

### 119. Wilhelm Steinkopf und Walter Mieg: Über Arsinrhodanide und einige andere organische Arsenabkömmlinge.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für phys. Chemie und Elektrochemie Berlin-Dahlem und dem Organ.-chem. Institut der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 21. April 1920.)

Arsinrhodanide der allgemeinen Formel  $RAs(SCN)_2$  bzw.  $R_2As.SCN$  sind unseres Wissens bisher nicht bekannt. Wir haben ihre Darstellung aus den entsprechenden Chloriden mit Hilfe von Rhodannatrium in acetonischer Lösung<sup>1)</sup> versucht und dabei Folgendes gefunden:

Methylarsindichlorid lieferte dabei nur Produkte, die sich durch Feuchtigkeit außerordentlich leicht zu amorphen, gelben Massen zersetzten und sich auch im luftverdünnten Raume nicht ohne Zersetzung destillieren ließen. Da auch Arylarsindichloride sich nicht im gewünschten Sinne mit Rhodannatrium umsetzen ließen, darf man wohl annehmen, daß Verbindungen mit zwei Rhodangruppen am Arsen nicht existenzfähig sind. Dagegen ließen sich Körper vom Typus  $R_2As.SCN$ , wobei R sowohl Alkyl wie Aryl sein konnte, als destillierbare, ziemlich beständige Körper in mehreren Fällen gewinnen.

Dabei haben wir auch einige Arsinchloride teils neu dargestellt, so das Isoamyl-arsindichlorid und das Methyl-phenyl-arsinchlorid, teils haben wir ihre in der Literatur nur flüchtig angegebenen Darstellungsweisen näher festgelegt bzw. modifiziert, so beim Äthylarsindichlorid, das auch in das noch unbekannte Äthylarsin-oxyd, übrigens bisher das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Oxyd eines primären Arsins, übergeführt wurde, ferner beim  $\alpha$ -Naphthyl-arsindichlorid, sowie insbesondere beim Kakodylchlorid, das zum ersten Male in analysenreinem Zustande gewonnen werden konnte.

Über dieses Chlorid finden sich folgende Angaben: Zuerst hat Bunsen<sup>2)</sup> seine Darstellung durch Destillation von Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd mit Salzsäure beschrieben. Den Siedepunkt gibt er als »nicht weit über 100°« liegend an; das Chlorid soll sich als Gas an der Luft entzünden. Die Analyse (ber. Cl 25.10; gef. Cl 22.90) zeigt, daß Bunsen kein reines Chlorid in der Hand hatte. Beim Destillieren des Chlorides soll nach der gleichen Angabe ein basisches Kakodylchlorid der Formel  $[(CH_3)_2As]_2O + 6(CH_3)_2AsCl$  entstehen.

<sup>1)</sup> Vergl. die voranstehende Mitteilung von Steinkopf, Herold und Stöhr.

<sup>2)</sup> Bunsen, A. 37, 31 [1841].

Auger<sup>1)</sup> stellt das Chlorid durch Reduktion einer salzsauren Lösung von Kakodylsäure mit Natriumhypophosphit dar, ohne eine genaue Vorschrift dafür zu geben, oder er setzt die Kakodylsäure mit Phosphortrichlorid um. In beiden Fällen destilliert er das Chlorid bei Gegenwart von Salzsäure. Da aber nach Bunsen das Chlorid dabei verändert wird, kann er reines Chlorid nicht erhalten haben, und in der Tat fehlte bei ihm sowohl die Angabe des Siedepunktes wie die der Analyse.

Wir haben die Methode von Auger in der Weise ausgearbeitet, daß wir das Destillieren mit Salzsäure vermieden, und wir erhielten dabei in der Tat ein Kakodylchlorid, dessen Analysenwerte gut stimmten. Das reine Chlorid siedet bei 106,5—107°; es raucht nicht an der Luft, ist aber gegen Luftsauerstoff äußerst empfindlich und geht durch seine Einwirkung in ein gut krystallisierendes, nicht näher untersuchtes Oxydationsprodukt über.

### Versuche.

Äthyl-arsindichlorid,  $C_2H_5 \cdot AsCl_2$ <sup>2)</sup>.

Zu 150 g Arsenrichlorid läßt man unter Eiskühlung 150 g Quecksilberdiäthyl tropfen; Reaktion erfolgt unter starker Wärmeentwicklung und Ausscheidung von Krystallen. Man erwärmt schließlich  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade, versetzt mit trockenem Äther und saugt vom ausgeschiedenen Äthylquecksilberchlorid ab. Nach dem Verjagen des Äthers wird durch wiederholte fraktionierte Destillation das Äthyl-arsindichlorid vom überschüssigen Arsenrichlorid getrennt. Ausbeute an Äthyl-arsindichlorid vom Sdp 145—150° = 90 g.

Äthyl-arsinoxyd,  $C_2H_5 \cdot AsO$ <sup>3)</sup>.

100 g fein gepulverte Pottasche wurden in 300 ccm Benzol suspendiert, 5 ccm Wasser zugefügt und unter Einleiten von Kohlendioxyd 64 g Äthyl-arsindichlorid zutropfen gelassen. Die Mischung erwärmt sich schwach und entwickelt Kohlendioxyd.

Nach völliger Zugabe wurde unter Rückfluß auf dem Wasserbade mehrere Stunden zum Sieden erhitzt, indem noch zweimal nach je  $\frac{1}{2}$  Stde. je 5 ccm Wasser zugefügt wurden. Wenn die Flüssigkeit ohne Gasentwicklung ruhig siedet, wird vom Chlorkalium abfiltriert, das Benzol und geringe Reste höher siedender Teile zuerst auf dem Wasserbade, dann im bis auf 200° erwärmten Luftbade verjagt und der Rückstand, noch immer in Kohlendioxyd-Atmosphäre, im Vakuum fraktioniert. Nach geringem Vorlauf ging die Substanz bei 158°<sub>10mm</sub>

<sup>1)</sup> Auger, C. r. **142**, 1152 [1906].

<sup>2)</sup> La Coste, A. **208**, 33 [1881].

<sup>3)</sup> Mitbearbeitet von G. Schwen.

bis auf einen geringen, im Kolben verbleibenden Rest konstant über.  
Ausbeute: 25 g = 57% der Theorie.

0.2285 g Sbst.: 0.1640 g CO<sub>2</sub>, 0.0821 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OAs. Ber. C 20.00, H 4.20.

Gef. » 19.57, » 4.02.

Das Oxyd ist ein farbloses Öl, das sich an der Luft rasch unter Abscheidung farbloser Krystalle oxydiert. In Äther, Benzol und Aceton ist es leicht löslich.

Isoamyl-arsindichlorid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.AsCl<sub>2</sub>.

Zu einer Suspension von 19.6 g Isoamyl-arsinsäure in 50 g Chloroform läßt man unter Rückfluß eine Lösung von 27.5 g Phosphortrichlorid in 50 g Chloroform tropfen. Die Flüssigkeit erwärmt sich und kommt schließlich ins Sieden. Die Arsinsäure löst sich auf, die Flüssigkeit färbt sich allmählich und scheidet schmierige Substanzen ab. Die Reaktion wird durch 1/2-stündiges Kochen auf dem Wasserbade beendet.

Es wird heiß filtriert und aus dem Filtrate alles auf dem Wasserbade Flüchtige abdestilliert. Dann wird im Vakuum systematisch fraktioniert und so die gewünschte Verbindung als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 88.5—91.5° (15 mm) erhalten. Die Ausbeute beträgt nur 4.5 g.

0.2074 g Sbst.: 0.2760 g AgCl

C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>As. Ber. Cl 32.27. Gef. Cl 32.92.

Der Körper riecht typisch nach Amylverbindungen und reizt die Nasenschleimhäute stark. Bei jeder Vakuumdestillation zersetzt sich ein kleiner Teil unter Rotfärbung. Er wird von Wasser, in dem er sich nicht löst, zersetzt.

α-Naphthyl-arsindichlorid, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>.AsCl<sub>2</sub><sup>1)</sup>.

30 g Quecksilberdi-α-naphthyl werden in 200 g Arsentrichlorid eingetragen, wobei schwache Erwärmung eintritt. Nach 1-stündigem Erhitzen im Ölbad unter Rückfluß auf 160° und darauffolgendem Erkalten wird vom Quecksilberchlorid abgesaugt und das grünlich-braune Filtrat im Vakuum bei 70—80° von überschüssigem Arsentrichlorid befreit. Das zurückbleibende, dunkle, ölige Produkt wird mit Äther aufgenommen, Unlösliches abfiltriert und der Äther durch Abdestillieren entfernt. Bei mehrstündigem Stehen erstarrt der Rückstand zu einer fast farblosen Krystallmasse. Ausbeute = 34 g.

Durch Umkrystallisieren aus Petroläther vom Sdp. 60—70° wird der Körper in farblosen Krystallen vom Schmp. 68° erhalten (ange-

<sup>1)</sup> Kelbe, B. 11, 1503 [1878].

gebener Schmp. = 63°). Der Siedepunkt wurde zu 180° (5 mm) bestimmt.

Zur Identifizierung wurde eine kleine Menge mit alkoholischer Kalilauge und darauf mit Salzsäure behandelt, wobei  $\alpha$ -Naphthylarsinoxyd vom angegebenen Schmp. von 245° ausfiel.

#### Kakodylchlorid, $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}^1$ .

88 g Natriumhypophosphit werden unter Kühlung in 300 ccm konz. Salzsäure gegeben, wobei nur teilweise Lösung eintritt. Diese Mischung wird in 2 Anteilen in eine Lösung von 112 g Kakodylsäure in 200 ccm konz. Salzsäure eingetragen, die zweite Hälfte erst, nachdem die Reaktion der ersten beendet ist. Reaktion tritt von selbst unter Erwärmen ein. Die Temperatur wird durch Kühlung unter 50° gehalten. Neben Kochsalz scheidet sich das Kakodylchlorid als schwach gelb gefärbtes, schweres Öl ab. Nach dem Abtrennen im Scheidetrichter und dem Trocknen mit Chlorcalcium wird es in Kohlendioxyd-Atmosphäre destilliert. Sdp. = 106.5–107°. Ausbeute an reinem Produkt = 73 g.

0.4926 g Sbst.: 0.5059 g AgCl. — 0.3745 g Sbst.: 0.3849 g AgCl.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{ClAs}$ . Ber. Cl 25.24. Gef. Cl 25.41, 25.40.

Das Chlorid raucht nicht an der Luft. Trockne Luft führt es in kurzer Zeit in ein gut kristallisierendes Oxydationsprodukt über.

#### Kakodylrhodanid, $(\text{CH}_3)_2\text{As.SCN}$ .

Eine Lösung von 42 g Kakodylchlorid in 50 ccm Aceton wird mit einer solchen von 25 g Rhodannatrium in 150 ccm Aceton vermischt. Sofort tritt unter Abscheidung von Kochsalz Reaktion ein. Nach einigem Stehen wird filtriert, das Aceton auf dem Wasserbade verjagt und der Rückstand, ein hellgelbes Öl, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Vakuum destilliert. Sdp. = 92° bei 17 mm Druck.

0.3522 g Sbst.: 26.2 ccm N (19°, 757 mm).

$\text{C}_2\text{H}_6\text{NSAs}$ . Ber. N 8.59. Gef. N 8.66.

Der Körper ist ein farbloses, allmählich gelb werdendes Öl von stark reizendem Geruche; in Benzol, Aceton, Alkohol und Äther löst er sich leicht.

#### Dimethyl-phenyl-arsindichlorid, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AsCl}_2$ .

In eine Lösung von 50 g Dimethyl-phenyl-arsin in 300 ccm Petroläther wird unter Eiskühlung Chlor bis zur berechneten Ge-

<sup>1)</sup> Bunsen, A. 37, 31 [1841]; Auger, C. r. 142, 1152 [1906].

wichtszunahme von 19.5 g eingeleitet. Dabei scheidet sich das im Petroläther völlig unlösliche Dimethyl-phenyl-arsindichlorid in einer Ausbeute von 64 g aus. Schmp. = 134° unter Zersetzung. Umkrystallisiert wurde es nicht.

0.2020 g Sbst.: 0.2207 g AgCl.

$C_8H_{11}Cl_2As$ . Ber. Cl 28.07. Gef. Cl 27.28.

Methyl-phenyl-chlor-arsin,  $(CH_3)(C_6H_5)AsCl$ .

Dimethyl-phenyl-arsindichlorid wird im Ölbade  $\frac{1}{2}$  Std. auf 180° erhitzt. Aus 63 g Dichlorid werden so 45 g Rohprodukt erhalten. Das Methyl-phenyl-chlor-arsin wird durch Rektifizieren gereinigt. Sdp. = 229—232°.

0.1849 g Sbst.: 0.1295 g AgCl.

$C_7H_8ClAs$ . Ber. Cl 17.53. Gef. Cl 17.33.

Diphenyl-arsinrhodanid,  $(C_6H_5)_2As.SCN$ .

Zu einer Lösung von 40 g Diphenyl-chlor-arsin in 40 ccm Aceton läßt man eine Lösung von 12.8 g Rhodannatrium in 60 ccm Aceton fließen. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wird wie beim Kakodylrhodanid aufgearbeitet. Das Diphenyl-arsinrhodanid siedet bei 230—233° bei 22—23 mm Druck. Die Ausbeute beträgt 22 g.

0.5226 g Sbst.: 19.7 ccm N (19°, 759.5 mm).

$C_{13}H_{10}NSAs$ . Ber. N 4.89. Gef. N 4.40.

Das Rhodanid ist eine (wohl durch geringe Zersetzung) schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit, die sich mit Benzol und Aceton in jedem Verhältnis mischt. Mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung eines festen Stoffes und Abspaltung der Rhodangruppe.

## 120. E. Besthorn und Bertha Geißelbrecht: Über die Py-Sulfosäuren des Chinolins.

[Aus dem Chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. April 1920.)

Während die im Benzolkern substituierten Sulfosäuren von Chinolinkörpern schon lange dargestellt sind, sind — unseres Wissens — die in der Überschrift genannten Sulfosäuren noch nicht bekannt. Dies erklärt sich dadurch, daß bei der Sulfurierung von Chinolinen die Sulfogruppe immer nur in den Benzolkern eintritt, und daß auch nach der Skraupschen Synthese aus Amino-benzol-sulfosäuren nur Chinolin-sulfosäuren von dieser Art gebildet werden.