

469. Franz Sachs und Hans Kantorowicz: Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf arsenige Säure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

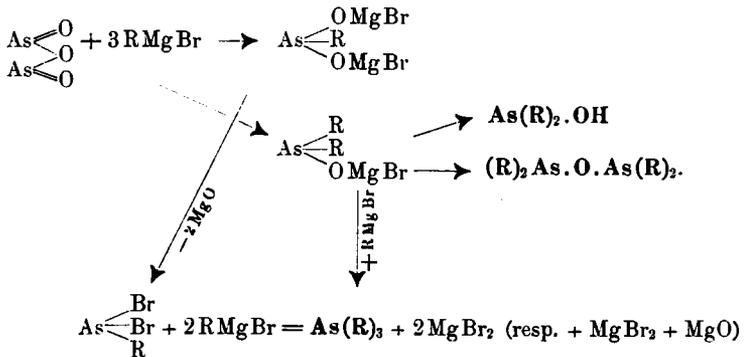
(Eingegangen am 10. August 1908.)

Im Anschluß an andere, später zu publizierende Versuche haben wir die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf arsenige Säure untersucht; wir berichten kurz über die Ergebnisse, da die Chemie der aromatischen Derivate des Arsens durch die Untersuchungen von P. Ehrlich, Berthelm, Benda und Kahn heute wieder ein erhöhtes Interesse erhalten hat.

Trotzdem die arsenige Säure in Äther praktisch unlöslich ist, erfolgt beim Eintragen der fein gepulverten Säure in Grignardsche Lösungen sofort Reaktion unter starker Erwärmung und Verschwinden der Säure. Die Reaktion selbst verläuft nicht einheitlich, je nach der metallorganischen Komponente entstehen verschiedene Endprodukte: so erhielten wir unter Verwendung von Phenylmagnesiumbromid beim Arbeiten in der Kälte Diphenylarsenoxyd, bei längerer Einwirkung erhöhter Temperatur Triphenylarsin.

$C_6H_4(CH_3).MgBr$ gab nur Tritolylarsin, während Benzylmagnesiumchlorid eine Verbindung lieferte, die wahrscheinlich die Zusammensetzung $(C_6H_5.CH_2)_2As.OH + H_2O$ hat.

Die Entstehung dieser Körper ist vielleicht auf folgende Weise zu erklären:



Die gewonnenen Verbindungen waren schön krystallisiert und zeigten die in der Literatur angegebenen Eigenschaften.

1. Phenylmagnesiumbromid.

2.4 g Magnesium ($1/10$ Mol.-Gew.) wurden in 15.7 g Brombenzol ($1/10$ Mol.-Gew.) und 30 ccm Äther gelöst und 4.9 g As_2O_3 ($1/40$ Mol.-

Gew.) in fester Form eingetragen. Die Säure geht unter Aufkochen des Kolbeninhalts in Lösung; nach kurzer Zeit fällt die dem Anschein nach krystallinische Magnesiumverbindung aus.

1. Wurde nun $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad gekocht, ein Teil des Äthers abgedampft, vorsichtig mit Wasser, dann Essigsäure zersetzt, die ätherische Schicht abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedunstet, so blieb ein öliges Produkt zurück, das nach mehreren Tagen ziemlich fest wurde. Es wurde auf Ton gestrichen. Schmp. 90—91°. Umkrystallisiert wurde es aus Äther, der stark eingedunstet werden mußte, damit man die leicht lösliche Verbindung erhielt. Schmp. 90—91°. (Michaelis, La Coste, Ann. d. Chem. 201, 230: 91—92°.) Weiße Nadeln. Der Schmelzpunkt stimmt auf das Oxyd $(C_6H_5)_2As-O-As(C_6H_5)_2$.

Ausbeute: 0.9 g. Der Körper ist sehr leicht in Alkohol, auch Methylalkohol usw. löslich. Das Rohprodukt greift namentlich beim Erwärmen die Schleimbäute heftig an. Die reine Substanz hat diese Eigenschaft nicht mehr.

0.1586 g Sbst.: 0.3536 g CO_2 , 0.0618 g H_2O . — 0.2900 g Sbst.: 0.1887 g As_2S_3 .

$(C_6H_5)_4As_2O$. Ber. C 60.74, H 4.25, As 31.63.

Gef. » 60.80, » 4.33, » 31.45.

2. Wurde nach dem Eintragen der Säure 3 Stunden auf dem Wasserbad gekocht, der Äther abdestilliert, mit Wasser zersetzt und essigsauer gemacht, so blieb ein weißer Körper ungelöst. Nach dem Abblasen des Diphenyls sieht der Kolbeninhalt ziemlich klar aus. Auf dem Grund hat sich ein dunkles, schwer bewegliches Öl abgesetzt, das mit wenig fester Substanz — wohl unangegriffenes Trioxyd — vermennt ist. Es wurde sodann mit Äther ausgeschüttelt, dieser abgehoben, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und eingedunstet. Schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 60.5°. Die Substanz wurde, um eine geringe ölige Verunreinigung zu entfernen, auf Ton gestrichen.

Umkrystallisiert wurde zweimal aus wenig Alkohol, in dem der Körper nur in der Wärme gut löslich ist, und mit diesem ausgewaschen.

Glänzende, seidige Nadeln, in Äther sehr leicht, in Chloroform usw. ebenfalls gut löslich. Schmp. 60.5°. (Michaelis: 58—59°.) Ausbeute 2.7 g. Schmelzpunkt und Eigenschaften weisen auf Triphenylarsin.

0.1808 g Sbst.: 0.4670 g CO_2 , 0.0810 g H_2O .

$AsC_{18}H_{15}$. Ber. C 70.56, H 4.94.

Gef. » 70.44, » 5.01.

2. Benzylmagnesiumchlorid.

Zu einer Lösung von 1.6 g Magnesium ($\frac{1}{15}$ Mol.-Gew.) in 8.4 g Benzylchlorid und 30 ccm absolutem Äther wurden 3.2 g ($= \frac{1}{60}$ Mol.-Gew.) Arsentrioxyd zugegeben.

Es wurde drei Stunden auf dem Wasserbad gekocht, der Äther abdestilliert, mit Wasser und Essigsäure zersetzt, Dibenzyl 3 Stunden lang bis zum fast völligen Verschwinden des Geruchs abgeblasen. Beim Erkalten krystallisieren lange, glänzende Nadeln aus, die in Äther fast unlöslich sind und nach dem Filtrieren mit viel Äther gewaschen wurden, behufs Entfernung von etwa noch vorhandenem Dibenzyl.

Ausbeute: 2 g. Schmp. 214°.

Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete die Verbindung glänzende Blättchen. Schmp. 215—216°.

Nach dem Analysenergebnis zu urteilen, liegt vielleicht eine Verbindung der Konstitution $(C_6H_5.CH_2)_2As.OH + H_2O$ vor.

0.1728 g Sbst.: 0.3644 g CO_2 , 0.0871 g H_2O . — 0.2055 g Sbst.: 0.4364 g CO_2 , 0.0983 g H_2O .

$(C_6H_5.CH_2)_2As.OH + H_2O$. Ber. C 57.51, H 5.86.

$(C_6H_5.CH_2)_4As_2O$. » » 63.37, » 5.32.

Gef. » 57.51, 57.92, » 5.64, 5.35.

Es sei hier erwähnt, daß As_2O_3 auch mit Magnesiumisoamylbromid in Reaktion trat. In die ätherische Schicht trat bei der Verarbeitung aber auch unangegriffenes Amylbromid ein. Das aus dem Äther erhaltene Öl wurde destilliert. Der Siedepunkt stieg stetig von 140—210°. Deutlich trat hierbei Zersetzung ein. In der Vorlage schied sich in sehr geringer Menge, die weitere Untersuchung nicht erlaubte, ein weißer, amorpher Körper ab.

3. *p*-Tolylmagnesiumbromid.

9 g *p*-Bromtoluol, 30 ccm absoluter Äther wurden mit einer Spur Jodmethyl und 1.3 g Magnesium versetzt. 2.5 g arsenige Säure riefen sofort Reaktion hervor. Die weitere Behandlung entspricht der des Triphenylarsins. Es wurden kleine, warzenförmig angeordnete Krystalle aus Äther erhalten.

Ausbeute 1.6 g. Schmp. 146°.

Umkrystallisiert wurde aus wenig Alkohol. Schmp. 146°.

0.1309 g Sbst.: 0.3469 g CO_2 , 0.0683 g H_2O .

AsC_2H_5 . Ber. C 72.38, H 6.08.

Gef. » 72.28, » 5.84.

Ein Versuch, das dem Diphenylarsenoxyd entsprechende Ditolylprodukt zu gewinnen, indem nicht auf dem Wasserbad gekocht und nicht mit Wasserdampf abgeblasen wurde, lieferte ebenfalls nur Tri-*p*-tolylarsin.