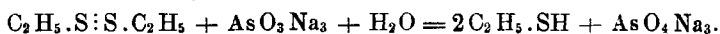


165. A. Gutmann: Einwirkung von *tert.* Natriumarsenit auf Schwefelcyan-Verbindungen.

(Eingegangen am 17. März 1921.)

Vor ca. 8 Jahren<sup>1)</sup> habe ich die Beobachtung gemacht, daß Diäthyldisulfid nicht etwa wie Alkalidisulfid<sup>2)</sup> bezw. -poly-sulfid Schwefel an *tert.* Natriumarsenit abgibt (addiert) unter Bildung von *tert.* Natrium-monosulfoxy-arsenat nach:  $\text{NaS.S.Na} + \text{AsO}_3\text{Na}_2 = \text{Na}_2\text{S} + \text{SAsO}_3\text{Na}_2$ , sondern daß dabei Wasser in seine Bestandteile<sup>3)</sup>  $\text{H}_2$  und  $\text{O}$  zerlegt wird, wobei sich der Sauerstoff an das *tert.* Natriumarsenit anlagert und die 2 Wasserstoffatome mit den  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ -Resten sich zu Äthylmercaptan verbinden nach:



Ebenso verhält sich nun Rhodanäthyl gegen *tert.* Natriumarsenit. Es entstehen unter Bildung von Äthylmercaptan Natriumarsenat und Natriumcyanid. Außerdem bilden sich noch kleine Mengen Ammoniak, wahrscheinlich durch Hydrolyse in statu nascenti von Cyanid bezw. Cyanat<sup>4)</sup>.

Einwirkung von *tert.* Natriumarsenit auf Rhodanäthyl.

Eine Auflösung von 4 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 40 g 15-proz. Natronlauge wird mit 3 g Rhodanäthyl am Rückflußkühler  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Dabei tritt starker Geruch nach Äthylmercaptan und Ammoniak (Curcumapapier wird stark gebräunt) auf. Auf der erkalteten Flüssigkeit schwimmt ein Öl, welches, mit Äther ausgeschüttelt, die Reaktionen von Äthylmercaptan zeigte (mit alkalischer Nitroprussidnatrium-Lösung violette Färbung, mit alkoholischer Bleiacetat-Lösung gelber Niederschlag). Die Reaktionsflüssigkeit wird unter Durchleitung von Kohlensäure gekocht, wobei Cyanwasserstoff<sup>5)</sup> entweicht. Erkalte, krystallisiert alles, insbesondere nach Zusatz von etwas

<sup>1)</sup> B. 46, 1475 [1913].    <sup>2)</sup> Z. a. Ch. 14, 61 [1897].

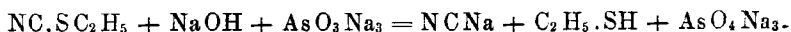
<sup>3)</sup> Dibenzyldisulfid wird vom *tert.* Natriumarsenit auffallenderweise nicht zersetzt (B. 48, 1165 [1915]); dagegen gibt Diacetyl-disulfid,  $\text{CH}_3\text{CO.S.S.COCH}_3$ , ein Atom Schwefel ab, worüber ich bei anderer Gelegenheit berichten werde.

<sup>4)</sup> B. 31, 3276 [1898].

<sup>5)</sup> Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf eine alkoholische Lösung von Rhodanäthyl scheiden sich weiße, lockere Krystalle aus, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und nach ihren Reaktionen sich als Cyankalium erwiesen. In den gebräuchlichen Lehrbüchern wie V. v. Richter, E. Schmidt und A. Bernthsen findet sich die Angabe, daß die Reaktion nach:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{S.CN} + \text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} + \text{KS.CN}$  verläuft. Das Unrichtige dieses Reaktionsverlaufes geht schon daraus hervor, daß der Geruch nach Mercaptan nicht verschwunden ist. Das alkoholische Filtrat.

Alkohol zu einem festen Brei weißer Nadeln, welche die Reaktionen von *tert.* Natriumarsenat zeigten.

Die Reaktion ist damit verlaufen nach:



Einwirkung von Kaliumsulfid auf Rhodanäthyl.

2 g Rhodanäthyl werden am Rückflußkühler mit 60 ccm halbnormaler, farbloser, frisch bereiteter, alkoholischer Kaliumsulfid-Lösung  $\frac{1}{2}$  Stde. lang erhitzt. Schon bei gelindem Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit hellgelb, beim Kochen wird sie citronengelb<sup>1)</sup>, und nach beendigter Reaktion ist die Lösung wieder farblos. Die Reaktionsflüssigkeit, der Destillation unterworfen, zeigt im Destillat Äthylmercaptan an. Im Rückstand wurde, nach Entfernung von Kaliumsulfid mit Cadmiumcarbonat, Rhodanat nachgewiesen.

Die Reaktion ist somit verlaufen nach:



Weiter habe ich dann der Vollständigkeit halber auch die Einwirkung von Natriumarsenit auf eine Isorhodanverbindung, das Allylsenföl oder Isorhodanallyl, in Ausführung gebracht. Dabei entsteht kein Arsenat, sondern lediglich Sulfarsenit unter Abscheidung eines braunen, flockigen Niederschlages, Geruch nach Ammoniak und Anisöl. Der Schwefel der Isorhodanverbindung hat hier nicht addierend, etwa unter Bildung von Natriummonosulfoxyarsenat oder wie bei normalem Rhodanäthyl unter Zersetzung von Wasser in  $\text{H}_2 + \text{O}$  oxydierend, sondern substituierend gewirkt wie Schwefelwasserstoff.

Einwirkung von *tert.* Natriumarsenit auf Allylsenföl.

2 g  $\text{As}_2\text{O}_3$ , in 15 g 15-proz. Natronlauge aufgelöst, werden mit 1.5 g Allylsenföl (E. Merck) am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das Senföl verschwindet rasch. Allmählich tritt braunflockige Abscheidung ein, wobei der Geruch nach Anisöl und Ammoniak deutlich wahrnehmbar ist. Das Filtrat ist nicht zum Krystallisieren zu bringen, auch nicht auf Zusatz von Alkohol. Setzt man Salzsäure im Überschuß zu, so fällt gelbes Arsentrisulfid aus. Bei einem weiteren Versuch wurde eine konzentrierte Lösung von  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 35-proz. Natronlauge mit Allylsenföl in der Druckflasche im Wasserbade erhitzt. Beim Öffnen machte sich ein starker Geruch nach

enthält einen Stoff, welcher Natriumarsenit zu Arsenat zu oxydieren vermag, wobei der Geruch nach Äthylmercaptan in intensiver Weise auftritt, und einen Schwefelgehalt von 44–46% besitzt. Über den näheren Reaktionsverlauf und über die Isolierung der oxydierend wirkenden Verbindung werde ich bei anderer Gelegenheit berichten.

<sup>1)</sup> B. 48, 1164 [1915].

Knoblauch und Ammoniak bemerkbar. Außerdem war eine viel stärkere braunschwarze, flockige Ausscheidung eingetreten. Auf Zusatz von viel Alkohol trat auch hier keine Krystallabscheidung ein. Das Arsen war als Sulfarsenit vorhanden.

Die auffällige, oxydierende Wirkung der keinen Sauerstoff enthaltenden normalen Rhodanalkyle auf *tert.* Natriumarsenit im Gegensatz zu den isomeren Sulfoeyanverbindungen, den sog. Senfölen, welche schwefelsubstituierend wirken, ist mit der Annahme des Vorhandenseins einer reaktiven<sup>1)</sup> Atomgruppe in den normalen Rhodanverbindungen zu erklären.

Vor ca. 12 Jahren<sup>2)</sup> habe ich ferner gezeigt, daß auch die Cyanhalogene auf *tert.* Natriumarsenit unter Zerlegung von Wasser in  $H_2$  und O einwirken, nach:



Vom Cyanamid,  $(CN)NH_2$  bzw.  $C(:NH)_2$  (Carbodiimid-Formel), wäre zu erwarten gewesen, daß es mit *tert.* Natriumarsenit gleichfalls unter Entstehung von Cyanid und Arsenat in Reaktion treten würde, etwa nach  $CN.NH_2 + AsO_3Na_3 + KOH = CNK + NH_3 + AsO_4Na_3$ . Wie aus dem Folgenden hervorgeht, ist dies jedoch nicht der Fall. Auch Dicyandiamid wirkt nicht oxydierend auf Natriumarsenit ein. Sie enthalten demnach keine reaktive Atomgruppe.

Dagegen wirken Schwefelcyan,  $CN.S.NC$ , und Cyan-imido-kohlensäure-äthylester,  $HN:C(OC_2H_5).CN$ , bereits in der Kälte auf *tert.* Natriumarsenit ein, wobei im ersteren Falle Cyanid, Rhodanid und Arsenat, im letzteren Cyanid, Arsenat und Äthylalkohol entstehen. Diese oxydierende Eigenschaft der beiden genannten Verbindungen ist mit der Bildung einer Zwischenphase, des von J. U. Nef<sup>3)</sup> bereits angedeuteten reaktiven *norm.* Cyanisocyan,  $C \equiv N.C:N$ , zu erklären im Gegensatz zum gewöhnlichen inaktiven Dicyan,  $N:C.C:N$ , hergestellt durch Erhitzen von Quecksilbercyanid, von welchem ich früher<sup>4)</sup> gezeigt habe, daß es *tert.* Natriumarsenit nicht zu Natriumarsenat zu oxydieren vermag, also keine reaktiven Eigenschaften besitzt.

#### Einwirkung von Arsenit auf Cyanamid und Dicyandiamid.

4.2 g Cyanamid, frisch hergestellt aus Thio-harnstoff (E. Merck) und Quecksilberoxyd, werden in 40 Tln. warmen Wassers aufgelöst, mit einer Lösung von 10 g  $As_2O_3$  in 80 g 30-proz. Natronlauge vermischt und 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert nichts aus, auch

<sup>1)</sup> B. 45, 821 [1912].

<sup>2)</sup> B. 42, 3623 [1909].

<sup>3)</sup> A. 287, 266 [1895].

<sup>4)</sup> B. 42, 3623 [1909].

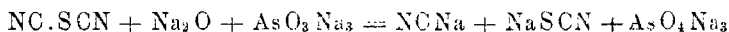
nicht auf Zusatz von Alkohol. Es war somit kein Arsenat entstanden. Auffälligerweise war beim Erhitzen von Cyanamid mit der stark alkalischen Reaktionsflüssigkeit kein Ammoniak entwichen, wie nach E. Richters Lehrbuch zu erwarten gewesen wäre.

1.7 g Dicyandiamid (E. Merck), mit einer Lösung von 2 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 16 g 30-proz. Natronlauge in derselben Weise behandelt, gaben gleichfalls kein Arsenat. Doch war hier das Entweichen von Ammoniak stark wahrzunehmen.

#### Einwirkung von *tert.* Natriumarsenit auf Schwefelcyan.

Eine tiefgelbe Lösung von Schwefelcyan in Schwefelkohlenstoff — frisch bereitet nach den Angaben von Lijnemann<sup>1)</sup> aus 3.8 g Jodcyan und 5 g Silberrhodanid in Äther — wurde mit einer im Überschusse sich befindenden Auflösung von 6 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 45 g 20-proz. Natronlauge bei Zimmertemperatur unter tüchtigem Umschütteln allmählich gemischt. Unter Selbsterwärmung trat Reaktion ein, wobei sich die Reaktionsflüssigkeit vorübergehend dunkelgelb färbte. Nachdem die trübe, braune Flocken enthaltende Lösung noch einige Zeit zur Vollendung der Reaktion und Entfernung des Schwefelkohlenstoffs erhitzt worden war, wurde erkalten gelassen. Das Ganze erstarrte zu einem Brei von feinen Nadeln, welche, abfiltriert und umkristallisiert, die Reaktionen von *tert.* Natriumarsenat zeigten. In das Filtrat wurde in der Wärme Kohlensäure eingeleitet, wobei der Geruch nach Cyanwasserstoff deutlich auftrat und ein darüber gehaltener, mit Silbernitrat-Lösung benetzter Glasstab sich weiß trübte. Nachdem die Entwicklung von Cyanwasserstoff aufgehört hatte, wurde die restierende Lösung mit Eisenchlorid und Salpetersäure versetzt. Es trat merkwürdigerweise eine eigenartige Rosarotfärbung von Rhodaneisen auf.

Die Reaktion dürfte damit nach:



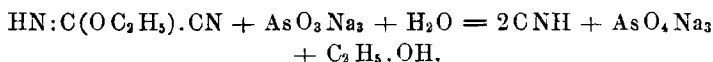
verlaufen sein. Natriummonosulfoxyarsenat, welches sich gleichfalls hätte bilden können nach:  $\text{NC.SCN} + 2\text{AsO}_3\text{Na}_3 + \text{Na}_2\text{O} = 2\text{CNNa} + \text{AsO}_4\text{Na}_3 + \text{SAsO}_2\text{Na}_3$ , konnte nicht aufgefunden werden.

#### Einwirkung von *tert.* Natriumarsenit auf Cyan-imido-kohlensäure-äthylester.

2.5 g Ester, hergestellt nach J. U. Nef<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Chlor auf eine wäßrig-alkoholische Lösung von Cyankalium, wird mit einer Auflösung von 7.5 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  in 60 g 15-proz. Natronlauge zusammengebracht. Unter Selbsterwärmung tritt Einwirkung ein. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen im Wasserbade krystallisiert beim Erkalten *tert.* Natriumarsenat in Nadeln aus. Die Entstehung von Ammoniak war nicht wahrzunehmen. Beim Einleiten von Kohlensäure entweicht sehr viel Cyanwasserstoff.

<sup>1)</sup> A. 120, 36 [1861].    <sup>2)</sup> A. 287, 323 [1895].

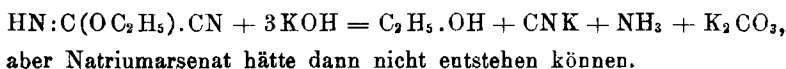
Die Reaktion ist damit verlaufen nach:



Der glatte Zerfall des Cyan-imido-kohlensäure-äthylesters mit *tert.* Natriumarsenit in Alkalicyanid, Äthylalkohol und Sauerstoff — Abbau — ist im Verein mit seiner leichten Darstellung aus Alkohol, Alkalicyanid und unterchlorigsaurem Natrium — Aufbau — nur mit der Cyanat-Formel und unter Annahme des Vorhandenseins einer reaktiven Atomgruppe zu erklären.

Der Ester ist damit nichts anderes als *norm.* Cyansäure-äthylester<sup>1)</sup> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O).N:C: (Cyanätholin nach Cloez), dem H.N:C: angelagert ist: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O).N:C:(N:C)H, was weiter nicht auffällig ist bei dem allgemein bekannten Charakter der Cyanderivate, mit einem 2-wertigen, ungesättigten Kohlenstoffatom sehr leicht Additionsverbindungen zu liefern.

Wäre der Ester nach J. U. Nef ein Kohlensäure-Derivat, so hätte außer Cyanid und Äthylalkohol noch Ammoniak entstehen müssen **nach:**



Da es mir nicht möglich sein wird, in nächster Zeit die Arbeiten fortzusetzen, möchte ich die Fachgenossen, welche sich für die Reaktionen mit *tert.* Natriumarsenit interessieren, bitten, zu prüfen, wie in ähnlichen Fällen<sup>2)</sup> z. B. die Tri- und Tetrasulfide von Carbonsäuren (I. Bloch und M. Bergmann) auf Natriumarsenit einwirken, ob oxydierend unter Schwefelabgabe<sup>3)</sup> (Monosulfoxyarsenat bildend) oder Sauerstoffabgabe<sup>4)</sup> unter Zersetzung von Wasser (Arsenat bildend) oder Schwefel substituierend wie die Senföle (Sulfarsenit bildend).

Weißenburg in Bayern, im Dezember 1920.

**166. Erich Schmidt und Richard Schumacher:**  
**Zur Kenntnis des Tetranitro-methans, IV. Mitteilung:**  
**Überführung tertiärer Amine in sekundäre Nitrosamine (II).**

(Eingegangen am 3. Mai 1921.)

Die Methode<sup>5)</sup>, tertiäre fettaromatische Amine mittels Tetranitro-methans bei Gegenwart von Pyridin in sekundäre Nitrosamine über-

<sup>1)</sup> A. 102, 355 [1857].

<sup>2)</sup> B. 53, 961 u. 2228 [1920]; 54, 327 u. 632 [1921].

<sup>3)</sup> B. 41, 3351 [1908]; 52, 212 [1919].    <sup>4)</sup> B. 40, 2818 [1907].

<sup>5)</sup> E. Schmidt und H. Fischer, B. 53, 1537 ff. [1920].