

Wir haben uns davon überzeugt, daß der Drehwert einer Lösung von Saccharose in Schweizers Reagens selbst nach tagelangem Stehen sich nicht ändert.

Für die Untersuchung des  $\alpha$ -Methyl-glykosides diente ebenfalls eine 1-proz. wäßrige Lösung. Die Anordnung war der oben beschriebenen analog. Die Messung erfolgte in 1-dm-Rohren.

$c_1$  = Molkonzentration des Glykosids = 0.05 Mol. im Liter.

$c_2$  = Molkonzentration des Kupfers:

0      0.125      0.05      0.09 Mol. im Liter.

Diesen Konzentrationen entsprechen folgende Ablesungen am Polarimeter (bei einer Fehlergrenze von 0.05 im Mittel):

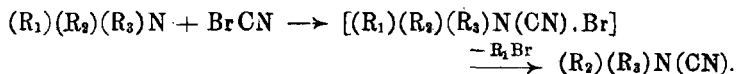
	178.30	178.40	178.75	179.25
$\frac{c_1}{c_2} =$	$\frac{4}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1.8}$	

### 105. Wilhelm Steinkopf und Johannes Müller: Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, II.<sup>1)</sup>: Die Einwirkung von Bromcyan auf Triäthylarsin.

[Aus dem Organ-chemischen Institut der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 9. Februar 1921.)

Durch die Arbeiten von R. Scholl und W. Nörr<sup>2)</sup>, sowie von J. v. Braun und seinen Mitarbeitern<sup>3)</sup> ist die Reaktion zwischen Bromcyan und tertiären Aminen eingehend untersucht worden. Sie verläuft danach in der Hauptsache so, daß sich Bromcyan primär an das tertiäre Amin anlagert und daß dann diese Additionsprodukte, für deren Entstehung wohl Anzeichen vorhanden waren, die sich aber nie isolieren ließen, spontan Bromalkyl abspalten und in dialkylierte Cyanamide übergehen:



Das abgespaltene Bromalkyl tritt zum Teil mit dem Ausgangsprodukt zu einem quartären Salze zusammen. Bezüglich der Bromalkyl-Abspaltung bei Aminen mit verschiedenartigen Alkylen ließen sich bestimmte Gesetzmäßigkeiten auffinden. Bei cyclischen tertiären

<sup>1)</sup> I.: Steinkopf und Mieg, B. **53**, 1013 [1920].

<sup>2)</sup> Scholl und Nörr, B. **33**, 1550 [1900].

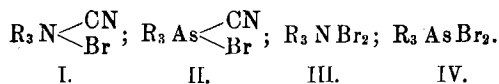
<sup>3)</sup> v. Braun, B. **33**, 1438, 2728, 2734 [1900]. — v. Braun und Schwarz, B. **35**, 1279 [1902]. — v. Braun und Röver, B. **36**, 1196 [1903]. — v. Braun, B. **36**, 2286 [1903]; **40**, 3914, 3933 [1907]; **41**, 2100, 2113 [1908]; **42**, 2035, 2219 [1909]; **43**, 3209 [1910]; **44**, 1252 [1911].

Aminen, z. B. den *N*-substituierten Piperidinen, kann zweierlei eintreten: Wird die Seitenkette leicht abgelöst, so bleibt der Ring intakt, und es entsteht ein *N*-cyaniertes Piperidin. Trennt sich die Seitenkette schwer vom Stickstoff, so tritt infolge Lockerung der N-C-Bindung Spaltung des Ringes unter Bildung eines Derivates des  $\varepsilon$ -Bromamylamins ein.

Bei der strukturellen Ähnlichkeit anderer tertiärer Basen dreiwertiger Elemente, nämlich des Arsens, Antimons und Phosphors, mit den tertiären Aminen interessierte uns der Verlauf der Bromcyan-Einwirkung auf diese. Wir haben daher eine Reihe von tertiären Arsinen und Phosphinen in ihrem Verhalten gegen Bromcyan untersucht (tertiäre Stibine sollen noch geprüft werden); wir berichten zunächst über die Einwirkung von Bromcyan auf ein aliphatisches Arsin, das Triäthylarsin.

Versuche ähnlicher Art liegen von Hantzsch und Hibbert<sup>1)</sup> vor; danach bildet Triäthylphosphin mit Jodcyan und mit Bromcyan äußerst unbeständige Substanzen, auch Trimethylstibin gibt bei  $-20^{\circ}$  in ätherischer Lösung ein nicht isoliertes Additionsprodukt, das dauernd Blausäure abgibt und beim Versuch des Umkrystallisierens aus Wasser oder Alkohol in Trimethylstibin-oxyjodid,  $[(\text{CH}_3)_3\text{SbJ}]_2\text{O}$ , übergeht.

Die bei der Reaktion zwischen Bromcyan und tertiären Aminen als Zwischenprodukte angenommenen und bei der Addition an tertiäre Arsine (bezw. Stibine und Phosphine) zu erwartenden Körper (I. und II.) wären den längst bekannten Dihalogeniden der Form III. und IV. analog gebaut, und bei dem halogeniden Charakter der Cyangruppe ist anzunehmen, daß sie auch analoge Umsetzungen zeigen.



Nun verhalten sich aber nach Untersuchungen von Hantzsch und Graf<sup>2)</sup>, Hantzsch<sup>3)</sup>, sowie Hantzsch und Hibbert<sup>4)</sup> Körper der Form III. und IV. gänzlich verschieden, indem Trialkylammonium-dibromide sich nicht in Oxybromide,  $\text{R}_3\text{N}(\text{OH})\text{Br}$ , bezw. Aminoxyde,  $\text{R}_3\text{N}:\text{O}$ , überführen lassen, sondern durch Kali in Trialkylamin und unterbromige Säure zerfallen, während Trialkylarsin-dibromide (ebenso wie die entsprechenden Antimon-

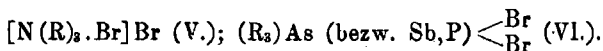
<sup>1)</sup> Hantzsch und Hibbert, B. 40, 1513 [1907].

<sup>2)</sup> Hantzsch und Graf, B. 38, 2154 [1905].

<sup>3)</sup> Hantzsch, B. 38, 2161 [1905].

<sup>4)</sup> Hantzsch und Hibbert, a. a. O.

und Phosphorderivate) sich wie echte Salze äußerst schwacher Basen verhalten und leicht zu Oxyhaloidsalzen und weiter zu Hydraten bzw. Oxyden hydrolysiert werden. Hantzsch faßt daher die ersteren in der Weise auf, daß er im Sinne Werners annimmt, daß bei ihnen das eine Bromatom extraradikal in der Bindungssphäre der vier übrigen mit dem Stickstoff zum Ammonium zusammengetretenen Gruppen sich befindet (V.), während bei den übrigen die beiden Halogene direkt an das Zentralatom gebunden sind (VI.). Danach waren

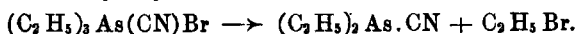


von vornherein bei den Bromcyan-Additionsprodukten tertiärer Arsine (Stibine und Phosphine) andere Verhältnisse als bei denen tertiärer Amine zu erwarten.

Bringt man Bromcyan in molekularem Verhältnis mit Triäthylarsin in getrocknetem Äther zusammen, so scheidet sich sofort ein weißer Körper aus, in dem es zuweilen gelingt, sofort nach seiner Bildung Stickstoff nachzuweisen, der aber schon beim Absaugen an der Luft in einen völlig stickstoff-freien Körper übergeht, der sich als Triäthylarsin-oxybromid,  $(C_2H_5)_3As(OH)Br$ , erweist. Der Körper verdankt seine Entstehung offenbar einer hydrolytischen Spaltung des primär gebildeten Bromcyan-Additionsproduktes, das sich also hier völlig analog den Dihalogeniden tertiärer Arsine verhält, mit dem Unterschied, daß die hydrolytische Abspaltung der Cyangruppe sich noch weit leichter als die eines der beiden Chlor- bzw. Bromatome bei den Dihalogeniden vollzieht. Diese Annahme wird zur Gewißheit, wenn man unter besonders subtilen Bedingungen bei völligem Abschluß von Feuchtigkeit arbeitet. Wir verwandten hierzu den in der übernächsten Mitteilung von A. Wolfram angegebenen Apparat und arbeiteten statt in dem hygroskopischen Äther in dem leichter völlig trocken zu erhaltenden Petroläther.

Hierbei bekommt man in der Tat das Triäthylarsin-bromcyanid,  $(C_2H_5)_3As(CN)Br$ , als einen bei Feuchtigkeitsausschluß recht beständigen, krystallinischen Körper, der schon bei kurzem Liegen an der Luft quantitativ in das oben erwähnte Oxybromid übergeht. Der Körper unterscheidet sich aber in dieser Beziehung wesentlich von den (intermediär offenbar entstehenden) Additionsprodukten von Bromcyan an tertiäre Amine, bei denen aus den oben angegebenen Gründen eine solche Hydrolyse nicht beobachtet ist. Er zeigt aber auch nicht die leichte Abspaltung von Bromalkyl, die bei jenen schon bei tiefer Temperatur unter Bildung dialkylierter Cyanamide eintritt. Erst beim Erhitzen im Vakuum ist auch hier die analoge

Reaktion zu erzwingen unter recht glatter Bildung des bisher unbekannten Diäthyl-cyan-arsins:



Der Grund dieser größeren Beständigkeit liegt offenbar an dem metallischeren und damit positiveren Charakter des Arsens, das im Gegensatz zum metalloiden Stickstoff das negative Bromcyan fester zu binden imstande ist.

Die hier beschriebenen Verhältnisse scheinen nach den bisher durchgeführten Untersuchungen bei tertiären Arsinen ganz allgemein gültig zu sein. Es soll geprüft werden, wie weit die von J. v. Braun in der Aminreihe aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten bei verschiedenen substituierten Arsinen zutreffen. Daß sie nicht immer die gleichen sind, hat sich schon jetzt feststellen lassen. Daß die Isolierung der Bromcyan-Additionsprodukte und ihre Überführbarkeit in dialkylierte Cyanarsine ein Beweis für die Richtigkeit der Annahme analoger Körper bei der Reaktion zwischen Bromcyan und tertiären Aminen ist, ist selbstverständlich.

## Versuche.

### Triäthylarsin

ist aus Arsennatrium und Jodäthyl, aus Arsentrichlorid und Zinkäthyl und durch Destillation von Tetraäthylarsoniumjodid<sup>1)</sup> über Kali erhalten worden. Wir haben eine der Darstellung von Trimethylarsin von H. Hibbert<sup>2)</sup> analoge Methode der Darstellung mit Hilfe der Grignard-Verbindung ausgearbeitet. Wie die Methylverbindung ist auch das Äthylderivat mit Ätherdämpfen reichlich flüchtig: das beeinträchtigt die Ausbeute, wenn man das freie Arsin und nicht, wie es Hibbert tat, das Dibromid gewinnen will. Ein direktes Abdestillieren des Arsins ohne vorherige Zersetzung der Magnesiumverbindung erwies sich hier als untunlich. Die besten Resultate wurden auf folgende Weise erhalten:

Zu einer ätherischen Lösung von Äthylmagnesiumbromid aus 93 g Bromäthyl, 21 g Magnesium und 600 ccm Äther wurden unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Kältemischung 50 g Arsentrichlorid, in 120 ccm Äther gelöst, tropfenweise gegeben. Das Reaktionsprodukt wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt, die Schichten getrennt und die wäßrige Schicht noch mehrmals ausgeäthert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Äther vorsichtig bei nicht über 38° im Kohlendioxyd-Strome abdestilliert, der

<sup>1)</sup> Landolt, A. 89, 321 [1854]; 92, 370 [1854]. — Hofmann, A. 103, 357 [1857]; Dehn, Am. 40, 119 [1908]; Cahours und Gal, Z. 1870, 662; Cahours, A. 122, 202 [1862].

<sup>2)</sup> H. Hibbert, B. 40, 161 [1906].

letzte Rest im Vakuum entfernt und das Arsin im Vakuum in einen Fraktionierkolben überdestilliert, aus dem es dann, ebenfalls im Kohlendioxid-Strom, unter Atmosphärendruck rektifiziert wurde. Es siedete konstant bei 140°. Es wurde sofort in mit Kohlensäure gefüllte Ampullen eingeschmolzen. Ausbeute 18 g = 40 % der Theorie.

Triäthylarsin-oxybromid,  $(C_2H_5)_3As(OH)Br$ .

Wird zu einer trocknen, ätherischen Lösung von Triäthylarsin (1:10) eine ebensolche Lösung der äquimolekularen Menge über Chlorcalcium destillierten Bromcyans unter Kühlung mit Eis langsam zugegeben, so scheidet sich sofort ein weißer, krystalliner Körper aus, der nach etwa  $\frac{1}{4}$  stündigem Stehen abgesaugt und mit getrocknetem Äther gewaschen wird. Der Körper, der sehr hygroskopisch ist, wird im Exsiccator getrocknet. Sofort nach der Darstellung schmilzt er bei 141–142°, wohl infolge Gehaltes einer geringen Menge des unten beschriebenen Bromcyanids; beim Trocknen steigt der Schmelzpunkt bis auf 149°. Aus trockenem Aceton farblose Nadeln vom Schmp. 149–150°. Der Körper ist stickstoff-frei.

Da die Elementaranalyse nach Liebig wechselnde Werte ergab, wurde nach Messinger verbrannt.

0.2371 g Sbst.: 0.2402 g  $CO_2$ . — 0.1960 g Sbst.: 0.1985 g  $CO_2$ . — 0.1249 g Sbst.: 0.0899 g AgBr. — 0.2666 g Sbst.: 0.1930 g AgBr.

$C_6H_{16}OBrAs$ . Ber. C 27.80, Br 30.89.  
Gef. » 27.64, 27.62, » 30.63, 30.80.

Mol.-Gew.-Bestimmung im Eykmanschen Depressimeter in Phenol ( $k = 72$ ):

0.1740 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 16.05 g Phenol um 0.31°.

$C_6H_{16}OBrAs$ . Ber. Mol.-Gew. 259. Gef. Mol.-Gew. 251.

Der Körper ist in Wasser sehr leicht löslich mit saurer Reaktion. Alkohol, Chloroform, Eisessig und Phenol lösen schon in der Kälte, Aceton in der Wärme leicht. In Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich.

Triäthylarsin-bromcyanid,  $(C_2H_5)_3As(CN)Br$ .

Die Darstellung des Bromcyan-Additionsproduktes geschah in dem in der übernächsten Mitteilung von A. Wolfram beschriebenen Apparate in der dort näher bezeichneten Weise. Vorbedingung für das Gelingen des Versuches ist absolute Trockenheit der Apparatur und der Materialien. Der verwendete Petroläther (Sdp. 40–55°) wurde durch mehrstündiges Kochen über Kalium-Natrium-Legierung völlig entwässert. Das über Chlorcalcium destillierte Bromcyan ist noch immer feucht; das zeigt sich durch eine Wasserstoff-Entwick-

lung, wenn man es in trocknen, über Natrium befindlichen Äther bringt. Um es völlig zu trocknen, destilliert man es nach dem Destillieren über Chlorcalcium nochmals langsam über Natrium<sup>1)</sup>; man kann auch beide Operationen verbinden, indem man es über Chlorcalcium aus einem Kälbohen destilliert, das mit einem mit Natriumdraht beschickten Zwei-Kugel-Aufsatz versehen ist. Im Exsiccator über frisch entwässertem Chlorcalcium hält sich so getrocknetes, rein weißes Bromcyan sehr lange; Berührung mit Korkstücken oder einem Metallspatel oder Aufbewahrung über Schwefelsäure bezw. Phosphorpentoxyd führen zu baldiger Zersetzung.

Verwendet wurde eine Lösung von Triäthylarsin in der 10-fachen und eine solche der äquimolekularen Menge Bromcyan in der 20-fachen Menge Petroläther. Die Luft war vorher durch Kohlendioxyd, das über Chlorcalcium, Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet war, verdrängt worden. Der beim Zutropfen der Bromcyan- zur Arsinlösung sofort entstehende Niederschlag löste sich anfangs wieder auf, und erst nach einiger Zeit blieb der krystalline Körper bestehen — wohl ein Zeichen dafür, daß er in Petroläther nicht ganz unlöslich ist. Nach völligem Zutropfen wurde  $\frac{1}{4}$  Stde. stehen gelassen, dann abgesaugt, 3-mal mit trockenem Petroläther gewaschen und der Körper durch etwa 1-stündiges Durchsaugen völlig trockner Luft getrocknet.

Das Triäthylarsin-bromcyanid zeigte sofort nach seiner Darstellung den Schmp.  $67^{\circ}$ . Beim Stehen an der Luft geht es unter Verlust seines Stickstoffes in das Oxybromid über, kenntlich am Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von  $149-150^{\circ}$ .

Die Ermittlung des Stickstoff-Gehaltes geschah durch Titration nach Liebig<sup>2)</sup>. Der Bromgehalt, dessen gleichzeitige Bestimmung Schwierigkeiten machte, wurde in der Weise festgestellt, daß eine abgewogene Menge Substanz durch eintägiges Stehen an der Luft in das Oxybromid übergeführt, im Vakuum-Exsiccator völlig von Blausäure befreit und mit Silbernitrat titriert wurde.

0.1068 g Subst. verbrauchten 4.02 ccm  $\frac{1}{20}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.1467 g Subst. verbrauchten 5.26 ccm  $\frac{1}{20}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.1312 g Subst. verbrauchten 9.79 ccm  $\frac{1}{20}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.2153 g Subst. verbrauchten 16.25 ccm  $\frac{1}{20}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>NBrAs. Ber N 5.43, Br 31.01.  
Ber. » 5.27, 5.02, » 29.85, 30.19.

Die etwas zu niedrigen Werte sind in der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Körpers begründet.

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von K. Buchheim und G. Schwen.

<sup>2)</sup> Treadwell, Analytische Chemie, 6. Aufl., Bd II, S. 604, 606.

## Spaltung des Triäthylarsin-bromcyanids.

Zur Spaltung diente folgende Apparatur: Die Substanz befand sich in einem mit Thermometer und Capillare versehenen Claisen-Kolben, von dem ein Kühler zu einem zweiten, als Vorlage dienenden, ebenfalls mit Thermometer versehenen Claisen-Kolben führte, der so gestellt war, daß dessen angeschlossener Kühler zunächst als Rückflußkühler diente. An letzteren schloß sich eine Bredtsche<sup>1)</sup> Vakuum-Vorlage, in deren Reagensgläsern sich gewogene Glaskügelchen befanden, in die das Destillat durch Aufheben des Vakuums (mit CO<sub>2</sub>) gefüllt und deren Capillaren dann sofort zugeschmolzen wurden. Nach erfolgter Spaltung wurde der erste Claisen-Kolben samt Kühler abgenommen und dafür in den zweiten Kolben rasch eine Capillare eingesetzt. Der Kolben mit Kühler und Vorlage brauchte dann zur Rektifikation des Destillates nur entsprechend gedreht zu werden. Die Apparatur gestattete, Spaltung und Rektifikation unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft vorzunehmen. Vor Einbringung des Bromcyanids wurde sie gut getrocknet und die Luft daraus durch mehrfaches Evakuieren und Einlassen von Kohlensäure verdrängt.

Das aus 7.21 g Triäthylarsin und 4.64 g Bromcyan hergestellte Bromcyanid wurde schnell (wobei Verluste unvermeidlich waren) in den ersten Claisen-Kolben gebracht und nach dem Evakuieren auf 12 mm langsam im Schwefelsäure-Bade erhitzt. Nach vorherigem Schmelzen trat bei etwa 110° Badtemperatur Zersetzung unter Aufschäumen ein. Dann ging bei 74° (12 mm) ein farbloses Destillat über. Im Kolben blieb so gut wie nichts. Beim Rektifizieren siedete das Diäthyl-cyan-arsin nach ganz geringem Vorlauf konstant bei 74°.

Das Cyanid besitzt den typischen, unangenehmen Geruch von Kakodylverbindungen. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa -50°.

0.0850 g Sbst : 6.3 ccm N (9°, 765 mm). — 0.1855 g Sbst : 13.6 ccm N (9°, 756 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NAs. Ber. N 8.80. Gef. N 8.87, 8.78.

<sup>1)</sup> Anschütz, Destillation, S. 39.