

Zum Schluß sei es mir vergönnt, Hrn. Prof. Dr. A. Werner und dem Kuratorium der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich, sowie der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft für die hochherzige, verständnisvolle Förderung dieser Arbeiten durch den Jahrespreis meinen besten Dank auszusprechen.

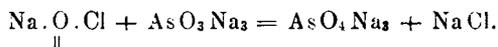
Meinen Mitarbeitern, besonders den HHrn. Ch. Gränacher, Ferd. Blumer, E. Dingemanse und Dr. D. Reichinstein spreche ich ebenfalls meinen besten Dank aus.

Zürich, Chemisches Universitäts-Laboratorium.

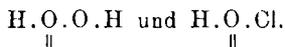
### 225. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Arsenit und Cyanid-Sulfid auf Unterchlorigsäure-ester.

(Eingegangen am 15. Oktober 1917.)

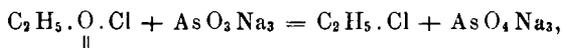
Die unterchlorige Säure bzw. deren Salze entwickeln insbesondere bei Gegenwart von gewissen Substanzen, wie Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Eisensalzen, glatt Sauerstoff in Gasform; mit Alkaliarsenit reagieren sie quantitativ nach:



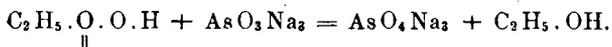
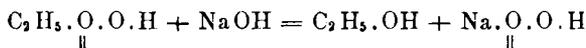
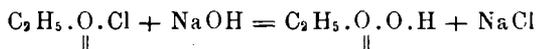
Wegen dieser leichten Sauerstoff-Abgabe kann die unterchlorige Säure auch als Chlorid des Wasserstoffsperoxyds aufgefaßt werden:



Die Alkylester der unterchlorigen Säure oder nach vorstehender Auffassung das Chlorid des betr. Alkylhydroperoxyds kann auf zweierlei Weise auf Alkaliarsenit einwirken. Entweder es gibt an Arsenit glatt Sauerstoff ab unter Bildung von Arsenat und Alkylchlorid nach:



oder es entsteht unter Bildung einer Zwischenphase, eines Alkylhydroperoxyds bzw. dessen Verseifungsprodukt Alkalihydroperoxyd, Arsenat, Alkohol und Alkalichlorid nach:



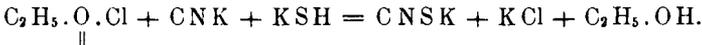
Wie aus dem Folgenden hervorgeht, reagiert der Äthylester der unterchlorigen Säure nach vorstehenden Gleichungen und kann daher als das Chlorid des Äthyl-hydroperoxyds aufgefaßt werden.

#### Einwirkung von Arsenit auf Äthyl-hypochlorit.

3 g Unterchlorigsäure-äthylester<sup>1)</sup> wurden in einer Druckflasche tropfenweise zu einer Lösung von 5 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 40 g 15-prozentiger Natronlauge gegeben. Unter Selbsterwärmung und vorübergehender Grüngelbfärbung hatte Einwirkung stattgefunden. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit war zu einem Brei von Krystallnadeln, welche die Reaktionen von tertiärem Natriumarsenat zeigten, erstarrt. Außerdem wurde noch Äthylalkohol nachgewiesen.

#### Einwirkung von Kaliumsulfid-Kaliumcyanid auf Äthyl-hypochlorit.

2 g Ester wurden wie oben allmählich in eine frisch bereitete Lösung von Cyanid-Sulfid — hergestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in 7 g 15-prozentige Natronlauge bis zur Sättigung und Zusatz von 10 g Natronlauge (1:3) und 2 g Kaliumcyanid — eingetragen. Unter Selbsterwärmung war Reaktion eingetreten. Die erkaltete farblose Flüssigkeit mit Salzsäure im Überschuß und Eisenchloridlösung versetzt, zeigte intensive Rotfärbung (Rhodaneisen). Im Destillat war Alkohol nachzuweisen:



Außerdem machte sich Geruch nach organischen Schwefelverbindungen, entstanden durch Nebenreaktion, bemerkbar.

Zur Zeit bin ich mit der Einwirkung von tertiärem Natriumarsenit auf Jodoform, Bromoform und Chloroform, welch letzteres tertiäres Natriumarsenit nicht zu oxydieren vermag im Gegensatz zu ersteren, die glatt Natriumarsenat geben, beschäftigt.

Weißenburg in Bayern, Oktober 1917.

<sup>1)</sup> B. 18, 1767 [1885]; 19, 857 [1886].