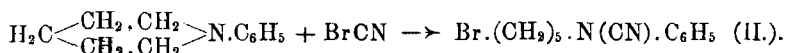
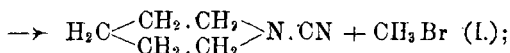
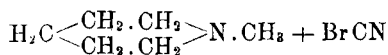


108. Wilhelm Steinkopf und Artur Wolfram:
Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, III ¹⁾: Die Ein-
wirkung von Bromcyan auf Cyclopentamethylen-phenyl-arsin.

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

(Eingegangen am 9. Februar 1921.)

Am Stickstoff alkylierte oder arylierte Piperidine verhalten sich nach J. v. Braun ²⁾ gegen Bromcyan verschieden ³⁾. Primär bilden sich offenbar auch hier Additionsprodukte, die aber wie die der nicht ringförmigen, tertiären Amine nicht gefaßt wurden. Diese Bromcyanide spalten entweder spontan Bromalkyl ab unter Bildung von *N*-Cyan-piperidinen — das ist z. B. der Fall beim *N*-Methyl-piperidin (I.) ⁴⁾ — oder es tritt — wie beim *N*-Phenyl-piperidin (II.) — Aufspaltung des Ringes unter Bildung eines Körpers vom Typus des *N*- ϵ -Bromamyl-*N*-cyan-anilins ein:



Wie schon v. Braun erwähnt, wird der Verlauf der Reaktion außer vom Charakter des substituierenden Radikals, weitgehend von den Bindungsverhältnissen des Ringsystemes abhängen, und da diese bei den am Arsen substituierten Cyclopentamethylen-arsinen vom Typus $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} \text{As} \cdot \text{R}$ sehr viel anders sein werden als bei den ihnen analog gebauten alkylierten Piperidinen, so haben wir die Bromcyan-Reaktion auf diese angewandt. Derartige Arsenverbindungen sind von Grüttner und Wiernick ⁵⁾ durch Einwirkung von primären Halogenarsinen auf grignardiertes 1.5-Dibrom-pentan gewonnen worden. Wir haben zunächst das Cyclopentamethylen-phenyl-arsin in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, einmal weil dessen Darstellung von Grüttner und Wiernick besonders ausführlich beschrieben ist, dann aber, weil wir gerade hier dem Verhalten des analogen *N*-Phenyl-piperidins nach am ehesten eine Auf-

¹⁾ II. Mitteilung voranstehend. ²⁾ J. v. Braun, B. 40, 3914 [1907].

³⁾ Im Gegensatz zu Aminen vom Typus des Pyridins und Chinolins, die stets aufgespalten werden (v. Braun, B. 33, 1438 [1900]; W. König, J. pr. [2] 69, 105; 70, 19 [1904]).

⁴⁾ v. Braun, B. 33, 2734 [1900].

⁵⁾ Grüttner und Wiernick, B. 48, 1473 [1915].

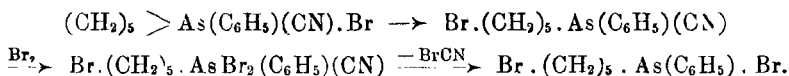
spaltung des Arsenringes erhoffen konnten. Es hat sich indessen gezeigt, daß sich die beiden Körper durchaus verschieden verhalten.

Läßt man Bromcyan in molekularem Verhältnis auf das Arsin in ätherischer Lösung ohne besondere Vorsichtsmaßregeln einwirken, so entsteht zwar offenbar zunächst durch Addition ein Bromcyanid, das aber durch Feuchtigkeit außerordentlich leicht unter hydrolytischer Abspaltung der Cyangruppe zersetzt wird, so daß das Endprodukt der Reaktion das Cyclopentamethylen-phenyl-arsin-oxybromid, $(\text{CH}_2)_5 \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})\cdot\text{Br}$, ist. Arbeitet man aber unter völligem Ausschluß von Wasser, so erhält man auch hier das Cyclopentamethylen-phenyl-arsin-bromcyanid als einen zwar außerordentlich feuchtigkeitsempfindlichen, sonst aber ganz beständigen, kristallinen Körper. Die Verhältnisse liegen also ganz analog wie bei dem offenkettigen Triäthylarsin¹⁾. Daß hier nicht etwa ein dem Bromcyanid isomeres, durch Ringspaltung entstandenes ϵ -Bromamyl-phenyl-cyan-arsin, $\text{Br}\cdot(\text{CH}_2)_5\cdot\text{As}(\text{CN})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, vorliegt, geht, außer aus seinem Verhalten bei der Vakuum-Spaltung (s. unten), auch daraus hervor, daß derselbe Körper durch Hydrolyse aus dem schon von Grüttner und Wiernick erhaltenen Cyclopentamethylen-phenyl-arsin-dibromid gewonnen werden kann. Eine Spaltung des phenylierten Arsenringes durch Bromcyan tritt also bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein.

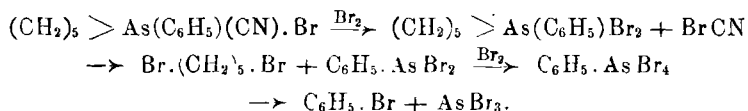
Wir haben versucht, diese Spaltung durch Temperaturerhöhung zu erzwingen. Daß dabei analog wie beim Triäthyl-arsin-bromcyanid¹⁾ Abspaltung von Brombenzol unter Bildung von Cyclopentamethylen-cyan-arsin, $(\text{CH}_2)_5 > \text{As}\cdot\text{CN}$, sich vollziehen könnte, war nach dem Verhalten in der Reihe der tertiären Amine, in der nach J. v. Braun der Phenylrest im allgemeinen recht fest am Stickstoff sitzt und im besonderen auch beim *N*-Phenyl-piperidin nicht losgelöst wird, kaum zu erwarten und wurde auch in der Tat nicht beobachtet. Durch Erhitzen des Bromcyanids wenig über seinen Schmelzpunkt wird ein gelbbraunes Öl erhalten; durch Einwirkung von Brom auf dieses bekommt man ein Sublimat von Bromcyan und ein Öl, das beim Schütteln mit Alkali sein Arsen in ionisierter Form an dieses abgibt. Das in Alkali Unlösliche (zur weiteren Untersuchung zu wenig) zeigte Geruch und annähernden Siedepunkt des 1.5-Dibrom-pentans. Für eine Spaltung, wie sie das *N*-Phenyl-piperidin erleidet, spricht dieses Verhalten nicht. Dabei hätte ϵ -Bromamyl-phenyl-cyan-arsin entstehen müssen, das als sekundäres Arsincyandid ein Dibromid hätte ergeben müssen, das bei

¹⁾ Siehe die voranstehende Mitteilung.

eventuellem, nicht unmöglichem Verlust von Bromcyan in ε -Brom-amyI-phenyl-brom-arsin übergegangen wäre:



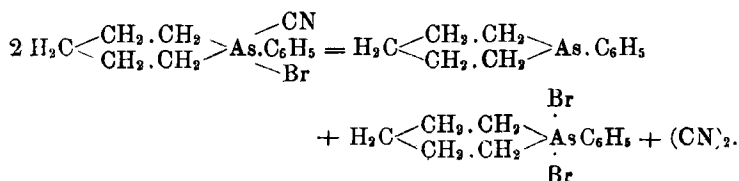
Eine Spaltung dieses Körpers unter Bildung von 1.5-Dibrom-pentan und ionisiertem Arsen wäre aber aus Analogiegründen sehr unwahrscheinlich. Dagegen lassen sich die Ergebnisse durch die Annahme erklären, daß unter Verdrängung des Cyans durch Brom Cyclopentamethylen-phenyl-arsin-dibromid entsteht, das sich in 1.5-Dibrom-pentan und Phenyl-dibrom-arsin spaltet. Letzteres liefert, wie nach Analogien vorauszusehen, mit Brom unter intermediärer Bildung des Tetrabromids dessen Spaltprodukte Brombenzol und Arsentribromid:



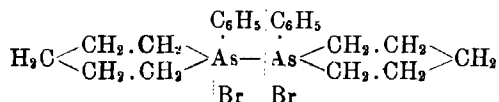
Die Spaltung des Arsendibromids in 1.5-Dibrom-pentan wäre analog derjenigen des Dichlorids¹⁾. Doch vollzieht sie sich allerdings erst bei höherer Temperatur; beim Bromid dürfte sie aber, zumal unter dem Einfluß überschüssigen Broms, schon weit leichter eintreten.

Destilliert man das geschmolzene Bromcyanid im Vakuum, so erhält man ein stickstoff-freies, goldgelbes Öl, ein Gemisch, das zwar bei der verhältnismäßig geringen Menge, die wegen der Kostbarkeit der Ausgangsmaterialien erzielt wurde, nicht völlig getrennt werden konnte, in dem sich aber rückgebildetes Cyclopentamethylen-phenyl-arsin mit Sicherheit und dessen Dibromid mit großer Wahrscheinlichkeit nachweisen ließ, da nur aus diesem das aus dem Gemisch mit Wasser erhaltene Cyclopentamethylen-phenyl-arsin-oxybromid entstanden sein kann. Die Abspaltung der Cyangruppe erfolgte dabei teils in Form von Blausäure, teils als Dicyan. Die Blausäure-Bildung kann durch geringe Mengen von Feuchtigkeit, deren Anwesenheit trotz peinlichen Arbeitens nicht ganz zu vermeiden war und die sich bei den sehr geringen Substanzmengen besonders stark bemerkbar machen mußte, erklärt werden. Die Bildung des Cyclopentamethylen-phenyl-arsins, seines Dibromids und des Dicyans ist in folgender Weise zu formulieren:

¹⁾ Grüttner und Wiernick, a. a. O.



Dabei dürfte die intermediäre Bildung eines Diarsonium-dibromids¹⁾ der Form:



wahrscheinlich sein, das sich dann in das Arsin und dessen Dibromid spaltet.

Die Versuche zeigen, daß sich Bromcyan an Cyclopentamethylen-phenyl-arsin wie an das offenkettige Triäthylarsin anlagert, daß dabei aber bei gewöhnlicher Temperatur gar keine und selbst beim Destillieren keine nachweisbare Ringspaltung eintritt, wie das beim analogen *N*-Phenyl-piperidin der Fall ist. Der Arsenring zeigt demnach Bromcyan gegenüber eine größere Festigkeit als der Piperidinring. Es soll geprüft werden, ob das auch bei anderer *N*-Substitution der Fall ist, auch soll das Verhalten phosphor- bzw. antimonhaltiger Ringe gegen Bromcyan untersucht werden.

Versuche.

Die Ausgangsmaterialien.

1.5-Dibrom-pentan wurde nach der Vorschrift von J. v. Braun²⁾ durch Spaltung von *N*-Benzoyl-piperidin mit Phosphorpentabromid dargestellt. Bei der Gewinnung des letzteren bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Phosphortribromid nach Meyer³⁾ in der Flüssigkeit eine dicke Kruste von Pentabromid, die von Zeit zu Zeit durchstoßen werden muß. Diese heikle Arbeit ließ sich dadurch umgehen, daß man bei schief gestelltem Kolben das Brom an der Kolbenwandung herunterfließen ließ. Dann bildet

¹⁾ Solche Körper sind bisher nicht bekannt. Zwar wollen Partheil, Amort und Gronover, B. 31, 596 [1898], Ar. 237, 126 [1899], Diarsoniumdijodide aus Arsenquecksilber und Jodalkyl gewonnen haben, indessen konnte Mannheim, A. 341, 182, 233 [1905], zeigen, daß dabei lediglich normale Tetraalkylarsoniumhalogenide entstehen. Bei der Einwirkung von Bromcyan auf Triphenylphosphin, über die später berichtet werden wird, konnte indessen die Bildung eines Hexaphenyl-diphosphoniumdibromids, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PBr} \cdot \text{PBr}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, sehr wahrscheinlich gemacht werden.

²⁾ J. v. Braun, B. 37, 3210 [1904]. ³⁾ Mayer, A. 137, 221 [1866].

sich das Pentabromid unter dem Tribromid, und neu entstehende Mengenschichten sich von selbst übereinander, bis der ganze Kolbeninhalt erstarrt ist. Bei der Grignardierung des 1.5-Dibrom-pentans soll man nach Hilpert und Grüttner¹⁾ »fast völlig entwässerten« Äther anwenden. Dieser etwas unbestimmten Angabe glaubten wir nachzukommen, indem wir den von Alkohol befreiten Äther mehrere Tage über Chlorcalcium trockneten und dann 12 Stdn. über Natriumdraht stehen ließen. Indessen war dieser Äther wohl zu trocken; denn während nach Hilpert und Grüttner die Reaktion so verlaufen soll, daß der Äther nach $\frac{1}{2}$ Stde. von selbst im schwachen Sieden bleibt, begann bei uns schon nach kurzer Zeit lebhaftes Sieden. Doch wurde die Ausbeute an Cyclopentamethylen-phenyl-arsin, die Grüttner und Wiernick²⁾ auf 26 % angeben, dadurch nur auf 24 % herabgedrückt.

Cyclopentamethylen-phenyl-arsin-oxybromid,
 $(\text{CH}_2)_5 > \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})\cdot\text{Br}$.

Zu 4.1 g Cyclopentamethylen-phenyl-arsin im 10-fachen Volumen trocknen Äthers wird eine Lösung von 1.9 g über Chlorcalcium destilliertem Bromcyan in der 10-fachen Menge Äther langsam gegeben. Es fällt ein zum Teil fest an den Gefäßwandungen haftender, zum Teil krystallin sich abscheidender Körper aus. Temperatur 17—30°. Der krystalline Körper (Bromcyanid) zerfällt an der Luft sofort zu einem amorphen Pulver. Bei sehr raschem Arbeiten kann anfangs Stickstoff qualitativ nachgewiesen werden. Dieser verschwindet aber beim Abfiltrieren und Durchsaugen von Luft schon nach wenigen Minuten. Ausbeute nach dem Trocknen im Exsiccator 5.3 g (Theorie 5.9 g). Im Reaktionsäther lassen sich große Mengen Blausäure nachweisen. Aus warmem Aceton oder quantitativer durch Fällen mit Äther aus der alkoholischen Lösung erhält man das Oxybromid als kleine Prismen vom Schmp. 162.5°.

0.3130 g Sbst.: 0.4741 g CO_2 . — 0.3239 g Sbst.: 0.4926 g CO_2 ³⁾. — 0.3065 g Sbst.: 0.1822 g AgBr. — 0.2767 g Sbst.: 0.1642 g AgBr. — 0.1941 g Sbst. verbrauchten 12.19 ccm $\frac{1}{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — 0.2856 g Sbst. verbrauchten 18.23 ccm $\frac{1}{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OBrAs}$. Ber. C 41.38, Br 25.08, As 23.52.

Gef. » 41.31, 41.40, » 25.30, 25.24, » 23.88, 23.92.

¹⁾ Hilpert und Grüttner, B 47, 177 [1914]. S. dazu auch v. Braun, B. 44, 1918 [1911] und Grignard und Vignon, C. r. 144, 1358 [1907].

²⁾ Grüttner und Wiernick, a. a. O.

³⁾ Die Elementaranalyse nach Liebig lieferte schwankende Werte. Auch die Methode der Verbrennung mit feuchtem Sauerstoff, mit der Hilpert, B. 46, 949 [1913], bei phosphorhaltigen Körpern sehr gute Resultate erzielte, führte nicht zum Ziele. Es wurde daher nach Messinger verbrannt. Das Arsen wurde nach Rupp und Lehmann, Apoth.-Ztg 26, 203 [1911], bestimmt.

Molgew.-Bestimmung in Phenol im Eykmanschen Degressimeter ($k = 75$): 1.1825 g. Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 14.85 g Phenol um 1.87°,

$C_{11}H_{16}OBrAs$. Ber. M 319. Gef. M 319.5.

Bromoform wirkt auf das Oxybromid stark assoziierend. Es wurden bei steigender Konzentration Werte von 601.9—905.5 gefunden¹⁾.

Das Oxybromid löst sich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol in der Kälte, in Aceton und Eisessig in der Wärme leicht. In Essigester, Benzol und Äther ist es praktisch unlöslich. Chloroform, Bromoform und -Tetrachlor-methan lösen in der Kälte ziemlich.

Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer. Die abgespaltene Bromwasserstoffsäure läßt sich mit Silbernitrat quantitativ ausfällen (Br ber. 25.08, gef. 25.27), während sie mit $\frac{1}{10}$ -KOH und Methylorange nicht titriert werden kann (HBr ber. 25.39, gef. 23.78, 23.90).

Das Oxybromid entsteht auch durch Lösen von Cyclopentamethylen-phenyl-arsin-dibromid in 96-proz. Alkohol und Ausfällen mit Äther. Schmp. 162.5°; Mischschmp. ebenso.

Cyclopentamethylen-phenyl-arsin-bromcyanid,
 $(CH_2)_5 > As(C_6H_5)(CN).Br$.

Die Darstellung geschah in dem in der folgenden Mitteilung von A. Wolfram beschriebenen Apparate in der dort angegebenen Weise. Die Apparatur wurde vorher durch mehrstündiges Durchleiten von trockner Luft und durch wiederholtes, vorsichtiges Erwärmen möglichst von jeder Spur Feuchtigkeit befreit. Alle sonst zu dem Versuch verwendeten Gefäße waren bei 160° getrocknet und über Phosphor-pentoxyd erkalten gelassen. Der Äther wurde 12 Stdn. über einer Kalium Natrium-Legierung gekocht und unmittelbar vor dem Versuch in eine mit Natriumdraht versehene Vorlage destilliert. Das Bromcyan war, wie in der vorigen Mitteilung beschrieben, über Chlorcalcium und Natrium destilliert. Angewandt wurden: etwa 2 g (Theorie 1.87 g) Bromcyan und 3.9 g Cyclopentamethylen-phenyl-arsin, beide in je der 10-fachen Menge Äther gelöst. Es bildeten sich bei der Zugabe des Bromcyans zum Arsin fast ausschließlich die (relativ) großen Krystalle des Bromcyanids. Nach dem Filtrieren²⁾ wurde 2-mal mit frisch destilliertem Äther ausge-

¹⁾ Nach Auwers (Lit. siehe H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung, 2. Aufl., S. 346) unterliegen besonders hydroxyl-haltige Körper in Bromoform der Assoziation. Wedekind und Paschke, B. 44, 3072 [1911], haben dieselbe Erscheinung bei Alkylammoniumverbindungen festgestellt.

²⁾ Der Reaktionsäther scheidet bei Gegenwart von Luftfeuchtigkeit ziemlich Mengen von Oxybromid aus, ein Zeichen dafür, daß das Bromcyanid in Äther etwas löslich ist.

waschen und der Körper durch 2-stündiges Durchsaugen trockner Luft vollständig getrocknet. Die Krystalle wurden schnell in absolut trockne Wägegläschen verteilt und diese über Phosphorpentoxyd aufbewahrt.

Analysen: Die Stickstoff-Bestimmung nach Dumas ließ sich in der Weise durchführen, daß die Substanz sofort in kleine, mit eingeschliffenen Stopfen und sehr dünnem Boden versehene Gläschen eingefüllt und diese nach rascher Wägung mit Wasserglas verkittet wurden. Die Zertrümmerung des Gläschens im Rohr nach Verdrängung der Luft geschah nach der von Lobry de Bruyn¹⁾ angegebenen Anordnung. Der Volumeninhalt des Gläschens wurde bei der Berechnung in Abzug gebracht. Cyan und Brom wurden, wie in der vorigen Mitteilung beschrieben, bestimmt.

0.1434 g Sbst.: 5.7 ccm N (24°, 757 mm). — 0.1988 g Sbst.: 7.45 ccm N (24°, 762 mm). — 0.3009 g Sbst. verbrauchten 8.83 ccm $\frac{1}{20}$ -AgNO₃. — 0.2753 g Sbst. verbrauchten 8.29 ccm $\frac{1}{20}$ -AgNO₃. — 0.2187 g Sbst.: 0.1256 g Ag Br.

C₁₇H₁₅NBrAs. Ber. N 4.27, Br 24.39.
Gef. 4.59, 4.21 — 4.11, 4.22, » 24.43.

Das Bromcyanid ist eine äußerst leichte, krystalline Substanz. 1 g, lose aufeinandergeschichtet, nimmt das Volumen von etwa 10 ccm ein. Es schmolz sofort nach der Darstellung bei 107°. Ein 24 Stdn. trocken aufbewahrtes Präparat zeigte den Schmp. 106°. Nach 5 Wochen besaß ein anderes, über Phosphorpentoxyd aufbewahrtes Präparat den Schmp. 195°, war also zum größten Teil noch unverändert.

Spaltung des Bromcyanids.

Cyclopentamethylen-phenyl-arsin und Bromcyan reagieren auch beim Zusammenbringen ohne Lösungsmittel lebhaft mit einander. Erwärmt man dann schwach, so entstehen Gase, die mit deutlicher Cyan-Flamme brennen und die, durch angesäuerte Silbernitrat-Lösung zur Absorption etwa gebildeter Blausäure in Äther geleitet, an diesen beträchtliche Mengen von Dicyan abgeben, kenntlich an dem Cyansilber-Niederschlag, der nach dem Ausschütteln des Äthers mit Alkali, Ansäuern desselben und Versetzen mit Silbernitrat entsteht. Erhitzt man das reine Bromcyanid vorsichtig nur bis zum Schmelzen, so bildet sich kein Dicyan; geringe Mengen Blausäure, die dabei frei werden (etwa 6 % des vorhandenen Stickstoffs), entstammen offenbar winzigen Mengen von Feuchtigkeit. Über das geschmolzene Produkt wurde nach La Coste und Michaelis²⁾

¹⁾ Lobry de Bruyn, R. 11, 25 [1892].

²⁾ La Coste und Michaelis, A. 201, 226 [1880].

trocknes, mit Bromdampf gesättigtes Kohlendioxyd geleitet. Absorption trat unter Wärmeentwicklung ein. Zugleich bildeten sich im Ableitungsrohr schwachgelbe Krystalle von Bromcyan, nachgewiesen durch die Farbreaktion mit Pyridin und Anilin nach W. König¹⁾). Durch Erwärmen auf 40° im CO₂-Strom wurde alles freie Brom entfernt. 0.14 g geschmolzenes Produkt hatten 0.12 g Brom aufgenommen. Das Produkt besaß den eigentümlichen Geruch des 1.5-Dibrom-pentans. Nach dem Schütteln mit verd. Kalilauge ließ sich aus dieser nach dem Ansäuern Arsensulfid ausfällen. Das dabei ungelöst bleibende, farblose Öl, dessen nähere Untersuchung wegen zu geringer Menge nicht möglich war, zeigte bei der Siedepunktbestimmung nach Siwoloboff²⁾ den Sdp. 210° (Sdp. von 1.5-Dibrom-pentan = 220–222°).

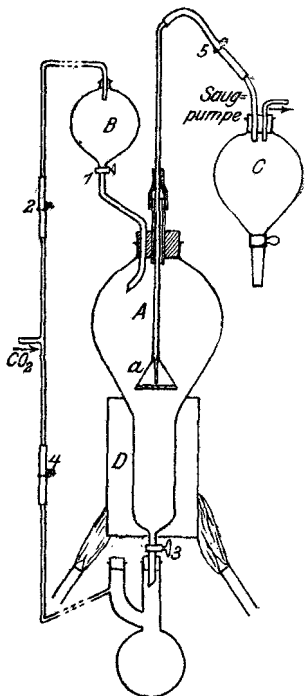
Wird das geschmolzene Bromcyanid im Vakuum bis auf 210° (Bad) erhitzt unter Vorlage von je einer Waschflasche mit angesäuerter Silbernitrat-Lösung und reiner Kalilauge, so bilden sich beträchtliche Mengen Blausäure neben geringen Mengen Dicyans. Dieses ungünstige Verhältnis ist offenbar auf die im Vakuum erhebliche Wasserdampf-Tension zurückzuführen, so daß die Blausäure-Bildung wohl z. T. durch direkte Umsetzung des Bromcyanids mit Feuchtigkeit, sicher aber auch z. T. durch Einwirkung von Feuchtigkeit auf primär entstandenes monomeres Cyan zu erklären ist, das ja, wie bekannt, sich äußerst leicht mit Wasser zu Blausäure umsetzt³⁾

Zur Untersuchung der bei der Vakuum-Spaltung entstandenen Destillationsprodukte wurde folgendermaßen verfahren: Da eine größere Menge des äußerst voluminösen Bromcyanids sich in dem zur Destillation geeigneten, kleinen Fraktionierkolben nicht herstellen ließ, ein Umfüllen aber zur Ausschaltung von Feuchtigkeit vermieden werden sollte, wurde die nebenstehende Apparatur verwandt, die Darstellung, Trocknen, Schmelzen und Überführung der geschmolzenen Masse in den Fraktionierkolben in einer Operation gestattete. Nachdem der Apparat wie bei der oben beschriebenen Darstellung des Bromcyanids peinlichst getrocknet und mit Kohlendioxyd gefüllt war, wurde eine Lösung von 12.5 g Cyclopentamethylen-phenylarsin in 100 ccm Äther in das Reaktionsgefäß A gegeben und aus dem Tropftrichter B eine Lösung von 6 g Bromcyan in 50 g Äther zutropfen gelassen. Alle Reagenzien waren wie früher getrocknet. Nach Bildung des Bromcyanids wurde das Trichterrohr a, das aus

¹⁾ W. König, a. a. O. ²⁾ B. 19, 795 [1886].

³⁾ So erhält man durch Erhitzen von feuchtem Quecksilbercyanid neben Dicyan stets erhebliche Mengen an Blausäure.

einem an ein Glasrohr angeschmolzenen, unten mit einer Porzellan-Siebplatte verschlossenen und mit Filtrierpapier abgebundenen Trichter versehen war, gesenkt, der Äther in den Scheidetrichter *C* gesaugt und aus diesem entfernt. Gleichzeitig wurde mit Hilfe des Trichterrohrs der voluminöse Niederschlag zusammengedrückt. Das Bromcyanid wurde 2-mal mit je 75 ccm Äther gewaschen und die letzten, durch Absaugen nicht entfernbaren Mengen Äthers durch Verdunsten beseitigt. Nach Schließen von Hahn 1 und 2 und Öffnen von 3 war die Kohlensäure gezwungen, von unten durch die Substanz zu streichen, wodurch diese in etwa 2 Stdn. völlig getrocknet wurde. Nun wurde Hahn 3 geschlossen und 1 geöffnet, durch langsames Anwärmen des den Kolben *A* umgebenden Luftbades *D* die Substanz zum Schmelzen gebracht und dann durch Schließen von 4 und Öffnen von 3 die geschmolzene Substanz in den Fraktionierkolben übergeführt. Dieser wurde dann schnell durch Abnehmen des oberen Teiles der Apparatur mit Thermometer und Destillationsvorlagen versehen und die erhaltenen 15.3 g Öl im Vakuum im CO_2 -Strom destilliert. Siedebeginn bei 136° (12 mm). Die Temperatur stieg langsam bis 156° , wobei ein gelbes Öl überging. Dann begann Nebelbildung, und die Destillation verlangsamte sich. Produkt waren 9.9 g Öl von unangenehmem Geruch.



Bei der Rektifikation wurde eine scharfe Trennung nicht erzielt. Nach einem bis 143° (15 mm) siedenden, dünnflüssigen Vorlauf (1.4 g) wurde die bis 162° übergehende Fraktion (5.6 g) gesondert aufgefangen. Mit steigender Temperatur nahm das Destillat eine immer viskosere Beschaffenheit an. Vorlauf und Hauptfraktion waren stickstofffrei. Beim Stehen einer Probe an der Luft schieden beide mit einer harzigen Masse verklebte Krystalle aus, die nach dem Krystallisieren aus Alkohol-Äther und dann aus Aceton Schmp. und Mischschmp. 162° des Cyclopentamethylen phenyl-arsin-bromcyanids zeigten. Die eingeschmolzene Hauptfraktion trennte sich nach mehreren Wochen von selbst in eine fast farblose, dünnflüssige und eine gelbe, zähflüssige Schicht. Durch Abgießen wurden beide

getrennt. Der zähflüssige Anteil siedete nach kurzem Vorlauf einigermaßen konstant bei 153—154° (14 mm). Er enthielt Brom und Arsen. Die bei der Analyse gefundenen Werte (C 48.50, Br 23.28, As 24.43, M 264) zeigten, daß eine einheitliche Verbindung nicht vorlag. Auf eine Trennung mußte bei der geringen Menge verzichtet werden. Der dünnflüssige Anteil siedete in der Hauptsache bei 116—120° (14 mm). Der zu tiefe Siedepunkt — Sdp. des Cyclopentamethylen-phenyl-arsins: 140° — ist bei der minimalen Menge des sicher nicht völlig reinen Körpers verständlich. Der Körper war fast bromfrei.

0.2054 g Sbst. mit $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KNO}_3$ aufgeschlossen und auf 500 ccm aufgefüllt. 50 ccm davon verbrauchten 0.64 ccm $\frac{1}{10}\text{-AgNO}_3$. 400 ccm gaben 0.1164 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{As}$. Ber. Br 0.00, As 33.82.

Gef. » 0.49, » 34.82.

Daß die Substanz, die auch den Geruch des Cyclopentamethylen-phenyl-arsins zeigte, der Hauptsache nach auch aus diesem bestand, bewies die Bildung des Bromcyanids durch Zugabe einer ätherischen Bromcyan-Lösung, das nach Überführung in das Oxybromid durch dessen Schmp. und Mischschmp. von 162.5° charakterisiert wurde.

107. Artur Wolfram: Apparat zum Filtrieren in feuchtigkeits-freien oder indifferenten Gasen.

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

(Eingegangen am 9 Februar 1921.)

Bei der Darstellung der von Steinkopf und Müller, sowie Steinkopf und Wolfram beschriebenen Additionsprodukte von Bromcyan an tertiäre Arsine¹⁾ wurde ein Apparat benötigt, der Darstellen, Abfiltrieren und Trocknen dieser außerordentlich feuchtigkeits-empfindlichen Substanzen in einer Operation bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit gestattete. Von den für ähnliche Zwecke konstruierten Apparaten haben die meisten den Nachteil, Hähne zu verwenden, durch die sich aber feste Niederschläge nicht immer mit der nötigen Leichtigkeit durchsaugen lassen²⁾. Der von Schmidlin³⁾ zur Darstellung des Triphenylmethyls angegebene, recht zweck-

¹⁾ Siehe die beiden voranstehenden Mitteilungen.

²⁾ Siehe z. B. Beckmann und Paul, A. 266, 4 [1891]; Steinkopf, B. 40, 400 [1917]; Radulescu, C. 1908, I 1832.

³⁾ Schmidlin, B. 41, 423 [1908]. Siehe auch Weikel, A. 372, 17 [1910]; Thal, B. 46, 2840 [1913].