

mit Dimethylsulfat. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus mit Wasser verdünntem Aceton blaßgelbe Nadelchen vom Schmp. 127°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aceton, schwer in Petroläther.

0.1078 g Sbst.: 0.3364 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 5.6 ccm N (13°, 730 mm über Wasser).

C₂₃H₁₉ON. Ber. C 84.88, H 5.89, N 4.31. Gef. C 85.10, H 6.17, N 4.16.

Spaltung: 1.8 g Methylimid wurden mit der 10–15-fachen Menge konz. Salzsäure 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Spaltung verlief unter den gleichen Erscheinungen wie beim 10-Methoxy-9-anthryl-phenyl-ketimid. Das ausgeschiedene Anthron wurde heiß abgesaugt (ca. 1 g). Aus dem Filtrat krystallisierten beim Erkalten ca. 0.5 g Benzoesäure aus. Aus dem Filtrat hiervon trieb man nach Versetzen mit Natronlauge das Methylamin in vorgelegte 2-n Salzsäure über. Nach dem Abdampfen hinterblieben ca. 0.15 g salzsaures Methylamin, das als solches nach Tsalapatani¹⁴⁾ durch die Farbreaktion mit Tetrachlor-chinon nachgewiesen werden konnte.

Der »Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft« danke ich aufrichtigst für ihre Unterstützung bei dieser Arbeit, den Farbwerken Höchst für die Darstellung des benutzten Anthrons.

Marburg, Chemisches Institut.

403. A. Gutmann: Über ein merkwürdiges Verhalten organischer Schwefelverbindungen gegen tertiäres Natriumarsenit.

(Eingegangen am 15. Juni 1923.)

Bei gewissen organischen sauerstoff-haltigen Verbindungen¹⁾ habe ich festgestellt, daß sie glatt an tertiäres Natriumarsenit Sauerstoff abgeben, wiewohl das nach ihren sonstigen Reaktionen kaum zu erwarten war. Ich habe diese Eigenschaft damit erklärt, daß sie den betreffenden Sauerstoff in besonderer »lockerer« Bindung, etwa wie er im Wasserstoffperoxyd angenommen wird, enthalten.

Verbindungen nun, welche statt Sauerstoff den in seinem chemischen Verhalten ihm am meisten ähnelnden Schwefel enthalten, reagieren, wie aus dem Folgenden hervorgeht, auf zweierlei Art auf Arsenit ein: die einen geben 1 oder mehrere Atome Schwefel direkt als solchen ab, und zwar unter Addition Monosulfoxyarsenat bildend nach $S + AsO_3Na_3 = SAsO_3Na_3$. Ebenso verhalten sie sich gegenüber Kaliumcyanid Rhodanid gebend nach: $S + KCN = KSCN$. Die anderen geben an Arsenit Sauerstoff ab, wiewohl sie überhaupt keinen solchen enthalten. Sie zerfallen nämlich in zwei Teile mit Hilfe von Wasser, welches dabei in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff gespalten wird. Die Wasserstoff-Atome lagern sich an die Bruchstücke der betreffenden Verbindung an und der frei gewordene Sauerstoff an das Arsenit unter Entstehung von Arsenat. Dagegen geben diese an Kaliumcyanid weder Schwefel noch Sauerstoff ab etwa unter Bildung von Rhodanid bzw. Cyanat.

Für die ersteren, welche den Schwefel wie die anorganischen Polysulfide, Thiosulfate und Thionate enthalten, möchte ich die Bindung dieses

¹⁴⁾ C. 1908, I 299.

¹⁾ B. 40, 2818 [1907]; 41, 1650, 2052 [1908]; 42, 3623 [1909]; 45, 821 [1912]; 46, 1475 [1913]; 48, 59 [1915].

Schwefels in der Polysulfid-Form²⁾ .S., für die anderen, welche unter Zerlegung von Wasser usw. Sauerstoff abgeben die dem Peroxyd analoge Persulfid-Form .S:S. zur Diskussion stellen.

Einwirkung einiger Disulfide der Acyle auf Arsenit.

Eine frisch bereitete, citronengelbe Lösung von Dixanthogen in Alkohol, in Arsenit-Lösung eingetragen, entfärbt sich unter vorübergehender Dunkelgelbfärbung. Natrium-monosulfoxyarsenat krystallisiert aus. In Lösung befindet sich thiokohlensaures Natrium.

Beim Erwärmen von Dixanthogen-Lösung mit wäßriger Cyankalium-Lösung und Kalilauge entsteht unter vorübergehender weißer Trübung eine klare Lösung, welche Rhodanid und thiokohlensaures Natrium enthält.

Eine alkoholische Lösung von Diacetyldisulfid, mit Arsenitlösung erhitzt, scheidet beim Erkalten Nadeln von Natrium-monosulfoxyarsenat aus, in Lösung ist thioessigsäures Natrium.

Diacetyldisulfid, mit Cyankalium-Lösung gekocht, gibt mit Nitroprussidnatrium blauviolette und mit Eisenchlorid und Salzsäure tiefrote Färbung: thio-essigsäures Natrium und Rhodanid.

Hierher gehört auch das von R. F. Weinland mit Arsenit behandelte Cuprisulfid, als einziges, bis jetzt bekanntes, einfaches Sulfid, welches an Arsenit Schwefel abgibt nach: $2\text{CuS} + \text{AsO}_3\text{Na}_3 = \text{Cu}_2\text{S} + \text{SAsO}_3\text{Na}_3$.

Frisch bereitetes, mit Schwefelkohlenstoff behandeltes Cuprisulfid mit Cyankalium-Lösung erhitzt, gibt glatt Rhodanid und Cuprosulfid, während Zinndisulfid an Arsenit bzw. Cyanid keinen Schwefel abgibt, etwa nach: $\text{SnS}_2 + \text{KCN} = \text{SnS} + \text{KSCN}$.

Wenn Ultramarin, wie allgemein angenommen wird, einen Teil seines Schwefels als Polysulfid oder Thiosulfat enthält, so mußte es, mit Arsenit bzw. Cyanid erhitzt, solchen Schwefel an diese abgeben, wobei außerdem zu erwarten war, daß auch die Farbe des Ultramarins zerstört würde. Ultramarine verschiedener Herkunft, mit Arsenit bzw. Cyanid gekocht, behielten ihre prächtige Farbe. Das nur schwach gelbliche Filtrat enthielt weder Sulfoxyarsenat noch Rhodanid.

Dixanthogendisulfid, Diacetyldisulfid und Cuprisulfid enthalten damit 1 Schwefelatom in der Polysulfid-Form, Zinndisulfid und Ultramarin nur zweiwertigen Schwefel in Schwefelwasserstoff-Form.

Einwirkung von Alkyl- und Aryldisulfiden auf tert. Natriumarsenit.

Lösungen von Diamyldisulfid, Diphenyldisulfid, Dithio-*N*-dimethylanilin und Äthylphenyldisulfid, dargestellt nach den Angaben von H. Lecher und M. Wittwer³⁾, oxydieren Arsenitlösung glatt zu Arsenat, wobei sie selber zum betr. Mercaptan reduziert werden.

Die ebengenannten Disulfide, mit Cyankalium und Kalilauge erhitzt, geben weder Rhodanid noch Cyanat. Dagegen gibt eine alkoholische Lösung von Methyltrisulfid, dargestellt nach W. Strecker⁴⁾, an Arsenitlösung 1 Schwefel und 1 Sauerstoff ab, wobei Methylmercaptan, Natrium-monosulfoxyarsenat und Arsenat entsteht. Methyltrisulfid, mit Cyankalium-Lösung erhitzt, gibt Mercaptan und Rhodanid.

²⁾ B. 45, 821 [1912], 48, 1162 [1915], 54, 1410 [1921].

³⁾ B. 55, 1479 [1922].

⁴⁾ B. 41, 1105 [1908].

Die vorgenannten Disulfide enthalten damit neben Mercaptan-Schwefel 1 Persulfid-, das Methyltrisulfid außerdem noch 1 Polysulfid-Schwefel.

Einwirkung von freiem Rhodan und seinen Verbindungen auf Arsenit.

Vor zwei Jahren habe ich in diesen »Berichten« gezeigt, daß Linne-manns Cyansulfid⁵⁾ Arsenit glatt zu Arsenat oxydiert, wobei als Zwischenphase die Bildung von E. Söderbäcks Rhodanpersäure anzunehmen ist nach: $\text{CN.S.CN} + \text{NaOH} = \text{CNNa} + \text{HO.SCN}$, $\text{HO.SCN} + \text{AsO}_3\text{Na}_3 = \text{NC.SH} + \text{AsO}_4\text{Na}_3$.

Eine nach E. Söderbäcks Angaben⁶⁾ frisch bereitete Lösung von Rhodan oxydiert unter Selbsterwärmung und vorübergehender Gelbfärbung Arsenit glatt zu Arsenat unter Entstehung von Rhodanid. Ebenso verhält sich eine nach H. Lecher und M. Wittwer⁷⁾ hergestellte Lösung von Phenylschwefelrhodanid, wobei noch Thiophenol entsteht. Das Schwefelrhodanür, $[\text{NC.S.S.}]_2$, derselben Autoren wirkt in Chloroform auf Arsenit unter Selbsterwärmung ein. Dabei entsteht Rhodanid, Arsenat und Monosulfoxyarsenat.

Dirhodan und Phenylschwefelrhodanid enthalten somit 1 Persulfid-, und Schwefelrhodanür auch noch 2 Polysulfid-Schwefelatom.

Rhodansalze scheiden bekanntlich aus Cuprisulfat-Lösungen einen schwarzen Niederschlag von Cuprirhodanid ab, der beim Erwärmen oder mit schwefliger Säure in weißes Cuprorhodanid übergeht. Erhitzt man nun Cuprirhodanid mit tert. Natriumarsenit-Lösung, so erhält man zuerst eine grüne Ausscheidung, welche beim Kochen in rotes Cuprooxyd unter Entstehung von Arsenat übergeht. Als Zwischenphase ist dabei die Bildung von Söderbäcks Dirhodan bzw. Rhodanpersäure⁸⁾ anzunehmen.

Der Nachweis, daß die Bildung von Cuprooxyd nicht etwa von der reduzierenden Wirkung des Arsenits herrührt, geht aus folgenden zwei Versuchen hervor: Man scheidet aus einer Cuprinitrat-Lösung, welche frei von Sulfat sein muß, mit schwefelsäure-freiem Rhodankalium schwarzes Cuprirhodanid ab. Kocht man nun dieses für sich, so geht es bald in weißes Cuprorhodanid über. Dabei entsteht sehr viel Schwefelsäure und Cyanwasserstoff nach: $2\text{Cu}(\text{SCN})_2 = 2\text{CuSCN} + (\text{SCN})_2$ und $3(\text{SCN})_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{HSCN} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCN}$. Kocht man schwefelsäure-freies Cuprirhodanid mit Arsenitlösung, so darf in der Reaktionsflüssigkeit Sulfat nicht entstanden sein, was in der Tat der Fall ist, bis auf eine geringe Menge.

Auch in saurer Lösung vermag Cuprirhodanid arsenige Säure zu Arsensäure zu oxydieren. Bringt man es zu einer Anreicherung von As_2O_3 in 25-proz. Salzsäure, so wirkt es kalt nicht weiter ein. Erwärmt man aber zum Kochen, so geht das Cuprirhodanid allmählich in weißes Cuprorhodanid über, das etwas grau gefärbt ist. Die Reaktionsflüssigkeit enthält Arsenat und Rhodanid.

Weißenburg in Bayern, Chem. Privatlaboratorium, im Juni 1923.

⁵⁾ A. 120, 36 [1861]. ⁶⁾ A. 419, 217 [1919]. ⁷⁾ B. 55, 1477 [1922].

⁸⁾ B. 40, 2821 [1907], 41, 1651 [1908], 54, 14100 [1921].