangen am 5. Juli 1915.)

In seiner Arbeit über katalytische Reduktionen bei hohen Temperaturen und Drucken, XXV. teilte W. Ipatiew²⁾ mit, daß er bei Methyl-äthyl-acrolein (nach Lieben aus Propionaldehyd und Natronlauge hergestellt) nach A. Skita in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Palladiumchlorür und Gummi arabicum eine Wasserstoffaufnahme nicht erzielen konnte, daß er hierbei sowohl bei gewöhnlicher, wie auch bei erhöhter Temperatur (bis 100°) neben unverändertem Methyläthylacrolein nur dessen Kondensationsprodukte erhielt, und daß er infolgedessen sowohl bei Methyläthylacrolein wie auch bei Mesityloxyd die Wasserstoffaufnahme bei hohen Drucken und Temperaturen ausführen mußte (Druck 110 Atm., Temperatur 110°, Reaktionsdauer 1½—2 Tage, Katalysatormenge 1 g Palladium).

Diese Bemerkung war für mich Veranlassung, meine eigenen wie auch Ipatiews Angaben einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Zu diesem Zweck habe ich Methyläthylacrolein durch Einwirkung von Natronlauge auf Propionaldehyd hergestellt. Da diese Herstellung nicht, wie Ipatiew angibt, von Lieben, sondern von Hoppe³⁾ beschrieben ist, habe ich mich von der Identität des Reaktionsproduktes durch eine zweite Herstellung nach der Vorschrift von Lieben und Zeisel⁴⁾ durch Einwirkung von Natriumacetat auf Pro-

¹⁾ Diese Arbeit ist mit Hilfe eines mir von der Wissenschaftlichen Gesellschaft in Freiburg i. Br. zur Verfügung gestellten Betrages ausgeführt worden; ich möchte nicht verfehlten, auch an dieser Stelle für diese Unterstützung meiner Arbeiten herzlich zu danken.

A. Skita, z. Zt. Einjährig-Freiwilliger.

²⁾ B. 45, 3218 [1912]. ³⁾ M. 9, 637 [1888]. ⁴⁾ M. 4, 16 [1883].