

in Petroleum¹⁾ im Ölbad auf 250° erhitzt. Nach einstündigem Kochen konnten aus dem Kolbenrückstande durch die oben sub 1 erwähnte Behandlung 5 g Hydrochinon neben etwas Hydrochinon-monomethyläther isoliert werden.

Das Grignardsche Reagens übt demnach auf Alkoxygruppen am Benzolkern — unsere Versuche erstreckten sich vorläufig nur auf solche — in größerer Hitze die gleiche »zersplitternde« Wirkung aus, wie Jodwasserstoff, Aluminiumchlorid u. a., und es entstehen Kohlenwasserstoffe neben Phenoxy-magnesiumhalogeniden bzw. Phenolen. Wir werden versuchen, die Methode zu einer quantitativen Bestimmung von Alkoxygruppen auszuarbeiten, wozu die Messung der Menge des entstandenen Kohlenwasserstoffs (Äthan) oder Wägung des »Restes« eine Handhabe bietet.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule, Berlin.

39. A. Berthelm: Methylierende Spaltung von Arseno-Verbindungen.

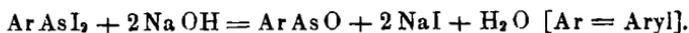
{Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 5. Januar 1914.)

Bereits in ihren ersten Mitteilungen über am Arsen reduzierte Substanzen haben Ehrlich und Berthelm²⁾ darauf hingewiesen, »daß man, wie mit den Arsinoxid-, so auch mit den Arsenverbindungen Additionsreaktionen ausführen kann, bei denen neue Arsen-Kohlenstoff-Bindungen entstehen«. Als Beispiel war die Überführung des (primären) Aminophenyl-arsinoxids in die sekundäre Aminophenyl-arsinessigsäure ausführlich beschrieben worden. Ich habe nun weitere Versuche, speziell mit Arseno-Verbindungen angestellt und zunächst die Einwirkung von Jodmethyl studiert. Arseno-Verbindungen wurden mit soviel Jodmethyl, daß auf 1 At. Arsen = $\frac{1}{2}$ Mol. Ärsenokörper 3 Mol. des Halogenalkyls kamen, in Schießröhren eingeschmolzen und ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 100° erhitzt. Es resultierte eine rotbraune, teils feste, teils flüssige Masse, die sich durch Äther zerlegen ließ. Ungelöst blieb eine krystallinische, gefärbte Substanz, die sich in heißer Natronlauge farblos löste und beim Erkalten in farblosen, ionisierbares Jod enthaltenden Krystallen wieder herauskam; diese Eigenschaften sprechen für das Vorliegen

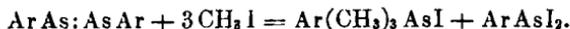
¹⁾ Salonöl, über Natrium getrocknet.

²⁾ B. 43, 922, 925 ff. [1910]; 44, 1263 [1911].

eines quartären Arsoniumjodides, was die Analyse bestätigte. Das zweite Reaktionsprodukt ging mit gelber bis rotbrauner Farbe in den Äther über, dem es unter Entfärbung durch Natronlauge entzogen wurde; die alkalische Flüssigkeit enthielt einerseits Jodion, andererseits, durch seine Reaktionen erkennbar, ein primäres Aryl-arsinoxyd. Das zweite Reaktionsprodukt ist daher ein Aryl-dijodarsin, denn diese ätherlöslichen, gelb bis rotbraun gefärbten Körper geben mit Alkali Aryl-arsinoxyde neben Alkalijodid:

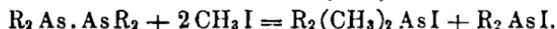
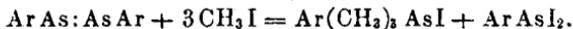
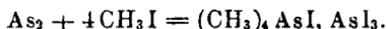


Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Arseno-Verbindungen entstehen also neben einander ein quartäres Arsonium-jodid und ein primäres Aryl-arsin-dijodid, so daß der Vorgang durch die Gleichung dargestellt wird:



Als Zwischenprodukt dürfte tertiäres Aryl-dimethyl-arsin, $\text{Ar}(\text{CH}_3)_2\text{As}$, anzunehmen sein, das aber mit dem überschüssigen Jodmethyl weiter reagiert unter Bildung des quartären Jodids. Die eigentliche Addition, die einen Übergang von der primären in die quartäre Reihe darstellt, erstreckt sich also in diesem Falle nur auf eine Hälfte des Moleküls, das an der Doppelbindung gespalten wird.

Diese »methylierende Spaltung« scheint eine allgemeine Reaktion der Arseno-Verbindungen zu sein und ist in mehrfacher Richtung bemerkenswert. Einmal besitzt sie präparative Bedeutung: denn sie erübrigt die Darstellung der tertiären Aryl-dimethyl-arsine, die bisher das Ausgangsmaterial für Aryl-trimethyl-arsonium-Verbindungen bildeten¹⁾, ferner sind die Ausbeuten an quartärem Jodid recht befriedigend, und das zweite Reaktionsprodukt könnte nötigenfalls durch Reduktion zum Ausgangsmaterial regeneriert werden. Theoretisch interessant ist die Reaktion, weil sie gewissermaßen das Mittelglied bildet zwischen der von Cahours²⁾ studierten Einwirkung von Jodmethyl auf elementares Arsen einerseits, auf die Kakodyle andererseits:



¹⁾ Die Gewinnung von Arsonium-Verbindungen aus primären Arsinen und Halogenalkylen nach Dehn, Am. 33, 152, kommt bei der schwierigen Zugänglichkeit und den unangenehmen Eigenschaften der Arsine wenig in Betracht.

²⁾ A. 122, 198 und 206 [1862].

Endlich gestattet die Reaktion einen Schluß auf die Struktur der gelben Öle, die Auger¹⁾ durch Einwirkung von Natriumhypophosphit und Schwefelsäure auf Methyl- bzw. Äthyl-arsinsäure erhielt. Das Produkt aus Methyl-arsinsäure bildet nämlich nach Auger²⁾ mit Jodmethyl Tetramethyl-arsoniumjodid neben Methyl-dijod-arsin, d. h. es erleidet die gleiche methylierende Spaltung wie die Arseno-Verbindungen der aromatischen Reihe; es dürfte daher analog konstituiert und als Arsenomethan zu bezeichnen sein.

Die Einwirkung homologer Halogenalkyle, wie Jodäthyl, auf Arseno-Verbindungen, ergab bisher keinen glatten Reaktionsverlauf.

Experimentelles.

Die erforderlichen Arseno-Verbindungen wurden aus den entsprechenden Arsinsäuren, die je nachdem in Wasser, Methylalkohol, Eisessig gelöst waren, durch Reduktion mit unterphosphoriger Säure (D. 1.136)³⁾ dargestellt. Die Reaktion vollzieht sich im offenen Gefäß auf dem siedenden Wasserbade, am besten unter Turbinieren, in kurzer Zeit, ist also weit vorteilhafter als das ältere Michaelissche⁴⁾ Verfahren mit phosphoriger Säure, das bei Arsinsäuren als Ausgangsmaterial langes Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren erfordert. Die direkt abgeschiedenen Arseno-Verbindungen wurden mit Wasser gut ausgewaschen, im Vakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung⁵⁾ in Anwendung gebracht.

1. Arseno-benzol und Jodmethyl.

1.5 g Arseno-benzol und 2 ccm Jodmethyl wurden im Schießrohr eine Stunde auf 100° gehalten. Die erkaltete Masse wurde durch Verreiben und Waschen mit Äther in einen krystallinischen, rotbraunen Körper (A) und ein ätherisches Filtrat (B) zerlegt.

Das Produkt A (2.5 g) enthielt 54—54.4% Jod und dürfte ein Gemisch aus Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid und dem entsprechenden Perjodid⁶⁾ sein. Durch Umkrystallisieren aus wenig

¹⁾ C. r. 138, 1705 ff. ²⁾ loc. cit.

³⁾ Die Methode ist in Patentanmeldungen der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning beschrieben.

⁴⁾ B. 15, 1952 [1882]; 27, 268 [1894]; A. 320, 299, 316, 338.

⁵⁾ Für Arseno-benzol, -toluol, -anisol ist Pyridin ein sehr gutes Krystallisationsmittel.

⁶⁾ Beim Zuschmelzen der Bombenröhren bildete sich im Inneren sowohl bei diesem als auch bei den folgenden Beispielen stets freies Jod, was die Perjodid-Bildung erklärt.

heißer, ca. 2-n. Natronlauge wurde es in einheitliches, weißes Arsonium-jodid verwandelt¹⁾; dieses krystallisierte aus wenig heißem Alkohol in prächtigen Prismen, die in Übereinstimmung mit Winmill²⁾ bei 248(–248.5)^o schmolzen.

0.2064 g Sbst.: 0.1503 g AgI. — 0.2572 g Sbst.: 0.1871 g AgI. — 0.1430 g Sbst.: 0.0684 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_9H_{14}IAs$ (324). Ber. I 39.20, As 23.15.

Gef. » 39.36, 39.32, » 23.09.

Die ätherische Flüssigkeit B hinterließ beim Verdunsten ein rotbraunes Öl (1.45 g), das folgendermaßen als Phenyl-dijod-arsin, $C_6H_5.AsI_2$, charakterisiert wurde. Beim Erwärmen mit ca. 20 ccm n-Natronlauge entstand eine farblose Lösung, die Jodnatrium enthielt und beim Sättigen mit Kohlensäure einen schmierigen, weißen Niederschlag gab. Dieser, durch Extrahieren mit Äther und Verdunsten isoliert, gab die Reaktionen des Phenyl-arsinoxyds: mit Reduktionsmitteln (Zinnchlorür, unterphosphorige Säure) sofort Niederschlag von Arseno-Verbindung, mit Oxydationsmitteln Bildung der primären Arsinsäure, die beispielsweise als Magnesiumsalz abgeschieden werden konnte und mit naszierendem Wasserstoff das charakteristisch riechende Phenyl-arsin³⁾ lieferte.

2. Arseno-benzol und Jodäthyl.

Je 1.5 g Arseno-benzol und 2.4 ccm Jodäthyl wurden wie oben erhitzt. Die Reaktion nahm einen komplizierten Verlauf. Es konnten neben einander nachgewiesen werden: 1. eine schwer lösliche, orangefarbene Substanz, die durch Salpetersäure (1.4) unter Ausscheidung von viel Jod heftig zu Phenyl-arsinsäure oxydiert wurde, daher wohl als Jod-arseno-benzol⁴⁾ anzusprechen ist; 2. ein quartäres Jodid, wahrscheinlich Triäthyl-phenyl-arsoniumjodid; 3. Phenyl-dijod-arsin. Endlich war 4. in ziemlich erheblicher Menge ein farbloses Öl entstanden, das nach seinem heftigen, kakodylartigen Geruch, seiner Unlöslichkeit in Wasser und Natronlauge zu schließen, eine Verbindung der sekundären oder tertiären Reihe⁵⁾ bzw. ein entsprechendes Gemisch vorstellen dürfte.

¹⁾ Die alkalische Mutterlauge gibt beim Ansäuern starke Ausscheidung von Jod; dies zeigt die gleichzeitige Anwesenheit von Jodid und Jodat an, hervorgerufen durch die Zerlegung des Perjodids.

²⁾ Soc. 101, 719. Michaelis und Link, A. 207, 205, geben 244^o an.

³⁾ Palmer und Dehn, B. 34, 3598 [1901].

⁴⁾ Michaelis und Schulte, B. 14, 913 [1881]; 15, 1953 [1882].

⁵⁾ In Betracht kämen Diäthyl-phenyl-arsin, $(C_2H_5)_2(C_6H_5)As$, und Äthyl-phenyl-kakodyl, $(C_2H_5)(C_6H_5)As.As(C_6H_5)(C_2H_5)$.

3. *p*-Arseno-toluol und Jodmethyl.

Je 1.7 g *p*-Arseno-toluol und 2 ccm Jodmethyl wurden wie beschrieben erhitzt und die erhaltene Masse mit Äther zerlegt. Das feste Rohprodukt wurde zunächst aus 2-*n*. Natronlauge, darauf aus Alkohol umkrystallisiert und besaß dann die Zusammensetzung des Trimethyl-*p*-tolyl-arsoniumjodids, $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_7\text{H}_7)\text{AsI}$. Prächtige Nadeln oder Prismen, zum Teil tafelförmig zusammengelagert, löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, schwerer in Aceton, Chloroform, nicht löslich in Äther, Petroläther. Ausbeute fast quantitativ. Die Substanz schmilzt bei 274–275° unter Schäumen¹⁾.

0.2240 g Sbst.: 0.1558 g AgI. — 0.2510 g Sbst.: 0.1166 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{IAs}$ (338). Ber. I 37.57, As 22.19.

Gef. » 37.60, » 22.43.

Die das zweite Reaktionsprodukt enthaltende ätherische Lösung wurde mit *n*-Natronlauge (je 20 ccm) ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Flüssigkeit fiel Kohlensäure ein weißes Pulver, das die Reaktionen des *p*-Tolyl-arsinoxyds²⁾ gab; die Analyse bestätigte diesen Befund.

0.1674 g Sbst.: 0.2832 g CO_2 , 0.0618 g H_2O . — 0.1996 g Sbst.: 0.1699 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_7\text{H}_7\text{OAs}$ (182). Ber. C 46.15, H 3.85, As 41.21.

Gef. » 46.14, » 4.13, » 41.09.

4. *p,p'*-Dijod-arseno-benzol³⁾ und Jodmethyl.

Man erhitzte je 1.4 g Arseno-Verbindung und 1 ccm Jodmethyl. Als quartäres Reaktionsprodukt wurde erhalten *p*-Jodphenyl-trimethyl-arsoniumjodid, $(\text{I.C}_6\text{H}_4)(\text{CH}_3)_3\text{AsI}$, das zunächst wiederum aus Natronlauge umkrystallisiert wurde und dann aus Alkohol anfangs in irisierenden Blättchen, später in derben Prismen herauskam. Löslich in Wasser, Methylalkohol, Eisessig, schwerer in Aceton, sehr schwer in Chloroform, nicht löslich in Äther, Petroläther. Die Substanz schmilzt unter Aufsieden um 300°, nachdem sie sich zuvor, oberhalb 285° nach und nach auf ein äußerst kleines Volumen zusammengezogen hat.

0.1779 g Sbst.: 0.1572 g CO_2 , 0.0528 g H_2O . — 0.1507 g Sbst.: 0.1575 g AgI. — 0.2511 g Sbst.: 0.0841 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{I}_2\text{As}$ (450). Ber. C 24.00, H 2.89, I 56.44, As 16.67.

Gef. » 24.10, » 3.32, » 56.49, » 16.17.

¹⁾ Michaelis, der den Körper auf andrem Wege erhalten hatte, gibt keinen Schmelzpunkt an: A. 320, 304.

²⁾ La Coste und Michaelis, A. 207, 251.

³⁾ Vergl. Mameli und Patta, C. 1909, II, 1856.

Das zweite Reaktionsprodukt konnte wie unter 3. als Arsin-oxyd isoliert werden. Bei einem weiteren Versuch wurde die durch Ausschütteln des Äthers erhaltene alkalische Lösung mit wenig Wasserstoffsperoxyd oxydiert; nach Zusatz von überschüssigem Chlorammonium und Magnesiamischung schied sich beim Erhitzen ein Magnesiumsalz aus, das beim Zerlegen mit wäßriger Salzsäure Jodphenyl-arsinsäure¹⁾ lieferte.

0.1922 g Sbst.: 0.1570 g CO₂, 0.0391 g H₂O.

C₆H₆O₃IAs (328). Ber. C 21.95, H 1.83.

Gef. » 22.28, » 2.28.

5. *p,p'*-Dimethoxy-arseno-benzol und Jodmethyl.

Die für die Bereitung des Arseno-anisols erforderliche *p*-Anisylarsinsäure, die von Michaelis²⁾ synthetisch über das Trianisylarsin erhalten worden ist, wurde einfacher durch Methylieren von Phenol-arsinsäure gewonnen.

96 g phenolarsinsaures Natrium³⁾ (krystallwasserfrei) werden in 140 ccm Wasser und 80 ccm 10-n. Natronlauge gelöst und mit 60 ccm Dimethylsulfat verrührt. Nachdem dieses verschwunden, fügt man 60 ccm 10-n. Natronlauge und 60 ccm Dimethylsulfat hinzu und wiederholt diese Behandlung später noch einmal. Durch Ansäuern mit 78 ccm Salzsäure (1.12) wird das Reaktionsprodukt praktisch rein abgeschieden; Ausbeute 78 g = 84% der Theorie.

Eine aus Wasser umkrystallisierte Probe schmolz nach längerem vorherigen Erweichen bei 179—180°; dieser Schmelzpunkt blieb bei nochmaligem Umkrystallisieren ganz konstant, während Michaelis 203° gefunden hat (vergl. unten).

Zur methylierenden Spaltung erhitzte man je 1.82 g Arseno-anisol und 2 ccm Jodmethyl. Das *p*-Anisyl-trimethyl-arsoniumjodid, (CH₃O.C₆H₄)(CH₃)₃AsI, aus 2-n. Natronlauge, dann aus Alkohol umkrystallisiert, bildete prachtvolle, weiße lange Nadeln und Prismen. Ausbeute quantitativ. Löslich in Wasser, Methylalkohol, Eisessig, Chloroform, Pyridin, etwas weniger in Aceton, nicht löslich in Benzol, Äther, Petroläther; schmilzt scharf bei 213° nach vorherigem Erweichen.

0.2610 g Sbst.: 0.1739 g AgI. — 0.2563 g Sbst.: 0.1115 g Mg₂As₂O₇.

C₁₀H₁₆O₁IAs (354). Ber. I 35.88, As 21.19.

Gef. » 36.02, » 21.00.

Das in zweiter Linie entstandene *p*-Anisyl-dijod-arsin wurde wie unter 3. ins Oxyd übergeführt, das durch Kohlensäure schmierig ausfiel. Man extrahierte es mit Äther und führte die beim Verdunsten

¹⁾ Marnett und Patta, C. 1909, I, 1901; II, 1856.

²⁾ B. 20, 51 [1887]; A. 320, 299. ³⁾ Berthelm, B. 41, 1854 [1908].

hinterbleibende Masse zur besseren Charakterisierung in die Arsin-säure über, indem die Lösung in wenig *n*-Natronlauge mit Wasserstoffsperoxyd versetzt und darauf mit Salzsäure gefällt wurde. Es resultierten hübsche Blättchen, die sich durch den obengenannten Schmp. 179–180° und die Analyse als Anisyl-arsinsäure erwiesen.

0.1666 g Sbst.: 0.2215 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.2499 g Sbst.: 0.1665 g Mg₂As₂O₇.

C₇H₉O₄As (232). Ber. C 36.21, H 3.88, As 32.33.
Gef. » 36.26, » 3.99, » 32.17.

40. Karl Lederer: Über Quecksilberchlorid-Doppelsalze aromatischer Telluride.

(Eingegangen am 5. Januar 1914.)

Die aliphatischen Sulfide vereinigen sich mit Quecksilberchlorid zu gut krystallisierenden Doppelsalzen, während analoge Verbindungen der aliphatischen Selenide und Telluride nicht bekannt sind, auch wurden noch keine dahin zielenden Versuche unternommen.

Die aromatischen Sulfide scheinen dagegen mit Quecksilberchlorid keine Doppelsalze zu bilden. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid mit Diphenyl-sulfid, so bildet sich kein Niederschlag, während Platinchlorid einen schwachen Niederschlag liefern soll¹⁾, letztere Angabe kann ich aber nicht bestätigen. Versuche, ein Goldchlorid-Doppelsalz darzustellen, verliefen negativ. Versetzt man eine ätherische Lösung von Quecksilberchlorid mit Diphenyl-sulfid, so scheidet sich weder beim Kochen noch nach vierwöchentlichem Stehen der Lösung das Doppelsalz aus. Alle diese Versuche ergeben mit Diphenyl-selenid dieselben negativen Resultate, nur mit Goldchlorid entstand eine schwache Trübung.

Ganz anders verhalten sich die von mir dargestellten aromatischen Telluride; sie geben mit Quecksilberchlorid sofort gut krystallisierende beständige Doppelsalze. Auch mit Platinchlorid bilden sich Niederschläge, die nicht untersucht wurden. Diphenyl-tellurid gibt mit Goldchlorid ein Doppelsalz, das aber rasch schwarz wird, selbst wenn es vor Licht und Luft geschützt ist.

Versucht man es umzukrystallisieren, so zersetzt es sich, an den Wandungen des Gefäßes erscheint ein schöner Goldspiegel.

¹⁾ Beilstein II, 803.