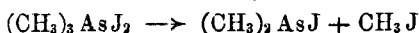


312. Wilhelm Steinkopf und Gustav Schwen: Zur Kenntnis organischer Arsen-Verbindungen, VI: Über die Spaltung von alkylierten bzw. arylierten Arsinoxybromiden.

[Aus dem Organ.-chem. Institut der Techn. Hochschule Dresden]

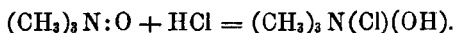
(Eingegangen am 2. September 1921.)

Die pyrogene Zersetzung von Dihalogeniden tertiärer Arsine ist mehrfach untersucht worden. Rein aliphatische sowie aliphatisch-aromatische Arsindihalogenide erleiden schon bei relativ tiefer Temperatur Spaltung in Halogenalkyl und die entsprechenden sekundären Halogenarsine, die man auf diese Weise recht leicht darstellen kann. So zerfällt z. B. Trimethyl-arsindijodid¹⁾ nach der Gleichung:

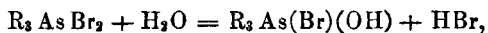


in Jodmethyl und Kakodyljodid. Analog gehen Dimethylphenyl-arsindichlorid²⁾ und -dibromid³⁾ bei 180° quantitativ in Chlor- bzw. Brommethyl und Methylphenylchlor- bzw. -bromarsin über. Dihalogenide rein aromatischer tertiärer Arsine erleiden die analoge Spaltung erst bei höherer Temperatur; z. B. wird Triphenyl-arsindichlorid⁴⁾ bei 245° noch nicht verändert; erst bei 280° findet Spaltung in Brombenzol und Diphenylchlorarsin statt.

Über die pyrogene Spaltung von Oxyhalogeniden tertiärer Arsine vom Typus $\text{R}_3 \text{As}(\text{Hlg})(\text{OH})$ ist dagegen unseres Wissens bisher nichts bekannt. Und doch ist das genauere Studium der Eigenschaften dieser Körper von einem gewissen Interesse mit Rücksicht auf die analogen Verbindungen in der Reihe der tertiären Amine. Dort erhält man die Trialkyl-oxy-ammoniumhalogenide aus Amin-N-oxyden mit Halogenwasserstoffsäuren, z. B. das Trimethyl-oxy-ammoniumchlorid nach der Gleichung:



Während aber die Oxyhalogenide tertiärer Arsine leicht durch partielle Hydrolyse von Trialkyl- (bzw. -aryl-)arsin-dihalogeniden oder -bromcyaniden nach den Gleichungen:



erhalten werden können, läßt sich nach Hantzsch und Graf⁵⁾ die

¹⁾ Cahours, A. 112, 228 [1859].

²⁾ Steinkopf und Mieg, B. 53, 1017 [1920].

³⁾ Winmil, Soc. 101, 723 [1912].

⁴⁾ La Coste und Michaelis, A. 201, 243 [1880].

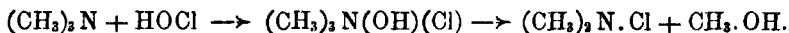
⁵⁾ Hantzsch und Graf, B. 38, 2154 [1905].

analoge Reaktion in der Stickstoff-Reihe nicht durchführen, sondern die Amindibromide spalten sich mit Kali nach der Gleichung:



in tertiäres Amin und unterbromige Säure.

Andererseits haben Willstätter und Iglauer¹⁾ durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Trimethylamin Dimethyl-chloramin erhalten, dessen Bildung sie auf die intermediäre Entstehung von Oxyhalogeniden zurückführen:



Die aus Amin-oxyden und Halogenwasserstoff-säuren erhältlichen stabilen Verbindungen formulieren sie als Oxoniumsalze, z. B. $(CH_3)_3N:O \left\langle \begin{smallmatrix} H \\ Cl \end{smallmatrix} \right\rangle$ ²⁾. Nach Hantzsch³⁾ liegt nun bei den aus Amin-oxyden und Halogenwasserstoffsäure und den aus tertiären Aminen und unterchloriger Säure entstehenden Körpern Koordinationsisomerie im Sinne Werners vor, derart, daß die ersteren als Trialkyl-halogen-ammoniumhydrate der Form I., die letzteren als Trialkyl-oxy-ammoniumhalogenide der Form II. entsprechen:



Während so nach Hantzsch diese Reaktionen als Beweis gegen die Fünfwertigkeit des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen angesehen werden können, schließen Hantzsch und Hibbert⁵⁾ aus der Tatsache, daß analoge Koordinationsisomere in der Reihe der Phosphor-, Arsen- und Antimonverbindungen nicht erhalten werden konnten, daß in den entsprechenden Halogenderivaten dieser Elemente das Halogen direkt an die Zentralatome gebunden ist, daß also Phosphor, Arsen und Antimon im Gegensatz zum Stickstoff wirklich fünfwertig auftreten können. Bei der großen Ähnlichkeit, die aber außer anderen Derivaten beispielsweise die Bromcyan-Additionsprodukte tertiärer Amine und Arsine zwar nicht bei der Hydrolyse, wohl aber bei der direkten Spaltung zeigen⁶⁾, erscheint eine so völlig verschiedenartige Auffassung sonst so ähnlicher Verbindungen nicht als wahrscheinlich. Auch Weinland⁷⁾ faßt übrigens Ammonium-, Arso-

¹⁾ Willstätter und Iglauer, B. **33**, 1636 [1900].

²⁾ s. a. A. Werner, Neuere Anschauungen, 2. Aufl., S. 210.

³⁾ Hantzsch, B. **38**, 2161 [1905].

⁴⁾ s. dazu auch Meisenheimer, A. **397**, 275 [1913].

⁵⁾ Hantzsch und Hibbert, B. **40**, 1508 [1907].

⁶⁾ s. die voranstehende Mitteilung von Steinkopf und Schwen.

⁷⁾ Weinland, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen (1919), S. 204.

nium- und Phosphonium-Verbindungen als gleichartig auf. Wir hofften nun weitere Aufschlüsse hierüber aus der näheren Kenntnis und dem Vergleich der Eigenschaften der Oxyhalogenide tertiärer Arsine mit denen der Amine, und da ihre hydrolytische Spaltung genügend bekannt ist, haben wir die Spaltung durch Erhitzen näher untersucht. Wir beabsichtigen, auch die Spaltung der Oxyhalogenide tertiärer Amine näher zu prüfen; da wir aber hierzu in nächster Zeit noch nicht kommen werden, berichten wir im Folgenden über die pyrogene Spaltung des Dimethyl-phenyl-arsinoxybromids und des Triphenyl-arsinoxybromids.

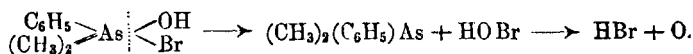
Die Spaltung des ersteren haben wir im Vakuum und unter Atmosphärendruck durchgeführt. Im ersteren Falle entstand bei einer Temperatur von 160–180° außer einem im Kolben verbleibenden Rückstand ein höher siedendes Destillat und ein tiefer siedendes Kondensat. Der Kolbenrückstand erwies sich als ein Gemisch von Trimethyl-phenyl-arsoniumbromid mit einem Körper, der seinen Eigenschaften nach als Methyl-phenyl-arsinsäure angesprochen werden darf. Das höher siedende Destillat ließ sich mit Hilfe der früher¹⁾ beschriebenen Trennungsmethode durch Erhitzen mit Jodmethyl in einen äther-unlöslichen Teil überführen, der sich in Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid und Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid trennen ließ. Demnach mußten im Destillat Dimethyl-phenyl-arsin und Methyl-phenyl-brom-arsin vorhanden gewesen sein. Ein in Äther löslicher Anteil bestand den Reaktionen nach höchstwahrscheinlich aus Phenyl-dibrom-arsin. Das leicht siedende Kondensat schließlich enthielt Brommethyl, Wasser und Methylalkohol.

Bei der Spaltung unter Atmosphärendruck, bei einer bis auf 195° gesteigerten Temperatur, destillierten nur Brommethyl, wäßrige Bromwasserstoffsäure und Methylalkohol. Der Kolbenrückstand war z. T. äther-löslich, z. T. -unlöslich. Aus dem unlöslichen Teil ließ sich außer wenig arseniger Säure Trimethyl-phenyl-arsonium-bromid isolieren. Der äther-lösliche Teil lieferte mit Jodmethyl Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid, Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid, Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodid und Diphenyl-jod-arsin. Unter Berücksichtigung der früher näher beschriebenen Verhältnisse¹⁾ müssen also Dimethyl-phenyl-arsin, Methyl-phenyl-brom-arsin und Diphenyl-brom-arsin vorgelegen haben.

¹⁾ Steinkopf und Schwen, B. 54, 1446 [1921].

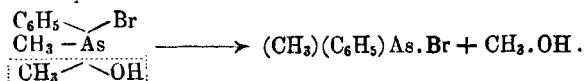
Demnach dürfte die Spaltung des Dimethyl-phenyl-arsinoxybromids beim Erhitzen sich nach mehreren Richtungen und zwar folgendermaßen vollziehen:

1. Spaltung in Dimethyl-phenyl-arsin und unterbromige Säure; letztere ist als solche nicht nachweisbar, sondern zerfällt in ihre Spaltprodukte, Bromwasserstoff und Sauerstoff:



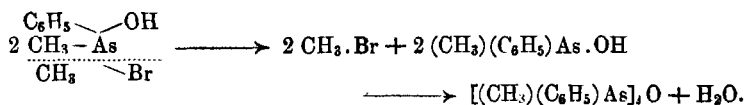
Diese Spaltung wäre analog derjenigen, die die Trialkyl-halogen-ammoniumhydrate der Form $[\text{R}_3\text{N}(\text{Hlg})\text{OH}]$ erleiden.

2. Spaltung in Methyl-phenyl-brom-arsin und Methylalkohol:

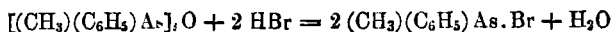


Auch diese Spaltung wäre derjenigen der Trialkyl-halogen-ammoniumhydrate entsprechend, die ja nach Willstätter Dialkyl halogen-amine zu bilden vermögen.

3. Spaltung in Brommethyl und methyl-phenyl-arsinige Säure bzw. Methyl-phenyl-arsin-oxyd und Wasser:



Das Arsin-oxyd wird aber als solches nicht nachweisbar sein, sondern mit dem nach 1. entstandenen Bromwasserstoff nach der Gleichung:



in Methyl-phenyl-brom-arsin übergehen. Vielleicht wird auch die methyl-phenyl-arsinige Säure durch den nach 1. gebildeten Sauerstoff z. T. zur Methyl-phenyl-arsinsäure oxydiert.

4. Das Trimethyl-phenyl-arsoniumbromid entstammt einer sekundären Reaktion durch teilweise Einwirkung des abgespaltenen Brommethyls auf das nach 1. entstandene Dimethyl-phenyl-arsin.

Für die Bildung des wahrscheinlich noch vorhandenen Phenyl-dibromarsins steht eine Erklärung noch aus. Daß z. T. eine weitergehende Zersetzung eingetreten ist, zeigt die Bildung von arseniger Säure.

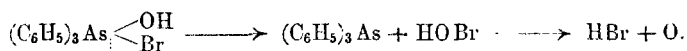
Wir haben dann weiter, in der Hoffnung, zu einfacheren Spaltungserscheinungen zu kommen, Triphenyl-arsinoxybromid durch Erhitzen im Vakuum zersetzt. Analog der eingangs erwähnten Zersetzung von Dibromiden rein aromatischer tertiärer Arsine ist auch hier eine höhere Temperatur (bis zu 250°) zur Spaltung erforderlich, und auch dann verläuft sie, ebenso wie die des Triphenyl-arsin-bromcyanids¹⁾, nicht quantitativ. Aus dem übergehenden Destillat läßt

¹⁾ s. die voranstehende Mitteilung.

sich Brom-benzol herausfraktionieren. Der Rest liefert bei der üblichen Behandlung mit Jodmethyl ein Gemisch von Methyl-triphenyl-arsoniumtrijodid, Dimethyl-diphenyl arsoniumtrijodid und Dimethyl-diphenyl-arsoniumjodid. Wieder unter Berücksichtigung der früher¹⁾ beschriebenen Wanderung des Jods vom Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodid zum Methyl-triphenyl-arsoniumjodid ist somit die Anwesenheit von Triphenylarsin und Diphenyl-brom-arsin im Destillat bewiesen. Außerdem bildete sich ein leichter siedendes Kondensat, das aus Brom-benzol, Wasser und Bromwasserstoff bestand. Phenol konnte weder im Kolbenrückstand noch im Destillat nachgewiesen werden.

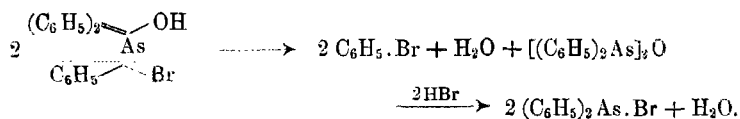
Die Spaltung des Triphenyl-arsinoxybromids ist demnach in der Tat einfacher und zwar in folgenden zwei Richtungen verlaufen:

1. Spaltung in Triphenyl-arsin und unterbromige Säure bezw. deren Zersetzungsprodukte, Bromwasserstoff und Sauerstoff:



Die Spaltung entspricht der Spaltung 1. beim Dimethyl-phenyl arsinoxybromid und ist ebenfalls analog derjenigen der Trialkyl-halogen-ammoniumhydrate.

2. Spaltung in Brom-benzol und diphenyl-arsinige Säure bezw. deren Anhydrid (und Wasser), das mit dem nach 1. gebildeten Bromwasserstoff in Diphenyl-brom-arsin übergegangen ist:



Die Spaltung entspricht der unter 3. beschriebenen des Dimethyl-phenyl-arsinoxybromids. Eine Spaltung analog 2., bei der Phenol hätte auftreten müssen, ist nicht eingetreten.

Die Versuche zeigen, daß Oxybromide tertiärer Arsine beim Erhitzen z. T. ganz analoge Spaltungen erleiden, wie die Trialkyl-halogen-ammoniumhydrate für sich oder beim Behandeln mit Kali. Man könnte daher versucht sein, ihnen die Formeln $[\text{R}_3\text{As}(\text{Br})]\text{OH}$ zuzusprechen. Andererseits liefern sie aber, wie bekannt, bei völliger Hydrolyse Trialkyl- bzw. -aryl-arsin-oxyde bzw. deren Hydrate, ein Verhalten, das ebenso wie die pyrogene Spaltung in Bromalkyl bzw. -aryl und dialkyl- (bzw. -aryl-) arsinige Säure mit der Formulierung als $[\text{R}_3\text{As}(\text{OH})]\text{Br}$ im Einklang stünde. Durch die Formulierung mit fünfwertigem Arsen: $\text{R}_3\text{As} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Br} \end{array}$ läßt sich dies Verhalten zwar, wie

¹⁾ Steinkopf und Schwen, a. a. O.

oben gezeigt, in Formeln wiedergeben, aber nicht wohl erklären. Es muß Sache weiterer Untersuchungen sein, Klarheit in diese Verhältnisse zu bringen.

Versuche.

Spaltung von Dimethyl-phenyl-arsinoxybromid im Vakuum.

Als Apparatur diente ein mit Capillare versehener Claisen-Kolben, an den sich als Vorlage zunächst ein Saugfläschchen, dann ein mit flüssiger Luft gekühltes, zum Zwecke nachherigen Abschmelzens beiderseitig capillar ausgezogenes Waschfläschchen anschloß. In den Kolben wurden 20.4 g bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum bei 100° getrocknetes Dimethyl-phenyl-arsinoxybromid gegeben und im Ölbad bei 13–15 mm Druck in Stickstoff-Atmosphäre erwärmt. Bei 160° (Bad) Beginn des Schmelzens und der Zersetzung. Dabei destilliert ein Öl über. Nach 40 Min. traten bei 178° Badtemperatur Nebel im Apparat auf; gleichzeitig wurde der Kolbeninhalt mit einem Schläge fest. Der Versuch wurde daher abgebrochen. Der Kolbenrückstand betrug 8 g, im Saugfläschchen befanden sich 8.4 g Destillat und im Waschfläschchen 3.6 g eines farblosen, aus 2 Schichten bestehenden Kondensats. Gesamtausbeute an Spaltungsprodukten demnach 20.0 g. Der Kolbeninhalt bildete eine weiße, etwas schmierige Krystallmasse. Durch Aufnehmen in Alkohol, wobei eine Spur eines weißen Pulvers ungelöst blieb, und Versetzen mit nicht zu viel Äther wurden aus 6.6 g des Rückstandes 3.8 g weißer Krystalle erhalten, die zunächst unscharf bei etwa 200°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aber bei 278° schmolzen. Misch-Schmelzpunkt mit Trimethyl-phenyl-arsoniumbromid: 280°.

Aus der Mutterlauge setzten sich bei weiterem Versetzen mit Äther nach längerem Stehen leicht verschmierende Krystalle ab. Aus Aceton weiße Nadeln vom Schmp. 177°. Misch-Schmelzpunkt mit Methyl-phenyl-arsinsäure, deren Schmelzpunkt zwar zu 179.5° angegeben, aber bei einem nach der Vorschrift von Bertheim¹⁾ hergestellten Präparat zu 177° gefunden wurde, ebenso. Leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion gegen Lackmus und mit neutraler gegen Methylorange.

Das bei der Spaltung gewonnene Destillat ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit von starker Reizwirkung. An der Luft, vor deren Einwirkung es geschützt wurde, setzte es sehr bald Krystalle ab. 5.04 g davon wurden mit 20 g Jodmethyl 2 Std. im Rohr auf 100°

¹⁾ Bertheim, B. 48, 353 [1915].

erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit heißem Alkohol aus dem Rohr entfernt und nach dessen Verdunsten mit Äther behandelt. Dabei gingen 0.58 g in Lösung, während 100 g ungelöst blieben. Dieser Teil wurde in der früher beschriebenen Weise mit Aceton und Äther getrennt in 1.31 g Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid vom Schmp. und Misch-Schmp 247° und 8.78 g Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid vom Schmp. und Misch-Schmp. 103°. Der ätherlösliche Teil ergab bei nochmaliger Behandlung mit Jodmethyl außer 0.45 g in Äther Löslichem noch 0.3 g Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid. Der äther-lösliche Teil ist in Wasser sehr wenig mit saurer Reaktion löslich. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischem Silbernitrat intensive Bromsilber-Fällung; mit phosphoriger Säure tritt Reduktion anscheinend zu einem Bromarsenobenzol ein. Den Reaktionen nach liegt also wahrscheinlich Phenyl-dibrom-arsin vor.

Die gefundenen Mengen entsprechen folgenden, im ursprünglichen Destillat vorhandenen Körpern:

1.31 g Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid		
	= 0.74 g Dimethyl-phenyl-arsin	= 14.9 %
9.03 » Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid		
	= 3.86 g Methyl-phenyl-brom-arsin	= 76.6 »
0.45 » Phenyl-dibrom-arsin		= 8.9 »
	zusammen	100.4 %

Für ein so zusammengesetztes Gemisch werden 29.47 % Brom verlangt. Die Analyse ergab in der Tat diesen Wert:

0.3584 g Subst.: 0.2509 g AgBr.
Gef. Br 29.78.

Das Beispiel zeigt also die Zuverlässigkeit der Trennung von primären und sekundären Halogen-arsinen und tertiären Arsinen mit Hilfe der Jodmethyl-Methode.

Das aus zwei wasserhellen Schichten in dem gekühlten Waschfläschchen erhaltene Kondensat wurde im gekühlten Scheidetrichter getrennt. Die untere Schicht zeigte den Sdp. 5° des Brommethyls. Die obere Schicht reagierte mit Calciumcarbid unter Gasentwicklung, bläute entwässertes Kupfersulfat und gab nach dem Behandeln mit einer oxydierten, glühenden Kupferspirale beim Versetzen mit Resorcinlösung und Unterschichten mit konz. Schwefelsäure eine rosarote Zone¹⁾, enthielt also Methylalkohol und Wasser.

Spaltung von Dimethyl-phenyl-arsinoxybromid unter Atmosphärendruck.

Die Apparatur war die gleiche wie beim vorigen Versuch, nur wurde zwischen Kolben und Saugflasche ein kurzer Wasserkühler ge-

¹⁾ Mulliken und Scudder, Am. 21, 266 [1898].

schaltet. Der Apparat war beiderseitig durch Phosphorpentoxyd-Rohre vor Luftfeuchtigkeit geschützt. Das Waschfläschchen wurde mit Aceton-Kohlensäure gekühlt. Während des Versuches wurde peinlichst getrocknetes Kohlendioxyd durch die Apparatur gedrückt. Angewandt: 33 g Oxybromid. Bei 160° Schmelzen und Gasentwicklung und Beginn der Destillation einer farblosen Flüssigkeit. Bei 185—190° lebhaftes Sieden und Schäumen. 2 Stdn. nach Versuchsbeginn war die Temperatur bis auf 195° gesteigert. Danach befanden sich: im Kolben 27.7 g, im Kühler und Saugfläschchen 2.1 g Destillat und im gekühlten Waschfläschchen 28 g Kondensat; zusammen 32.6 g. Das Kondensat zeigte den Sdp. 5° des Brommethyls; das Destillat enthielt Methylalkohol und wäßrige Bromwasserstoffsäure. Der Kolbenrückstand ließ sich in 16.4 g Äther-unlösliches und 11.3 g Äther-lösliches trennen. Ersteres, eine weiße Krystallmasse vom Schmp. 280°, ist nicht einheitlich. Alkohol hinterläßt aus 5 g der Substanz 0.7 g eines unlöslichen Teiles, der unlöslich in Wasser und löslich in Salzsäure ist, mit Schwefelwasserstoff Arsensulfid gibt, in Bicarbonat-Lösung Jod-Jodkalium sofort entfärbt, auf dem Spatel unzersetzt sublimiert, sich also als Arsentrioxyd erweist. Gesamtausbeute daran 2.3 g.

Aus der alkoholischen Lösung fallen beim Abkühlen und Versetzen mit Äther 4 g weißer Krystalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 282° des Trimethyl-phenyl-arsoniumbromids aus.

0.3383 g Sbst.: 12.16 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₉H₁₄BrAs. Ber. Br 28.88. Gef. Br 28.76.

5.3 g des äther-löslichen Teiles wurden wie oben mit Jodmethyl 2 Stdn. bei 100° behandelt und die Reaktionsprodukte wie früher getrennt. Neben 1.15 g äther-löslicher Substanz waren 0.35 g eines Monojodids entstanden, das nach dem Krystallisieren aus Alkohol Schmp. und Misch-Schmp 246° des Trimethyl-phenyl arsonium-jodids zeigte. Das entstandene Perjodid (8.7 g) ließ sich durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol in einen bei 102° und einen bei 69° schmelzenden Körper trennen. Ersterer erwies sich durch den bei 103° liegenden Misch-Schmelzpunkt als Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid, letzterer als Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodid. Der ätherlösliche Rückstand erstarrte beim Impfen mit Spuren von Diphenyljod-arsin restlos zu einer bei 38° schmelzenden Masse, die nach dem Krystallisieren aus Alkohol Schmp. und Misch-Schmp. 40.5° des Diphenyl-jod-arsins zeigte.

Spaltung des Triphenyl-arsinoxybromids im Vakuum.

Apparatur wie bei den vorigen Versuchen. Angewandt: 10 g Triphenyl-arsinoxybromid, die zunächst ohne Vakuum im

Kohlendioxyd-Strom erhitzt wurden. Bei 168° begann Schmelzen und Gasentwicklung. Da aber beim Erhitzen bis auf 175° nur ein Verlust von 0.2 g Substanz eintrat, wurde im Wasser-Vakuum weiter erhitzt. Bei 240° (Bad) und 17 mm Druck begann eine schwach gelbliche Flüssigkeit überzudestillieren. Die Temperatur wurde innerhalb 1 Stde. bis auf 250° erhöht. Danach waren vorhanden: Kolbenrückstand 5 g, Destillat 4.5 g, Kondensat 0.4 g, zusammen 9.9 g.

Der Kolbenrückstand war eine glasige, phenol-freie Masse, die auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war. Daß darin noch unzersetztes Oxybromid vorhanden war, ließ sich indessen durch Lösen in absol. Alkohol und Sättigen der Lösung mit Schwefelwasserstoff nachweisen. Dabei fielen gelbliche Nadeln des Triphenylarsin-sulfids aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 160° schmolzen. Misch-Schmelzpunkt mit aus reinem Oxybromid dargestelltem, bei 162° schmelzendem Sulfid: 161°¹⁾.

Aus dem Destillat, einem schwach gelblichen Öl, ließen sich 0.3 g einer farblosen Flüssigkeit vom Geruch und Sdp. 156° des Brombenzols gewinnen. Von den höher siedenden Teilen wurden 2.7 g mit 15 g Jodmethyl 3 Stdn. bei 100° behandelt. Bei der üblichen Aufarbeitung wurden erhalten: 0.82 g äther-löslicher Substanz, in der dem Geruch nach noch Brombenzol enthalten war, 0.6 g Monojodid und 3.23 g Perjodid. Das Monojodid stellte nach dem Krystallisieren aus Alkohol-Äther weiße Krystalle vom Schmp. und Misch-Schmp. 190° des Dimethyl-diphenyl-arsoniumjodids dar. Das Perjodid wurde aus Alkohol fraktioniert krystallisiert. Dabei ergaben die ersten ausfallenden Anteile nach mehrmaliger Krystallisation Nadeln vom Schmp. 69° des Methyl-diphenyl-arsoniumtrijodids. Beim weiteren Stehen setzten sich braunschwarze Nadeln vom Schmp. 106° ab. Misch-Schmelzpunkt mit Methyl-triphenyl-arsoniumtrijodid ebenso. Auffallend war die Nadelform dieses Körpers, der sonst²⁾ nur in Blättchen erhalten worden war. Beim Impfen der

¹⁾ Triphenylarsin-sulfid wurde in unreinem Zustand und in geringer Ausbeute aus Triphenylarsin und Schwefel erhalten (La Coste und Michaelis, A. 201, 244 [1880]). In reinem Zustand entsteht es durch Kochen von Triphenylarsindichlorid mit gelbem Schwefelammonium (dieselben) oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Triphenylarsindihydroxyds (Philipps, B. 19, 1032 [1886]). Bei der Leichtigkeit der Darstellung des Triphenylarsinoxybromids (s. die voranstehende Mitteilung) dürfte seine Darstellung daraus am zweckmäßigsten sein.

²⁾ B. 54, 1461 [1921].

heißen alkoholischen Lösung mit einer Spur blättchenförmigen Trijodids fiel indessen die ganze Masse in Form brauner Blättchen aus.

Im Kondensat befand sich neben einer öligen, nach Brom benzol riechenden Substanz nur wäßrige Bromwasserstoffsäure. Phenol war weder im Destillat, noch im Kondensat nachzuweisen.

313. Hans Heinrich Schlubach und Fritz Ballauf: Über das Tetraäthylammonium (II.) (2. Mitteilung über Ammonium-Radikale).

[Aus dem Chem. Labor. der Bayr. Akademie d. Wissensch in München.]

(Eingegangen am 27. August 1921.)

Von dem einen von uns¹⁾ sind einige Beobachtungen beschrieben worden, die es wahrscheinlich machten, daß bei der Elektrolyse von Tetraäthylammoniumchlorid in flüssigem Ammoniak das freie Tetraäthylammonium an der Kathode abgeschieden wird und mit blauer Farbe in Lösung geht.

Zur weiteren Untersuchung dieser blauen Lösung wurde zunächst der zur Elektrolyse dienende Apparat verbessert. Ferner wurde anstatt des Chlorids das Tetraäthylammoniumjodid als Ausgangsmaterial gewählt, da das an der Anode entwickelte Chlor bereits bei -70° mit dem Lösungsmittel reagiert²⁾ und durch Bildung von Ammoniumchlorid zu unerwünschten Nebenreaktionen Anlaß gibt, während nach H. Moissan³⁾ das Jod bei der gleichen Temperatur noch nicht mit Ammoniak reagiert. Durch spektroskopische Prüfung wurde die Abwesenheit von Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle in dem Jodid festgestellt.

A. Gewinnung der blauen Form des Tetraäthylammoniums durch Elektrolyse.

Bei der Elektrolyse des Jodids treten genau die gleichen Erscheinungen an der Kathode auf, wie sie beim Chlorid bereits beschrieben wurden. Die erhaltene tiefblaue Lösung wurde in ihrem Verhalten gegen folgende Reagenzien untersucht.

Mit Jod⁴⁾ tritt augenblickliche Entfärbung ein. Beim Verdampfen des Ammoniaks scheiden sich Krystalle aus, die nach dem Reinigen durch Analyse als Tetraäthylammoniumjodid identifiziert wurden.

¹⁾ B. 53, 1689 [1920]. ²⁾ a. a. O., 1692. ³⁾ C. r. 133, 713 [1901].

⁴⁾ Zu diesem Versuch wurde Tetraäthylammoniumchlorid elektrolysiert.