

Übergang in Harnsäureglykol-methylalbäther. Eine Lösung von 1 g 5-Methoxy-pseudoharnsäure in 30 ccm Wasser wurde binnen 20 Min. auf 5 ccm eingekocht. Beim Stehenlassen über Nacht schieden sich 0.7 g derbe Prismen mit schiefer Endfläche ab. Schmp: 202—203° (k. Th.) unter Aufschäumen und Gelbfärbung, wie es für Harnsäureglykol-methylalbäther charakteristisch ist.

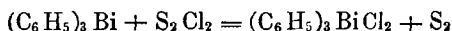
Breslau, Chemisches Institut der Universität.

**280. Fritz Zuckerkandl und Martha Sinai: Über die Einwirkung von Schwefelchlorür auf tertiäre aromatische Arsine. (Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Schwefelchlorürs.)**

[Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Wien.]

(Eingegangen am 4. August 1921.)

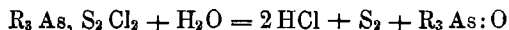
Läßt man Schwefelchlorür auf Triphenylwismut einwirken, so entsteht Triphenylwismutdichlorid<sup>1)</sup>, das offenbar<sup>2)</sup> nach der Gleichung:



entstanden war. Wäre diese Reaktion auch auf tertiäre aromatische Arsine anwendbar, so könnte man auch solche Arsindichloride darstellen, die nach der bisherigen Methode — Einwirkung von Chlor auf die tertiären Arsine<sup>3)</sup> — nicht zu erhalten sind. Dies ist bei gewissen substituierten Arsinen der Fall, wie zum Beispiel beim *p,p',p''*-Hexamethyltriamino-triphenylarsin,  $[(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4]_3\text{As}$ , das bei direkter Einwirkung von Chlor immer im Kern substituierte Derivate liefert.

Die Einwirkung von Schwefelchlorür auf tertiäre aromatische Arsine verläuft nun ganz anders. Läßt man sie in einem indifferenten Lösungsmittel, wie trockenem Äther oder Schwefelkohlenstoff, miteinander reagieren, so fällt ein schwefelhaltiges Reaktionsprodukt aus, dessen Analysen und Eigenschaften auf ein Additionsprodukt von Schwefelchlorür an tertiäres Arsin,  $\text{R}_3\text{As}, \text{S}_2\text{Cl}_2$ , stimmen.

Diese Additionsprodukte liefern beim Behandeln mit Wasser respektive Alkalien nach der Gleichung



momentan die entsprechenden Oxyde, Salzsäure und Schwefel. Das Arsen ist also hier von dreiwertigem in fünfwertigen Zustand über-

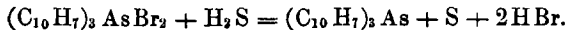
<sup>1)</sup> Challenger, Soc. 109, 250; C. 1916, II 220.

<sup>2)</sup> Uns stand nur das Referat des Zentralblattes zur Verfügung.

<sup>3)</sup> Michaelis und La Coste, A. 201, 242; Michaelis, A. 321, 162.

gegangen, wobei 2 Valenzen durch die Reste des Schwefelchlorürs besetzt sind. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Additionsprodukte werden die entsprechenden Sulfide,  $R_3As:S$ , erhalten, wobei es manchmal von Vorteil ist, statt des Schwefelwasserstoffes Ammoniumpentasulfid anzuwenden, da hierdurch die freie Salzsäure gebunden wird. Diese greift bei empfindlichen Sulfiden insofern störend ein, als diese teilweise in die Dichloride zurückverwandelt werden.

Hier eröffnet sich ein neuer Weg zur Darstellung bis jetzt unzugänglicher tertiärer aromatischer Arsinoxyde oder -sulfide. Bei der bisherigen Darstellungsmethode<sup>1)</sup> ließ man auf tertiäre Arsinhaloide Alkali respektive Schwefelwasserstoff einwirken, wo also die Dihalogenide nicht herstellbar waren, blieben auch die entsprechenden Oxyde und Sulfide unbekannt. Letztere konnten auch vielfach aus den Dihalogeniden nicht dargestellt werden, wie z. B. das  $\alpha$ -Trinaphthylarsinsulfid, da durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf das  $\alpha$ -Trinaphthylarsindibromid letzteres zu Trinaphthylarsin reduziert wurde<sup>2)</sup>:



Nach der in dieser Arbeit beschriebenen Methode wurden neben dem bereits bekannten Triphenylarsinhydroxyd,  $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ , dem entsprechenden Sulfid  $(C_6H_5)_3As:S$  und  $\alpha$ -Trinaphthylarsinhydroxyd<sup>3)</sup>,  $(C_{10}H_7)_3As(OH)_2$ , die noch unbekanntes Verbindungen, das  $\alpha$ -Trinaphthylarsinsulfid,  $(C_{10}H_7)_3As:S$ , das  $p, p', p''$ -Hexamethyltriaminotriphenylarsinoxyd,  $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_3As:O$ , und das entsprechende Sulfid dargestellt.

Die entsprechenden Additionsverbindungen  $(C_6H_5)_3As, S_2Cl_2$ ,  $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_3As, S_2Cl_2$  und  $(C_{10}H_7)_3As, S_2Cl_2$  sind in ihrer Beständigkeit sehr verschieden. Während das Additionsprodukt des Hexamethyltriaminotriphenylarsins und das des  $\alpha$ -Trinaphthylarsins in trockenem Zustande ziemlich beständige Körper sind und auch bei ihrer Darstellung, sofern man nur mit trocknen Lösungsmitteln arbeitet, keinerlei Schwierigkeit herrscht, ist das Anlagerungsprodukt des Triphenylarsins eine zersetzliche Substanz, die sich nur bei raschem Arbeiten analysenrein erhalten läßt, da sie sich durch geringste Spuren von Feuchtigkeit unter Schwefelabgabe sehr leicht zersetzt und dabei offenbar in das Triphenylarsinoxychlorid,  $(C_6H_5)_3As(OH).Cl$ , übergeht.

<sup>1)</sup> Michaelis, A. 201, 244, 245; 321, 164.

<sup>2)</sup> Michaelis, A. 321, 246.

<sup>3)</sup> Michaelis, A. 321, 245.

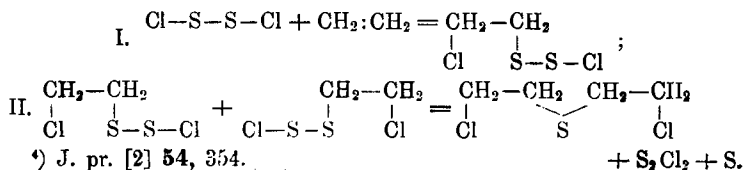
Die Ausbeuten an Arsinoxyden und -sulfiden bei ihrer Darstellung über die Anlagerungsprodukte, wobei letztere gar nicht isoliert zu werden brauchen, sind durchwegs sehr gute.

Additionsprodukte von Schwefelchlorür wurden unseres Wissens bisher in der Literatur nicht beschrieben, während solche von Schwefeldichlorid und Schwefeltetrachlorid bekannt sind<sup>1)</sup>. In einer ganz alten Arbeit von Guthrie<sup>2)</sup> sollen derartige Produkte durch Anlagerung von Schwefelchlorür an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Äthylen und Amylen entstanden sein; doch macht es eine jüngst erschienene Arbeit von Lucien Marge wahrscheinlich, daß hierbei überhaupt nur Schwefeldichloräthyl,  $[\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2]_2\text{S}$ , entsteht<sup>3)</sup>, welches im Kriege französischerseits unter dem Namen Yperit als Kampfgas verwendet wurde. Edinger, der Schwefelchlorür auf Chinolin, Isochinolin, Toluchinolin und Pyridin einwirken ließ<sup>4)</sup> und dabei Schwefel- und Chlorverbindungen erhielt, nimmt an, daß sich intermediär hierbei Additionsverbindungen am Stickstoff bilden; einen Beweis hierfür erbrachte er nicht.

Daß es sich bei den hier beschriebenen Zwischenprodukten um wirkliche Additionsprodukte, nicht um bloße molekulare Verbindungen handelt, geht daraus hervor, daß alle diese Verbindungen beim Zersetzen immer in Derivate des 5-wertigen Arsens übergehen. Die Annahme, daß das ausfallende Reaktionsprodukt ein Gemenge des entsprechenden Dichlorides mit Schwefel wäre, was nach der Gleichung:  $\text{R}_3\text{As} + \text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{R}_3\text{AsCl}_2 + \text{S}_2$  der Fall sein könnte, wird dadurch widerlegt, daß erstens ein einheitlicher schwefelhaltiger Körper bei Hexamethyltriamino-triphenylarsin und Trinaphthylarsin aus Schwefelkohlenstoff auskristallisiert, der doch allen molekularen Schwefel lösen müßte — auch nach mehrmaligem Digerieren mit Schwefelkohlenstoff zeigen die Körper den gleichen Schwefelgehalt —, und daß zweitens eine ganz geringe Menge elementaren Schwefels, den

<sup>1)</sup> Ruff, B. 34, 1749 [1901]; 36, 418 [1903].    <sup>2)</sup> A. 113, 270.

<sup>3)</sup> C. 1921, II 123; Ind. chimique 7, 7-9. Die Bildung des Schwefeldichloräthyls läßt sich zwanglos durch vorherige Addition von Schwefelchlorür an Äthylen und nachherige Abspaltung von Schwefelchlorür und Schwefel aus 2 Mol. des Anlagerungsproduktes erklären:

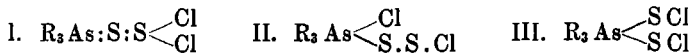


<sup>4)</sup> J. pr. [2] 54, 354.

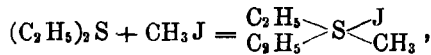
Additionsprodukten zugemengt, eine starke Schmelzpunktdepression hervorruft.

Die Existenz dieser Anlagerungsverbindungen vermag auch auf die Konstitution des Schwefelchlorürs ein neues Licht zu werfen. Schwefelchlorür wird heute wohl allgemein als ein einheitlicher Körper angesehen; es herrscht jedoch noch keine Einigkeit darüber, ob Schwefelchlorür als ein einfaches Disulfid von der Formel:  $\text{Cl.S.S.Cl}$  oder als Thiothionylchlorid  $\text{S:S:Cl}_2$  aufzufassen ist<sup>1)</sup>.

Den Additionsprodukten konnte demgemäß die Formel I. resp. II. oder III. zukommen.



Die erste Formel erscheint uns deshalb unwahrscheinlich, weil ein Übergang von 2-wertigem zu 4-wertigem Schwefel durch Anlagerung wohl bei Thioäthern erfolgt, wie z. B. durch Addition von Halogenalkyl:



jedoch niemals bei doppeltgebundenem Schwefel. Außerdem besitzt das Arsenatom ähnlich wie das Stickstoffatom eine große Neigung, seine 5. Valenz in ionisiertem Zustand zu erhalten. Deshalb nehmen wir an, daß den Additionsprodukten die Formel II. zukommt und hier die 5. Valenz durch ein Chloratom besetzt ist. Ähnlich verhält es sich mit den von Steinkopf und Wolfram<sup>2)</sup> synthetisierten Körpern, die durch Anlagerung von Bromcyan an tertiäre Arsine entstehen und denen die Formel  $\text{R}_3\text{As}(\text{CN}).\text{Br}$  zugeschrieben wird.

Die Formel III. wäre theoretisch wegen der Arbeiten v. Koneks<sup>3)</sup> und Lechers<sup>4)</sup> zu erwägen, welche nachgewiesen haben, daß sich die .S.S-Bindungen unter gewissen Bedingungen sehr lockern, daß z. B. einige Disulfide wie das Antipyrindisulfid, beim Schütteln mit Quecksilber dieses aufnehmen und in das Mercaptid  $[\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}_2\text{S}]_2\text{Hg}$  übergeben. Diese dritte Formulierung ist jedoch auch unwahrscheinlich, da sich in diesem Falle wieder alle 5 Valenzen des Arsens gleich verhalten würden.

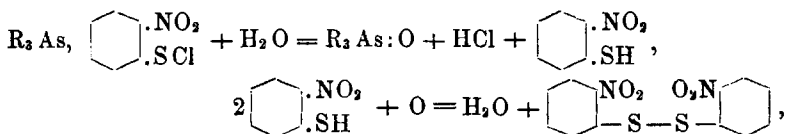
Um der Annahme eines disulfid-artigen Baues des Schwefelchlorürs durch eine Analogie eine weitere Stütze zu geben, haben wir die Einwirkung von *o*-Nitrophenyl-schwefelchlorid<sup>5)</sup>,  $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{S.Cl}$ , auf *p,p',p''*-Hexamethyltri-amino-triphenylarsin untersucht, da

<sup>1)</sup> v. Konek, B. 53, 1666 [1920].

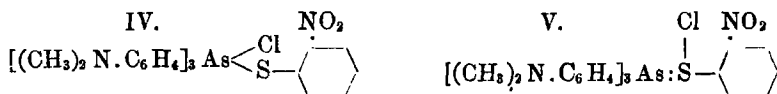
<sup>2)</sup> B. 54, 843 [1921].    <sup>3)</sup> B. 53, 1666 [1920].    <sup>4)</sup> B. 48, 524 [1915].

<sup>5)</sup> Zincke und Farr, A. 391, 57.

uns die große Reaktionsfähigkeit dieses Körpers aus den Arbeiten, die im hiesigen Laboratorium unter Leitung Prof. Hans Fischers ausgeführt wurden, wohl bekannt war. Es bildet sich auch hier eine Additionsverbindung, die durch Wasser oder Alkalien sofort in Hexamethyltriamino-triphenylarsinoxyd, *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid<sup>1)</sup> und Salzsäure zerfällt,



wobei das intermediär entstandene *o*-Nitro-phenylmercaptan offenbar sofort zum Disulfid oxydiert wird. Der Anlagerungsverbindung schreiben wir die Konstitution IV. zu; denn wäre in dieser Verbin-



ding das Chlor noch mit dem Schwefel verbunden gemäß der Formel V., so müßte bei der Einwirkung von Wasser das *o,o'*-Dinitro-diphenylschwefeloxyd,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{O} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , oder auch höhere Oxydationsprodukte, wie das entsprechende Disulfoxyd,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{SO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , oder die Sulfinsäure  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2\text{H}$  entstehen. Diese Schwefeloxyde bilden sich nämlich bei der Einwirkung von Wasser oder Alkalien auf *o*-Nitrophenylschwefelchlorid<sup>2)</sup>. Bei der Zerlegung des Additionsproduktes mit Wasser konnten wir nach Filtrieren des salzsäure-löslichen Hexamethyltriamino-triphenylarsinoxyds das entstandene *o,o'*-Dinitro-diphenyldisulfid im Rückstande quantitativ und mit richtigem Schmelzpunkte nachweisen. Deshalb kann dem erwähnten Anlagerungsprodukt nur die Formel IV. zukommen, welche auch mit der Annahme der ionisierten 5. Valenz des Arsens gut übereinstimmt.

Zum Schlusse möchten wir anführen, daß es uns beim Triphenylphosphin<sup>3)</sup> nicht gelang, das entsprechende Zwischenprodukt  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{S} \cdot \text{S} \cdot \text{Cl} \end{array}$  zu isolieren. Dieses Verhalten steht in völliger Übereinstimmung mit den Arbeiten Steinkopfs und Buchheims<sup>4)</sup>, die bei den tertiären Arsinen die schon erwähnten Anlagerungsprodukte mit Bromcyan erhalten konnten, Körper, welche verhältnismäßig beständig waren, während das analoge Produkt aus Triphenyl-

<sup>1)</sup> Wohlfahrt, J. pr. [2] 66, 551.

<sup>2)</sup> Zincke und Farr, A. 391, 58.

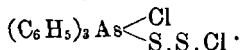
<sup>3)</sup> Pfeiffer, B. 37, 4620 [1904].

<sup>4)</sup> B. 54, 1024 [1921].

phosphin so unbeständig war, daß es von den beiden Forschern nicht isoliert werden konnte.

### Versuche.

Additionsprodukt aus Triphenylarsin und Schwefelchlorür,



1 g Triphenylarsin (dargestellt nach Pfeiffer<sup>1)</sup>) wurde in absol. Äther gelöst und mit 0.4 g Schwefelchlorür versetzt, wobei sofort das gelblich-weiße, krystallinische Additionsprodukt ausfiel. Zur Beendigung der Reaktion wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler unter Ausschluß von Feuchtigkeit erwärmt, das Reaktionsprodukt sofort abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Der Chlor und Schwefel enthaltende Körper konnte seiner leichten Zersetzlichkeit halber nicht weiter gereinigt werden. Schmp. 200° ohne vorhergehende Sinterung. Ein minimaler Zusatz von freiem Schwefel drückt ihn auf unter 110° herab.

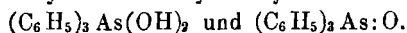
0.1898 g Sbst.: 0.1206 g AgCl. — 0.1523 g Sbst.: 0.1566 g BaSO<sub>4</sub>.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{S}_2\text{As}$ . Ber. S 14.53, Cl 16.07.

Gef. > 14.13, > 15.72.

Das Additionsprodukt ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Petroläther und Benzol, unlöslich in Äther. In Wasser löst es sich leicht unter Schwefel-Abscheidung, wobei sich offenbar zunächst das Triphenylarsinoxychlorid bildet. Nach Zusatz von Ammoniak und kurzem Aufkochen scheiden sich die Krystalle des Triphenylarsinhydroxyds aus.

### Triphenylarsindihydroxyd und -oxyd<sup>2)</sup>,



Zur Gewinnung des Oxydes und Sulfides ist es nicht nötig, das Zwischenprodukt zu isolieren. Es wurde 1 g Triphenylarsin in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 0.4 g Schwefelchlorür versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Hierauf wurde der Schwefelkohlenstoff abgedampft, der Rückstand zuerst mit 20, dann mit 30 ccm Wasser ausgekocht, worauf beim Einengen des trüben Filtrates und Versetzen mit Ammoniak das Triphenylarsinhydroxyd in sechsseitigen Prismen vom Schmp. 115° auskrystallisierte; Ausbeute über 1 g.

0.1437 g Sbst.: 0.0659 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{As}$ . Ber. As 22.03. Gef. As 22.14.

<sup>1)</sup> B. 37, 4621 [1904].

<sup>2)</sup> Michaelis, A. 201, 244.

Nach 2-stündigem Trocknen im Vakuum wurde die Gesamtmenge in das Triphenylarsinoxyd vom Schmp. 189° übergeführt. Zur weiteren Identifizierung wurde ein Teil des Oxydes in Alkohol gelöst und Schwefelwasserstoff eingeleitet, worauf weiße Nadeln von Triphenylarsinsulfid vom Schmp. 162° ausfielen. Ein anderer Teil des Triphenylarsinoxyds wurde mit konz. Salpetersäure abgeraucht; es hinterblieben strahlige Krystalle von Triphenylarsinnitrat,  $(C_6H_5)_3As(NO_3)_2$ , mit dem Schmp. 100°<sup>1)</sup>.

Triphenyl-arsinsulfid<sup>2)</sup>,  $(C_6H_5)_3As:S$ .

1 g Triphenylarsin wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 0.4 g Schwefelchlorür versetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde Schwefelwasserstoff bis zum Verschwinden der Salzsäuredämpfe eingeleitet, der Schwefelkohlenstoff abgedunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Aus dem Filtrat krystallisierte das Sulfid in weißen Nadeln vom Schmp. 162°.

0.1279 g Sbst.: 0.0871 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>SAs. Ber. S 9.48. Gef. S 9.35.

*p, p', p''*-Hexamethyltriamino-triphenylarsin und Schwefelchlorür,  $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_3AsCl.S.S.Cl$ .

Das Ausgangsmaterial wurde nach Michaelis und Rabinerson<sup>3)</sup> aus Arsenrichlorid und *N*-Dimethyl-anilin dargestellt. Die Vorschrift änderten wir dahin ab, daß nach dem Alkalisichmachen des Gemisches das überschüssige Dimethyl-anilin mit Wasserdampf abgetrieben wurde, und erst dann das Reaktionsprodukt durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol gereinigt wurde. Die Ausbeute wurde hierdurch verbessert, wenn sie auch so 70% des angewandten Arsenrichlorids nicht überstieg.

2 g Hexamethyltriamino-triphenylarsin wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit einem Überschuß (0.7 g) von Schwefelchlorür längere Zeit am Wasserbade gekocht. Nach dem Erkalten wurde das krystallinische Reaktionsprodukt abgesaugt und wiederholt mit trockenem Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, Schmp. 137—141°. Die Substanz ist schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Äther, leicht löslich in Chloroform. In verd. Salzsäure löst sie sich unter Schwefel-Abscheidung und gleichzeitiger Bildung des Oxydes.

Die Analysen ergaben bis etwa 1.5% zu wenig Schwefel, da bei der Darstellung immer etwas salzsaures Hexamethyltriamino-triphenylarsin mit ausfällt; es wurde daher auf weitere Analysen verzichtet.

<sup>1)</sup> Michaelis, A. 321, 165.

<sup>2)</sup> Michaelis, A. 201, 245.

<sup>3)</sup> A. 270, 145.

*p,p',p''*-Hexamethyltriamino-triphenylarsindihydroxyd,  
 $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_3\text{As}(\text{OH})_2$ .

4 g Hexamethyltriamino-triphenylarsin wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1.5 g Schwefelchlorür versetzt. Nach 1-stündigem Kochen am Rückflußkühler wurde das Zwischenprodukt abgesaugt. Ausbeute: 5 g. Es wurde hierauf in Salzsäure gelöst, vom Schwefel abfiltriert und mit Kalilauge ausgefällt. Das getrocknete Rohprodukt wog 3 g. Es wurde aus Essigester umkrystallisiert, aus dem das Hydroxyd in gut ausgebildeten Würfeln vom Schmp. 257° auskrystallisierte. Ausbeute 1.4 g.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol, ziemlich leicht löslich in Essigester.

0.1923 g Sbst.: 0.0638 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_3\text{O}_2\text{As}$ . Ber. As 15.97. Gef. As 16.01.

*p,p',p''*-Hexamethyltriamino-triphenylarsinoxyd,  
 $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_3\text{As}:\text{O}$ .

Der verhältnismäßig große Rückstand beim Umkrystallisieren des Hydroxydes aus Essigester erwies sich als das um ein Mol. Wasser ärmere Oxyd. Um dieses für sich herzustellen, wurde das oben gewonnene Rohprodukt nach dem Fällen mit Kalilauge im Vakuum bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, worauf sich die gesamte Menge aus Alkohol umkrystallisieren ließ. Weiße Krystalle vom Schmp. 277°.

Die Substanz ist leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, schwer löslich in Essigester, sehr schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

0.1467 g Sbst.: 0.0512 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ . — 10.04 mg Sbst.: 0.795 ccm N (19°, 758 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{OAs}$ . Ber. As 16.60, N 9.31.

Gef. » 16.84, » 9.23.

*p,p',p''*-Hexamethyltriamino-triphenylarsinsulfid,  
 $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_3\text{As}:\text{S}$ .

1 g Hexamethyltriamino triphenylarsin wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 0.4 g Schwefelchlorür versetzt, darauf kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt und dann mit einem Überschuß (0.7 g) von fein gepulvertem Ammoniumpentasulfid,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ , versetzt und nochmals längere Zeit gekocht. Das hierbei ausfallende Reaktionsprodukt wurde in Salzsäure gelöst, vom Schwefel abfiltriert und mit Soda gefällt. Zur Entfernung von eventuell entstandenem Oxyd wurde das Roh-



produkt mit Alkohol ausgekocht, zur Entfernung von Ausgangsmaterial mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und danach getrocknet. Zum Umkrystallisieren wurde der Körper in Chloroform gelöst, die Lösung filtriert, und das Filtrat mit etwa der gleichen Menge absol. Alkohols versetzt, worauf Krystallisation in flimmernden Blättchen eintritt. Schmp. 269—270°. Die Ausbeute betrug 0.8 g.

Das Sulfid ist schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Äther und Alkohol, dagegen leicht in Chloroform.

12.055 mg Sbst.: 0.927 ccm N (18°, 759 mm). — 0.1700 g Sbst.: 0.0822 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>SAs. Ber. N 8.99, S 6.86.

Gef. » 9.00, » 6.64.

Hexamethyltriamino-triphenylarsin und *o*-Nitrophenyl-

schwefelchlorid,  $\left[ (\text{CH}_3)_2\text{N} \langle \square \rangle \right]_3 \text{As} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{cases}$ .

2 g Hexamethyltriamino-triphenylarsin wurden in trockenem Benzol gelöst und mit 1 g *o*-Nitrophenylschwefelchlorid<sup>1)</sup>, ebenfalls in trockenem Benzol gelöst, versetzt. Es trat augenblicklich Abscheidung eines krystallinischen Körpers ein, der abgesaugt und im Vakuum getrocknet wurde. Da sich der Körper durch die beim Umkrystallisieren nötige Erwärmung teilweise zersetzt, wurde er in trockenem Chloroform gelöst und mit trockenem Äther ausgefällt. Schmp. 201° unt. Zers.

Der Körper ist schwer löslich in Benzol, Äther und Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

0.1820 g Sbst.: 0.0704 g BaSO<sub>4</sub>. — 4.880 mg Sbst.: 0.380 ccm N (16°, 741 mm). — 0.2046 g Sbst.: 0.0478 g AgCl.

C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>ClSAs. Ber. S 5.13, N 8.97, Cl 5.67.

Gef. » 5.31, » 8.97, » 5.78.

Beim Behandeln mit Wasser zerfällt das Produkt, wie schon im theoretischen Teile angegeben wurde, in Hexamethyltriamino-triphenylarsinoxyd vom Schmp. 277° und *o, o'*-Dinitro-diphenyldisulfid vom Schmp. 196°. Zur Isolierung des letzteren wurde der in Wasser unlösliche Teil mit verd. Salzsäure behandelt, worauf auch die letzten Reste des Oxydes in Lösung gehen und das Disulfid in quantitativer Ausbeute zurückbleibt.

Tri- $\alpha$ -naphthyl-arsin, (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>As.

Um genügend Ausgangsmaterial zu erhalten, schlugen wir zur Darstellung des Tri- $\alpha$ -naphthyl-arsins einen anderen Weg als den von Michaelis<sup>2)</sup> angegebenen ein. Nach letzterer Vorschrift erhält man

<sup>1)</sup> Zincke und Farr, A. 391, 55.

<sup>2)</sup> Michaelis, A. 321, 242.

auf umständlichem Wege nur 20% der theoretischen Ausbeute, während die von uns angewandte Grignardsche Reaktion eine Ausbeute von 46% lieferte.

21 g  $\alpha$ -Brom-naphthalin und 3 g Magnesium-Späne wurden miteinander in absol. Äther umgesetzt, und darauf unter sehr guter Kühlung 5 g Arsenrichlorid tropfenweise zugegeben. Dann wurde weiter 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und hernach mit Eis und verd. Salzsäure zersetzt. Da das Reaktionsprodukt in Äther schwer löslich ist, wurde nach Abtrennen der ätherischen Schicht der gesamte Rückstand in einer Hülse mit Benzol extrahiert. Während das ätherische Filtrat nach dem Abdunsten einen öligen Rückstand gab, der erst nach Behandeln mit Äther zu einem weißen Pulver wurde, lieferte die Benzollösung sofort ein krystallinisches Produkt vom Schmp. 242°. Beide Fraktionen gaben nach mehrmaligem Lösen in Benzol und Fällen mit Alkohol ein reines Produkt vom Schmp. 250° (angegeben 252°), welches den Löslichkeitsverhältnissen und der Analyse nach mit dem von Michaelis gefundenen Tri- $\alpha$ -naphthyl-arsin identisch ist. Ausbeute 6 g.

0.1623 g Sbst.: 0.0547 g Mg, As, O<sub>7</sub>.

C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>As. Ber. As 16.42. Gef. As 16.27.

#### Tri- $\alpha$ -naphthyl-arsin und Schwefelchlorür.

1 g Tri- $\alpha$ -naphthyl-arsin, in Schwefelkohlenstoff gelöst, wurde mit 0.4 g Schwefelchlorür versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückfluß erwärmt. Nach dem Einengen der Schwefelkohlenstoff-Lösung wurde das beim Erkalten auskrystallisierende Produkt rasch abgesaugt, mehrmals mit trockenem Schwefelkohlenstoff nachgewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Der krystallinische Körper zeigt den Schmp. 175° unt. Zers. Er ist schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in warmem Alkohol und Chloroform.

6.10 mg Sbst.: 13.58 mg CO<sub>2</sub>, 2.32 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1256 g Sbst.: 0.0954 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.7010 g Sbst.: 0.0331 g AgCl.

C<sub>30</sub>H<sub>21</sub>Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>As. Ber. C 60.96, H 3.58, S 10.84, Cl 11.99.

Gef. » 60.73, » 4.26, » 10.43, » 11.68.

#### Tri- $\alpha$ -naphthyl-arsindihydroxyd, (C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>As(OH)<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O.

1 g Tri- $\alpha$ -naphthyl-arsin, in Schwefelkohlenstoff gelöst, wurde mit 0.4 g Schwefelchlorür versetzt und 1/2 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Einengen der Lösung wurde das vorhin beschriebene Zwischenprodukt abgesaugt, mit verd. Kalilauge erwärmt, filtriert und zur Entfernung des anhaftenden Schwefels mehrmals mit

Schwefelkohlenstoff extrahiert. Der jetzt chlor- und schwefelfreie Körper krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen und der Analyse nach mit dem von Michaelis beschriebenen Tri- $\alpha$ -naphthyl-arsindihydroxyd<sup>1)</sup> identisch sind.

0.1627 g Sbst.: 0.0478 g  $Mg_3As_2O_7$ .

$C_{30}H_{27}O_4As$ . Ber. As 14.24. Gef. As 14.18.

Tri- $\alpha$ -naphthyl-arsinsulfid,  $(C_{10}H_7)_3As:S$ .

1 g  $\alpha$ -Trinaphthylarsin, in Schwefelkohlenstoff gelöst, wurde mit 0.4 g Schwefelchlorür versetzt und  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; dann wurden 0.7 g fein gepulvertes Ammoniumpentasulfid hinzugefügt und nochmals längere Zeit erwärmt. Danach wurde von unverbrauchtem Ammoniumpentasulfid abfiltriert, worauf sich aus der Schwefelkohlenstoff-Lösung beim Verdunsten ein Körper ausschied, welcher, aus Alkohol umkrystallisiert, weiße Täfelchen vom Schmp. 285° bildete.

Er ist leicht löslich in Chloroform und Essigester, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser.

0.1590 g Sbst.: 0.0734 g  $BaSO_4$ .

$C_{30}H_{21}SAs$ . Ber. S 6.57. Gef. S 6.34.

## 281. Fr. Bödecker und H. Volk: Zur Kenntnis ungesättigter Gallensäuren. II. Abhandlung: Über ein Isomeres der Apo-cholsäure.

[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der J.-D.-Riedel-A.-G.]

(Eingegangen am 15. August 1921.)

In einer früheren Mitteilung<sup>2)</sup> hat der eine von uns gezeigt, daß beim Behandeln von Cholsäure mit wasserabspaltenden Mitteln neben unveränderter Cholsäure ein Gemisch ungesättigter Gallensäuren erhalten wird, aus dem durch Äther die schwerlösliche Apo-cholsäure,  $C_{24}H_{38}O_4$ , leicht und in guter Ausbeute abzutrennen ist. Die in Äther leicht löslichen, ungesättigten Säuren sind bisher noch nicht eingehender untersucht worden.

Dagegen fanden wir bei der Aufarbeitung des in Alkohol schwer löslichen Rückstandes, den wir zunächst als unveränderte Cholsäure ansprachen, eine neue, in feinen Nadeln krystallisierende, hochschmelzende Säure. Durch wiederholtes abwechselndes Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol läßt sie sich von Cholsäure und Apo-

<sup>1)</sup> A. 321, 245.

<sup>2)</sup> Fr. Bödecker, B. 53, 1852 [1920].