

Man muß bei diesen Versuchen mit möglichst wasserfreiem Methylalkohol arbeiten. Aus 20 g diazotiertem Hydrazid-kaliumsalz wurden 11 g α -Alanin-methylester-Chlorhydrat vom Schmp. 155—157° erhalten = 67 % der Theorie.

0.2672 g Sbst.: 0.2780 g AgCl.

Ber. Cl 25.42. Gef. Cl 25.74.

Die auf diesen Blättern beschriebenen Versuche waren im Juni 1914 experimentell abgeschlossen¹⁾. Da der eine von uns, W. Sieber, während des ganzen Krieges von Heidelberg fern gehalten wurde, konnten die Mitteilungen erst jetzt veröffentlicht werden. Im November 1914 beschrieben Emil Fischer und Fritz Brauns die Bildung einer Isopropyl-malonydrazid- und -azidsäure, ausgehend vom Isopropyl-cyan-essigester²⁾. Aus der dabei zunächst erhaltenen Isopropyl-malonamidsäure, $C_3H_7 \cdot CH(COOH) \cdot CO \cdot NH_2$, kann man nun durch Einwirkung von Hydrazinhydrat unter Verdrängung des Amids durch den Hydrazinrest die Isopropyl-malonydrazidsäure, $C_3H_7 \cdot CH(COOH) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$, darstellen. Das Kaliumsalz der letzteren wird dann in der von uns beschriebenen Weise diazotiert und unmittelbar in die betreffende Aminosäure umgewandelt. Die Gewinnung von Hydrazid-kaliumsalzen der monoalkylierten Malonsäuren aus den nach dem Verfahren von E. Fischer und Brauns dargestellten Alkyl-malonamidsäuren ist für die Verallgemeinerung unserer Methode zur Gewinnung beliebiger α -Aminosäuren um so wichtiger, als die Esterkaliumsalze der substituierten Malonsäuren, $R \cdot CH(COOK) \cdot COOC_2H_5$, von denen wir ausgingen, bisher nur in beschränkter Anzahl haben erhalten werden können. Versuche, unsere Reaktion zur Bildung von α -Aminosäuren aus alkylierten Malonsäuren möglichst zu verallgemeinern, sind im hiesigen chemischen Universitäts-Institut im Gange.

169. Wilhelm Steinkopf und Gustav Schwen:
Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, IV.³⁾: Über die
Einwirkung von Halogenalkyl auf Kakodyle und eine neue
Bildung von Tetraalkyl- (bezw. -aryl-)arsoniumtrijodiden.

[Aus d. Organ.-Chem. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 11. April 1921.)

Partheil, Amort und Gronover⁴⁾ haben durch Einwirkung von Jodalkylen auf Arsenquecksilber Verbindungen erhalten,

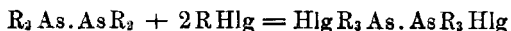
¹⁾ Ch. Z. 1914, 1121 und Z. Ang. 27, 613 [1914]. (Vorgetragen in der Heidelberger Chem. Gesellschaft am 13. Juli 1914.)

²⁾ B. 47, 3181 [1914]. ³⁾ 2. und 3. Mitteilung: B. 54, 841, 848 [1921].

⁴⁾ Partheil, Amort und Gronover, Ar. 237, 127 [1899]; B. 31, 596 [1899].

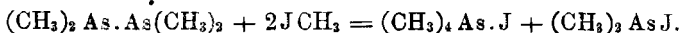
die sie als Additionsprodukte von Quecksilberjodid an Hexaalkyl-diarsonium-dijodide, $JR_2As_2AsR_2J$, auffaßten. Mannheim¹⁾, der die Partheilsche Arbeit nachprüfte, konnte indessen zeigen, daß in diesen Verbindungen normale Tetraalkyl-arsoniumjodide vorlagen. Hexaalkyl-diarsoniumverbindungen sind demnach, bis heute unbekannt. Da aber kein ersichtlicher Grund vorhanden ist, daß diese Körper nicht existenzfähig sein sollten, haben wir auf anderem Wege ihre Darstellung versucht.

Am einfachsten schien es uns, die Verbindungen durch Addition von 2 Mol. Halogenalkyl an Kakodyle entsprechend der Gleichung:



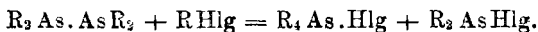
zu synthetisieren.

Die Einwirkung von Halogenalkyl auf das gewöhnliche Kakodyl ist nun schon von Cahours und Riche²⁾ untersucht worden. Sie erhielten unter Bedingungen, bei denen die Einwirkung des Komponenten so heftig war, daß eine eintretende Erwärmung durch Kühlung gemäßigt werden mußte, aus einem Mol. Kakodyl und 2 Mol. Halogenalkyl ein Mol. des entsprechenden Tetraalkyl-arsoniumhalogenids neben einem Mol. sekundärem Halogenarsin, z. B.:



Da es nicht ausgeschlossen war, daß die Reaktionsprodukte durch sekundäre Zersetzung intermediär entstandenen Hexamethyl-diarsoniumdijodids gebildet waren, haben wir diese Versuche unter milden, eine Erwärmung vermeidenden Bedingungen nachgeprüft und ferner Halogenalkyle auf das Tetraphenyl-diarsin als Vertreter eines rein aromatischen Kakodyls, sowie auf *symm.*-Dimethyl-diphenyl-diarsin als Typus eines aliphatisch-aromatischen Kakodyls, das wir durch Reduktion von Methyl-phenyl-arsinoxyd mit phosphoriger Säure gewannen, einwirken gelassen. Aber sowohl beim Kakodyl wie bei den phenylierten Derivaten, bei denen wir auf eine besondere Wirkung der aromatischen Reste hofften, erhielten wir nie die gesuchten Hexaalkyl- (bzw. -aryl-)diarsoniumverbindungen, sondern wie Cahours und Riche lediglich quartäres Arsoniumsalz neben sekundärem Halogenarsin, ganz gleich, ob wir Jodmethyl oder Brommethyl zur Einwirkung brachten.

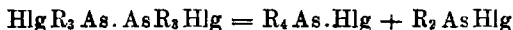
Die Reaktion zwischen Kakodylen und Halogenalkylen verläuft also offenbar allgemein nach der Endgleichung:



¹⁾ Mannheim, A. 341, 182 [1905].

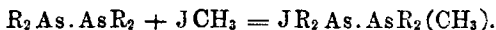
²⁾ Cahours und Riche, A. 122, 206 [1862].

Daß dabei intermediär die Hexaalkyl-diarsonium-dihalogenide entstehen, die sich dann nach der Gleichung:

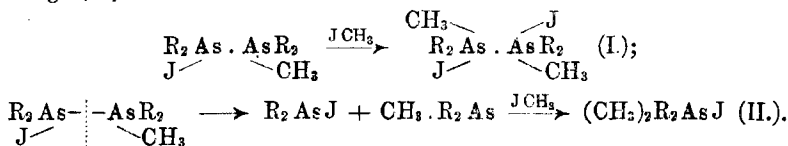


spalten, halten wir nicht für wahrscheinlich, da für eine so leichte Zersetzlichkeit solcher Verbindungen schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Grund nicht ersichtlich ist. Dagegen wird die Reaktion durchaus verständlich, wenn man Folgendes annimmt:

Das Kakodyl ist theoretisch in der Lage, zwei Mol. Halogenalkyl, z. B. Jodmethyl, unter Absättigung der beiden dreiwertigen Arsenatome aufzunehmen. Diese Addition wird, wie auch bei anderen derartigen Additionen, stufenweise erfolgen, d. h. es wird zuerst nur ein Mol. Jodmethyl in folgender Weise addiert:

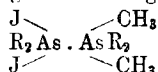


Dabei entsteht ein Körper mit 2 vierwertigen Arsenatomen. Ein solcher ist natürlich unbeständig, und es werden nun 2 Fälle denkbar sein: Entweder es addiert sich noch ein weiteres Mol. Jodmethyl unter Bildung eines Hexaalkyl-diarsonium-dijodids¹⁾ (I.), oder es tritt Zerfall des Produktes in die beständigen Endprodukte Dialkyljodarsin und tertiäres Arsin ein, das sich mit einem zweiten Mol. Jodmethyl zum entsprechenden quartären Salz vereinigt (II.):



Offenbar verläuft aber der Zerfall des Körpers mit vierwertigem Arsen rascher als die Anlagerung weiteren Jodmethyls, wie unsere Versuche zeigen, bei denen stets nur die nach Gleichung (II.) zu erwartenden Reaktionsprodukte entstanden. Aus der Tatsache, daß auf dem Wege der Halogenalkyl-Addition an Kakodyle keine Hexaalkyl-diarsonium-dihalogenide erhalten werden, ist aber durchaus kein Schluß auf deren Unbeständigkeit zu ziehen. Die Verhältnisse liegen hier offenbar ganz ähnlich wie bei den aliphatischen ditertiären Hydrazinen, die nach Wieland²⁾ ebenfalls nicht

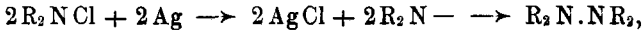
¹⁾ Die theoretisch auch mögliche Bildung eines Körpers der Form



ist nicht wahrscheinlich.

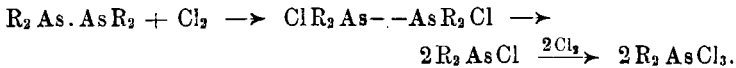
²⁾ Wieland, Die Hydrazine, Stuttgart 1913, S. 80.

durch Umsetzung von Dialkyl-chlor-aminen mit Metallen gewonnen werden können,

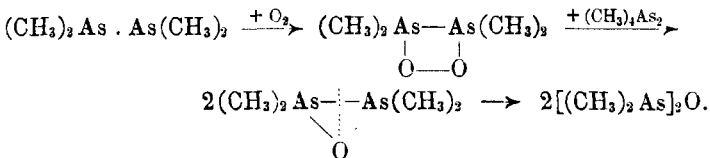


weil die Zerfallsgeschwindigkeit der dort intermediär gebildeten Dialkyl-stickstoff-Radikale, ebenso wie in unserem Falle die der Verbindungen mit vierwertigem Arsen, sehr viel größer ist als die Geschwindigkeit ihrer Polymerisation zu ditertiären Hydrazinen.

Durch die Annahme der Zwischenbildung von Körpern mit vierwertigem Arsen lassen sich eine ganze Reihe von Spaltungsreaktionen der Kakodyle und auch der Arsenverbindungen zwanglos und einfach erklären, die bisher eigentlich recht auffallend waren. So dürfte die Spaltung der Kakodyle mit Halogen unter Bildung von sekundären Arsinmono- bzw. -trihalogeniden in folgender Weise verlaufen:

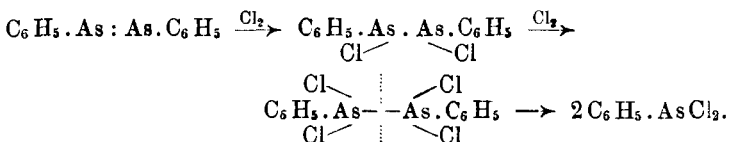


Auch die Autoxydation der Kakodyle dürfte hierher gehören. Primär wird sich nach der Englerschen Theorie¹⁾ ein Mol. Sauerstoff unter Bildung eines Peroxydes (Moloxides) anlagern; dies Peroxyd, das schon vierwertiges Arsen enthält, wird bei gemäßigttem Luftzutritt an ein zweites Molekül Kakodyl, das dabei als Acceptor dient, seinen Sauerstoff hälftig übertragen, wobei unter gleichzeitiger Spaltung der Arsenverbindung Kakodyloxyd entsteht:



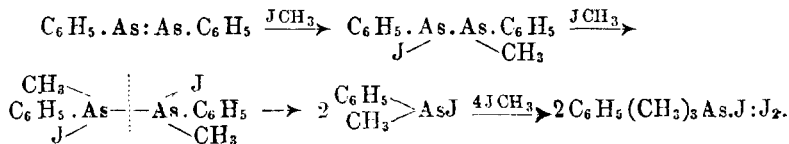
Bei Anwesenheit von überschüssigem Sauerstoff wird aber das ganze Kakodyl in Peroxyd übergeführt werden, das dann unter plötzlichem Zerfall die Selbstentzündung hervorruft.

Hierher gehört ferner die Überführung der Arsenverbindungen durch Halogen in Arylarsin-dihalogenide:

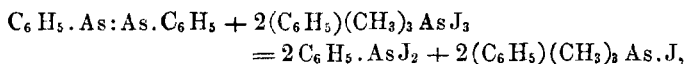


¹⁾ Siehe Engler-Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904, S. 65.

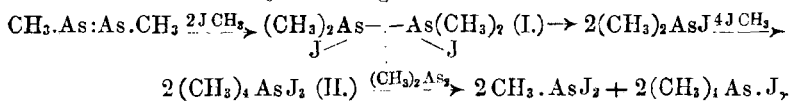
dem Verhältnis 1.1 g zu 1.4 g. Die Bildung des Perjodids läßt sich leicht nach folgender Gleichung erklären:



Die Bildung des Monojodids könnte in analoger Weise wie beim Arsenomethan formuliert werden, d. h. unter asymmetrischer Addition von Jodmethyl vor sich gehen. Wahrscheinlich verdankte es aber seine Bildung der Einwirkung des nach obiger Gleichung entstandenen Perjodids auf noch nicht in Reaktion getretenes Arsenobenzol,



da tatsächlich, wie wir fanden, beide Komponenten beim Erhitzen in alkoholischer Lösung sehr rasch quantitativ im Sinne dieser Gleichung aufeinander einwirken. Da, wie oben gesagt wurde¹⁾, eine unsymmetrische Anlagerung von 2 Mol. Jodmethyl nicht sehr wahrscheinlich ist, dürfte wohl auch die Bildung von Methyl-dijodarsin und Tetramethyl-arsoniumjodid aus Arsenomethan und Jodmethyl nicht, wie oben angegeben, sondern in der Weise verlaufen, daß sich durch symmetrische Anlagerung und Spaltung des dabei entstehenden Körpers I Kakodyljodid bzw. Tetramethyl-arsoniumtrijodid (II.) bildet, das sofort analog wie beim Arsenobenzol mit noch unangegriffenem Arsenomethan unter Bildung von Methyl-dijodarsin und dem Monojodid reagiert:



und zwar muß hier die Reaktion des Arsenomethans mit dem Perjodid schneller erfolgen als mit Jodmethyl, da das intermediär entstandene Perjodid gar nicht in die Erscheinung tritt.

Die Bildung des Perjodids aus sekundärem Jodarsin ist zunächst nur eine Annahme, die aber auch in einem anderen Falle gemacht werden muß. Es ergab sich nämlich, was Cahours und Riche²⁾ übersehen haben, daß bei der Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl (5 Mol.) auf Kakodyl ein Mol. quartäres Jodid und ein Mol. des entsprechenden Trijodids entsteht. Die Bildung des Perjodids kann auch hier nur durch Anlagerung von 2 weiteren Mol.

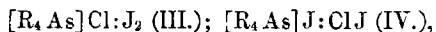
¹⁾ Siehe Fußnote ¹⁾ auf S. 1439.

²⁾ Cahours und Riche, a. a. O.

Jodmethyl an das sekundäre Jodarsin zustande gekommen sein. Tatsächlich entstehen nun durch Behandeln sekundärer Jodarsine mit Jodmethyl bei 100° in glatter, oft fast quantitativer Reaktion die entsprechenden Trijodide. Es konnten so das Tetramethylarsoniumtrijodid, das Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid und das Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodid dargestellt werden.

Perjodide quartärer Arsoniumbasen sind bisher durch Einwirkung von Jod auf die entsprechenden Monojodide gewonnen worden. Da aber sekundäre Jodarsine sich sehr leicht, wie wir fanden, aus den Chlorarsinen nach der Finkelsteinschen¹⁾ Methode mit Jodnatrium in Aceton bilden (es konnten so das Kakodyljodid und das Diphenyl-arsinjodid zum ersten Male in analysenreinem Zustande dargestellt werden), und da sekundäres Chlorarsin, z. B. in der Methylreihe²⁾, bequem aus der entsprechenden sekundären Arsinsäure zugänglich ist (wie unten gezeigt werden wird, kann man sogar direkt aus sek. Chlorarsinen mit Jodmethyl zu Trijodiden kommen), so eröffnet sich hier ein Weg, über das Trijodid und das daraus durch Behandeln mit Alkali quantitativ erhältliche quartäre Monojodid durch Destillation über Kali zu tertiären Arsinen zu kommen, eine Reaktion, die z. B. für die Darstellung des Trimethylarsins Bedeutung haben dürfte, das nach der sonst recht einfachen Vorschrift von Hibbert³⁾, der es aus Arsenrichlorid und Methyl-magnesiumjodid darstellt, infolge seiner Flüchtigkeit nur in ätherischer Lösung erhalten werden kann.

Wir haben ferner sekundäre Chlor-, Brom-, Cyan- und Rhodanarsine der Einwirkung von Jodmethyl unterworfen in der Hoffnung, dabei zu Körpern entweder vom Typus III. oder IV. zu gelangen:



d. h. entweder zu Dijodiden von quartären Arsoniumchloriden oder zu Chlorojodiden von quartären Arsoniumjodiden, bzw. zu den entsprechenden Brom-, Cyan- oder Rhodanverbindungen. Es hat sich jedoch ergeben, daß in allen untersuchten Fällen, wenn überhaupt Perhalogenid-Bildung eintrat, diese stets unter Entstehung der betreffenden Trijodide verlief, daß also sowohl Chlor wie Brom oder Cyan bzw. Rhodan durch Jod herausgeworfen und ersetzt wird. Während diese Reaktion aber bei sek. Chlor- bzw. Bromarsinen, wie

¹⁾ Finkelstein, B. 43, 1528 [1910].

²⁾ Auger, C. r. 142, 1152 [1906]; Steinkopf und Mieg, B. 53, 1013 [1920].

³⁾ Hibbert, B. 39, 161 [1906].

bei Kakodylchlorid oder -bromid sowie bei Methyl-phenyl- und Diphenyl-chlorarsin, recht glatt, z. T. sogar quantitativ, z. T. unter gleichzeitiger Bildung geringer Mengen des entsprechenden sekundären Jodids verlief, war die Ausbeute an Perjodid bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Diphenyl-arsinrhodanid und Kakodylcyanid nur mäßig und diejenige bei Diphenyl-arsincyanid so gering, daß es nicht in völlig reiner Form isoliert werden konnte. Ein analoger Umsatz läßt sich übrigens auch bei quartären Arsoniumsalzen durchführen; so wird Trimethyl-phenyl-arsoniumbromid durch Erhitzen mit Jodmethyl quantitativ in Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid umgewandelt, vorausgesetzt, daß die Menge des Jodmethyls groß genug ist, um das zwischen dem Bromid, dem Jodid, Jod- und Brommethyl sich einstellende Gleichgewicht praktisch ganz nach der Seite des Jodids zu verschieben.

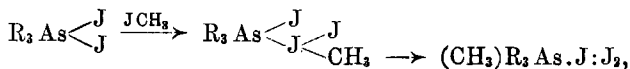
Es ist nun die Frage, welche Reaktionsstufen bei der Bildung der Perjodide aus den sekundären Halogenarsinen durchlaufen werden. Darüber geben folgende Versuche Aufschluß: Während Jodmethyl stets zu Trijodiden, also zu den Endprodukten der Reaktion führt, bleibt sie bei der Einwirkung von Brommethyl auf Kakodylbromid bei der Bildung eines Körpers stehen, der sich durch die Analyse, sowie durch die stark saure Reaktion seiner wäßrigen Lösung als Trimethylarsin-dibromid erweist¹⁾. Daß das so gebildete Trialkylarsin-dihalogenid in der Tat das Zwischenprodukt auch bei der Perjodid-Bildung ist, zeigt weiter die Einwirkung von Jodmethyl auf Triphenylarsin-dijodid, die zum Methyl-triphenyl-arsonium-trijodid führt. Triphenylarsin-dijodid, das übrigens entgegen der Angabe von Michaelis²⁾ leicht darstellbar ist, wurde gewählt, weil hier unter den angewandten Reaktionsbedingungen die Abspaltung von Jodaryl unter Bildung sekundären Halogenarsins nicht eintritt, wie das bei aliphatischen und aliphatisch aromatischen tertiären Arsindihalogeniden statthat. In diesem Falle wäre der Versuch nicht beweisend gewesen, da ja dann wieder sekundäres Halogenarsin zur Bildung von Perjodid auf vielleicht anderem Wege vorhanden gewesen wäre. Der Reaktionsverlauf ist demnach folgender:



In welcher Weise die Reaktion des Jodmethyls mit dem tertiären Arsindijodid erfolgt, ob vielleicht unter primärer Addition an das eine Jodatome unter nachheriger Atomverschiebung im Sinne der Gleichung:

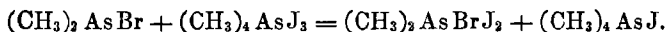
¹⁾ Mit Diphenyl-bromarsin tritt Brommethyl gar nicht in Reaktion.

²⁾ Nach Michaelis, A. 321, 164 [1902] entsteht stets das Tetrajodid.

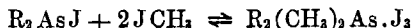


mag dahingestellt bleiben.

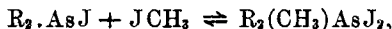
Die Ausbeuten an Perjodid bei der Reaktion zwischen Jodmethyl und sekundären Halogenarsine ist, insbesondere bei aliphatisch-aromatischen und aromatischen Arsinen stets mehr oder weniger unquantitativ. Das liegt einmal an einer fast stets beobachteten Bildung ätherunlöslicher, weißer Krystalle, die sich im Falle des Kakodylbromids als Tetramethyl-arsoniumjodid und im Falle des Diphenyl-arsincyans als Dimethyl-diphenyl-arsoniumjodid identifizieren ließen. Diese Nebenbildung von quartärem Monojodid kommt, wie sich durch Einwirkung von Tetramethyl-arsoniumtrijodid auf Kakodylbromid, wobei ebenfalls Tetramethyl-arsoniumjodid entsteht, zeigen ließ, dadurch zustande, daß gebildetes Perjodid mit noch unverändertem sekundärem Halogenarsin reagiert, im genannten Falle z. B. nach folgender Gleichung:



Das dabei mitentstandene Dimethylarsin-bromodijodid wurde zwar nicht isoliert, zeigte sich aber durch die saure Reaktion an, womit sich der in Aceton unlösliche Teil, der offenbar das Bromodijodid im Gemisch mit quartärem Monojodid enthielt, in Wasser löste. Quartäre Monohalogenide lösen sich mit neutraler Reaktion. Ferner spielen aber dabei auch Gleichgewichtszustände eine Rolle. Daß sich nicht etwa bei den vorliegenden Temperaturverhältnissen das Ausgangsprodukt mit dem Endprodukt nach folgender Gleichung:



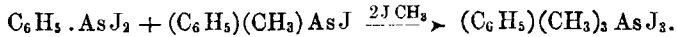
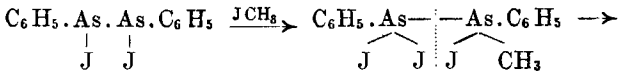
im Gleichgewicht befindet, zeigt die Unmöglichkeit, durch Erhitzen auf 100° durch Abspaltung von Jodmethyl aus Perjodiden zu sekundären Halogenarsinen zu kommen¹⁾. Wohl aber dürfte ein Gleichgewicht zwischen den Ausgangsprodukten und den als Zwischenprodukt gebildeten tertiären Arsindihalogeniden vorhanden sein, z. B.:



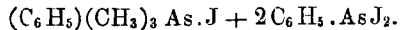
die ja bekanntlich leicht in Jodalkyl und sekundäre Halogenarsine gespalten werden.

Schließlich haben wir auch die Einwirkung von Jodmethyl auf *symm.* Diphenyl-dijod-diarsin (Jodarsenobenzol) untersucht. Nach den entwickelten Anschauungen war dabei die Bildung von Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid und Phenyl-dijodarsin zu erwarten entsprechend folgender Gleichung:

¹⁾ Siehe dazu A. 122, 215 [1862].



Das trat auch ein, indessen nicht in den berechneten Mengenverhältnissen; die Ausbeute an Trijodid war zu gering, die an Phenyl-dijodarsin zu hoch, und daneben war noch Trimethyl-phenyl-arsonium-monojodid entstanden. Es war leicht zu zeigen, daß das daran lag, daß das Trijodid mit unumgesetztem Diphenyl-dijodarsin in folgender Weise in Reaktion trat:



Besitzen die hier durchgeführten Reaktionen, abgesehen von ihrem theoretischen Interesse, eine gewisse präparative Bedeutung, so sind sie doch auch zu analytischen Zwecken zu verwenden. Denn da Jodmethyl bei 100° auf primäre Halogenarsine nicht einwirkt, wovon wir uns sowohl beim Äthyl- wie beim Phenyl-dijodarsin überzeugten, so kann bei der leichten Trennbarkeit der aus den sekundären Halogenarsinen entstehenden Perjodide und der aus den tertiären Arsinen sich bildenden quartären Monojodide mit Äther-Aceton die Jodmethyl-Reaktion zum Nachweis dieser drei Körperklassen in Gemischen dienen. Hierbei ist damit zu rechnen, daß beim Umkrystallisieren eines Perjodids, das noch Monojodid anderer Konstitution enthält, eine teilweise Wanderung des Jods vom Perjodid zum Monojodid, also Bildung sowohl eines zweiten Mono- wie Perjodids stattfinden kann, wodurch natürlich die Verhältnisse kompliziert und die charakteristischen Schmelzpunkte der zu erwartenden Substanzen verschleiert werden. Das zeigte sich z. B. beim Versuch der Trennung von Phenyl-dijodarsin, Kakodyljodid und Dimethyl-phenyl-arsin. Der Schmp. des erhaltenen rohen Perjodids, der bei 126° lag (Schmp. von Tetramethyl-arsoniumperjodid 133°), ging beim Umkrystallisieren auf 97°, dann auf 88° herunter. In Übereinstimmung damit ließ sich ein Gemisch von Tetramethyl-arsoniumtrijodid und Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid durch Umkrystallisieren aus Alkohol zum Teil in ein Gemisch von Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid und Tetramethyl-arsoniumjodid umwandeln. Günstiger liegen daher die Verhältnisse bei Körpern analoger Konstitution, bei denen derartige Umlagerungen nicht eintreten können. So konnten wir in einem Gemisch von Phenyl-dijodarsin, Methyl-phenyl-dijodarsin und Dimethyl-phenyl-arsin die Komponenten leicht nachweisen; indessen war auch hier der Nachweis nur qualitativ, nicht quantitativ zu führen, da, wie schon gesagt, bei aliphatisch-aromati-

schen sekundären Halogenarsinen die Umsetzung mit Jodmethyl nicht quantitativ verläuft, so daß ein Teil davon unverändert, also ätherlöslich bleibt und daher das wiedergewonnene, ebenfalls ätherlösliche primäre Halogenarsin verunreinigt. Immerhin dürfte die Möglichkeit des einfachen qualitativen Nachweises selbst in recht kleinen Mengen zuweilen von einigem Interesse sein, und bei Berücksichtigung der Gleichgewichtsverhältnisse wird man auch zu ziemlich quantitativen Ergebnissen kommen können. Bei rein aliphatischen Arsinen dürfte sich die Trennung überhaupt quantitativ durchführen lassen.

Erwähnt sei noch, daß durch Einwirkung von Jod auf Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodid ein Enneajodid in Form metallisch glänzender, dunkelgrüner Nadeln als erster Vertreter solcher Polyjodide in der Arsenreihe erhalten wurde. In der Stickstoffreihe sind solche Körper längst bekannt¹⁾. Der unsrige teilt mit jenen die außerordentlich leichte Abspaltung von Jod.

Versuche.

Dimethyl-phenyl-arsin, $(\text{CH}_3)_2\text{As}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Die Darstellung des Dimethyl-phenyl-arsins geschieht nach Winmil²⁾ aus Phenyl-dichlorarsin und Methyl-magnesiumjodid in Benzin-Lösung mit einer Ausbeute von 75%, während das Arbeiten in Äther die Ausbeute bis auf 40% herabdrückt. Aus Mangel an Benzin und wegen des jetzt sehr hohen Jodpreises wurde ein Verfahren in Äther-Lösung mit Methyl-magnesiumbromid ausgearbeitet, das ebenso gute Resultate liefert und sehr viel billiger ist.

In einen 3-l-Kolben, der mit einem bis auf den Boden reichenden Gaseinleitungsrohr und einem Rückflußkühler versehen war, wurden 45 g Grignard-Späne und 900 ccm trockner Äther gegeben; aus einem graduierten Bombenrohr wurden 220 g Brommethyl in solchem Tempo in den Äther hineindestilliert, daß dieser stets in schwachem Sieden blieb. Danach war fast das ganze Magnesium gelöst. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, der Kolben mit Eis gut gekühlt und 200 g Phenyl-dichlor-arsin³⁾, in 300 ccm trockenem Äther gelöst,

¹⁾ Siehe z. B. A. 240, 69, 86 [1887]; J. pr. [2] 67, 348 [1903].

²⁾ Winmil, Soc. 101, 723 [1912]. In letzter Zeit haben Burrows und Turner, Soc. 117, 1373 [1920]; C. 1921, I 444, das Dimethyl-phenyl-arsin aus grignardiertem Brombenzol und Kakodyljodid gewonnen.

³⁾ Für die freundliche Überlassung des Phenyl-dichlor-arsins und einer Reihe anderer Arsenpräparate sind wir dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem zu besonderem Danke verpflichtet. Desgleichen danken wir der Chemischen Fabrik von Heyden-Radebeul für die liebenswürdige Überlassung von Phenylarsinsäure verbindlichst.

zutropfen gelassen. Jeder einfallende Tropfen erzeugt eine weiße Fällung, die sich beim Schütteln wieder löst. Nach völliger Zugabe wurde $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung geschah in der üblichen Weise durch Eintragen von Eis und verd. Salzsäure und Aufnehmen in Äther. Das Dimethyl-phenyl-arsin wurde im Kohlendioxyd-Strom rektifiziert. Sdp. 193—200°. Ausbeute 118.5 g = 72% der Theorie.

Trimethyl-phenyl-arsoniumbromid, $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{AsBr}$.

2 g Dimethyl-phenyl-arsin und 7.7 g Brommethyl wurden unter Kühlung mit einer Kältemischung in ein Bombenrohr eingeschmolzen und die Lösung mehrere Tage ohne Kühlung sich selbst überlassen. Dabei schied sich das Bromid nach und nach als weiße, mikrokristalline Masse aus, die mit Äther gewaschen und getrocknet wurde. Ausbeute 2.9 g = 97% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol große, kompakte Krystalle, die bei 284° unter Zersetzung schmelzen.

0.2184 g Sbst.: 0.1483 g AgBr.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{BrAs}$. Ber. Br 28.88. Gef. Br 28.89.

Der Körper ist in Wasser mit neutraler Reaktion löslich; Äthyl- und Methylalkohol lösen schon in der Kälte ziemlich, in der Wärme sehr leicht; Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol lösen auch in der Wärme schwer, Äther, Pyridin, Benzin gar nicht. Eine kalt gesättigte alkoholische Lösung fällt mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure ein Platindoppelsalz als käsigen Niederschlag, der aus heißem Wasser in braunen Blättchen vom Schmp. 197—200° anschießt.

Trimethyl-phenyl-arsonium-pikrat, $(\text{CH}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{As.O.C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$, fällt aus der konz. Lösung des Bromids in Wasser-Alkohol 1:1 bei Zugabe einer äquimolekularen, konz. alkoholischen Pikrinsäure-Lösung beim Reiben in Form orangefarbener Nadeln aus. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 145°.

0.1535 g Sbst.: 13.0 ccm N (17.5°, 753 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{N}_3\text{As}$. Ber. N 9.88. Gef. N 9.85.

symm. Methyl-phenyl-kakodyloxyd, $[(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{As}]_2\text{O}$.

Eine Lösung von 8 g Methyl-phenyl-bromarsin in 20 ccm Alkohol wurde unter Erhitzen auf dem Wasserbade (Rückfluß!) mit alkoholischer Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Vom ausgeschiedenen Bromkalium wurde filtriert, mit wenig Alkohol gewaschen und im Filtrat der größte Teil des Alkohols durch Destillation entfernt. Das Oxyd wurde dann mit Wasser ausgefällt, im Scheidetrichter abgetrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. Rohausbeute 5 g. Reinigung durch Destillation im Vakuum in Kohlendioxyd-Atmosphäre. Sdp. ca. 94° (11 mm). Ausbeute gering.

0.0623 g Sbst.: 0.1086 g CO₂, 0.0207 g H₂O.

C₁₄H₁₆OAs₂. Ber. C 47.99, H 4.57.

Gef. » 47.54, » 4.81.

Der Körper ist ein fast farbloses, stark lichtbrechendes Öl, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

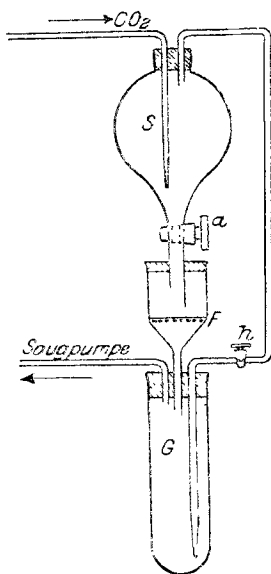
symm. Methyl-phenyl-kakodyl (*symm.* Dimethyl-diphenyl-diarsin), [(CH₃)(C₆H₅)As]₂.

Eine absolut-alkoholische Lösung von Methyl-phenyl-arsinoxyd wird mit krystallisierter phosphoriger Säure (auf 8 g Oxyd 6 g Säure) versetzt und 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Ohne Rücksicht auf eine geringe Menge eines ausfallenden Öls wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt. Dabei tritt milchige Trübung und dann Abscheidung eines Öles ein, das bald krystallinisch erstarrt.

An der Luft tritt unter starker Erwärmung Schmelzen ein. Selbstentzündung wurde nicht beobachtet. Nach dem Trocknen im Vakuum in Kohlendioxyd-Atmosphäre schmilzt das Kakodyl ziemlich scharf bei 70°. Auf eine Analyse wurde wegen der geringen zur Verfügung stehenden Menge verzichtet.

Phenyl-kakodyl (Tetraphenyl-diarsin), [(C₆H₅)₂As]₂, ist von Michaelis¹⁾ beschrieben worden. Da seine Angaben über die Darstellung sehr knapp sind, sei dieselbe kurz mitgeteilt: 6 g Diphenyl-arsinoxyd in 30 ccm absol. Alkohol und 4 g krystallisierte phosphorige Säure werden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach 7—10 Min. beginnen sich glänzende Blättchen abzuschneiden, und bald darauf geseht der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei. In dieser Form wurde nach Zusatz von Wasser, ohne zu filtrieren, das Kakodyl unter Luftabschluß jeweils bis zum Gebrauch aufbewahrt. Um es in trockner Form für Untersuchungen zu verwenden, wurde folgendermaßen verfahren:

Man bringt die Suspension des Kakodyls in den Scheidetrichter S, wäscht mit Wasser säurefrei und gibt unter Schütteln Äther (für 3 g Kakodyl 80 ccm) bis zur Lösung zu. Man trennt vom Wasser und trocknet die ätherische Lösung einige Stunden mit Chlorcalcium, indem man gleichzeitig die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt. Dann verbindet man den Scheidetrichter



¹⁾ Michaelis und Schulte, B. 15, 1954 [1882].

mit der übrigen Apparatur, füllt diese ebenfalls mit Kohlendioxyd und läßt die ätherische Lösung durch Filter F in das Gefäß G, das beliebige Form haben kann, ab. Man verkocht den Äther im Kohlendioxyd-Strom und trocknet schließlich nach Schließen des Hahnes h im Vakuum bei 120°.

Kakodyl und Brommethyl.

1 g Kakodyl¹⁾ und 5 g Brommethyl wurden im Rohr in Kohlendioxyd-Atmosphäre 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Dabei entstand eine weiße, außerordentlich hygroskopische Substanz (2.2 g). Aus Alkohol-Äther feine Nadeln. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer.

0.4260 g Sbst. verbrauchten 39.07 ccm $\frac{1}{20}$ -AgNO₃.

(CH ₃) ₄ AsBr.	Ber. Br 37.09.	}	Gef. Br 36.68.
(CH ₃) ₃ As(OH)Br.	» » 36.84.		

Die saure Reaktion der wäßrigen Lösung zeigt, daß kein reines Tetramethyl-aroniumbromid vorliegen kann. Offenbar handelt es sich um ein Gemisch dieses Bromids mit Trimethyl-arsinoxybromid, das aus dem durch Einwirkung von Brommethyl auf durch Spaltung entstandenes Kakodylbromid gebildeten Trimethylarsin-dibromid durch Feuchtigkeitseinfluß hervorgegangen ist. Das zeigt deutlich der Versuch der Reaktion zwischen Kakodylbromid und Brommethyl (siehe unten).

Kakodyl und Jodmethyl.

1. *Zwei Mol. Jodmethyl:* 1.2 g Kakodyl und 1.6 g Jodmethyl wurden unter Kühlung mit Kältemischung in ein mit Kohlendioxyd gefülltes Rohr eingeschmolzen. Das Kakodyl löst sich klar auf. Nach 1-stündigem Stehen in Eiswasser, wobei sich ein weißer Niederschlag abzuscheiden begann, blieb der Ansatz über Nacht unter Wasserkühlung stehen. Danach hatte sich eine gelbliche, scheinbar feste Masse gebildet. Äther entzog ihr ein gelbes Öl von starker Reizwirkung. Der restierende feste Körper schmolz nach dem Umkrystallisieren auch in Mischung mit Tetramethyl-aroniumjodid bei etwa 320°.

2. *Fünf Mol. Jodmethyl:* Etwa 8 g Kakodyl wurden mit 22 g Jodmethyl in einem Bombenrohr unter Eiskühlung langsam versetzt. Nach dem Zuschmelzen und Herausnehmen aus dem Eis trat sehr bald unter Erwärmung eine sehr lebhaftere Reaktion ein, wobei das Reaktionsgemisch zum größten Teile zu einer festen, braunen Masse erstarrte. Zur Mäßigung der Reaktion wurde sofort wieder in die Eiskühlung gegeben. Dieselbe Erscheinung bekommt man, wenn man den Ansatz noch einige Stunden unter Kühlung stehen läßt,

¹⁾ Für die Überlassung von Kakodyl sprechen wir Hrn. Privatdozenten Dr. H. Schmidt unsern verbindlichsten Dank aus.

wobei wie bei 1. eine gelbliche Krystallmasse entsteht, und dann eine Stunde in der Wasserbad-Kanone erhitzt.

Das Rohr zeigte nach dem Erkalten nur wenig Druck. Das überschüssige, rotbraun gefärbte Jodmethyl wurde abgegossen; es hinterblieb eine ebenso gefärbte, steinharte Masse. Unter dem Mikroskop erschien sie einheitlich und amorph; nach dem Umkrystallisieren einer Probe aus Alkohol wurde aber ein Gemisch von roten Nadeln mit weißen Tetraedern erhalten.

Eine quantitative Trennung erzielt man auf folgendem Wege: 9 g des Rohproduktes wurden mit 20 ccm Aceton bei Zimmertemperatur behandelt; dabei geht der rotbraune Körper leicht in Lösung. Das Ungelöste wurde noch 3-mal mit je 10 ccm Aceton gewaschen, dann getrocknet. Es hinterblieb ein gelblicher Rückstand (3.2 g). Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol und Waschen mit Äther resultiert das Tetramethyl-arsoniumjodid in Form weißer Krystalle, die von 310° an sintern und bei 328° unter stürmischer Zersetzung schmelzen¹⁾.

0.2008 g Subst.: 0.1801 g AgJ.

$C_4H_{12}AsJ$. Ber. J 48.48. Gef. J 48.48.

Das Jodid gibt, in wenig Wasser gelöst, mit Eisenchlorid einen rotbraunen, mit Sublimat einen weißen und mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag.

Das acetonische Filtrat lieferte beim Eindunsten im Vakuum 5.75 g braunroter Nadeln, die aus heißem Alkohol in sehr schönen, violetten Nadeln anschossen, die von 127° an sintern und bei 133° schmolzen. Durch die Analyse erwiesen sie sich als Tetramethyl-arsoniumtrijodid.

0.1929 g Subst.: 0.2629 g AgJ.

$C_4H_{12}AsJ_3$. Ber. J 73.84. Gef. J 73.65.

Beim Erwärmen mit konz. Kalilauge geht das Trijodid in das weiße Monojodid über. Die Mengenverhältnisse zeigen, daß Monojodid und Trijodid in etwa äquimolekularen Mengen entstanden sind.

Auf 3.2 g Monojodid berechnet für 1 Mol. 6.3 g Trijodid; gefunden 5.75 g.

symm. Dimethyl-diphenyl-diarsin und Brommethyl.

2 g getrocknetes Dimethyl-diphenyl-diarsin wurden mit einem Überschuß von Brommethyl eingeschmolzen. Nach kurzer Zeit fielen aus der zuerst klaren Lösung weiße Flocken aus. Nach 3-tägigem Stehen wurde der weiße Niederschlag abfiltriert. Nach dem Trocknen auf Ton und Umkrystallisieren aus Alkohol kompakte Krystalle, die

¹⁾ Die Höhe des Schmelzpunktes hängt erheblich von der Art des Erhitzens ab.

sich durch ihren bei 283° liegenden Schmp. und Misch-Schmp. als Trimethyl-phenyl-arsoniumbromid erwiesen.

Aus dem Filtrat schied sich nach dem Abdunsten des Brommethyls ein braungelbes Öl von starker Reizwirkung ab, das mit alkoholischer Kalilauge Bromkalium ausscheidet. Sdp. bei etwa 240—250°; Sdp. von Methyl-phenyl-bromarsin liegt bei 250°. Zur weiteren Reinigung reichte die Substanz nicht aus.

symm. Dimethyl-diphenyl-diarsin und Jodmethyl.

0.3 g des Diarsins und 1 g Jodmethyl wurden in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Glase 24 Stdn. sich selbst überlassen. Dabei schieden sich aus der klaren Lösung Krystalle ab, die beim Aufnehmen der Reaktionsmasse mit Äther unlöslich blieben und, aus Alkohol-Äther krystallisiert, sich durch den bei 244° liegenden Schmp. als Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid¹⁾ erwiesen. Das Filtrat ergab nach dem Eindampfen im Vakuum ein braungelbes Öl, das besonders in der Wärme starke Reizwirkung zeigte.

Tetraphenyl-diarsin und Jodmethyl.

2.2 g trocknes Tetraphenyl-diarsin und 5 g Jodmethyl wurden in Kohlendioxyd-Atmosphäre verschlossen 4 Tage stehen gelassen. Danach war die Masse fast völlig fest geworden. Nach dem Aufnehmen in Äther wurde der darin unlösliche Teil (1.9 g) aus Alkohol-Äther krystallisiert²⁾. Bei nochmaligem Krystallisieren aus schwach alkalischem Wasser wurden die hellgelben Krystalle weiß. Schmp. 190°. Angaben für Dimethyl-diphenyl-arsoniumjodid³⁾ ebenso.

0.1169 g Sbst.: 0.0713 g AgJ.

$C_{14}H_{16}JAs$. Ber. J 32.90. Gef. J 32.97.

Aus dem ätherischen Filtrat wurde nach dem Eindunsten ein braungelbes Öl erhalten, aus dem sich allmählich Krystalle abschieden. Durch Krystallisieren aus Alkohol wurden 0.35 g glänzender, gelber Krystalle erhalten, die sich durch Schmp. und Misch-Schmp. von 40.5° als Diphenyl-jodarsin (siehe unten) erwiesen.

Arsenobenzol und Jodmethyl⁴⁾.

Ein mit 1.5 g Arsenobenzol beschicktes Bombenrohr wurde capillar ausgezogen, dann mit Hilfe eines ebenfalls capillar ausgezo-

¹⁾ Michaelis und Link, A. 207, 205 [1881].

²⁾ Aus dem Filtrat wurden geringe Mengen von Diphenyl-arsinsäure isoliert, die offenbar durch teilweise Oxydation des Phenylkakodyls entstanden waren.

³⁾ Michaelis und Link, A. 207, 204 [1881].

⁴⁾ Vergl. Bertheim, B. 47, 271 [1914].

genen, bis fast auf den Boden reichenden Trichters 2 ccm jodfreies Jodmethyl eingefüllt und das Rohr an der Capillare sofort zugeschmolzen. So wurde jede Abscheidung freien Jods vermieden. Nach 1-stündigem Erhitzen im siedenden Wasserbade und Abkühlen war eine rotbraune Masse mit weißen Krystallen und darüber eine braune Flüssigkeit entstanden. Der Rohrinhalt wurde mehrfach mit Äther ausgezogen. Der ätherunlösliche Rückstand betrug 2.5 g. Beim Behandeln mit Aceton hinterblieben 0.8 g Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid vom Schmp. 246° (angegeben 248°), der nach dem Umkrystallisieren aus schwach alkalischem Alkohol auf 248° stieg. Das beim Verdunsten des Acetons erhaltene und aus Alkohol umkrystallisierte Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid zeigte Schmp. und Misch-Schmp. von 103°.

0.1144 g Sbst.: 0.1892g AgJ.

$C_9H_{14}AsJ_3$. Ber. J 65.92. Gef. J 65.75.

Aus der alkoholischen Mutterlauge wurden mit viel Äther noch 0.3 g des Monojodids, das in Aceton nicht ganz unlöslich ist, erhalten. Es resultierten also im ganzen aus 1.5 g Arsenobenzol 1.4 g Trijodid und 1.1 g Monojodid. Das von Bertheim bei dem analogen Versuch erhaltene Gemisch von Mono- und Trijodid, 2.5 g mit 54.2% Jod, entspricht denselben Mengen. Die Charakterisierung des in Äther gelösten Phenyl-dijodarsins (1.1 g) ist schon von Bertheim einwandfrei durchgeführt worden; deshalb wurde darauf verzichtet.

Arsenobenzol und Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid.

1.15 g Trijodid und 0.6 g Arsenobenzol wurden mit 10 ccm Alkohol unter Rückfluß gekocht. Die braune Farbe schlug dabei sehr rasch in gelb um. Nach dem Abfiltrieren von wenig ungelöstem Arsenobenzol wurde wie beim vorigen Versuch aufgearbeitet. Dabei wurden erhalten: 0.8 g Phenyl-dijodarsin und 0.63 g Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid vom Schmp. und Misch-Schmp. 247°. Trijodid war keines vorhanden.

Kakodylchlorid und Jodmethyl.

10 g Jodmethyl und 2.8 g Kakodylchlorid wurden im Rohr 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Über einem dunkelbraunen Öl befindet sich eine farblose Flüssigkeit, die nach dem Öffnen des völlig erkalteten Rohres, in dem großer Druck herrscht, unter Aufsieden verschwindet (Chlormethyl). Das braune Öl erstarrt krystallin. Ausbeute 8.5 g,

Theorie ebenso. Schmp. nach dem Krystallisieren aus Alkohol 133°; Misch-Schmp. mit Tetramethyl-arsoniumtrijodid ebenso.

0.2778 g Subst.: 0.3825 g AgJ.

$C_4H_{12}AsJ_3$ Ber. J 73.84. Gef. J 74.40.

Mit alkoholischem Kali erhält man daraus das Monojodid, kenntlich am Schmp. und Misch-Schmp. von 320°.

Kakodylbromid, $(CH_3)_2AsBr$.

Kakodylbromid ist von Bunsen¹⁾ durch Destillation von Kakodyloxid-Quecksilberchlorid mit höchst konz. Bromwasserstoffsäure und von Cahours und Riche²⁾ aus Kakodyl und Brommethyl erhalten worden.

Sehr viel einfacher und mit guter Ausbeute gewinnt man es, wenn man, analog der Darstellung von Kakodylchlorid, Kakodylsäure mit Hypophosphit bei Gegenwart vom Bromwasserstoffsäure reduziert: Eine Lösung von 22 g Natriumhypophosphit in 75 ccm konz. Bromwasserstoffsäure wird in 2 Anteilen zu einer Lösung von 28 g Kakodylsäure in 45 ccm Bromwasserstoffsäure gegeben. Nach gelindem Erwärmen setzt Reaktion ein; durch Kühlen wird die Temperatur unter 60° gehalten. Das abgeschiedene Kakodylbromid wird im Scheidetrichter getrennt, mit Chlorcalcium getrocknet und im Kohlendioxyd-Strom rektifiziert. Sdp. 128—129°. Ausbeute 28 g = 74 % der Theorie.

0.3203 g Subst.: 0.3238 g AgBr.

C_2H_6BrAs . Ber. Br 43.22. Gef. Br 43.02.

Kakodylbromid und Jodmethyl.

5.28 g Kakodylbromid und 17 g Jodmethyl 2 Stdn. im Rohr auf 100°: Rohrinhalt ist nach dem Erkalten zu strahliger, rotbrauner Masse erstarrt. Im Rohr ist starker Druck und Reizwirkung. Nach dem Abgießen überschüssigen Jodmethyls und Behandeln mit Äther 11.6 g Perjodid (Theorie 14.6 g). Schmp. nach dem Krystallisieren aus Alkohol 133°; Misch-Schmp. mit Tetramethyl-arsoniumtrijodid ebenso.

Aus dem alkoholischen Filtrat fällt Äther 0.1—0.2 g weißer Flocken, die sich in Wasser mit neutraler Reaktion lösen, ionogen gebundenes Jod enthalten und sich nach dem Krystallisieren aus Methylalkohol durch ihren bei 325° liegenden Schmp. sowie durch ihre charakteristische Tetraederform als Tetramethyl-arsoniumjodid erweisen.

¹⁾ Bunsen. A. 37, 33 [1841]

²⁾ Cahours und Riche, A. 92, 362 [1854].

Kakodylbromid und Brommethyl.

2.2 g Kakodylbromid wurden, in eine Ampulle eingeschmolzen, in ein Bombenrohr gebracht, dazu nach Füllung mit peinlichst getrocknetem Kohlendioxyd 1.5 ccm gut getrocknetes Brommethyl destilliert, das schon vorher zur Capillare ausgezogene Bombenrohr zugeschmolzen und nach Zertrümmerung der Ampulle 3 Stdn. im siedenden Wasserbade erhitzt. Dabei entstanden in der Flüssigkeit schön ausgebildete, wasserhelle Krystalle. Um sie bei ihrer Isolierung vor Luftfeuchtigkeit zu schützen, wurde durch die abgebrochene Capillare des Bombenrohrs mit Hilfe eines capillar ausgezogenen Trichters über Kalium-Natrium getrockneter Petroläther dazugegeben, das Rohr abgesprengt, dekantiert, mehrmals mit Petroläther nachgewaschen und dann der Rohrinhalt noch petrolätherfeucht in ein gewogenes Gläschen gebracht. Nach dem Trocknen über Phosphor-pentoxyd und Paraffin im Vakuum wurde wieder gewogen, das Gläschen in destilliertes Wasser gegeben, wobei das Reaktionsprodukt sich klar löste, von den Glassplittern, deren Menge bestimmt wurde, abfiltriert und im Filtrat das Brom mit Silbernitrat gefällt.

0.3370 g Sbst.: 0.4459 g AgBr.

$C_3H_9Br_2As$. Ber. Br 57.14. Gef. Br 56.31.

Die Substanz beginnt bei 100° zu erweichen und schmilzt unscharf zwischen 150° und 160° . Sie löst sich in Wasser mit stark saurer Reaktion und gibt in konz. Lösung mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag. Der Analyse und dem Verhalten nach ist sie Trimethyl-arsin-dibromid. Ausbeute etwa 0.8 g. Der beim Öffnen des Rohres vorhandene Druck sowie die intensive Reizwirkung zeigen, daß noch Brommethyl und Kakodylbromid vorhanden waren, diese sich also mit dem Dibromid im Gleichgewicht befanden.

Kakodyljodid, $(CH_3)_2AsJ$.

Kakodyljodid ist von Bunsen¹⁾ durch Destillation von Kakodyloxyd mit starker Jodwasserstoffsäure und in geringer Menge von Cahours und Riche²⁾ durch Einwirkung von Jodmethyl auf Kakodyl erhalten worden. Neuerdings haben es Burrows und Turner³⁾ durch Reduktion von Kakodylsäure mit Jodkalium, schwelliger Säure und Salzsäure dargestellt.

Wir erhielten es aus dem leicht zugänglichen Kakodylchlorid⁴⁾ indem wir zu einer Lösung von 31 g Jodnatrium in 200 ccm trock-

¹⁾ Bunsen, A. 37, 52 [1811].

²⁾ Cahours und Riche, A. 92, 362 [1854].

³⁾ Burrows und Turner, Soc. 117, 1373 [1920]; C. 1921, I 444.

⁴⁾ Steinkopf und Mieg, B. 53, 1016 [1920].

nem Aceton 26.8 g des Chlorids nach und nach zusetzten, die gelbe Lösung unter Kohlensäure mehrere Stunden stehen ließen, filtrierten und das Lösungsmittel abdestillierten, wobei das Jodid mit den Aceton-Dämpfen etwas flüchtig war. Der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Vertreiben des Äthers im Kohlendioxyd-Strom rektifiziert. Sdp. 154—155°. Angegeben von Cahours und Riche zu 160°; Burrows und Turner fanden den gleichen Sdp. wie wir. Ausbeute 25.9 g = 58% der Theorie. Gelbe, in Wasser unlösliche, in organischen Solvenzien lösliche Flüssigkeit.

0.3420 g Sbst.: 0.3464 g AgJ.

C_9H_6JAs . Ber. J 54.74. Gef. J 54.74.

Kakodyljodid und Jodmethyl.

Werden 0.5 g Kakodyljodid und 0.8 g Jodmethyl im Rohr 1 Stde. auf 100° erhitzt, so resultiert ein dunkelrotbraunes Öl, das beim Erkalten krystallin erstarrt. Ausbeute 1.0 g (Theorie 1.1 g). Aus absolutem Alkohol metallglänzende, rotbraune, permanganatähnliche Krystalle, die sich durch Schmp. und Misch-Schmp. von 133° als Tetramethyl-arsoniumtrijodid erweisen.

Kakodylcyanid, $(CH_3)_3As.CN$.

Kakodylcyanid ist von Bunsen¹⁾ durch Destillation von Kakodyloxid mit konz. Cyanwasserstoffsäure oder besser durch Behandeln des Oxyds mit starker Quecksilbercyanid-Lösung und nachfolgender Destillation erhalten worden.

Zweckmäßiger erhält man es aus dem Oxyd mit wasserfreier Blausäure: 44 g Kakodyloxid wurden in 2 Portionen mit der 5-fachen berechneten Menge wasserfreier Blausäure im Rohr 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde im Kohlendioxyd-Strom von überschüssiger Blausäure befreit und der Rückstand destilliert. Nach kurzem Vorlauf ging das Cyanid konstant bei 160° über²⁾. Ausbeute 35 g = 64% der Theorie, berechnet auf das angewandte Kakodyloxid. Aus dem Vorlauf von 140—160° krystallisierten nach einiger Zeit noch etwa 4 g aus. Schmp. 32.5°.

0.2802 g Sbst.: 25.1 ccm N (13.5°, 763 mm).

C_2H_6NAs . Ber. N 10.69. Gef. N 10.62.

Kakodylcyanid und Jodmethyl.

8.5 g Kakodylcyanid und 15 ccm Jodmethyl in Kohlendioxyd-Atmosphäre 2 Stdn. auf 100°. Danach ist die Farbe in dunkelbraun

¹⁾ Bunsen, A. 37, 23 [1841].

²⁾ Bunsen gibt an, der Kochpunkt des Kakodylcyanids scheine nicht weit von 140° entfernt zu sein.

übergegangen; am Boden des Rohres haben sich gut ausgebildete, weiße Krystalle abgesetzt. Diese erwiesen sich durch Schmp. (ca. 325°) und tetraedrische Form als Tetramethyl-arsoniumjodid. Ausbeute 0.5 g. Die Jodmethyl-Lösung schied mit Äther Tetramethyl-arsoniumtrijodid in Menge von 1.4 g aus, offenbar durch geringe Mengen einer anderen, schwer entfernbaren Substanz verunreinigt, da der Schmp. des Rohproduktes von 127° erst nach 5-maligen Umkrystallisieren bis auf 132° stieg. Die ätherische Lösung ergab nach dem Verdunsten ein Öl, aus dem unverändertes Kakodylcyanid vom Schmp. 33° in Mengen von 2.4 g auskrystallisierte. Bei der großen Flüchtigkeit dieses Körpers bedeutete die Menge aber sicher nur einen Teil des unverändert gebliebenen Cyanids.

Methyl-phenyl-chlorarsin und Jodmethyl.

1.6 g Methyl-phenyl-chlorarsin und 4.5 g Jodmethyl 2 Stdn. im Rohr auf 100°. Beim Öffnen Aufsieden und Entweichen eines Gases, das mit grünesäumter Flamme brennt (Chlormethyl). Rückstand erstarrte beim Digerieren mit Äther. Ausbeute 3.6 g; Theorie 3.8 g. Aus Alkohol metallglänzende, braune Krystalle. Schmp. 103°; Misch-Schmp. mit Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid ebenso.

0.1907 g Sbst.: 0.2322 g AgJ.

$C_9H_{14}AsJ_3$. Ber. J 65.92. Gef. J 65.80.

Methyl-phenyl-jodarsin, $(CH_3)(C_6H_5)AsJ$.

Zur Darstellung von Methyl-phenyl-jodarsin¹⁾ werden zu einer Lösung von 15.5 g Jodnatrium in trockenem Aceton 20.2 g Methyl-phenyl-chlorarsin nach und nach gegeben. Aufarbeiten wie beim Kakodyljodid. Jodid wird durch Vakuumdestillation in Kohlendioxid-Atmosphäre gereinigt. Sdp. 143—144° (17—18 mm Druck). Ausbeute 26.4 g = 90% der Theorie.

0.3771 g Sbst.: 0.3051 g AgJ.

C_7H_8AsJ . Ber. J 43.20. Gef. J 43.72.

Methyl-phenyl-jodarsin ist eine goldgelbe, ölige Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in organischen Solvenzien.

Methyl-phenyl-jodarsin und Jodmethyl.

3.1 g des Jodids wurden mit 5 g Jodmethyl 2 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Das resultierende rotbraune Öl erstarrte zu Krystallen. Ausbeute nach dem Digerieren mit Äther 5.3 g (Theorie 6.1 g).

¹⁾ Siehe auch Burrows und Turner, *s. a. O.*

Aus Alkohol lange, braune Nadeln des Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodids. Schmp. 103°.

0.4152 g Sbst.: 0.5103 g AgJ.

$C_9H_{14}AsJ_3$. Ber. J 65.92. Gef. J 66.43.

Das Trijodid ist unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther; Alkohol löst kalt wenig, heiß leicht; Aceton schon in der Kälte leicht.

Diphenyl-chlorarsin und Jodmethyl.

5 g krystallisiertes Diphenyl-chlorarsin und 8 g Jodmethyl 3 Stdn. im Rohr auf 100°. Über einem dicken, braunen Öl befindet sich dann eine kleine Menge farbloser Flüssigkeit. Im Rohr ist starker Druck (Chlormethyl). Äther entzieht der Masse ein braunes Öl, das beim Impfen mit Diphenyl-jodarsin z. T. fest wird. In den öligen Bestandteilen ist neben viel Jod wenig Chlor nachzuweisen. Es ist also anscheinend ein wenig unverändertes Diphenyl-chlorarsin vorhanden. Die Krystalle erweisen sich als Diphenyl-jodarsin, kenntlich am Schmp. und Misch-Schmp. von 40.5°. Ausbeute daran 2.1 g. Beim Verreiben mit Äther erstarrt das braune Öl zu Krystallen. Ausbeute 5.0 g. Aus Alkohol die charakteristischen violetten Nadeln des Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodids, $(CH_3)_2(C_6H_5)_2AsJ_3$, vom Schmp. und Misch-Schmp. 69.5° (siehe unten). Chlor konnte in ihnen nicht nachgewiesen werden. Daraus durch Behandeln mit alkoholischem Kali und Umkrystallisieren aus Wasser das Dimethyl-diphenyl-arsoniumjodid vom angegebenen Schmp. 190°.

Diphenyl-bromarsin, $(C_6H_5)_2AsBr$.

Diphenyl-bromarsin, das von La Coste und Michaelis¹⁾ aus Diphenyl-arsinoxyd mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr erhalten worden ist, wird als gelbe, ölige Flüssigkeit vom Sdp. 356° beschrieben. Wir gewannen es nach dem gleichen Verfahren bei 4-stündigem Erhitzen von 35 g Diphenyl-arsinoxyd mit etwas mehr als 1 Mol. rauch. Bromwasserstoffsäure auf 115–120° als festen Körper vom Rohschmp. 52–53°²⁾. Ausbeute 84% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol mit etwas Tierkohle fast rein weiße Blättchen vom Schmp. 54°.

0.1727 g Sbst.: 0.1051 g AgBr.

$C_{12}H_{10}AsBr$. Ber. Br 25.89. Gef. Br 25.90.

Diphenyl-bromarsin und Jodmethyl.

3.1 g des Bromids und 10 g Jodmethyl (klare Lösung) 6 Stdn. im Rohr auf 100°. Aus dem abgekühlten Reaktionsgemisch entweicht

¹⁾ La Coste und Michaelis, A. 201, 230 [1880].

²⁾ Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. Liedloff.

beim Erwärmen auf 40—45° ein in Kältemischung kondensierbares Gas (Brommethyl). Der Rückstand erstarrt beim Behandeln mit Äther zu 3.8 g Krystallen vom Rohschmp. 64°, der nach dem Krystallisieren aus Alkohol auf 69° steigt. Misch-Schmp. mit Dimethyliphenyl-arsoniumtrijodid ebenso. Beim Krystallisieren Natronlauge weiße Nadeln vom Schmp. 190° des Dimethyl-diphenyl-arsoniumjodids.

Aus dem vom Perjodid abgegossenen Äther hinterbleibt nach dem Abdunsten ein Rückstand von 1.4 g, der aus Alkohol in gelben Krystallen anschießt und sich durch Schmp. und Misch-Schmp. von 40.5° als Diphenyl-jodarsin erweist.

Diphenyl-bromarsin und Brommethyl.

5 g Diphenyl-bromarsin mit etwa 8 ccm Brommethyl 3 Stdn. im Rohr auf 100°. Nach dem Abdunsten blieb ein schwach bräunliches Öl zurück, das beim Impfen mit Diphenyl-bromarsin erstarrte und dann Schmp. und Misch-Schmp. 54° zeigte. Reaktion ist also nicht eingetreten.

Diphenyl-jodarsin, (C₆H₅)₂AsJ.

Diphenyl-jodarsin ist von Dehn und Wilcox¹⁾ durch Einwirkung von Jod auf Diphenyl-arsin erhalten und als rotbraunes Öl beschrieben. In krystalliner, reiner Form erhält man es, wenn man 12.5 g krystallisiertes Diphenyl-chlorarsin zu einer Lösung von 14.2 g Jodnatrium in 100 ccm trockenem Aceton gibt, nach 24 Stdn. vom Kochsalz abfiltriert und das Aceton verdampft. Der Rückstand ist ein braunes, mit Krystallen von überschüssigem Jodnatrium durchsetztes Öl, das nach dem Aufnehmen in Äther, Filtrieren und Wiederverdampfen des Äthers besonders leicht beim Impfen mit reinem Diphenyl-jodarsin erstarrt. Ausbeute 13 g. Aus absol. Alkohol wundervolle, glänzende, rein gelbe, durchsichtige, flachgedrückte, sechseckige Krystalle. Die gelbe Farbe läßt sich durch Behandeln mit Tierkohle nicht entfernen. Schmp. 40.5°.

0.1293 g Sbst.: 0.0854 g AgJ.

C₁₂H₁₀AsJ. Ber. J 35.66. Gef. J 35.69.

Der Körper ist unlöslich in Wasser; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol; sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff.

Diphenyl-jodarsin und Jodmethyl.

Bei gewöhnlicher Temperatur sowie beim Kochen unter Rückfluß reagieren Jodmethyl und Diphenyl-jodarsin kaum bzw. nur sehr

¹⁾ Dehn und Wilcox, Am. 35, 48 [1906]; C. 1906, I 738.

langsam miteinander. Glatte Reaktion wird erreicht, wenn man 1.5 g Diphenyl-jodarsin und 5 g (8 Mol.) Jodmethyl 5 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Dickes, braunes Öl, dem durch Ausschütteln mit Äther wenig unverändertes Diphenyl-jodarsin entzogen wird. Nach mehrstündigem Stehen erstarrt das Öl. Ausbeute 2.1 g = 77.7% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol metallglänzende, violette, kompakte Krystalle, die bei 60° zu sintern anfangen und bei 69° schmelzen.

0.1555 g Sbst.: 0.1710 g AgJ.

$C_{14}H_{16}AsJ_3$. Ber. J 59.89. Gef. J 59.44.

Das Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodid, $(CH_3)_2(C_6H_5)_2AsJ_3$, ist unlöslich in Wasser und Äther; Methyl- und Äthylalkohol lösen kalt etwas, heiß leicht, Chloroform, Essigester und Aceton schon in der Kälte leicht.

Bei 6-stündigem Erhitzen mit 10 Mol. Jodmethyl konnte die Ausbeute wohl auf 88.5% heraufgesetzt, aber keine quantitative Umsetzung erzielt werden.

Diphenyl-arsincyamid und Jodmethyl¹⁾.

5 g Diphenyl-arsincyamid und 20 g Jodmethyl 6 Stdn. im Rohr auf 100°. Dabei färbte sich die erst wasserhelle Lösung rot. Ein Niederschlag fiel nicht aus. Durch Zugabe von Äther konnte eine der Farbe nach Perjodid enthaltende, recht schmierige Masse erhalten werden, die nach dem Abpressen auf Ton bei 50—55° schmolz. Beim Versuch, sie aus Alkohol umzukrystallisieren, wurden außer braunem Perjodid weiße Krystalle erhalten, die bei 186° schmolzen und sich durch den bei 188° liegenden Misch-Schmp. als identisch mit Dimethyl-diphenyl-arsoniumjodid (Schmp. 190°) erwiesen. Perjodid war in zu geringer Menge vorhanden, als daß es hätte identifiziert werden können. Der Entstehung und dem tiefen Schmp. nach ist es aber wohl fraglos, daß Dimethyl-diphenyl-arsoniumtri-

¹⁾ Diphenyl-arsincyamid haben wir (Versuche von Hrn. Röhlich) durch 2-stündiges Erhitzen von Diphenyl-arsinoxyd mit der 5-fachen theoretischen Menge wasserfreier Blausäure im Rohr auf 100°, Aufnehmen in Äther und Destillieren des Äther-Abdampfrückstandes im Vakuum hergestellt. Den Siedepunkt fanden wir zu 200—201° bei 13.5 mm (angegeben 213° bei 21 mm, Mc. Kenzie und Wood, C. 1920, III 309) und den Schmp. der 2-mal fraktionierten Substanz zu 31°, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol nur bis auf 31.5° stieg (angegeben 35°, Sturniolo und Bellinzoni, C. 1920, I 324; 32—34°, Mc. Kenzie und Wood, a. a. O., und 28—30°, Morgan und Vinning, C. 1920, III 507).

2.962 mg Sbst.: 0.1431 ccm N (23°, 749 mm).

$C_{13}H_{10}NAs$. Ber. N 5.49. Gef. N 5.37.

jodid (Schmp. 69°) vorlag. Ein daneben in außerordentlich geringer Menge entstandener Körper vom Schmp. 160—168° konnte nicht bestimmt werden. Aus dem Äther wurden 2.9 g etwas verunreinigtes Diphenyl-arsincyanoïd vom Schmp. 22° zurückgewonnen.

Diphenyl-arsinrhodanid und Jodmethyl.

3.9 g Rhodanid¹⁾ und 15 g Jodmethyl 6 Stdn. im Rohr auf 100°. Die rotbraune, etwas ölige Substanz erstarrt beim Waschen mit Äther zu Krystallen. Ausbeute an Trijodid 2.9 g (Theorie 8.3 g). Schmp. und Misch-Schmp. mit Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodid nach dem Krystallisieren aus Alkohol 69°

Das ätherische Filtrat scheidet beim Eindunsten ein rotbraunes Öl ab, in dem Rhodanverbindungen (unverbrauchtes Diphenyl-arsinrhodanid bezw. gebildetes Methyl-rhodanid) nicht nachgewiesen werden können. Beim Stehen im Vakuum scheiden sich daraus allmählich 0.9 g Krystalle ab, die nach entsprechender Reinigung als Diphenyl-jodarsin vom Schmp. 40° erkannt werden.

Triphenyl-arsindijodid, (C₆H₅)₃AsJ₂.

1.9 g Jod in 300 ccm völlig trockenem Petroläther werden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit zu 3 g Triphenyl-arsin in 80 ccm Petroläther tropfenweise gegeben. Die ersten Tropfen geben eine dunkelbraune Fällung von Tetrajodid, das sich in Krystallen so fest an der Gefäßwand festsetzt, daß es leicht ist, die dann entstehende gelbe Fällung von Triphenyl-arsindijodid davon durch Abgießen zu trennen. Mit Petroläther waschen und über Phosphorpentoxid und Paraffin trocknen. Ausbeute 3.4 g. Schmp. unscharf bei 130—140° Gelb bis gelborange gefärbtes Pulver, das wegen seiner Zersetzlichkeit nicht weiter gereinigt wurde.

0.3277 g Sbst.: 0.2725 g AgJ.

C₁₈H₁₅AsJ₂. Ber. J 45.34. Gef. J 44.95.

Triphenyl-arsindijodid und Jodmethyl.

1.87 g Dijodid und 4 ccm Jodmethyl 3 Stdn. im Rohr auf 100°. Beim Ausgießen der zuerst einheitlich klar aussehenden, dunklen Lösung tritt Abscheidung eines rotbraunen Öles ein, das bald krystallin erstarrt. Ausbeute 2.21 g (Theorie 2.32 g). Aus Alkohol glänzende, braune Blättchen, die bei 107° schmelzen.

0.1812 g Sbst.: 0.1819 g AgJ.

C₁₈H₁₅AsJ₂. Ber. J 54.14. Gef. J 54.26.

¹⁾ Zur Darstellung des Diphenyl-arsinrhodanids siehe Steinkopf und Mieg, B. 53, 1017 [1920].

Das Methyl-triphenyl-arsoniumtrijodid, $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsJ}_3$, ist unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und kaltem, leicht in siedendem Alkohol und sehr leicht in Aceton. Es entsteht auch durch Zusammenbringen des entsprechenden Monojodids mit Jod in alkoholischer Lösung.

Kakodylbromid und Tetramethyl-arsoniumtrijodid.

6.3 g Tetramethyl-arsoniumtrijodid (fein gepulvert) und 9.4 g Kakodylbromid in Kohlendioxyd-Atmosphäre 6 Stdn. im Rohr auf 100°. Dabei erhält man neben einer rotbraunen Flüssigkeit im oberen Teil des Rohres schön ausgebildete, weiße Krystalle, während sich auf dem Boden anscheinend unverändertes Perjodid befindet. Druck war nicht vorhanden. Nach dem Waschen mit Äther und Pressen auf Ton 6.1 g. Aceton läßt beim Behandeln bei Zimmertemperatur 0.4 g eines weißen Körpers zurück, der sich als Rohprodukt in Wasser mit schwach saurer Reaktion löst und sich nach dem Krystallisieren aus Methylalkohol durch die charakteristische Tetraederform und den Schmp. von 325° als Tetramethyl-arsoniumjodid erweist.

Die Acetonlösung hinterließ beim Verdunsten 4.8 g einer rotbraunen Substanz vom Schmp. 63°. Sie zeigte folgendes merkwürdige Verhalten: Mit Wasser ging sie in der Kälte bis auf Spuren farblos mit saurer Reaktion in Lösung. Nach dem Eindunsten auf dem Wasserbade resultierten wieder braune Krystalle vom Schmp. 55°. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurde ein Gemisch von rotbraunen Nadeln mit weißen Krystallen erhalten; letztere (0.2 g) zeigten den Schmp. 325° des Tetramethyl-arsoniumjodids. Durch Behandeln mit Wasser konnte das Perjodid von ihm befreit werden. Es erwies sich durch den Schmp. 133° als unverändertes Ausgangsprodukt.

Die erste ätherische Lösung hinterließ beim Verdunsten neben unverändertem Kakodylbromid etwa 0.8 g eines strahligen, braunen Körpers, der in kaltem Wasser unlöslich war, sich aber in heißem mit stark saurer Reaktion farblos löste. Dieser Körper zeigt die Eigenschaft, Tetramethyl-arsoniumtrijodid, das an sich in Wasser nicht löslich ist, darin löslich zu machen. Die Lösung ist farblos; beim Eindunsten erhält man auch hier das Perjodid unverändert zurück. Auf eine nähere Untersuchung dieser Erscheinung wurde verzichtet.

Trimethyl-phenyl-arsoniumbromid und Jodmethyl.

Trimethyl-phenyl-arsoniumbromid läßt sich durch mehrfaches Erhitzen mit überschüssigem Jodmethyl völlig in das entsprechende Jodid und Brommethyl umwandeln. Dabei verschiebt sich das zuerst eintretende Gleichgewicht nur allmählich nach dem Jodid, so daß zuerst Gemische von Bromid und Jodid erhalten werden.

Es wurden auf 100° im Rohr erhitzt:

1. 2 g Bromid mit 5 ccm Jodmethyl 3 Stdn. Schmp. des Reaktionsproduktes 260–262°. Substanz ist jod- und bromhaltig.

2. 1 g der Substanz von Versuch 1 mit 2 ccm Jodmethyl 2 Stdn. Schmp. des Reaktionsproduktes 249–254°.

3. 0.4 g der Substanz von Versuch 2 mit 2 ccm Jodmethyl 4 Stdn.

Schmp. des Reaktionsproduktes 248°. Ändert sich beim Krystallisieren aus Alkohol nicht. Misch-Schmp. mit Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid ebenso.

0.2115 g Subst.: 0.1530 g AgJ.

$C_9H_{14}AsJ$. Ber. J 39.20. Gef. J 39.09.

Äthyl-dijodarsin

ist von Dehn¹⁾ aus Äthyl-arsin und Jod und neuerdings von Burrows und Turner²⁾ durch Reduktion von Äthylarsinsäure erhalten worden. Es entsteht ferner aus Diäthyl-arsintriiodid unter Jodäthylabspaltung³⁾.

Zu seiner Darstellung gibt man 26 g Äthyl-dichlorarsin langsam zu einer Lösung von 45 g Jodnatrium in 300 ccm trockenem Aceton. Nach mehreren Stunden wird filtriert, das Aceton abdestilliert, der Rückstand in Äther aufgenommen, von nicht Gelöstem filtriert, der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Sdp. 122.7° bei 11 mm Druck.

0.4043 g Subst.: 0.5301 g AgJ.

$C_2H_5AsJ_2$. Ber. J 70.91. Gef. J 70.86.

Pyridin und Chinolin geben mit Äthyl-dijodarsin krystalline Körper, die sich im Überschuß des Fällungsmittels lösen und bei Ätherzusatz wieder ausfallen.

Mit Jodäthyl reagiert Äthyl-dijodarsin bei 2-stündigem Erhitzen auf 100° nicht. Außer einer geringen Dunkelfärbung und Absetzen minimaler Mengen von Krystallen war keine Veränderung zu bemerken. Äthyl-dijodarsin wurde quantitativ zurückgewonnen.

Phenyl-dijodarsin

haben wir ganz ähnlich wie Burrows und Turner⁴⁾ aus Phenyl-dichlorarsin und Jodnatrium gewonnen, nur arbeiteten wir nicht wie jene in alkoholischer, sondern in acetonischer Lösung, weil sich darin Jodnatrium sehr viel leichter löst. Wir gaben 22 g Phenyl-dichlorarsin zu einer Lösung von 31 g Jodnatrium in 200 ccm Aceton. Ausbeute 27.7 g = 61 % der Theorie. Sdp. 185° (10 mm); Schmp. 15°.

0.3331 g Subst.: 0.4428 g AgJ.

$C_6H_5J_2As$. Ber. J 62.56. Gef. J 62.46.

¹⁾ Dehn, Am. 40, 103 [1908].

²⁾ Burrows und Turner, a. a. O.

³⁾ Cahours, A. 116, 367 [1860].

⁴⁾ Burrows und Turner, a. a. O. Das Referat über diese Arbeit erschien, als unsre Arbeit schon abgeschlossen war.

Beim Erhitzen von 4.8 g Phenyl-dijodarsin mit 3 ccm Jodmethyl 6 Stdn. im Rohr auf 100° wurde außer einer Farbvertiefung keine Veränderung wahrgenommen. Das zurückgewonnene Produkt gab beim Kochen mit $\frac{1}{4}$ -Kalilauge und Sättigen der Lösung mit Kohlensäure 1.5 g Phenyl-arsinoxyd (Theorie 1.7 g), war also praktisch unverändertes Phenyl-dijodarsin.

Symm. Diphenyl-dijod-diarsin (Jodarsenobenzol)¹⁾ und Jodmethyl.

2.4 g Diphenyl-dijod-diarsin und 5 ccm Jodmethyl im Rohr auf 100°. Nach $\frac{3}{4}$ Stdn. ist keine Veränderung sichtbar, nach 2 Stdn. hat sich am Boden des Rohrs ein braunrotes Öl abgesetzt, nach 4 Stdn. ist die ganze Masse eine klare, rotbraune Flüssigkeit, die mit weißen Krystallnadeln durchsetzt ist. Es wurde 6 Stdn. erhitzt. Der Inhalt des Rohrs wurde mit heißem Alkohol aufgenommen, dieser zum größten Teil abgedunstet und der Rückstand mit Äther behandelt.

In Äther löslicher Teil 2.42 g; löslich in kochender Kalilauge, daraus mit Kohlensäure als Phenyl-arsinoxyd ausfallend. Gibt mit phosphoriger Säure Diphenyl-dijod-diarsin zurück. Also: Phenyl-arsindijodid.

In Äther unlöslicher Teil 1.35 g; durch Behandeln mit Aceton läßt er sich trennen in 0.88 g Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid, rotbraune Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 103°, und in 0.47 g Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid, kenntlich am Schmp. und Misch-Schmp. von 247°.

Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid und Diphenyl-dijod-diarsin.

1.1 g Diphenyl-dijod-diarsin (Jodarsenobenzol) und 1.1 g Trijodid wurden in Kohlendioxyd-Atmosphäre mit 15 ccm Alkohol unter Rückfluß gekocht. Schon nach wenigen Minuten ist die dunkelbraune Färbung in gelb übergegangen. Von geringen Mengen unveränderten Diarsins wurde filtriert, der Alkohol verdampft und der Rückstand wie oben mit Äther und Aceton getrennt. Dabei wurden erhalten: 1.1 g Phenyl-dijodarsin, kenntlich durch seine Reduktion zum Diphenyl-dijod-diarsin, 0.6 g Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid vom Schmp. und Misch-Schmp. 247° und Spuren vom angewandten Trijodid.

¹⁾ Der Name »Jodarsenobenzol« ist nichtssagend und sollte vermieden werden.

Nachweis der Komponenten in einem Gemisch von Phenyl-dijodarsin, Methyl-phenyl-jodarsin und Dimethyl-phenyl-arsin.

Ein Gemisch von 2 g Phenyl-dijodarsin, 2 g Methyl-phenyl-jodarsin und 1.98 g Dimethyl-phenyl-arsin wurde mit 10 ccm Jodmethyl 1 Stde. auf 100° erhitzt. Mit Alkohol ausgespült, Alkohol auf dem Wasserbade, zuletzt im Vakuum verdampft, Rückstand mit trockenem Äther digeriert und mehrfach ausgewaschen. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieben 2.38 g eines braungelben Öles, in dem sich Phenyl-dijodarsin durch Reduktion zum Jodarsenobenzol nachweisen ließ. Der ätherunlösliche Rückstand wurde mit einer Mischung von $\frac{1}{3}$ Äther und $\frac{2}{3}$ Aceton gewaschen. Als Rückstand blieben 3.37 g Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid. Schmp. nach dem Krystallisieren aus Alkohol 246°, Misch-Schmp. 247°. Das acetonische Filtrat ergab nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade und dann im Vakuum 3.19 g rohes Trijodid, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. und Misch-Schmp. 103° zeigte. Die Mutterlauge davon ergab mit Äther noch 0.07 g Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid. Die Ausbeuten betragen also, umgerechnet auf die angewandten Substanzen:

	angewandt:	wiedergewonnen:
Phenyl-dijodarsin	2.00 g	2.38 g
Methyl-phenyl-jodarsin	2.00 »	1.58 »
Dimethyl-phenyl-arsin	1.98 »	1.93 »

Das Plus beim Phenyl-dijodarsin und das Minus beim Methyl-phenyl-jodarsin erklärt sich dadurch, daß infolge Einstellung eines Gleichgewichts ein Teil des sekundären Halogenarsins sich nicht zu Trijodid umsetzt, infolgedessen ätherlöslich bleibt und mit dem primären Halogenarsin gewogen wird.

Dimethyl-diphenyl-arsoniumenneajodid, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsJ}_9$.

1.28 g Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodid und 1.5 g Jod werden unter Erwärmen in kalt gesättigter, alkoholischer Jodlösung gelöst. Beim Erkalten fallen metallisch glänzende, dunkelgrüne Nadeln aus. Absaugen und im Vakuum trocknen. Substanz riecht stark nach Jod und geht namentlich leicht beim Erwärmen in einen braunen Körper über. Äther und Alkohol färben sich in Berührung damit sofort braun. Ausbeute 1.2 g. Schmp. 56°.

0.2470 g Sbst.: 0.3662 g AgJ.

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{AsJ}_9$. Ber. J 81.53. Gef. J 80.11.

Die Analyse war nach kurzem Trocknen ausgeführt. Gewichtskonstanz ist infolge der Jodabgabe nicht zu erzielen. Der Jodgehalt ist infolgedessen etwas zu niedrig.