

*n*-Propyl-borsäure,  $C_3H_7 \cdot B(OH)_2$ .

Farblose, rechteckige, dicke Platten mit abgeschnittenen Ecken, die häufig eigenartige Ätzfiguren an der Oberfläche aufweisen. Schmp. 107° (unkorr.). Geruch nicht unangenehm, gewürzhaft, stark an Sumpfporst erinnernd. Löslichkeitsverhältnisse wie bei der Amyl-Verbindung.

0.1018 g Sbst.: 0.1500 g  $CO_2$ , 0.0929 g  $H_2O$ . — 0.1078 g Sbst. verbrauchen 11.75 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

$C_3H_7BO_2$  (88.1). Ber. C 40.88, H 10.30, B 12.49.  
Gef. » 40.20, » 10.21, » 11.99.

**311. Wilhelm Steinkopf und Gustav Schwen:****Zur Kenntnis organischer Arsen-Verbindungen, V.<sup>1)</sup>: Über die Einwirkung von Bromcyan auf phenylierte tertiäre Arsine.**

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 2. September 1921.)

Während die bei der Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine sowohl von Scholl und Nörr<sup>2)</sup>, wie von J. v. Braun<sup>3)</sup> angenommenen primären Additionsprodukte vom Typus  $R_3N(Br)(CN)$  in keinem Falle isoliert werden konnten, sondern spontan unter Bromalkyl-Abspaltung in dialkylierte Cyanamide übergingen, konnte am Triäthyl-arsin<sup>4)</sup> als Vertreter eines rein aliphatischen und am Cyclopentamethylen-phenyl-arsin<sup>5)</sup> als Vertreter eines cyclischen tertiären Arsins gezeigt werden, daß tertiäre Arsine Bromcyan-Additionsprodukte bilden, die zwar gegen Feuchtigkeit außerordentlich empfindlich sind und damit leicht in die entsprechenden Oxybromide übergehen, sonst aber sich als recht beständig erweisen und erst bei höherer Temperatur gespalten werden, das Cyclopentamethylen-phenyl-arsin-bromcyanid in ziemlich komplizierter Weise, das Triäthyl-arsin-bromcyanid aber in Bromäthyl und Diäthyl-cyan-arsin, also ganz analog der Spaltung, die die angenommenen Bromcyan-Additionsprodukte tertiärer Amine schon bei tiefer Temperatur erleiden.

Phenylierte tertiäre Amine verhalten sich gegen Bromcyan verschieden. Solche mit einer Phenylgruppe, z. B. *N*-Dimethyl-anilin,

<sup>1)</sup> IV. Mitteilung: Steinkopf und Schwen, B. 54, 1437 [1921].

<sup>2)</sup> Scholl und Nörr, B. 33, 1550 [1900].

<sup>3)</sup> J. v. Braun, ausführliche Literatur siehe B. 54, 841 [1921] Fußnote.

<sup>4)</sup> Steinkopf und Müller, B. 54, 841 [1921].

<sup>5)</sup> Steinkopf und Wolfram, B. 54, 848 [1921].

reagieren dabei normal unter Bildung von Brommethyl und Methylphenyl-cyanamid, solche mit zwei oder drei Phenylgruppen aber, z. B. Methyl-diphenyl- oder Triphenyl-amin reagieren nach v. Braun<sup>1)</sup> mit Bromcyan auch bei höherer Temperatur nicht. Es war nun von Interesse zu prüfen, wie sich phenylierte tertiäre Arsine gegenüber Bromcyan verhalten würden.

Bei einem monophenylierten Arsin, als welches Dimethylphenyl-arsin gewählt wurde, war nach den Ergebnissen in der Aminreihe die Bildung eines normalen Bromcyan-Additionsproduktes zu erwarten, das bei höherer Temperatur sich in Brommethyl und Diphenyl-cyan-arsin spalten lassen mußte. Dies war auch in der Tat der Fall. Das Dimethylphenyl-arsin-bromcyanid verhielt sich auch insofern den übrigen Arsin-bromcyaniden analog, als es mit Luft-Feuchtigkeit glatt in das Dimethylphenyl-arsinoxybromid überging. Mit feuchtem Silberoxyd ließ sich daraus das Hydroxyd und daraus mit Salzsäure das Dimethylphenyl-arsinoxychlorid gewinnen. Bei der Gelegenheit wurde auch festgestellt, daß Jodcyan auf Dimethylphenyl-arsin ganz analog dem Bromcyan einwirkt. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit entsteht das Dimethylphenyl-arsinoxyjodid und bei Feuchtigkeitsausschluß das Dimethylphenyl-arsin-jodcyanid, das dem Bromcyanid hinsichtlich seiner Beständigkeit etwa entspricht. Im Gegensatz zu dem farblosen Oxybromid, Oxychlorid und Bromcyanid ist das Oxyjodid schwach gelblich, das Jodcyanid gelb gefärbt.

Als Vertreter von di- und triphenylierten Arsinen wurden Methyl-diphenyl- und Triphenyl-arsin gewählt. Wie sie sich verhalten würden, war nicht ohne weiteres vorauszusehen. Nach Versuchen des einen von uns mit K. Buchheim<sup>2)</sup>, die gezeigt hatten, daß Bromcyan sich glatt und leicht an Triphenylphosphin unter Bildung des allerdings äußerst feuchtigkeitsempfindlichen Triphenylphosphin-bromcyanids anlagert, war allerdings zu hoffen, daß bei den Derivaten des metallischen Arsens erst recht Reaktion im gewünschten Sinne eintreten würde. Das war auch tatsächlich der Fall. Sowohl Methyl-diphenyl-, wie Triphenyl-arsin vereinigen sich mit Bromcyan ebenso glatt und leicht wie die früher untersuchten Arsine zu gut krystallisierenden, bei Feuchtigkeits-Ausschluß durchaus beständigen Bromcyaniden, die mit Feuchtigkeit in die entsprechenden Oxybromide übergehen.

Wie schon früher<sup>3)</sup> gesagt wurde, hängt die Beständigkeit der Bromcyan-Additionsprodukte in der Arsenreihe mit dem metallischeren

<sup>1)</sup> v. Braun, B. 33, 1438 [1900].

<sup>2)</sup> Steinkopf und Buchheim, B. 54, 1024 [1921].

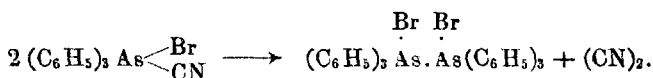
<sup>3)</sup> Steinkopf und Müller, B. 54, 844 [1921].

und damit positiveren Charakter des Arsens zusammen, das imstande ist, das negative Bromcyan fest zu binden, während dies der metalloide Stickstoff nur recht locker vermag. Diese Anschauung wird durch die neuen Versuche voll bestätigt. Selbst wenn das Arsen mit zwei oder drei negativen Phenylresten beladen ist, bleibt sein positiver Charakter noch groß genug, um das Bromcyan zu fixieren, während der Stickstoff im gleichen Falle damit überhaupt nicht, wenigstens nicht bei den von v. Braun angewandten Temperaturverhältnissen, zu reagieren vermag. Es soll versucht werden, das Triphenyl-arsin durch Einführung von Nitrogruppen noch weiter zu negativieren, um dann zu prüfen, wie sich [Trinitro-triphenyl]-arsin gegen Bromcyan verhält.

Das Methyl-diphenyl-arsin-bromcyanid ist auch insofern dem Triäthyl-arsin-bromcyanid analog, als es bei höherer Temperatur sich in Brommethyl und Diphenyl-cyan-arsin spaltet. Das Triphenyl-arsin-bromcyanid erleidet dagegen eine andere und sehr viel kompliziertere Spaltung. Quantitativ läßt sich dieselbe überhaupt nicht durchführen; ein Teil des Bromcyanids bleibt selbst bei einer Temperatur von 175° unverändert. Etwa 41% zerfielen nach der Gleichung:



in Triphenyl-arsin und Bromcyan. Daneben entstanden sehr geringe Mengen von Dicyan. Eine analoge Spaltung, und zwar als Hauptreaktion, war früher beim Erhitzen des Triphenyl-phosphinbromcyanids<sup>1)</sup> beobachtet worden unter gleichzeitiger Bildung von Hexaphenyl-diphosphonium-dibromid. Es ließ sich nicht feststellen, ist aber anzunehmen, daß auch hier die Cyanbildung auf analogem Wege erfolgt, so daß sie dann folgendermaßen verlaufen würde:



Schließlich scheint noch ein cyanfreier, Stickstoff in fester Bindung enthaltender Körper entstanden zu sein.

Die vorzugsweise Spaltung des Bromcyanids in die Ausgangskomponenten wirft ein Licht auf die anscheinend nicht verlaufende Reaktion zwischen Bromcyan und di- bzw. triphenylierten tertiären Aminen. Während das Triphenyl-arsin-bromcyanid — wieder infolge des metallischen Charakters des Arsens — diese Spaltung erst bei recht hoher Temperatur erleidet, findet sie bei den wahrscheinlich bei sehr tiefen Temperaturen ebenfalls entstehenden Brom-

<sup>1)</sup> Steinkopf und Buchheim, a. a. O.

cyaniden des Methyl-diphenyl- und Triphenyl-amins infolge des schon an sich erheblichen und durch die Phenylgruppen noch verstärkten negativen Charakters des Stickstoffs schon bei Zimmer-temperatur bezw. schon noch früher statt. Es ist daher selbstverständlich, daß bei höherer Temperatur erst recht keine Reaktion zwischen diesen Komponenten eintreten kann; um sie zu erzwingen, müßten vielmehr sehr tiefe Temperaturen verwendet werden. Entsprechende Versuche sollen — ohne sonst in das Arbeitsgebiet J. v. Brauns eindringen zu wollen — in Kürze angestellt werden.

### Versuche.

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

Die Darstellung geschah in dem von A. Wolfram<sup>1)</sup> angegebenen Apparat in der dort näher beschriebenen Weise. Vorbedingung war auch hier völlige Trockenheit der Apparate und Reagenzien. Angewandt wurde eine Lösung von 1.7 g über Natrium destilliertem Bromcyan in 40 ccm über Kalium-Natrium getrocknetem, tiefsiedendem Petroläther, die zu einer Lösung von 3.0 g Dimethyl-phenyl-arsin in 30 ccm Petroläther langsam gegeben wurde. Die sofort entstehende weiße Fällung löste sich anfangs wieder auf, dann fiel reichlich ein weißer, mikrokristalliner Niederschlag aus. Nach dem Absaugen wurde dreimal mit je 50 ccm Petroläther gewaschen und im Kohlendioxyd-Strom 2 Stdn. getrocknet. Schmelzpunkt des Bromcyanids 94—96° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde nach Liebig<sup>2)</sup> titriert.

0.8160 g Sbst.: 13.83 ccm  $\frac{7}{10}\text{-AgNO}_3$  (für CN) und 27.43 ccm  $\frac{7}{10}\text{-AgNO}_3$  (für Br).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NBrAs}$ . Ber. N 4.86, Br 27.75.  
Gef. > 4.78, > 26.89.

Das Dimethyl-phenyl-arsin-bromcyanid ist ein ziemlich leichtes, mikrokristallines Pulver, das sich an der Luft sehr rasch unter Bildung des entsprechenden Oxybromids (siehe unten) zersetzt.

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

Da dieser Körper das erste Produkt war, das überhaupt durch Einwirkung von Bromcyan auf ein tertiäres Arsin erhalten wurde, wurde er eingehender untersucht. Er entsteht, wenn man 17.5 g Bromcyan in 35 ccm Äther unter Eiskühlung mit einer Lösung von 30 g Dimethyl-phenyl-arsin in 60 ccm Äther ohne Feuchtigkeits-

<sup>1)</sup> A. Wolfram, B. 54, 854 [1921].

<sup>2)</sup> Treadwell, Analyt. Chem., 6. Aufl., II 604.

Ausschluß zusammenbringt, den weißen Niederschlag nach einigem Stehen absaugt, wobei intensiver Blausäure-Geruch auftritt, mit Äther wäscht und trocknet. Ausbeute 43.6 g. Aus Aceton glasglänzende Nadeln vom Schmp. 162°.

0.1500 g Sbst.: 0.1923 g CO<sub>2</sub>, 0.0609 g H<sub>2</sub>O. — 0.2091 g Sbst.: 0.1200 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.4882 g Sbst.: 17.5 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>OBrAs. Ber. C 34.41, H 4.34, As 26.88, Br 28.65.  
Gef. » 34.96, » 4.54, » 27.70, » 28.65.

Der Körper ist in Wasser leicht löslich mit saurer Reaktion. Silbernitrat fällt daraus quantitativ Bromsilber. Methyl- und Äthylalkohol, Pyridin, Nitro-benzol und Phenol lösen leicht, Aceton, Benzol und Toluol in der Kälte wenig, Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff gar nicht.

Der Körper entsteht auch beim Stehlenlassen von Dimethylphenyl-arsin-bromcyanid an der Luft:

0.3431 g Sbst.: 12.29 ccm <sup>n</sup>/<sub>10</sub>-AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>OBrAs. Ber. Br 28.65. Gef. Br 28.63.

#### Dimethyl-phenyl-arsindihydroxyd

entsteht in Form äußerst zerfließlicher Krystalle, wenn das Oxybromid in wäßriger Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd bis zur bleibenden Braunfärbung behandelt wird. Wegen der Hygroskopizität wurde es nicht analysiert.

Dimethyl-phenyl-arsinoxchlorid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)As(Cl)(OH).

Dimethyl-phenyl-arsindihydroxyd wird in wenig Alkohol gelöst, mit wenig konz. Salzsäure versetzt und mit Äther überschichtet. Das Chlorid fällt in schönen, weißen Nadeln aus, die mit Äther gewaschen und getrocknet werden. Schmp. 163°.

0.1048 g Sbst.: 0.1593 g CO<sub>2</sub>, 0.0501 g H<sub>2</sub>O. — 0.1466 g Sbst.: 0.0905 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>OClAs. Ber. C 40.94, H 5.12, Cl 15.14.  
Gef. » 40.46, » 5.31, » 15.32.

Das Chlorid zeigt etwa die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie das Bromid.

Dimethyl-phenyl-arsin-oxypikrat,  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)As(OH)[O.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>].

Zu einer kalt gesättigten wäßrigen Lösung von 0.5 g des Oxybromids wird eine konz. alkoholische Lösung von 0.5 g Pikrinsäure gegeben. Die gelben Krystalle werden abgesaugt und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 132°.

0.2507 g Sbst.: 21.1 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{14}H_{14}O_5N_3As$ . Ber. N 9.84. Gef. N 9.82.

Das gleiche Pikrat entsteht aus dem Arsinhydroxyd mit Pikrinsäure.

Dimethyl-phenyl-arsinoxyjodid,  $(CH_3)_2(C_6H_5)As(J)(OH)$ , entsteht ganz analog dem Oxybromid durch Zusammengeben einer Lösung von 3.0 g Jodcyan und 15 ccm Äther mit einer solchen von 3.6 g Dimethyl-phenyl-arsin in 15 ccm Äther. Der ausfallende gelbe Körper ist durch rotbraune Schmierer verunreinigt. Er wird mit Äther gewaschen, auf Ton gepreßt und nach einigen Stunden durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Äther zur Krystallisation gebracht. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 117°.

0.0816 g Sbst.: 0.0584 g AgJ. — 0.1356 g Sbst.: 0.0973 g AgJ.

$C_8H_{12}OJAs$ . Ber. J 38.95. Gef. J 38.68, 38.78.

Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aceton. Benzol und Tetrachlorkohlenstoff lösen auch warm wenig, Äther und Petroläther gar nicht.

Dimethyl-phenyl-arsin-jodcyanid,  $(CH_3)_2(C_6H_5)As(J)(CN)$ .

Die Versuchsanordnung war dieselbe wie die beim Bromcyanid. Da jedoch Jodcyan praktisch unlöslich in Petroläther ist, wurde Äther als Lösungsmittel verwandt. Dieser wurde nach der üblichen Vortrocknung mehrere Stunden über Kalium-Natrium-Legierung entwässert.

Angewandt: 6.9 g Jodcyan in 50 ccm Äther und 8.9 g Dimethyl-phenyl-arsin in 50 ccm Äther. Neben braunen Schlieren, die sich an den Gefäßwandungen absetzten, fiel ein gelber, feinkrySTALLINER Niederschlag aus. Weiterbehandlung wie beim Bromcyanid.

1.4495 g Sbst.: 20.09 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> (für CN). — 1.1489 g Sbst.: 16.08 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> (für CN) und 34.72 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> (für J).

$C_9H_{11}NJAs$ . Ber. N 4.18, J 37.91.

Gef. » 3.89, 3.92, » 38.39.

Das Jodcyanid ist ein gelbes Krystallpulver vom Schmp. 93°. Es ist ziemlich beständig. An der Luft geht es unter Farbaufhellung in das bei 117° schmelzende Oxyjodid über.

0.6022 g Sbst.: 18.35 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_8H_{12}OJAs$ . Ber. J 38.95. Gef. J 38.71.

Spaltung von Dimethyl-phenyl-arsin-bromcyanid.

Für die Spaltung des Dimethyl-phenyl-arsin-bromcyanids wurde seine Gewinnung ipsofern apparativ vereinfacht, als es durch unmittelbares Zusammengeben der Komponenten ohne Lösungsmittel

dargestellt wurde. Als Apparat diente ein mit Tropftrichter versehener Fraktionierkolben, an den sich eine Vorlage und ein auf  $-20^{\circ}$  gekühltes U-förmiges Kugelrohr anschloß. Auf beiden Seiten war die Apparatur durch Phosphorpentoxyd-Rohre von Luftfeuchtigkeit abgeschlossen. In den Fraktionierkolben, der durch Kältemischung gekühlt wurde, wurden 10 g über Natrium destilliertes Bromcyan gegeben und die Luft im Apparat durch trocknes Kohlendioxyd verdrängt. Durch den Tropftrichter wurden 15 g Dimethyl-phenyl-arsin zugefügt. Die ersten Tropfen erzeugten eine lebhafte Reaktion; nachdem sich aber eine Schutzschicht von Bromcyanid gebildet hatte, blieb das darüber gelagerte Arsin ohne Einwirkung. Erst bei  $70^{\circ}$  (Bad) trat heftige Reaktion ein, wobei der Kolbeninhalt zum größten Teile zu einem Krystallkuchen von Bromcyanid erstarrte. Zwischen  $80^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  schmolz dieser unter lebhafter Gasentwicklung. Die Temperatur wurde allmählich bis auf  $140^{\circ}$  erhöht. Dabei schied sich aus der öligen Flüssigkeit eine feste, krystallinische Substanz ab; in der Vorlage kondensierte sich außer Spuren überschüssigen Bromcyans nichts, während in dem Kugelrohr, das nach dem Versuch beiderseitig zugeschmolzen wurde, sich 5.8 g einer farblosen Flüssigkeit verdichteten, die durch ihren bei  $5^{\circ}$  liegenden Siedepunkt als Brommethyl erkannt wurde.

Der Kolbeninhalt wurde mit Äther extrahiert. Der in Äther unlösliche Teil (3.0 g) löste sich in Wasser neutral. Aus Alkohol mit etwas Tierkohle weiße, kompakte Krystalle, die sich durch Schmp. und Misch-Schmp. von  $282^{\circ}$  als Trimethyl-phenyl-arsonium-bromid erwiesen. Seine Bildung erklärt sich daraus, daß bei der Reaktion zwischen Dimethyl-phenyl-arsin und Bromcyan ohne Lösungsmittel infolge der erheblichen Erwärmung ein Teil des Bromcyanids sofort in Methyl-phenyl-cyan-arsin und Brommethyl gespalten wurde, und daß letzteres mit einem Teil des Dimethyl-phenyl-arsins zu dem quartären Salz zusammengetreten ist.

Der in Äther lösliche Teil (15.3 g) wurde vom Äther befreit und im Vakuum rektifiziert. Nach wenigen Tropfen Vorlauf siedete das Methyl-phenyl-cyan-arsin konstant bei  $127^{\circ}$  und 11 mm Druck. Ausbeute 10.7 g.

0.3249 g Sbst.: 20.25 ccm N ( $18^{\circ}$ , 757 mm).

$C_8H_8NAs$ . Ber. N 7.25. Gef. N 7.17.

Der Körper ist in den üblichen organischen Solvenzien leicht, in Wasser schwer löslich; letzteres spaltet beim Kochen Blausäure ab.

Methyl-diphenyl-arsin-bromcyanid,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{Br})(\text{CN})$ .

Methyl-diphenyl-arsin wurde zuerst von Michaelis und Link<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Diphenyl-chlor-arsin dargestellt. Wir gewannen es analog der Darstellung von Dimethyl-phenyl-arsin<sup>2)</sup> aus Diphenyl-chlor-arsin und Methyl-magnesiumbromid, Sdp.<sub>11</sub> 156—157°.

Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie bei der Darstellung des Dimethyl-phenyl-arsin-bromcyanids. Angewandt wurden 1.8 g Bromcyan in 20 ccm Petroläther und 4.2 g Methyl-diphenyl-arsin in 40 ccm Petroläther. Das entstandene Anlagerungsprodukt ist in Petroläther etwas löslich, was daraus hervorgeht, daß aus dem Filtrat unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit etwas Methyl-diphenyl-arsin-oxybromid (siehe unten) ausfällt. Das Bromcyanid schmilzt bei 61—62°.

0.5479 g Sbst.: 7.59 ccm  $\frac{n}{10}\text{-AgNO}_3$  (für CN) und 15.23 ccm (für Br).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NBrAs}$ . Ber. N 4.00, Br 22.86.

Gef. » 3.88, » 22.23.

Die Substanz ist ein weißes, äußerst leichtes Krystallpulver. An der Luft schmilzt sie zu einem Öl zusammen, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die dabei entstehende Substanz zeigt nach dem Umkrystallisieren den Schmp. des Oxybromids (siehe unten) von 118°.

Methyl-diphenyl-arsinoxybromid,  $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{Br})(\text{OH})$ ,

entsteht, wenn eine Lösung von 3 g Bromcyan in 30 ccm Äther mit einer solchen von 6.6 g Methyl-diphenyl-arsin in 66 ccm Äther ohne besondere Vorsichtsmaßregeln zusammengegeben wird. Die sich zuerst als Öl am Boden absetzende Substanz erstarrt nach einiger Zeit. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Äther abgossen und das Oxybromid aus Aceton umkrystallisiert. Stark glänzende, glas-helle, lichtbrechende Krystalle vom Schmp. 118°. Ausbeute an reinem Produkt 4.0 g.

0.4140 g Sbst.: 12.11 ccm  $\frac{n}{10}\text{-AgNO}_3$ . — 0.3608 g Sbst.: 10.60 ccm  $\frac{n}{10}\text{-AgNO}_3$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{OBrAs}$ . Ber. Br 23.46. Gef. Br 23.40, 23.51.

Das Methyl-diphenyl-arsinoxybromid ist in Wasser leicht mit saurer Reaktion löslich. Alkohol und heißes Aceton lösen leicht, Schwefelkohlenstoff schwer, Äther und Petroläther gar nicht.

<sup>1)</sup> Michaelis und Link, A. 207, 199 [1881].

<sup>2)</sup> Steinkopf und Schwen, B. 54, 1447 [1921].



Methyl-diphenyl-arsin-oxypikrat,  
 $(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}(\text{OH})[\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2]$ ,

entsteht aus kalt gesättigter, alkoholischer Lösung des Oxybromids mit einer gesättigten Lösung von Pikrinsäure. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 137°.

3.929 mg Subst.: 0.294 ccm N (25.5°, 757 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_3\text{As}$ . Ber. N 8.39. Gef. N 8.29.

Spaltung des Methyl-diphenyl-arsin-bromcyanids.

Apparatur und Arbeitsweise wie beim Dimethyl-phenyl-arsin-bromcyanid. Angewandt: 13.0 g Methyl-diphenyl-arsin und 6.0 g über Natrium destilliertes Bromcyan. Bei 53° stürmische Reaktion. Die Temperatur wurde bis auf 100° erhöht, bis die zuerst sehr lebhaft Gasentwicklung ganz aufgehört hatte. Dabei destillierten 3.3 g Brommethyl neben geringen Mengen Bromcyans über. Das im Kolben verbliebene rotbraune Öl erstarrte beim Abkühlen. Durch Zufügen von Äther konnten daraus nur ganz geringe Mengen einer schmierigen Masse, aber kein quartäres Bromid abgeschieden werden. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand im Vakuum in Kohlendioxyd-Atmosphäre rektifiziert. Nach 1.6 g Vorlauf siedeten 10.2 g konstant bei 191° und 11 mm Druck. Weiße, krystalline Masse, die nach dem Abpressen auf Ton den Schmp. 31.5° des Diphenyl-cyan-arsins zeigt.

0.3941 g Subst.: 18.65 ccm N (21°, 755 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NAs}$ . Ber. N 5.49. Gef. N 5.35.

Triphenyl-arsin-bromcyanid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{Br})(\text{CN})$ .

Apparatur und Arbeitsweise wie oben. Angewandt 1.4 g Bromcyan und 4.0 g Triphenyl-arsin in je 40 ccm Petroläther. Das Bromcyanid ist ein weißer, verhältnismäßig großkrystalliner Körper. Es beginnt bei 120° zu sintern und schmilzt unscharf bei 130—140°.

0.5988 g Subst.: 7.09 ccm  $\frac{7}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NBrAs}$ . Ber. N 3.40. Gef. N 3.22.

Triphenyl-arsin-bromcyanid bildet mit Wasser sofort ein Öl, das bald krystallin erstarrt. An der Luft geht das Bromcyanid in bei 168° schmelzendes Oxybromid (siehe unten) über.

Triphenyl-arsin-oxybromid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{Br})(\text{OH})$ ,

entsteht beim Zugeben einer Lösung von 10.6 g Bromcyan in 30 ccm käuflichem Äther zu einer solchen von 30.6 g Triphenyl-arsin in 100 ccm Äther. Zuerst löst sich der zunächst ausfallende Niederschlag

wieder auf, dann setzt unter geringer Gasentwicklung mit einem Schlage Krystallisation ein. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen wird abgesaugt. Ausbeute 37 g. Schmp. 166°. Nach dem Krystallisieren aus Aceton steigt dieser auf 168°. Schön ausgebildete, glänzende Krystalle. Aus der Mutterlauge kann durch Äther eine weitere Menge gefällt werden. Gesamtausbeute an reinem Produkt 27 g.

0.2718 g Sbst.: 6.73 ccm  $\frac{7}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>OBrAs. Ber. Br 19.86. Gef. Br 19.81.

Das Oxybromid ist in Äther und Petroläther gar nicht, in Schwefelkohlenstoff sehr schwer und in kaltem Wasser schwer löslich. Aceton löst kalt etwas, heiß leicht. Alkohol und Chloroform lösen sehr leicht.

Triphenyl-arsin-oxypikrat, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>As(OH)[O.C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], entsteht analog den früher beschriebenen Pikraten. Aus verdünntem Alkohol gelbe Nadeln vom Schmp. 162–163°.

0.2350 g Sbst.: 15.3 ccm N (18°, 756 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>As. Ber. N 7.62. Gef. N 7.48.

### Spaltung des Triphenyl-arsin-bromcyanids.

Die zur Spaltung verwendete Apparatur war folgende: Ein mit Gaszuleitungsrohr versehener Fraktionierkolben nahm das in oben angegebener Weise in Petroläther-Lösung dargestellte Bromcyanid auf. Die Darstellung ohne Lösungsmittel, wie bei den vorigen Spaltungen, war nicht angängig, weil jede Spur überschüssigen Bromcyans vermieden werden mußte, da von vornherein angenommen wurde, daß sich solches bei der Spaltung bildet, und sein quantitativer Nachweis sonst nicht möglich war. An den Kolben schloß sich ein U-Rohr und daran fünf Waschflaschen in Form weiter Reagensgläser, die als A–E bezeichnet werden mögen. In A befand sich wenig Quecksilber, um alle Feuchtigkeit, die von den übrigen Waschflaschen in den Kolben hätte dringen können, auszuschalten, um einmal eine hydrolytische Zersetzung des Bromcyanids zu vermeiden, dann aber auch, da sonst im Falle der Bildung von Dicyan bei der Spaltung sich dieses durch Übergang in Blausäure und Cyansäure im Entstehungszustande mit Wasser dem direkten Nachweis hätte entziehen können. B und C enthielten  $\frac{7}{10}$ -AgNO<sub>3</sub> Lösung, durch das Dicyan nach Th. Wallis<sup>1)</sup> in geringem Maße zwar gelöst, aber nicht gefällt wird; in D und E befand sich reinste Natronlauge, die zur Bindung eventuell entstandenen Dicyans (durch Übergang in Cyanid und Cyanat) dienen sollte. Durch den Fraktionierkolben wurde sauerstofffreier, trockner Wasserstoff gedrückt, am anderen Ende der Apparatur wurde schwach gesaugt.

7.3 g reines Triphenyl-arsin-bromcyanid wurde möglichst schnell in den Kolben gebracht und im Ölbade erhitzt. Schon bei

<sup>1)</sup> Th. Wallis. A. 345, 333 [1906].

gewöhnlicher Temperatur trat in B eine geringe Abscheidung von Cyansilber ein, ein Zeichen dafür, daß beim Einfüllen des Bromcyanids eine geringe Zersetzung durch Luftfeuchtigkeit stattgefunden hatte. Sie hörte nach wenigen Minuten wieder auf. Bei 130° (Bad) begann die Substanz zu schmelzen; gleichzeitig setzten sich in dem gekühlten U-Rohr weiße Krystalle ab. Nach 30 Min. wurde die Temperatur auf 150°, nach weiteren 10 Min. bis auf 175° gesteigert und hierbei noch 30 Min. gehalten. Dann konnte keine Zunahme der weißen Krystalle mehr festgestellt werden.

Die Krystalle erwiesen sich durch den Geruch, den bei 53° liegenden Schmp. (angegeben 52°) und die Reaktion mit Anilin und Pyridin als Bromcyan. Ausbeute 0.5 g.

In B wurden 0.005 g Cyansilber festgestellt; das entspricht nur Spuren von Blausäure. B und C enthielten dem Geruch nach noch gelöstes Bromcyan. Der rohen colorimetrischen Prüfung mit Anilin und Pyridin nach dürfte es sich um 0.2—0.3 g gehandelt haben, so daß die Gesamtausbeute 0.7—0.8 g betrug. Der Inhalt von D wurde auf 100 ccm aufgefüllt und noch Liebig auf Cyan titriert. Sie verbrauchten 1.51 ccm  $\frac{7}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>, enthielten also 0.08 g Dicyan. Er erwies sich als cyanfrei. Bromcyan war in D und E nicht vorhanden.

Der Inhalt des Fraktionierkolbens erstarrte beim Abkühlen zu einer harten, braunen Masse. Er hatte beim Versuch 0.9 g an Gewicht verloren. Mit trockenem Petroläther ließen sich 3 g herauslösen; diese erwiesen sich nach dem Verjagen des Petroläthers als Triphenyl-arsin vom Schmp. 60°.

0.1304 g Sbst.: 0.3374 g CO<sub>2</sub>, 0.0584 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>As. Ber. C 70.60, H 4.90.

Gef. > 70.57, > 4.98.

Der in Petroläther unlösliche Teil enthielt noch Stickstoff, der bei sofortiger Prüfung durch die Berlinerblau-Reaktion direkt nachgewiesen werden konnte. Nach mehrtägigem Stehen war er nur noch nach dem Aufschluß mit Kalium nachweisbar. Durch nochmaliges Erhitzen bis auf 210° konnte indessen eine weitere Abspaltung von Bromcyan, Cyan oder Blausäure nicht mehr erreicht werden. Alkohol löste einen Teil der Substanz auf. Mit Äther ließ sich daraus Triphenyl-arsinoxybromid vom Schmp. und Misch-Schmp. 168° ausfällen, ein Beweis für die Anwesenheit unveränderten Bromcyanids. Der in Alkohol unlösliche Teil ist ein braunes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Aus sehr viel siedendem Benzol kleine Kryställchen. Vielleicht lag Cyanurbromid vor. Zur näheren Untersuchung reichte die Menge nicht aus.