

**282. Wilhelm Steinkopf, Hans Donat und Paul Jaeger:
Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, VIII.¹⁾: Über
die Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Arsine.**

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 5. Juli 1922.)

In einigen früheren Untersuchungen²⁾ ist die Reaktion von Bromcyan gegenüber tertiären Arsinen geprüft worden, und zwar gegen Triäthyl-, Dimethyl-phenyl-, Methyl-diphenyl-, Triphenyl- und Cyclo-pentamethylen-phenyl-arsin. Wir haben diese Arbeiten zum Zwecke genauerer Kenntnis der dabei möglicherweise auftretenden Gesetzmäßigkeiten weiter fortgesetzt und noch das Äthyl-diphenyl-, Äthyl-di-*n*-propyl-, Äthyl-di-*i*-butyl-, Methyl-äthyl-phenyl-, Methyl-*n*-propyl-phenyl-, Methyl-phenyl-benzyl- (H. Donat) und Cyclo-pentamethylen-äthyl-arsin (P. Jaeger) in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen, wobei uns besonders das Studium der mit drei verschiedenen Gruppen behafteten Arsine interessierte. Schließlich haben wir auch versucht, das Trinitro-triphenylarsin mit Bromcyan zur Reaktion zu bringen (P. Jaeger), um zu prüfen, ob das dem Triphenylamin gegenüber positivere Triphenylarsin, das im Gegensatz zu jenem³⁾ Bromcyan noch zu fixieren vermag, bei starker Erhöhung seines negativen Charakters durch Einführung von 3 Nitrogruppen diese Reaktionsfähigkeit einbüßt. Diese Untersuchung wurde dadurch erschwert, daß Trinitro-triphenylarsin in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist, so daß abweichend von den früheren Versuchen nicht in verd. Äther- oder Petroläther-Lösung unter Kühlung, sondern in geschmolzenem Bromcyan bei etwa 50° gearbeitet werden mußte, wobei sich das Arsin verhältnismäßig leicht im Bromcyan löst. Es konnte festgestellt werden, daß unter diesen Umständen Bildung eines Bromcyanides nicht eintritt; und da das Triphenylarsin-bromcyanid bei der gleichen Temperatur noch durchaus beständig ist, ergibt sich in der Tat, daß durch starke Erhöhung des negativen Charakters eines tertiären Arsins seine

¹⁾ 7. Mitteilung: Steinkopf und Schwen, B. 54, 2969 [1921].

²⁾ Steinkopf und Müller, B. 54, 841 [1921]; Steinkopf und Wolfram, B. 54, 848 [1921]; Steinkopf und Schwen, B. 54, 2791 [1921].

³⁾ v. Braun, B. 33, 1438 [1900].

Fähigkeit, die negativen Bestandteile des Bromcyans zu addieren, völlig verloren gehen kann.

Die übrigen untersuchten Arsine waren bisher unbekannt¹⁾. Sie ließen sich analog der zuerst von Winmil²⁾, später von Steinkopf und Schwen³⁾ angewandten Methode aus primären bzw. sekundären Halogen-arsinen und Alkyl-magnesium-bromiden darstellen. Von besonderem Interesse war dabei, wie gesagt, die Darstellung und das Verhalten von unsymmetrischen Arsinen mit drei verschiedenen Radikalen, von denen bisher noch nicht viele erhalten worden sind⁴⁾. Dabei begegnete die Gewinnung von Methyl-äthyl-phenyl- und Methyl-propyl-phenyl-arsin keinen Schwierigkeiten. Dagegen trat bei der Darstellung von Methyl-phenyl-benzyl-arsin aus Methyl-phenyl-chlor-arsin und Benzyl-magnesiumbromid Dibenzyl zuweilen in erheblicher Menge auf. Dessen Bildung bei der Grignardierung von Benzylbromid ist bekannt⁵⁾. Die Folge davon ist eine recht mäßige Ausbeute an Arsin.

Äthyl-di-*n*-propyl-, Äthyl-di-*i*-butyl-, Äthyl-di-phenyl- und Cyclo-pentamethylen-äthyl-arsin ergaben mit Bromcyan unter den früher beschriebenen Bedingungen absoluten Feuchtigkeitsausschlusses leicht feste, krystalline Bromcyanide. Diejenigen des Äthyl-di-*n*-propyl-arsins und des Cyclo-pentamethylen-äthyl-arsins waren derartig hygroskopisch, daß ihre Schmelzpunkte auch unter besonderen Vorsichtsmaßregeln nicht zu bestimmen waren. Die Schmelzpunkte der beiden anderen Bromcyanide lagen bei 69° bzw. 75°. Unter Berücksichtigung der früher dargestellten Bromcyanide ergibt sich der Einfluß der Konstitution auf den Schmelzpunkt aus folgender Tabelle:

Bromcyanid des	Schmp.
Triäthyl-arsins	67°
Äthyl-di- <i>i</i> -butyl-arsins	69°
Dimethyl-phenyl-arsins	94—96°
Methyl-diphenyl-arsins	61—62°
Äthyl-diphenyl-arsins	75°
Cyclo-pentamethylen-phenyl-arsins	107°
Triphenyl-arsins	130—140°, vorher Sintern.

¹⁾ Methyl-äthyl-phenyl-arsin ist, als unsere Versuche schon fertig waren, von Burrows und Turner, Soc. 117, 1373 [1921], beschrieben worden. ²⁾ Winmil, Soc. 101, 723 [1912].

³⁾ Steinkopf und Schwen, B. 51, 1447 [1921].

⁴⁾ z. B. Winmil, a. a. O.

⁵⁾ Houben, B. 36, 3084 [1903]; Hell, B. 37, 455 [1904]; Klages, B. 37, 1449 [1904].

Auffallend erscheint die Schmelzpunkts-Depression beim Methyl-diphenyl-arsin-bromcyanid gegenüber der Dimethyl-phenyl-Verbindung. Sie wird aber erklärlich, wenn man bedenkt, daß *N*-Dimethyl-anilin bei 0.5° schmilzt, für Methyl-diphenyl-amin aber ein Schmelzpunkt nicht angegeben ist, dies also offenbar tiefer schmilzt, so daß auch hier der Schmelzpunkt durch Ersatz eines Methyls durch Phenyl erniedrigt wird.

Aber auch in den Fällen, in denen feste Bromcyanide nicht zu gewinnen waren, konnte ihre Existenz leicht durch ihre hydrolytische Umwandlung in die entsprechenden Oxybromide¹⁾ nachgewiesen werden. Beim Methyl-phenyl-benzyl-arsin war die Ausbeute an Bromcyanid besonders schlecht und das Produkt reichlich unrein. Auf die pyrogene Spaltung dieses Bromcyanids wurde daher vorläufig verzichtet.

Bei der Spaltung der übrigen Bromcyanide hat sich Folgendes ergeben: Eindeutig und nur nach einer Richtung verläuft diejenige des Äthyl-diphenyl-, Äthyl-di-*i*-butyl-, Methyl-äthyl-phenyl- und Methyl-*n*-propyl-phenyl-arsin-bromcyanids unter Bildung von Bromäthyl in den beiden ersten und Brommethyl in den beiden letzten Fällen sowie unter Entstehung des schon bekannten Diphenyl-cyan-arsins bezw. des bisher unbekannten Di-*i*-butyl-, Äthyl-phenyl- und *n*-Propyl-phenyl-cyan-arsins. Während aber in der Stickstoffreihe Äthyl eindeutig vor Propyl abgespalten wird²⁾, ergab die Zersetzung des Äthyl-di-*n*-propyl-arsin-bromcyanids ein Gemisch von Äthyl- und Propylbromid und von den entsprechenden Arsin-cyaniden.

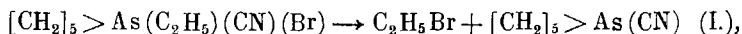
Die Spaltung des Cyclo-pentamethylen-äthyl-arsin-bromcyanides war von besonderem Interesse im Hinblick auf die früher durchgeführte Zersetzung des entsprechenden Phenyl-

¹⁾ Vor kurzem habe ich mit Schwen, B. 54, 2802 [1921], über die Spaltung von Arsin-oxybromiden berichtet und diese dabei in Vergleich gesetzt mit dem aus unterchloriger Säure und Trimethylamin entstehenden Körper. Hr. J. Meisenheimer macht mich darauf aufmerksam, daß er nachgewiesen hat (B. 46, 1148 [1913]), daß dabei, entgegen der Annahme von Willstätter bezw. Hantzsch, Dichloride der Amine entstehen. Ich habe diese Arbeit zu meinem Bedauern übersehen. Meine Ausführungen kommen also, soweit sie sich darauf beziehen, in Wegfall.

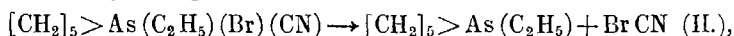
W. Steinkopf.

²⁾ v. Braun, B. 33, 1438 [1900].

derivates¹⁾, die zwar reichlich kompliziert verlaufen war, aber doch ergeben hatte, daß eine Aufspaltung des Arsen-haltigen Ringes im Gegensatz zum Verhalten des *N*-Phenyl-piperidins²⁾ nicht oder zum mindestens nicht in nachweisbarer Menge erfolgt. Beim Äthylderivat erwarteten wir eigentlich eine einfachere Spaltung unter Bildung von Bromäthyl- und Cyclopentamethylen-cyan-arsin:



analog der Spaltung, die das *N*-Methyl-piperidin mit Bromcyan erleidet³⁾. Sie verlief aber auch hier viel komplizierter, und ihr Verlauf konnte infolge der geringen zur Verfügung stehenden Mengen nicht völlig aufgeklärt werden. Immerhin konnte nachgewiesen werden, daß Bildung von Bromäthyl, aber auch von Bromcyan erfolgt, und daß außerdem ein Gemisch entsteht, das beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° ein wegen zu geringer Mengen nicht näher untersuchtes Perjodid sowie Cyclopentamethylen-methyl-äthyl-arsoniumjodid liefert. Nach den Untersuchungen von Steinkopf und Schwen⁴⁾ über die Einwirkung von Jodmethyl auf primäre und sekundäre Halogenarsine sowie tertiäre Arsine zeigt die Bildung des Monojodids das Vorhandensein von Cyclopentamethylen-methyl-äthyl-arsin, die des Perjodids diejenige eines Kakodyl-halogenids oder -cyanids, in unserem Falle offenbar von Cyclopentamethylen-cyan-arsin an. Die Spaltung ist demnach mindestens in zwei Richtungen verlaufen, einmal unter Rückbildung der Ausgangs-Komponenten:



also analog dem Bromcyanid des Triphenylarsins⁵⁾, und dann, analog den Bromcyaniden der aliphatisch bzw. aliphatisch-aromatisch substituierten tertiären Arsine unter Abspaltung eines Halogenalkyls und Bildung eines Kakodyl-cyanids im Sinne der Gleichung (I.). Für eine Spaltung des Arsen-haltigen Ringes haben sich auch hier Anzeichen nicht ergeben.

Zusammenfassung.

Überschaut man die bisher ermittelten Tatsachen im Vergleich zu denen tertiärer Amine, so ergibt sich folgendes:

¹⁾ Steinkopf und Wolfram, B. 54, 849 [1921].

²⁾ v. Braun, B. 40, 3914 [1907].

³⁾ v. Braun, B. 33, 2734 [1900].

⁴⁾ Steinkopf und Schwen, B. 54, 1446 [1921].

⁵⁾ Steinkopf und Schwen, B. 54, 2800 [1921].

1. Tertiäre Arsine reagieren im Gegensatz zu tertiären Aminen auch bei Gegenwart von 2 und 3 Phenylgruppen mit Bromcyan unter Bildung von zwar sehr leicht hydrolysierbaren, sonst aber relativ beständigen Arsin-bromcyaniden, die sich, wieder im Gegensatz zu den Aminen, erst bei höherer Temperatur spalten.

2. Das Bromcyanid des Triphenylarsins zerfällt dabei zum großen Teile wieder in die Komponenten. Alle Bromcyanide von aliphatisch bzw. aliphatisch-aromatisch substituierten Arsinen spalten Bromalkyl ab und geben Kakodyl-cyanide. Dabei wird Methyl vor Äthyl, *n*-Propyl und Phenyl, Äthyl vor *i*-Butyl und Phenyl abgespalten, während die Abspaltung von Äthyl und *n*-Propyl im Gegensatz zu dem Verhalten bei tertiären Aminen etwa gleich leicht erfolgt. Die Haftfestigkeit der Kohlenwasserstoff-Reste am Arsen und, nach den Untersuchungen v. Brauns auch am Stickstoff ist also eine andere als am Kohlenstoff, wenigstens in den unsymmetrischen Pinakonen. Denn nach Meerwein¹⁾ entsteht bei der Umlagerung des *as*-Dimethyl-diäthyl-glykols ausschließlich das Äthyl-*tert*.-amyl-ke-ton und bei derjenigen des *as*.-Dimethyl-*n*-propyl-glykols vorwiegend Propyl-*tert*.-hexyl-ke-ton neben weniger Methyl-dipropyl-aceton, d. h. die Methylgruppe besitzt eine wesentlich größere Valenzbeanspruchung gegenüber Äthyl und eine nicht unerheblich größere gegenüber Propyl.

3. Cyclo-pentamethylen-arsin-Derivate geben ebenfalls Bromcyanide, deren Spaltung komplizierter verläuft, ohne daß aber Anzeichen einer Aufspaltung des Arsenringes wie beim *N*-Phenyl-piperidin vorhanden sind. Der Cyclo-pentamethylen-arsin-Ring ist also Bromcyan gegenüber fester als der Piperidin-Ring.

4. Die größere Beständigkeit der Bromcyanide der Arsine gegenüber denen der Amine beruht auf dem metallischeren und daher positiveren Charakter des Arsens. Durch Einführung stark negativer Gruppen (Trinitro-triphenylarsin) geht auch bei ihnen die Möglichkeit der Bindung der negativen Bestandteile des Bromcyans verloren.

Beschreibung der Versuche.

Äthyl-diphenyl-arsin, $(C_2H_5)(C_6H_5)_2As$.

Zu einer Grignard-Lösung, dargestellt aus 15 g Bromäthyl, 4 g Magnesium-Spänen und 100 cc Äther, wird unter Eiskühlung tropfenweise eine Lösung von 33 g Diphenyl-chlorarsin in 50 cc Äther gegeben. Die zuerst entstehende weiße Trübung verschwindet beim Schütteln. Nach beendeter Zugabe wird 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Eis und Salzsäure zersetzt. Die Schichten werden getrennt, die wäßrige noch mehrmals ausgeäthert, die vereinigten ätherischen Lösungen mehrmals mit verd. Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther entfernt. Der Rückstand siedet nach geringem Vorlauf bei 162—163° (10 mm). Ausbeute 25.6 g = 80% der Theorie.

¹⁾ H. Meerwein, A. 419, 121 [1919].

0.0904 g Subst.: 0.2154 g CO₂, 0.0475 g H₂O.
 C₁₄H₁₅As. Ber. C 65.12, H 5.81.
 Gef. » 64.98, » 5.88.

Äthyl-diphenyl-arsin-bromcyanid,
 (C₂H₅)(C₆H₅)₂As(Br)(CN).

Zur Darstellung wurde der von A. Wolfram¹⁾ beschriebene Apparat und die dort angegebene Arbeitsweise verwendet. Besonderer Wert wurde wieder auf völlige Trockenheit der Apparatur und der Reagenzien gelegt. Angewandt werden 5.73 g Äthyl-diphenyl-arsin in 50 ccm Petroläther und 2.35 g Bromcyan in 30—40 ccm Petroläther. Dabei fiel das Bromcyanid als weißer, fester Körper aus. Es wurde 2 Stdn. durch Durchleiten eines Stromes von trockenem Kohlendioxyd getrocknet und dann der Cyan- und Brom-Gehalt nach Liebig durch Titration bestimmt.

0.7971 g Subst. verbrauchten 10.71 ccm ⁿ/₁₀-AgNO₃ (für CN) und 21.79 ccm ⁿ/₁₀-AgNO₃ (für Br).

C₁₅H₁₅NBrAs. Ber. CN 7.14, Br 21.98.
 Gef. » 6.99, » 21.79.

Das Bromcyanid schmilzt bei 75°. Es ist gegenüber Feuchtigkeit ebenso unbeständig wie die früher beschriebenen Bromcyanide.

Spaltung des Äthyl-diphenyl-arsin-bromcyanides.

Bei der Spaltung dieses und der folgenden Bromcyanide wurden zur apparativen Vereinfachung in der früher²⁾ beim Dimethyl-phenyl-arsin-bromcyanid angegebenen Weise die Komponenten ohne Lösungsmittel zusammengebracht. Angewandt wurden 2.48 g fein gepulvertes Bromcyan und 6.0 g Äthyl-diphenyl-arsin. Zunächst wurde der Fraktionierkolben und das vorgelegte U-Rohr durch Kältemischung gekühlt, dann das Arsin zum Bromcyan gegeben, wobei an der Berührungsstelle sich eine Schicht des Anlagerungsproduktes bildete, und der Kolben dann vorsichtig im Bade erwärmt. Die schon bei Zimmertemperatur langsam einsetzende Reaktion wurde mit Erhöhung der Temperatur lebhafter; bei 75—80° (Bad) schmolz alles zu einer gelben Flüssigkeit zusammen. Zur Zersetzung wurde die Temperatur langsam bis auf 140° gesteigert und dann das Ölbad entfernt. Das dabei Übergehende sott bei 38—40° (Bromäthyl) und kondensierte sich im U-Rohr zu 2.41 g einer farblosen Flüssigkeit (Theorie 2.54 g).

¹⁾ A. Wolfram, B. 54, 857 [1921]. — Über die Trocknung der Ausgangsmaterialien s. Steinkopf und Müller, B. 54, 845 [1921].

²⁾ Steinkopf und Schwen, B. 54, 2796 [1921].

Der gelbflüssige Kolbenrückstand wurde im Vakuum in Kohlendioxyd-Atmosphäre fraktioniert. Nach einem Vorlauf gingen 1.6 g des Diphenyl-cyan-arsins bei 207—209° (23 mm) über, das beim Stehen erstarrte. Schmp. (nach dem Abpressen auf Ton) 31.5°.

0.1196 g Sbst.: 5.25 ccm N (13°, 766 mm).

$C_{18}H_{10}NAs$. Ber. N 5.49. Gef. N. 5.29.

Äthyl-diphenyl-arsin-oxybromid,
 $(C_2H_5)(C_6H_5)_2As(Br)(OH)$.

Beim Zusammengeben äquimolekularer Mengen von in Äther gelöstem Äthyl-diphenyl-arsin und Bromcyan ohne weitere Vorsichtsmaßregeln fallen zunächst weiße Krystalle aus (Bromcyanid), die bald schmierig werden, um schließlich wieder krystallin zu erstarren. Durch mehrfaches Umfällen aus Alkohol und Äther werden sie gereinigt. Schmp. 97.5°.

0.2064 g Sbst. verbrauchten 5.86 ccm $n_{10}^{20}AgNO_3$.

$C_{14}H_{16}OBrAs$. Ber. Br 22.54. Gef. Br 22.72.

Aus dem Oxybromid erhält man das Äthyl-diphenyl-arsin-oxy-pikrat, $(C_2H_5)(C_6H_5)_2As(OH)[O.C_6H_4(NO_2)_3]$, durch Versetzen seiner alkohol. Lösung mit gesättigter wäßriger Pikrinsäure-Lösung. Nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol citronengelbe, flimmernde Blättchen vom Schmp. 116°.

0.0812 g Sbst.: 5.66 ccm N (14°, 761 mm).

$C_{20}H_{18}O_3N_3As$. Ber. N 8.35. Gef. N 8.19.

Äthyl-di-*n*-propyl-arsin, $(C_2H_5)(C_3H_7)_2As$.

In gleicher Weise wie beim Äthyl-diphenyl-arsin wurde eine Grignard-Lösung aus 36 g *n*-Propylbromid und 7.1 g Magnesium-Spänen in 300 ccm absol. Äther mit einer Lösung von 25.6 g Äthyldichlor-arsin in 200 ccm Äther zur Reaktion gebracht. Verarbeitung wie dort. Beim Fraktionieren im Vakuum wurde in völlig Sauerstoff-freier Kohlendioxyd-Atmosphäre gearbeitet, da das Arsin gegen Sauerstoff sehr empfindlich ist. Sdp.₁₄ 60—64°. Ausbeute 12.3 g = 46% der Theorie. Substanz ist stark lichtbrechend.

0.0969 g Sbst.: 0.1792 g CO_2 , 0.0836 g H_2O .

$C_8H_{19}As$. Ber. C 50.53, H 10.00.

Gef. » 50.59, » 9.62.

Äthyl-di-*n*-propyl-arsin-bromcyanid,
 $(C_2H_5)(C_3H_7)_2As(Br)(CN)$.

Apparatur und Arbeitsweise wie oben angegeben, nur wurde beim Zusammengeben der Komponenten das Reaktionsgefäß mit

Eis gekühlt. Angewandt wurden: 5.55 g Äthyl-di-*n*-propyl-arsin in 30 ccm Petroläther und 3.10 g Bromcyan in der gleichen Menge Petroläther. Das Bromcyanid fiel feinkörnig aus; beim Versuch, seinen Schmelzpunkt zu bestimmen, zerfloß es schon beim Einfüllen in das Röhrchen unter Entwicklung eines Geruches nach Blausäure. Es übertrifft also die bisher dargestellten an Feuchtigkeits-Empfindlichkeit. Damit ist auch der etwas zu niedrig gefundene Cyan-Gehalt zu erklären.

0.6484 g Sbst. verbrauchten 10.36 ccm n_{10}° -AgNO₃. — 0.4698 g Sbst. verbrauchten 7.34 g ccm n_{10}° -AgNO₃.

C₉H₁₉NBrAs. Ber. CN 8.78. Gef. CN 8.13.

Spaltung des Äthyl-di-*n*-propyl-arsin-bromcyanids.

Apparatur und Arbeitsweise wie oben angegeben. Angewandt wurden 5.05 g Bromcyan und 9.0 g Äthyl-di-*n*-propyl-arsin. Bei einer Bad-Temperatur von 100—150° ging bei 40—68° ein farbloses Destillat über. Dieses sott beim Rektifizieren zwischen 39° und 69°, war also uneinheitlich (Sdp. des Bromäthyls = 38—39°, des Brompropyls = 71°). Es war frei von Bromcyan. Die Brom-Bestimmung gab einen Wert, der auf ein Gemisch von etwa 25% Bromäthyl und 75% Brompropyl stimmte.

0.2446 g Sbst.: 0.3870 g AgBr. — 0.1774 g Sbst.: 0.2816 g AgBr.

C₂H₅Br. Ber. Br 73.40. Gef. Br 67.33, 67.53.

C₃H₇Br. » » 65.04.

Der dunkelbraune Kolbenrückstand wurde in Kohlendioxyd-Atmosphäre fraktioniert. Nach geringem Vorlauf gingen 6.27 g farblosen Produktes bei 99—104° (21 mm) über. Im Kolben blieben etwa 2 g eines festen, dunkel-rotbraunen Rückstandes.

0.2786 g Sbst.: 0.4287 g CO₂, 0.1784 g H₂O. — 0.1688 g Sbst.: 0.2596 g CO₂, 0.1089 g H₂O. — 0.0891 g Sbst.: 5.17 ccm N (12°, 763 mm). — 0.6042 g Sbst.: 34.85 ccm N (12°, 760 mm).

C₆H₁₂NAs. Ber. C 41.68, H 6.94, N 8.09.

C₇H₁₄NAs. » » 44.92, » 7.49, » 7.48.

Gef. » 41.97, 41.94, » 7.12, 7.17, » 6.91, 6.85.

Die Analysenwerte zeigen, daß weder reines Äthyl-*n*-propyl-cyan-arsin noch Di-*n*-propyl-cyan-arsin, sondern ein Gemisch von beiden vorliegt. Für ein solches von der Zusammensetzung: 20% Äthyl-propyl- und 80% Dipropyl-arsin-cyanid berechnet sich:

C 42.34, H 7.0, N 7.58.

Auffallend ist dabei der zu niedrig gefundene Stickstoff-Gehalt. Es ließ sich aber beim Stehenlassen von 1 g des Cyanid-Gemisches mit 0.4 g Jodmethyl unschwer die Bildung von 0.0085 g eines

quartären Arsoniumjodids vom Schmp. 175° nachweisen. Zur Identifizierung wurde das Methyl-äthyl-di-*n*-propyl-arsonium-jodid aus Jodmethyl und reinem Äthyl-di-*n*-propyl-arsin dargestellt.

0.1051 g Sbst. verbrauchten 15.59 ccm n_{10}° -AgNO₃.

C₉H₂₂JAs. Ber. J 38.22. Gef. J 37.96.

Schmp. und Misch-Schmp. mit dem obigen Jodid 175° .

Es waren also in dem Cyanid-Gemisch etwa 0.5% Ausgangs-Arsin vorhanden, das sich der Reaktion entzogen und den zu niedrigen Stickstoff-Gehalt hervorgerufen hatte. Für die Höhe des C- und H-Gehaltes ist diese geringe Menge belanglos.

Äthyl-di-*n*-propyl-arsin-oxybromid,
(C₂H₅)(C₃H₇)₂As(Br)(OH).

Nach der sonst angewandten Arbeitsweise durch Zusammengeben des Arsins und des Bromcyans in Äther konnte ein festes Oxybromid nicht erhalten werden. Auch als rein dargestelltes Bromcyanid in wenig Alkohol gelöst und dieser im evakuierten Exsiccator verdunstet wurde, bildeten sich wohl nach 2 Tagen Krystalle, die aber beim Auftreten des Vakuums sofort wieder zerflossen. Wurde die eintretende Luft über Phosphorpentoxyd getrocknet, so erhielt man wohl einen noch feuchten Krystallkuchen, der aber beim Abpressen auf Ton zwecks Reinigung ebenfalls sofort zerfloß. Der Körper ist also außerordentlich hygroskopisch, eine Eigenschaft, die auch das Triäthyl-arsin-oxybromid¹⁾, wenn auch nicht in so starkem Maße, zeigt. Eine Brom-Bestimmung der zerflossenen Masse ergab daher einen etwas zu niedrigen Wert.

0.3642 g Sbst. verbrauchten 11.90 ccm n_{10}° -AgNO₃.

C₈H₂₀OBrAs. Ber. Br 27.86. Gef. Br 26.14.

Auf die Reindarstellung des Körpers wurde verzichtet; er wurde zur näheren Charakterisierung in das Äthyl-di-*n*-propyl-arsin-oxy-pikrat, (C₂H₅)(C₃H₇)₂As(OH)[O.C₆H₄(NO₂)₃], durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit wäßriger Pikrinsäure-Lösung übergeführt. Aus verd. Alkohol lebhaft gelbes Krystallpulver vom Schmp. 85.5° .

0.1360 g Sbst.: 10.94 ccm N (13° , 768 mm).

C₁₄H₂₉O₃N₃As. Ber. N 9.65. Gef. N 9.62.

Äthyl-di-*i*-butyl-arsin, (C₂H₅)([CH₃]₂CH.CH₂)₂As.

Die Darstellung geschah analog dem Äthyl-diphenyl-arsin. Angewandt wurde eine Grignard-Lösung aus 50.8 g

¹⁾ Steinkopf und Müller, B. 54, 845 [1921].

i-Butylbromid, 9.7 g Magnesium-Spänen und 100 ccm Äther, zu der eine Lösung von 32 g Äthyl-dichlor-arsin in 100 ccm Äther gegeben wurde. Nach der üblichen Aufarbeitung sollt das Arsin nach sehr geringem Vorlauf bei 86° (16 mm). Ausbente 21 g = 52.5% der Theorie. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit.

0.1092 g Sbst.: 0.2207 g CO₂, 0.1002 g H₂O.

C₁₀H₃₈As. Ber. C 55.04, H 10.54.

Gef. » 55.12, » 10.20.

Äthyl-di-*i*-butyl-arsin-bromcyanid,
(C₂H₅)([CH₃]₂CH.CH₂)₂As(Br)(CN).

Apparatur und Arbeitsweise wie früher. Angewandt wurden 2.44 g Bromcyan in 30 ccm Petroläther und 5.02 g Äthyl-di-*i*-butyl-arsin in der gleichen Menge Petroläther. Das Bromcyanid schied sich zunächst flüssig ab, wurde aber beim Kühlen des Reaktionsgefäßes mit Eiswasser und Schütteln fest. Schmp. 69°.

0.8580 g Sbst. verbrauchten 12.68 ccm n_{10}° -AgNO₃.

C₁₁H₂₃BrNAs. Ber. CN 8.03. Gef. CN 7.69.

Äthyl-di-*i*-butyl-arsin-oxybromid,
(C₂H₅)([CH₃]₂CH.CH₂)₂As(Br)(OH).

Das Oxybromid konnte sowohl durch Stehenlassen von reinem Bromcyanid im evakuierten Exsiccator wie auch durch Zusammengeben des Arsins mit Bromcyan in Äther stets nur in flüssiger bzw. salbenähnlicher Form erhalten werden. Die Analyse ergab infolgedessen einen zu niedrigen Brom-Gehalt.

0.2654 g Sbst. verbrauchten 7.90 ccm n_{10}° -AgNO₃.

C₁₀H₂₄OBrAs. Ber. Br 25.38. Gef. Br 23.82.

Zur Charakterisierung wurde das Oxybromid wie oben in das Oxy-pikrat übergeführt. Dieses krystallisierte aus verd. Alkohol in feinen, gelben Nadeln vom Schmp. 82°.

0.0843 g Sbst.: 6.5 ccm N (12°, 760 mm).

C₁₆H₂₆O₈N₃As. Ber. N 9.07. Gef. N 9.15.

Spaltung des Äthyl-di-*i*-butyl-arsin-bromcyanides.

Die Spaltung geschah in der gleichen Weise wie die der übrigen Bromcyanide. Beim Zusammengeben der Komponenten — 3.5 g Bromcyan und 7.0 g Äthyl-di-*i*-butyl-arsin — entstand ein Krystallbrei, der bei 68° (Bad) zu einer hellgelben Flüssigkeit zusammengeschmolzen war und bei höherem Erhitzen bis auf 100° ein bei 38.5—43° siedendes Destillat abspaltete, das beim Rektifizieren ohne Vorlauf bei 38—42° übergang (Sdp. von

Bromäthyl 38—39°, von *i*-Butyl-bromid 92.3°). Der Kolbenrückstand ließ sich nur schwierig destillieren, da er beim Erhitzen infolge Ausscheidens eines braunen, festen Körpers so stark stieß, daß dieser dadurch entfernt werden mußte, daß der ganze Rückstand in Äther aufgenommen, vom festen Körper filtriert, der Äther verjagt und dann der Rückstand im Vakuum in Kohlendioxyd-Atmosphäre fraktioniert wurde. Das Di-*i*-butyl-cyanarsin sott bei 116° (16 mm). Ausbeute 2 g. Im Kolben blieb wieder ein durch Zersetzung entstandener, dunkler, fester Körper.

0.1424 g Subst.: 7.70 ccm N (13°, 748 mm).

$C_9H_{18}NAs$. Ber. N 6.51. Gef. N 6.35.

Methyl-äthyl-phenyl-arsin, $(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)As$.

Die Darstellung geschah analog der der übrigen Arsine. Angewandt wurde eine Grignard-Lösung aus 12 g Bromäthyl, 2.7 g Magnesium und 60 ccm Äther und eine Lösung von 22.6 g Methyl-phenyl-chlor-arsin in 50 ccm Äther. Nach wenigen Tropfen Vorlauf ging das Arsin bei 93—99° (11 mm) in einer Ausbeute von 12.4 g = 57% der Theorie über¹⁾.

0.2393 g Subst.: 0.4849 g CO_2 , 0.1388 g H_2O .

$C_9H_{13}As$. Ber. C 55.09, H 6.63.

Gef. » 55.25, » 6.45.

Anlagerung von

Bromcyan an Methyl-äthyl-phenyl-arsin.

Bei der Anlagerung von Bromcyan an das Arsin in der früher beschriebenen Weise fiel das Bromcyanid flüssig aus und konnte auch durch Abkühlen in einer Kältemischung nicht fest erhalten werden. Das Produkt, das mehrfach mit Petroläther gewaschen und durch einen lebhaften Strom trocknen Kohlendioxyds von diesem nach Möglichkeit befreit wurde, ergab bei der Analyse einen nicht unbeträchtlich zu niedrigen Cyan-Wert, vielleicht weil auf die angegebene Weise der Petroläther nicht völlig entfernt werden konnte.

0.5986 g Subst. verbrauchten 7.50 ccm $n_{10}AgNO_3$. — 0.6381 g Subst. verbrauchten 7.90 ccm $n_{10}AgNO_3$.

$C_9H_{13}BrAsCN$. Ber. CN 8.61. Gef. CN 6.44, 6.52.

Auf die Darstellung des reinen Bromcyanids wurde daher verzichtet und zum Beweise seiner Existenz das Oxybromid darge-

¹⁾ Methyl-äthyl-phenyl-arsin ist inzwischen auch von Burrows und Turner, Soc. 117, 1373 [1921] (C. 1921, II 444), aus Methyl-phenyl-jod-arsin und grignardiertem Bromäthyl dargestellt worden.

stellt. Dazu wurden äquimolekulare Mengen Methyl-äthyl-phenyl-arsin und Bromcyan in ätherischer Lösung ohne Ausschluß der Feuchtigkeit zusammengegeben, wobei das Oxybromid zunächst ebenfalls flüssig ausfiel, mit der Zeit aber erstarrte. Durch mehrfaches Aufnehmen in Äther und Verdunsten desselben konnte von wenig Arsin, das mit Ätherdämpfen flüchtig ist, befreit werden. Weiße, feinkrystalline Masse vom Schmp. 83° .

0.3803 g Subst. verbrauchten 13.12 ccm n_{10}° -AgNO₃.

C₉H₁₄OBrAs. Ber. Br 27.30. Gef. Br 27.60.

Das Oxypikrat, das aus der alkohol. Lösung des Oxybromids mit wäßriger Pikrinsäure gefällt und aus verd. Alkohol umkrystallisiert wurde, ist ein hellgelbes Krystallpulver vom Schmp. 113.5° .

Spaltung des

Methyl-äthyl-phenyl-arsin-bromcyanides.

Apparatur und Arbeitsweise wie oben angegeben. Angewandt 2.2 g Bromcyan und 4.0 g Methyl-äthyl-phenyl-arsin. Die Zusammengabe erfolgte unter starker Kühlung. Bei langsamem Erwärmen trat bei 35° (Bad) eine smaragdgrüne Färbung auf, die mit Erhöhung der Temperatur allmählich in dunkelbraun überging. Bei $65-70^{\circ}$ lebhafte Gasentwicklung. Als diese bei 75° aufgehört hatte, wurde die zweite, stark gekühlte Vorlage abgeschmolzen. Sie enthielt 1.4 g Bromalkyl (Theorie 1.9 g Brommethyl), das durch Zusammengeben mit *N*-Dimethyl-anilin in ein quartäres Ammoniumbromid übergeführt wurde, das sich durch Schmp. und Misch-Schmp. als Trimethyl-phenyl-ammoniumbromid erwies. Das Bromalkyl war also reines Brommethyl.

Der klare, braune Kolbenrückstand, in dem sich ein wenig fester Bodensatz befand, wurde im Vakuum fraktioniert. Nach geringem Vorlauf gingen bei $148-150^{\circ}$ (23 mm) 2.5 g einer farblosen Flüssigkeit über, die sich durch die Analyse als Äthyl-phenyl-cyan-arsin erwies.

0.4680 g Subst.: 27.50 ccm N (10.5° , 756 mm).

C₉H₁₀NAs. Ber. N 6.76. Gef. N 6.98.

Methyl-*n*-propyl-phenyl-arsin, (CH₃)(C₃H₇)(C₆H₅)As.

Zu einer Grignard-Lösung aus 32.6 g *n*-Propylbromid in 50 ccm Äther und 5.29 g Magnesium in 400 ccm Äther wurden wie oben 52 g Methyl-phenyl-chlor-arsin gegeben. Nach der üblichen Aufarbeitung ging das Arsin bei $105-106^{\circ}$ (12 mm) als farblose Flüssigkeit über. Ausbeute 35.2 g = 66% der Theorie.

0.0710 g Subst.: 0.1484 g CO₂, 0.0447 g H₂O.

C₁₀H₁₅As. Ber. C 57.15, H 7.14.

Gef. » 57.01, » 7.00.

Anlagerung von
Bromcyan an Methyl-*n*-propyl-phenyl-arsin.

Auch hier konnte ein krystallinisches Bromcyanid nicht erhalten werden. Zum Nachweis seiner Bildung wurde daher wiederum das Oxybromid dargestellt, indem äquimolekulare Mengen Arsin und Bromcyan, in käuflichem Äther gelöst, zusammengegeben wurden. Dabei entstand zwar zuerst eine krystalline Abscheidung, die aber bald wieder verschmierte. Auch durch mehrmaliges Ausfällen der alkohol. Lösung mit Äther war dieselbe nicht fest zu erhalten. Erst als die alkohol. Lösung kurz aufgekocht und nach dem Erkalten in Äther gegossen wurde, schied sich das Methyl-*n*-propyl-phenyl-arsin-oxybromid in fester Form ab. Schmp. 146°.

0.1649 g Sbst. verbrauchten 5.46 ccm $n_{10}^{\text{AgNO}_3}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{OBrAs}$. Ber. Br 26.06. Gef. Br 26.50.

Das in üblicher Weise daraus hergestellte Oxypikrat schied sich aus alkoholisch-wässriger Lösung in rotbraunen Tropfen ab. Nach Lösen in viel heißem Wasser krystallisierte es beim Erkalten in Form lebhaft gelber Nadeln vom Schmp. 84° aus.

0.1273 g Sbst.: 9.96 ccm N (12°, 758 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}_3\text{As}$. Ber. N 9.23. Gef. N 9.27.

Spaltung des
Methyl-*n*-propyl-phenyl-arsin-bromcyanides.

Arbeitsweise wie früher. Angewandt wurden 2.54 g Bromcyan und 5.0 g Methyl-*n*-propyl-phenyl-arsin. Bei 40° (Bad) trat wie beim Methyl-äthyl-phenyl-arsin eine smaragdgrüne Färbung auf, die bald in ein schmutziges Braun überging. Bei 55° erfolgte sehr stürmische Reaktion unter lebhafter Gasentwicklung, die jedoch rasch abflaute und bei 80° beendet war. Statt der theoretisch erwarteten Menge von 2.25 g Brommethyl, dessen Identität durch seine Überführung in Trimethyl-phenyl-ammoniumbromid bewiesen wurde, wurden, offenbar infolge der Heftigkeit der Reaktion, nur 0.96 g erhalten. Der dunkelbraune Kolbenrückstand ergab beim Fraktionieren nach geringem Vorlauf 3.7 g bei 150—155° (20 mm) siedenden *n*-Propyl-phenyl-cyan-arsins.

0.2268 g Sbst.: 11.80 ccm N (8°, 755 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{NAs}$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.24.

Methyl-phenyl-benzyl-arsin, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2)\text{As}$.

Zu einer Grignard-Lösung aus 30 g Benzylbromid und 4.2 g Magnesium in 150 ccm Äther wurde unter Eiskühlung eine Lö-

sung von 35g Methyl-phenyl-chlor-arsin in 150 ccm Äther tropfenweise gegeben. Zur Vollendung der Reaktion wurde 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und dann wie üblich aufgearbeitet. Bei der Vakuum-Destillation in Kohlendioxyd-Atmosphäre wurde nach erheblichem Vorlauf als konstante Fraktion eine solche vom Sdp.₁₇ 174—177° in Menge von 11.4g erhalten.

0.4056 g Subst.: 0.9712 g CO₂, 0.2114 g H₂O.

C₁₄H₁₅As. Ber. C 65.12, H 5.81.

Gef. » 65.30, » 5.79.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurden als Vorlauf erhebliche Mengen zu Krystallen erstarrendes, bei 52° schmelzendes Dibenzyl erhalten. Die Ausbeute an Arsin war dementsprechend viel schlechter.

Methyl-phenyl-benzyl-arsin und Bromcyan.

Eine Reihe von Versuchen, durch Anlagerung von Bromcyan an Methyl-phenyl-benzyl-arsin bei völligem Feuchtigkeits-Abschluß dessen Bromcyanid zu erhalten, schlugen insofern fehl, als stets Produkte gewonnen wurden, die einen erheblich zu geringen Cyan-Gehalt aufwiesen und auch beträchtliche Mengen nicht umgesetztes Arsin enthielten¹⁾. Daß aber ein solches entsteht, geht aus der Bildung des entsprechenden Oxybromids hervor, das man erhält, wenn man 2g Arsin und 0.85g Bromcyan in eiskalter ätherischer Lösung ohne besondere Vorsichtsmaßregeln zusammenbringt. Das Methyl-phenyl-benzyl-arsin-oxybromid, (CH₃)(C₆H₅)(C₆H₅.CH₂)As(Br)(OH), setzt sich dabei fest an der Gefäßwandung ab. Aus wenig heißem Alkohol fällt es mit Äther als mikrokrySTALLINES Pulver vom Schmp. 147° aus. Die Ausbeute ist auch hier gering.

7.933 mg Subst.: 4.19 mg Ag Br.

C₁₄H₁₆O Br As. Ber. Br 22.54, Gef. Br 22.48.

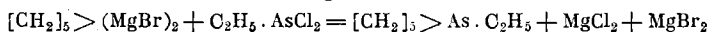
Durch Versetzen seiner alkohol. Lösung mit wäßriger Pikrinsäure-Lösung entsteht das Oxypikrat in Form gelber Nadeln vom Schmp. 119°.

0.1063 g Subst.: 7.6 ccm N (11.8°, 759 mm).

C₂₀H₁₈O₈N₃As. Ber. N 8.35, Gef. N 8.51.

Cyclo-pentamethylen-äthyl-arsin, [CH₂]₅>As.C₂H₅.

Die Darstellung geschah analog der des Cyclo-pentamethylen-phenyl-arsins von Grüttner und Wiernick²⁾ aus der Grignard-Verbindung des 1.5-Dibrom-pentans und Äthyl-dichlor-arsins. Wendet man die nach der Gleichung



¹⁾ Die pyrogene Spaltung des Bromcyanids ergab daher auch noch kein einwandfreies Resultat.

²⁾ Grüttner und Wiernick, B. 48, 1479 [1915].

erforderlichen Mengen an, so erhält man zwar das gewünschte Produkt, wie aus der Bildung des entsprechenden Bromcyanids mit Bromcyan hervorgeht, aber nicht in reinem Zustande, sondern verunreinigt durch einen chlorhaltigen Körper, der vielleicht aus Äthyl-dichlor-arsin und unzureichenden Mengen des Grignard-Körpers entstanden ist und daher der Formel $[\text{CH}_2]_5 > \text{As}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Cl})$ entsprechen kann. Zur Reindarstellung des tertiären Arsins mußten 2 Mol Äthyl-dichlor-arsin auf 1 Mol des Grignard-Körpers genommen werden.

Zu einer ätherischen Grignard-Lösung von 1.5-Dibrom-pentan (20 g auf 140 ccm Äther) wird unter sehr gutem Rühren die halbe theoretische Menge Äthyl-dichlor-arsin, ebenfalls in Äther gelöst (7.5 g in 110 ccm Äther) tropfenweise zugegeben. Eine dabei auftretende Verharzung läßt sich durch gutes Rühren möglichst minimal gestalten, aber auch durch Kühlung nicht völlig verhindern. Es wird mit verd. Salzsäure zersetzt, die Äther-Lösung mit verd. Alkali und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand unter sorgfältigem Ausschluß von Luft in Kohlendioxyd-Atmosphäre im Vakuum destilliert. Das Arsin siedet bei 62—64° (12.5 mm). Es hat, wenigstens gleich nach der Darstellung, einen nicht unangenehmen, mehr ätherischen als arsin-artigen Geruch; aber schon nach einem Tage stellte sich der typische Arsin-Geruch ein. Vielleicht beruht diese Geruchsänderung auf einer geringen Zersetzung durch kleine Mengen Luft.

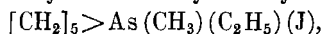
0.1606 g Sbst.: 0.2847 g CO_2 , 0.1209 g H_2O . — 0.1430 g Sbst.: 0.2519 g CO_2 , 0.1036 g H_2O . — 0.2139 g Sbst. verbrauchten 24.64 ccm $^{10}/_{10}\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{As}$. Ber. C 48.27, H 8.62, As 43.10.

Gef. » 48.35, 48.60, » 8.36, 8.05, » 43.20.

Die Ausbeute betrug aus 75 g Dibrom-pentan und 30 g Äthyl-dichlor-arsin, die, wenigstens bis zur Vakuum-Destillation, in mehreren Portionen verarbeitet wurden, 3.1 g, also nur 12% der Theorie. Sie ist als noch erheblich schlechter als die von Grüttner und Wiernick¹⁾ bei der Darstellung des entsprechenden Phenylderivates erhaltene (26%). Vielleicht läßt sie sich durch Modifizierung der Arbeitsweise noch verbessern, dazu reichte aber das zur Verfügung stehende Dibrom-pentan nicht aus. Mit Ätherdämpfen ist das Arsin erheblich flüchtig.

Cyclo-pentamethylen-methyl-äthyl-arsoniumjodid,



entsteht glatt durch Zusammengeben des Arsins mit überschüssigem Jodmethyl unter Kühlung. Nach dem Ausfällen mit Äther

¹⁾ a. a. O.

aus seiner alkohol. Lösung schmilzt es bei 276°. Nach kurzer Zeit sinkt der Schmp. erheblich, ein Zeichen beginnender Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Chloroform, wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol.

0.2107 g Sbst.: 0.2338 g CO₂ (nach Messinger). — 0.2131 g Sbst. verbrauchten 6.73 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₈H₁₈JAs. Ber. C 30.38, J 40.19.

Gef. » 30.27, » 40.11.

Ganz analog wurde das

Cyclo-pentamethylen-diäthyl-arsoniumjodid,
 $[\text{CH}_2]_5 > \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{J})$,

mit Jodäthyl erhalten. Der Körper zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse und zersetzt sich ebenfalls nach einiger Zeit unter Gelbfärbung.

0.0589 g Sbst. verbrauchten 8.88 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₉H₂₀JAs. Ber. J 38.49. Gef. J 38.29.

Cyclo-pentamethylen-äthyl-arsin und Bromcyan.

Für diese Reaktion wurde aus Gründen der Substanzersparnis ein unreines Arsin verwendet, das aus äquimolekularen Mengen Dibrom-pentan und Äthyl-dichlor-arsin erhalten war, in der Erwägung, daß das dabei wahrscheinlich mitentstandene sekundäre Halogen-arsin (s. o.) nach früheren Erfahrungen mit Bromcyan nicht reagieren würde. Als Apparatur wurde die für kleinere Substanzmengen besser geeignete Vorrichtung, die Steinkopf und Buchheim¹⁾ für die Darstellung des Triphenyl-phosphin-bromcyanids angegeben haben, verwendet. Auch die Arbeitsweise war die gleiche. Das Arsin wurde in der 10-fachen Menge trocknen Petroläthers gelöst und das Bromcyan durch vorsichtiges Erwärmen im Kohlendioxyd-Strom in die Lösung hineindestilliert. Das Cyclo-pentamethylen-äthyl-arsin-bromcyanid fiel zunächst flüssig aus, erstarrte aber nach einiger Zeit. Es wurde mit Petroläther gewaschen und zur Analyse schnell in sorgfältig getrocknete Gläschen gegeben. Die Schmp.-Bestimmung scheiterte an der zu hohen Feuchtigkeits-Empfindlichkeit.

0.9618 g Sbst. verbrauchten 16.79 ccm n_{10} -AgNO₃.

C₇H₁₆BrAs.CN. Ber. CN 9.28. Gef. CN 9.08.

¹⁾ Steinkopf und Buchheim, *B.* 54, 1034 [1921]

Cyclo-pentamethylen-äthyl-arsin-oxybromid,
 $[\text{CH}_2]_5 > \text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{Br})(\text{OH})$,

entsteht leicht durch Zugabe von 1 g Bromcyan in 10 ccm käuflichem Äther zu einer ätherischen Lösung von 0.5 g reinem Arsin unter Eiskühlung. Reinigung durch Lösen in wenig absol. Alkohol und Fällen mit Äther. Schmp. 71°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in kaltem, gut in heißem Nitrobenzol, unlöslich in Benzol, Toluol und Benzin.

0.0628 g Sbst. verbrauchten 11.55 ccm $n_{50}^{\text{AgNO}_3}$. — 0.0762 g Sbst. verbrauchten 14.13 ccm $n_{50}^{\text{AgNO}_3}$.

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{OBrAs}$. Ber. Br 29.52. Gef. Br 29.43, 29.66.

Spaltung des

Cyclo-pentamethylen-äthyl-arsin-bromcyanids.

Ein kleiner Fraktionierkolben trug einen kurzen Kühler und daran angeschlossen ein zweites Fraktionierkölbchen als Vorlage und an diesem eine durch Kohlensäure-Aceton gekühlte kleine Waschflasche. Von da ging es zur Pumpe. In das erste Kölbchen wurden 1.5 g feingepulvertes Bromcyan und 2 g reines Arsin gegeben. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgte keine Reaktion. Beim Erwärmen und gleichzeitigen Evakuieren bildete sich zunächst das Bromcyanid; später trat Braunfärbung ein, ein hellgelbes Destillat ging über und in der gekühlten Waschflasche entstand neben weißen Krystallen eine geringe Menge einer Flüssigkeit. Die Außentemperatur wurde bis auf 75° gesteigert. Als nichts mehr überging, wurde das im zweiten Kölbchen verdichtete Kondensat zu dem im Reaktionskölbchen verbliebenen Rückstand gegeben, da zur getrennten Aufarbeitung die Mengen zu klein waren, während das Kondensat des Waschfläschchens gesondert behandelt wurde.

Für eine Trennung etwa durch Destillation war der Kolbeninhalt zu gering. Es wurde daher ein Nachweis vorhandener Körper nach der von Steinkopf und Schwen¹⁾ angegebenen Methode versucht. Dazu wurde die ganze Masse mit einem großen Überschuß von Jodmethyl im Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Das tiefrote Reaktionsprodukt gab mit Wasser keine saure Reaktion. Verbindungen vom Typus $\text{R}_3\text{As}(\text{Hlg})_2$ waren also nicht vorhanden. Äther löste einen geringen Teil auf, der beim Verjagen des Äthers als rotbraunes Öl hinterblieb, das nicht zur Krystallisation zu bringen war. Das Äther-unlösliche gab mit Aceton-Äther eine rotbraune Lösung, während ein helleres Krystallpulver

¹⁾ Steinkopf und Schwen, B. 54, 1446 [1921].

(etwa 0.7 g) ungelöst blieb. Dies wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Es zeigte dann den Schmp. 269° und enthielt neben viel Jod Spuren von Brom, war also nicht völlig rein.

0.0609 g Sbst. verbrauchten 9.49 ccm n_{50}° -AgNO₃. — 0.0636 g Sbst. verbrauchten 9.98 ccm n_{50}° -AgNO₃

C₈H₁₈JA₃. Ber. J 40.19. Gef. J 39.59, 39.85.

Es lag also offenbar ein schwach verunreinigtes Cyclopentamethylen-methyl-äthyl-arsoniumjodid (Schmp. 276°) vor.

Die Aceton-Äther-Lösung hinterließ ein rotbraunes Öl, das nur schwierig und unter großen Verlusten beim Behandeln auf Ton kleine, rotbraune bis violette Krystalle absetzte, die ganz das Aussehen eines Arsoniumjodids hatten, auch mit alkohol. Kali unter Entfärbung in einen weißen, in Wasser löslichen Körper mit ionogen gebundenem Jod übergang. Zu weiterer Untersuchung war die Menge zu klein.

Die Menge des in dem gekühlten Waschfläschchen entstandenen Kondensats betrug 1.1 g. Die darin enthaltenen Krystalle erwiesen sich nach Verhalten und Analyse (ber. N 13.21; gef. N 12.90) als Bromcyan; die nach möglichst vollständigem Ausfrieren derselben mit einer Kältemischung verbleibende Flüssigkeit zeigte den Analysenwert des Bromäthyls (ber. Br 73.40; gef. Br 74.09).

Trinitro-triphenylarsin und Bromcyan.

Das nach Ludwig¹⁾ dargestellte Arsin ist in Wasser, Äther, Äthylenbromid, Petroläther, Benzol, Benzin, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff auch in der Wärme nicht löslich. Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Bromoform, Aceton, Essigester und Tetralin lösen in der Kälte schlecht und in der Wärme nicht viel besser. Nur in Eisessig, Acetanhydrid und verwandten Mitteln löst es sich gut auf, doch kommen diese für die Bromcyan-Anlagerung nicht wohl in Frage. So wurde das Arsin mit einem Überschuß von trockenem Bromcyan im geschlossenen Rohre auf 55° erwärmt, bis Lösung eingetreten war. Die erkaltete Schmelze wurde im Soxhlet-Apparat solange mit Äther extrahiert, bis Bromcyan sich weder durch den Geruch noch die Reaktion von Koenig mehr nachweisen ließ. Konnte unter diesen Bedingungen auch das event. entstandene Bromcyanid nicht erhalten bleiben, so hätte es doch dabei durch Feuchtigkeitseinfluß in das entsprechende Oxybromid übergehen müssen. Es hinterließ ein gelbes, geringe Mengen Brom enthaltendes Pulver.

0.1080 g Sbst.: 0.1885 g CO₂, 0.0239 g H₂O. — 0.2270 g Sbst.: 18.53 ccm N (14°, 752.5 mm). — 0.1524 g Sbst.: 0.0043 g Ag Br.

C₁₈H₁₂O₆N₃As. Ber. C 48.99, H 2.72, N 9.52, Br 0.00.

Gef. » 47.61, » 2.46, » 9.50, » 1.20.

Der Körper ist also etwas verunreinigtes, unverändertes Trinitro-triphenylarsin.

¹⁾ Ludwig, Dissertat. Rostock 1901.