

236. Wilhelm Steinkopf und Paul Smie: Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, IX.¹⁾: Darstellung neuer Typen organischer Arsenverbindungen.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

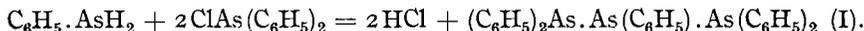
(Eingegangen am 27. Mai 1926.)

Die Einwirkung von sekundären Arsinen auf sekundäre Halogen-arsine führt bekanntlich zu Kakodylen (Gleichung a), die von primären Arsinen auf primäre Halogen-arsine zu Arsenoverbindungen (Gleichung b):

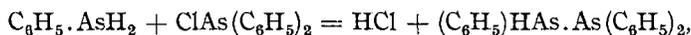


Man hat aber unseres Wissens nie versucht, primäre Arsine mit sekundären Halogen-arsinen bzw. sekundäre Arsine mit primären Halogen-arsinen zur Reaktion zu bringen, obwohl dabei ganz neue Typen organischer Arsenverbindungen zu erwarten sind.

Wir haben das getan, weil wir ein Pentaphenyl-triarsin (I) darstellen wollten, um dieses Arsen-Analoge des Oktaphenyl-propans auf eventuelle Dissoziation in freie Arsenradikale bzw. deren Umsetzungsprodukte zu studieren. Wir versuchten zunächst Folgendes:



Beim Zusammengeben der Äther-Lösungen der Komponenten in Kohlendioxyd-Atmosphäre schieden sich erst beim Erhitzen zum Sieden unter lebhafter Chlorwasserstoff-Entwicklung weiße Krystallnadelchen aus. Der äußerst empfindliche Körper, dessen Isolierung ebenfalls unter völligem Luft-Abschluß vorgenommen werden mußte, gab bei völliger Oxydation ein Gemisch von Mono- und Diphenylarsinsäure. Ihn zu analysieren, gelang nur unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln; der ermittelte, infolge der Zersetzlichkeit nicht sehr sichere Arsen-Gehalt betrug 37.82% (ber. 36.86%). Trotzdem konnte der Körper nicht das erwartete Pentaphenyl-triarsin sein, denn es zeigte sich, daß bei seiner Entstehung nur die Hälfte des Diphenylchlorarsins umgesetzt, der Rest im ätherischen Filtrat wiedergefunden wurde. Danach konnte die Reaktion nur nach folgender Gleichung verlaufen sein:



und der neue Körper mußte das Triphenyl-diarsin sein (As ber. 39.24%). Da die Analyse so zersetzlicher Körper bei so nahe beieinander liegenden Arsen-Gehalten keinen sicheren Aufschluß geben konnte, wurde das Produkt entsprechend den Untersuchungen von Steinkopf und Schwen²⁾ zunächst jodiert und dann der erschöpfenden Jodmethylierung unterworfen. Aus dem Verhältnis des dabei gewonnenen Phenyl-dijodarsins und Dimethyl-diphenylarsoniumtrijodids, das ja aus primär gebildetem Diphenyljodarsin entstanden sein mußte, ergab sich ein Verhältnis von Phenyl-dijodarsin zu Diphenyljodarsin = 0.9:1, also äquimolekular, wie es nach der Gleichung: $(C_6H_5)_2As.AsH(C_6H_5) + 2J_2 = (C_6H_5)_2AsJ + C_6H_5.AsJ_2 + HJ$ zu erwarten war. Beim Pentaphenyl-triarsin hätte das Verhältnis 1:2 sein müssen.

¹⁾ 8. Mitteilung: Steinkopf, Donat und Jaeger, B. 55, 2597 [1922].

²⁾ B. 54, 1459 [1921].

Auch der umgekehrte Versuch der Kondensation von Diphenylarsin mit Phenyl-dichlor-arsin verlief nicht im Sinne der Gleichung: $2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{AsCl}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As} \cdot \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{HCl}$; es reagierte auch hier nur ein Mol des Arsins unter Bildung des Triphenylchlor-diarsins (II): $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH} + \text{Cl}_2\text{AsC}_6\text{H}_5 = \text{HCl} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As} \cdot \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}$ (II).

Der Körper ist an der Luft etwas beständiger als das nicht-chlorierte Produkt, immerhin aber doch so unbeständig, daß die Chlor-Bestimmung einen etwas zu niedrigen Wert ergab. Oxydation führt ihn in ein Gemisch von Phenyl- und Diphenylarsinsäure über.

Unsymmetrische Kakodyle sind bisher nicht bekannt. Körper vom Typus des Triphenylchlor-diarsins stehen ihrer Konstitution nach in der Mitte zwischen Tetraphenyl-diarsin (Phenylkakodyl) und Dimethyl-dijod-diarsin (Jodarsenobenzol). Dieser Stellung entspricht auch etwa der Grad seiner Sauerstoff-Empfindlichkeit. Wir haben ferner versucht, ein unsymmetrisches Diarsin vom Typus $\text{R}_2\text{As} \cdot \text{AsR}'_2$ darzustellen, indem wir Diphenylarsin mit Kakodylchlorid reagieren ließen. Dabei entstand jedoch nach Versuchen von H. Dudek nicht das erwartete *asymm.* Dimethyl-diphenyl-diarsin, $(\text{CH}_3)_2\text{As} \cdot \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, sondern es trat eine Art Disproportionierung unter Bildung der symmetrischen Verbindungen Kakodyl und Phenylkakodyl ein im Gegensatz zum Verhalten der Arsenverbindungen, bei denen das Bestreben, unsymmetrische Körper zu bilden, so groß ist, daß diese nicht nur aus Arsinen und Arsinoxyden³⁾ nach der Gleichung $\text{R} \cdot \text{AsH}_2 + \text{OAs} \cdot \text{R}' = \text{R} \cdot \text{As} \cdot \text{As} \cdot \text{R}' + \text{H}_2\text{O}$, sondern auch durch gemeinsame Reduktion zweier verschiedener Arsinsäuren oder Arsinoxyde⁴⁾ entstehen, obwohl dabei die Bildung symmetrischer Körper ebenso leicht möglich wäre. Nach Karrer⁵⁾ bildet sich sogar durch gemeinsames Lösen zweier symmetrischer Arsenverbindungen verschiedener Zusammensetzung die unsymmetrische Form.

Wir haben dann das Triphenyljod-diarsin analog aus Diphenylarsin und Phenyl-dijod-arsin darzustellen versucht. Hier fiel erst aus konzentriertesten Äther-Lösungen beim Erwärmen ein gelber Körper aus, der an der Luft so zersetzlich war, daß er schon nach 10 Min. zum großen Teil in ein gelbes Öl übergegangen war. Seine Analysenwerte (ber. J 24.99, As 28.84; gef. J 45.16, As 25.98, 27.27) zeigten, daß der erwartete Körper nicht vorliegen konnte. Man konnte daran denken, daß hier wie bei den Dudekschen Versuchen Disproportionierung des primär entstandenen Triphenyljod-diarsins zu den symmetrischen Umlagerungsprodukten Tetraphenyl-diarsin und Jodarsenobenzol entsprechend der Gleichung: $2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As} \cdot \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{J} \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As} \cdot \text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + (\text{C}_6\text{H}_5)\text{JAs} \cdot \text{AsJ}(\text{C}_6\text{H}_5)$, eingetreten und der Körper Jodarsenobenzol wäre, worauf die Analysen gut stimmen würden (ber. J 45.50, As 26.88). Dagegen spricht aber einmal die große Luft-Empfindlichkeit des entstandenen Körpers und weiter die Tatsache, daß im ätherischen Filtrat nicht Tetraphenyl-diarsin, sondern Diphenyljod-arsin gefunden wurde. Bei der Luft-Oxydation lieferte der Körper Phenyl-dijod-arsin und Phenylarsinsäure. Eigenschaften und Analyse zeigen, daß ihm nur

³⁾ Kahn, Ch.-Ztg. **1912**, 1099., D. R. P. 254187.

⁴⁾ Kahn, C. **1912**, II 1414; D. R. P. 251104.

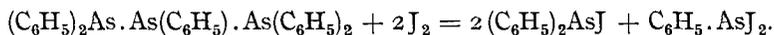
⁵⁾ B. **49**, 1648 [1916].

⁶⁾ Am. Soc. **33**, 152 [1911].

Welche Annahme richtig ist, wird sich kaum entscheiden lassen. Die leichte Additionsfähigkeit der Kakodyle spricht mehr für die erste. Beide stützen aber den oben angegebenen Entstehungs-Mechanismus des Phenyl-monojod-arsins. Körper von diesem Typus sind bisher nicht bekannt gewesen.

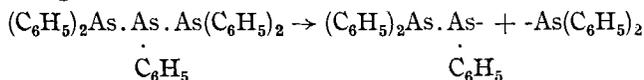
Die angestrebte Darstellung des Pentaphenyl-triarsins ließ sich leicht im Sinne der oben angegebenen Gleichung I verwirklichen, wenn die Einwirkung der Komponenten statt in Äther in Alkohol bei höherer Temperatur erfolgte. Damit war die Gewinnung des ersten Repräsentanten eines Körpers mit einer Kette aus drei Arsen-Atomen geglückt. Brachte man Diphenylarsin mit Phenyl-dijod-arsin zur Reaktion, so traten kleine Mengen eines amorphen, jod-haltigen Körpers als Nebenprodukt auf, so daß das gebildete Triarsin nicht völlig rein war. Dieser Übelstand verschwand sofort, als Diphenyl-chlor-arsin mit Phenyl-arsin zur Reaktion gebracht wurde; das Triarsin fiel dann in reinen, kurzen, weißen Nadeln aus. Auch hier würde die Analyse keinen Beweis für die Konstitution liefern; diese wurde daher wieder durch Jodierung und nachfolgende Jodmethylierung ermittelt.

Jod spaltet das Pentaphenyl-triarsin in ein Gemisch von Phenyl-dijod-arsin und Diphenyl-jod-arsin:



Ein solches Gemisch verlangt 45.42% Jod, während 46.38% ermittelt wurden. Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Jodierungsprodukt entstanden Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodid (aus dem Diphenyl-jod-arsin) und Phenyl-dijod-arsin im molekularen Verhältnis 2 : 0.8 (ber. 2 : 1).

Das Pentaphenyl-triarsin ist das Arsen-Isologe des Oktaphenyl-propans, und wie letzteres in Pentaphenyl-äthyl und Triphenyl-methyl dissoziiert, prüften wir, ob ersteres in Lösung bei höherer Temperatur Anzeichen einer Dissoziation in Triphenyl-diarsyl und Diphenyl-arsyl entsprechend der Gleichung:



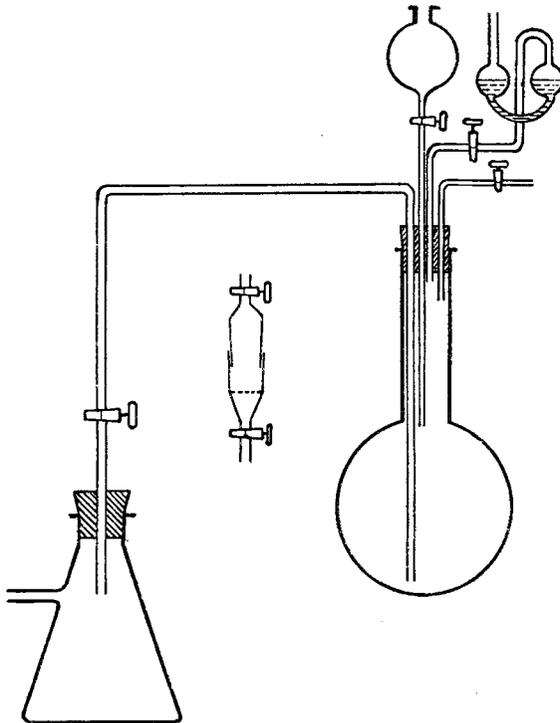
zeigt, wobei es wahrscheinlich war, daß bei dem stark ungesättigten Charakter schon des 3-wertigen Arsens die Radikale mit 2-wertigem Arsen sich sofort zu den entsprechenden bimolekularen Verbindungen Hexaphenyl-tetrarsin und Arsenobenzol polymerisieren würden. Tatsächlich bildet das in festem Zustande rein weiße Pentaphenyl-triarsin in Benzol und Pseudocumol (natürlich in Kohlendioxyd-Atmosphäre) gelbe Lösungen von ziemlicher Intensität, deren Farbe sich aber bei steigender Temperatur nicht vertieft, wie es bei Radikal-Dissoziation doch der Fall ist. Beim Abkühlen krystallisierte ein großer Teil in weißen Nadeln wieder aus, wobei die Lösungsfarbe infolge von Konzentrations-Verminderung heller wurde. Durch Molekulargewichts-Bestimmung die Frage zu lösen, war bei der Unbeständigkeit des Körpers mit genügender Genauigkeit nicht möglich, so daß die Frage mit Sicherheit nicht beantwortet werden kann.

Nachdem so der Aufbau eines Triarsins gelungen war, versuchten wir durch Einwirkung von Diphenyl-arsin auf Diphenyl-dijod-diarsin entsprechend der Gleichung:

Beschreibung der Versuche.

Triphenyl-diarsin, $(C_6H_5)_2As.AsH(C_6H_5)$.

Für die Darstellung dieses und der übrigen Körper wurde untenstehende Apparatur verwandt, die es erlaubte, die Substanzen in Kohlendioxyd-Atmosphäre darzustellen, zu dekantieren, auszuwaschen und gegebenen Falles mit anderen Körpern in Reaktion zu bringen, z. B. sie zu jodieren. Für die Zwecke der Analyse wurde zwischen Kolben und Saugflasche noch die Filtervorrichtung eingeschaltet, die es gestattete, den abfiltrierten Körper, ohne ihn mit Luft in Berührung zu bringen, zu wägen, und deren Filterplatte so eingeschliften war, daß sie beim Umdrehen des Apparates mit der Substanz leicht herausgestoßen werden konnte.



8 g Diphenyl-chlor-arsin wurden in den Reaktions-Kolben gebracht, die ganze Apparatur mehrmals evakuiert und mit Kohlendioxyd gefüllt, dann die zum Lösen nötige Menge Äther durch den Tropftrichter zugegeben und darauf 2.3 g Phenyl-arsin mit etwas Äther, natürlich ebenfalls nach Füllung des Tropftrichters mit Kohlendioxyd, nachgespült. Bei schwachem Erwärmen mit Wasser begann Chlorwasserstoff-Entwicklung und Ausscheidung weißer Krystall-Nädelchen. Nach einiger Zeit wurde die überstehende, gelbe Lösung in die Saugflasche gedrückt und der Körper mehrmals mit trockenem Äther nachgewaschen.

Aus dem Äther konnten 3.5 g Diphenyl-chlor-arsin wiedergewonnen werden; es war also nur 1 Mol. Chlor-arsin mit 1 Mol. Arsin in Reaktion getreten.

Wurde das Triphenyl-diarsin mit mäßig verd. Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, so blieben Krystallkrusten, die, in Wasser ge-

löst und mit Ammoniak neutralisiert, mit Magnesia-Mischung phenylarsinsaures Magnesium abschieden; aus dem Filtrat fiel durch Ansäuern Diphenylarsinsäure aus.

Zur Analyse wurden in gleicher Weise 3,5 g Diphenyl-chlor-arsin mit 1 g Phenylarsin kondensiert, der ausgefallene Körper im Äther durch Schütteln aufgeschwemmt und in den Wägekörper gedrückt, mehrmals mit Äther gewaschen, nach Möglichkeit im Vakuum getrocknet und schließlich mit Kohlendioxyd gefüllt gewogen. Natürlich war vorher im Blindversuch das Gewicht von Wägeapparat plus Filterpapier unter den gleichen Umständen ermittelt. Der Arsengehalt wurde nach Rupp und Lehmann¹¹⁾ bestimmt.

0.4221 g Sbst.: 21 ccm n_{10}^2 -Na₂S₂O₃.

C₁₈H₁₈As₂. Ber. As 39.26. Gef. As 37.83.

Jodierung und Jodmethylierung des Triphenyl-diarsins.

Zu dem aus 6.2 g Diphenyl-chlor-arsin und 3.6 g Phenylarsin (1 Mol. : 1 Mol.) wie oben erhaltenen Triphenyl-diarsin wurde durch den Tropftrichter ätherische Jodlösung gegeben, bis der sich zuerst gelb färbende Körper völlig in Lösung gegangen war. Dann wurde der Äther aus dem Kolben abdestilliert. Es hinterließ ein Öl, das durch überschüssiges Jod schwarzrot gefärbt war. Im Absperrwasser des Sicherheits-Rohres ließ sich Jodwasserstoff nachweisen.

7.2 g dieses Öles wurden mit 7 g Jodmethyl im Bombenrohr 9 Stdn. auf 100° erhitzt und das entstandene, dicke Öl in Äther aufgenommen, wobei es sich zum Teil löste, während der unlösliche Teil nach einiger Zeit zu einer schwarzbraunen Krystallmasse erstarrte (5.2 g). Das Filtrat wurde, zuletzt im Vakuum, eingedampft. Es blieben 3.9 g eines dunkelroten Öles, das mit Salpetersäure (1 : 1) oxydiert wurde. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Jods und Eindampfen des Filtrats blieben weiße, bei 200° nicht schmelzende Krystalle, die, in Ammoniak gelöst, mit Magnesia-Gemisch phenylarsinsaures Magnesium gaben. Nach dem Ansäuern des Filtrats davon zeigten sich nur Spuren von Diphenylarsinsäure. Das Öl bestand also fast nur aus Phenyl-dijod-arsin. Die schwarzbraunen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 68.5° des Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodids. Nach dem Behandeln mit alkohol. Kalilauge lieferten sie Dimethyl-diphenyl-arsoniumjodid vom Schmp. 212.5°¹²⁾.

Läge in dem angewandten Gemisch von 7.2 g Phenyl-dijod-arsin und Diphenyl-jod-arsin das Mol.-Verhältnis 1 : 2 vor, so müßte es aus 2.62 g Phenyl-dijod-arsin und 4.58 g Diphenyl-jod-arsin, entspr. 8.24 g Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodid, bestehen. Das Mol.-Verhältnis 1 : 1 verlangt 3.84 g Phenyl-dijod-arsin und 3.36 g Diphenyl-jod-arsin, entspr. 6.04 g Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodid. Gefunden wurden 3.9 g Phenyl-dijod-arsin und 5.2 g Trijodid. Das beweist innerhalb der Analysefehler das Verhältnis 1 : 1.

Triphenyl-chlor-diarsin, (C₆H₅)₂As.AsCl(C₆H₅).

Zu einer Lösung von 9.2 g Diphenylarsin in 40 ccm Äther wurde in Kohlendioxyd-Atmosphäre eine ätherische Lösung von 4.5 g Phenyl-

¹¹⁾ Apoth.-Ztg. **26**, 203 [1911]; C. **1911**, I 1082.

¹²⁾ Der Schmelzpunkt von Dimethyl-diphenyl-arsoniumjodid wird leicht verschieden erhalten. Während Michaelis und Link, A. **207**, 204 [1881], sowie Steinkopf und Schwen, a. a. O., ihn zu 190° angeben, fanden Steinkopf und Bessaritsch, J. pr. [2] **109**, 262 [1925], ihn zu 209—211° und Dudek (siehe unten), der das Jodid aus Phenylkakodyl und Jodmethyl erhielt, zu 205—206°.

dichlor-arsin gegeben. Eine zunächst entstandene Trübung verschwand schnell. Beim Anwärmen auf etwa 30° trat Gas-Entwicklung ein; an den Kolbenwänden bildeten sich Krystallisations-Zentren, von denen aus Drusen von zu Büscheln vereinigten weißen Nadeln weiterwuchsen. Nach etwa 2 Stdn. war die Reaktion beendet. Von der Krystallmasse wurde dekantiert und sie mit Äther gewaschen. Der Äther enthielt nicht in Reaktion getretenes Phenyl-dichlor-arsin. Der Körper schmolz nach dem Trocknen auf Ton im Vakuum bei 164° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 170° klar wurde.

0.2754 g Sbst.: 0.8890 g AgCl.

$C_{18}H_{16}As_2Cl$. Ber. Cl 8.51. Gef. Cl 7.99.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure wurden wie oben Phenyl- und Diphenylarsinsäure erhalten. An der Luft verlor der Körper seine Krystall-Struktur und bildete eine amorphe, von Öltröpfchen durchsetzte Substanz.

Phenyl-monojod-arsin, $C_6H_5 \cdot AsJH$.

2.55 g Diphenyl-arsin und 4.5 g Phenyl-dijod-arsin, beide in konzentriert-ätherischer Lösung, wurden in Kohlendioxyd-Atmosphäre zusammengegeben. Beim Erwärmen bis zum Sieden des Äthers entstand eine gelbe, feste Jodverbindung. Der Äther wurde dekantiert und das Produkt mit Äther gewaschen. Der sehr empfindliche Körper wurde an der Luft sofort dunkel und schmierig.

0.3471 g Sbst.: 0.2900 g AgJ, 0.1961 g $Mg_2As_2O_7$. — 0.1141 g Sbst.: 0.0614 g $Mg_2As_2O_7$.

C_6H_6AsJ . Ber. J 45.35, As 26.79. Gef. J 45.16, As 27.30, 26.01.

Das ätherische Filtrat des Körpers hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers ein bald erstarrendes Öl, aus dem nach dem Umkrystallisieren 3.4 g Diphenyl-jod-arsin erhalten wurden. Bei einem quantitativen Umsatz hätten 3.9 g entstehen müssen. Die Umsetzung war also zu 87% d. Th. erfolgt.

Phenyl-monojod-arsin entsteht auch, wenn das aus 2.5 g Phenyl-arsin und 4.4 g Diphenyl-chlor-arsin wie oben erhaltene Triphenyl-diarsin mit 4 g (= 2 Atomen) Jod in ätherischer Lösung umgesetzt wird. Der gebildete gelbe Körper ist ebenfalls höchst luft-empfindlich; Salpetersäure oxydiert ihn zu Phenylarsinsäure.

0.6955 g Sbst.: 0.6122 g AgJ. — C_6H_6AsJ . Ber. J 45.35. Gef. J 47.56.

Phenyl-monojod-arsin und Jodmethyl.

Die gesamte Ausbeute aus 4.25 g Diphenyl-arsin und 7.5 g Phenyl-dijod-arsin wurde mit 10 g Jodmethyl im kohlenensäure-gefüllten Bombenrohr 15 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Essigester und Alkohol herausgespült und das Lösungsmittel auf dem Wasserbade zuletzt im Vakuum verdampft. Das zurückbleibende Öl setzte nach dem Aufnehmen in Äther allmählich Krystalle ab. Das Filtrat davon hinterließ nach dem Abdestillieren wenig Phenyl-dijod-arsin als dunkelrotes Öl, kennlich an seiner Oxydierbarkeit zu Phenylarsinsäure. Die äther-unlöslichen Krystalle waren in Aceton völlig löslich, so daß ein Arsoniummonojodid nicht oder höchstens in Spuren vorhanden gewesen sein kann. Nach dem Eindampfen und Umkrystallisieren des Rückstandes aus Alkohol zeigten die rotbraunen Nadelchen

den Schmp. 103° des Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodids, das mit alkohol. Kali bei 247° schmelzendes Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid gab.

Jodarsenobenzol, das etwa den gleichen Arsen- und Jodgehalt wie Phenyl-monojodarsin aufweist, gibt nach Steinkopf und Schwen¹³⁾ bei der Behandlung mit Jodmethyl nur wenig Trijodid, dagegen sehr erhebliche Mengen von Phenyl-dijodarsin neben nicht unbeträchtlichen Mengen Arsonium-monojodides.

Pentaphenyl-triarsin, $(C_6H_5)_2As.As(C_6H_5).As(C_6H_5)_2$.

2.5 g Phenylarsin und 9 g Diphenylchlorarsin, in 40 ccm absol. Alkohol in Kohlendioxyd-Atmosphäre gelöst, schieden beim Erwärmen auf 70° (Bad) unter lebhafter Gasentwicklung Pentaphenyltriarsin als dicken, weißen Krystallbrei ab. Nach einiger Zeit wurde dekantiert und der Rückstand 2-mal mit Alkohol gewaschen.

Die theoretische Ausbeute müßte 9.9 g betragen, die zur völligen Jodierung 4 Atome Jod = 8.25 g verbrauchen würden. Das gesamte Produkt wurde daher mit einer konz. alkohol. Lösung von 9 g Jod zunächst in der Kälte, dann zur Beendigung der Reaktion bei 60° behandelt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols blieben 17 g eines Gemisches von Phenyl-dijod- und Diphenyljodarsin (Theorie 18.15 g = 94% der Theorie).

0.2574 g Sbst.: 0.2218 g AgJ.

$C_6H_5AsJ_2:(C_6H_5)_2AsJ$. Ber. J 49.99. — $C_6H_5AsJ_2:2(C_6H_5)_2AsJ$. Ber. J 45.45. Gef. J 46.56.

Da die letzten Spuren freien Jods aus dem Gemisch nicht zu entfernen waren, mußte der Wert etwas zu hoch ausfallen.

16 g des Jodierungs-Gemisches wurden mit 30 g Jodmethyl 15 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Die Aufarbeitung geschah wie früher angegeben¹⁴⁾. Dabei resultierten 5.5 g Phenyl-dijodarsin und 19 g Dimethyldiphenylarsoniumtrijodid. Berechnet für $C_6H_5AsJ_2:(C_6H_5)_2AsJ$ 8.56 g Phenyl-dijodarsin und 13.5 g Trijodid, für $C_6H_5AsJ_2:2(C_6H_5)_2AsJ$ 5.8 g Dijodid und 19.0 g Trijodid. Das gefundene Verhältnis ist also 0.95:2.08¹⁵⁾.

Das Pentaphenyltriarsin läßt sich in analoger Weise aus 3.4 g Diphenylarsin und 3.0 g Phenyl-dijodarsin¹⁶⁾ darstellen. Doch bildet sich hier in geringer Menge ein gelber Körper, wohl das Phenyl-monojodarsin, der das Produkt leicht verunreinigt. Die Konstitution wurde hier ganz analog bewiesen. Das Jodierungs-Gemisch hatte einen Jod-Gehalt von 46.36% (ber. 45.45) und ergab nach der Jodmethylierung Phenyl-dijodarsin und Diphenyljodarsin im Verhältnis 0.82 : 2.

¹³⁾ a. a. O., S. 1446, 1464.

¹⁴⁾ Steinkopf und Schwen, a. a. O., S. 1465.

¹⁵⁾ Nach Steinkopf und Schwen, a. a. O., gibt Diphenyljodarsin mit Jodmethyl bei 5-stdg. Erhitzen nur 77.7%, nach 6-stdg. nur 88.5% des theoretisch erwarteten Trijodids, so daß danach die obige Berechnung falsch wäre. Es ließ sich aber zeigen, daß schon bei 12-stdg. Erhitzen die Ausbeute an Trijodid quantitativ ist.

¹⁶⁾ Phenyl-dijodarsin läßt sich, analog der Kakodyljodid-Darstellung von Burrow und Thurner, Soc. **117**, 1373 [1920], auch direkt darstellen: Zu einer wäßrigen Lösung von 10 g Phenylarsinsäure werden 17 g Jodkalium gegeben und in die noch warme Lösung nach dem Ansäuern mit 8 ccm konz. Salzsäure schweflige Säure eingeleitet. Das sich abscheidende Phenyl-dijodarsin wird in Äther mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther verjagt und der Rückstand rektifiziert. Ausbeute 8.5 g = 42% der Theorie vom Sdp. 205.5° bei 14 mm.

Nicht quantitativ durchgeführte Versuche zeigten, daß auch Diphenyljodarsin und Phenylarsin unter den gleichen Verhältnissen Pentaphenyltriarsin liefern.

Hexaphenyl-tetrarsin (V).

Zu einer Suspension von 5 g Diphenyl-dijod-diarsin (Jodarsenobenzol) in 30 ccm Alkohol wurde in Kohlendioxyd-Atmosphäre eine Lösung von 4.2 g Diphenylarsin in 10 ccm Alkohol gegeben und 2 Stdn. auf 70° erwärmt. Unter lebhafter Gasentwicklung entfärbte sich der Körper allmählich. Ein geringer Teil des entstandenen Produktes löste sich im Alkohol und fiel beim Erkalten in Form weißer Nadeln aus. Der größte Teil bildete feste, weiße Krusten, die innen noch teilweise gelb waren, ein Zeichen dafür, daß das Jodarsenobenzol noch nicht völlig reagiert hatte. Die Krusten wurden daher fein gepulvert und nochmals mit weitem 2 g Diphenylarsin wie oben zur Reaktion gebracht. Dann wurde der nun weiße Körper auf Ton im Vakuum getrocknet. Geringe Mengen Jod ließen sich darin noch immer nachweisen.

0.1721 g Sbst.: 0.1270 g $Mg_2As_2O_7$. — 0.2179 g Sbst.: 0.1638 g $Mg_3As_2O_7$.

$C_{36}H_{30}As_4$. Ber. As 39.37. Gef. As 35.73, 36.39.

Da der Körper ohne Zersetzung nicht gut gereinigt werden konnte, wurde seine Konstitution wieder durch Jodierung und Jodmethylierung bestimmt. Die gesamte Ausbeute einer wie oben ausgeführten Kondensation wurde mit alkohol. Jodlösung umgesetzt. Allmählich löste sich der Körper, und es entstand eine klare Flüssigkeit. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde das überschüssige Jod durch vorsichtiges Erwärmen verdampft und das zurückbleibende, dickflüssige Gemisch der Jodarsine analysiert.

0.0959 g Sbst.: 0.0927 g AgJ. — 0.1509 g Sbst.: 0.1447 g AgJ.

$C_6H_5AsJ_2 + (C_6H_5)_2AsJ$. Ber. J 49.99. Gef. J 52.24, 51.83.

Der Überschuß ist erklärlich, da gelöstes Jod nicht völlig entfernt werden konnte.

Ein Teil des Jodierungsproduktes wurde mit überschüssigem Jodmethyl 15 Stdn. im Rohr auf 100° erwärmt. Nach der üblichen Trennung konnten 4.2 g Phenyl-dijodarsin, die bei der Oxydation 2.1 g Phenylarsinsäure lieferten, und 7.5 g Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodid erhalten werden. 4.8 g Phenyl-dijodarsin auf 7.5 g Trijodid entsprechen dem molekularen Verhältnis 1 : 1. Gefunden 0.88 : 1.

cycl. Triphenyl-triarsin (VI).

Diphenyl-dijod-diarsin, in Alkohol suspendiert, wurde in Kohlendioxyd-Atmosphäre mit etwas mehr als 1 Mol. Phenylarsin bei etwa 70° 2 Stdn. behandelt. Unter Gasentwicklung färbte sich das gelbe Ausgangsprodukt weiß und ging in eine seiden-glänzende, filzige Krystallmasse über, die aus feinsten Nadelchen bestand. Da das Produkt nach dem Dekantieren des Alkohols noch geringe Mengen Jod enthielt, wurde es auf Ton im Vakuum getrocknet, gepulvert und nochmals mit Phenylarsin 1 Stde. behandelt. Jetzt waren nur noch geringe Spuren Jod nachweisbar.

0.2917 g Sbst.: 0.2954 g $Mg_2As_2O_7$. — $C_{18}H_{15}As_3$. Ber. As 49.35. Gef. As 48.93.

Etwa 3.5 g Triarsin wurden mit 11 g Jodmethyl 8 Stdn. im Rohr bei 100° behandelt. Nach dem Verdampfen überschüssigen Jodmethyls wurde

der erstarrte Rückstand wie früher beschrieben aufgearbeitet. In Äther lösten sich 1.7 g (Phenyl-dijod-arsin). In Äther-Aceton 1 : 2 waren 1.2 g eines weißen Körpers unlöslich; dieser zeigte den Schmp. 248⁰, der beim Umkrystallisieren aus Wasser auf 249.5⁰ stieg (Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid). Das Filtrat davon gab beim Eindampfen 5.2 g Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 104⁰ schmolz.

Versuch zur Darstellung von *asymm.* Dimethyl-diphenyl-diarsin.
(Nach Versuchen von H. Dudek.)

Unter Luft-Abschluß wurden zu einer Lösung von 60.5 g Diphenyl-arsin in der doppelten Menge Äther 35.8 g (Theorie 36.9 g) Kakodylchlorid gegeben. Die allmählich einsetzende Reaktion wurde durch Erwärmen bis zum beginnenden Sieden beschleunigt. Nach 1 Stde. wurde mit Kälte-Mischung gekühlt, der ausgefallene Körper unter Luft-Abschluß abfiltriert und mit Äther mehrmals gewaschen. Der Körper wurde schon durch geringe Mengen Luft unter Selbsterwärmung oxydiert. Zur Analyse ließ er sich nicht bringen. Er wurde daher mit überschüssigem Jodmethyl 3 Stdn. bei 100⁰ behandelt. Das Reaktionsprodukt ergab nach der üblichen Aufarbeitung 2.1 g Dimethyl-diphenyl-arsoniumjodid vom Schmp. 205⁰ bis 206⁰ und 4.7 g Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodid vom Schmp. 67.5⁰. Der Körper war also Phenylkakodyl.

Bei einem zweiten Versuch wurde das ätherische Filtrat des Phenylkakodyls abdestilliert. Die dabei zurückbleibende Flüssigkeit siedete bei 30—35⁰ (35 mm). Mit Jodmethyl wie oben behandelt, lieferte sie ein Produkt, von dem ein in Äther-Aceton unlöslicher Teil sich durch seinen bei 305—310⁰ liegenden Schmelzpunkt als Tetramethyl-arsoniumjodid erwies, während der lösliche Teil nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol das Verhalten und den Schmp. 133⁰ des Tetramethyl-arsoniumtrijodids zeigte.

Die ätherische Lösung mußte also Kakodyl enthalten haben. Statt des erwarteten *asymm.* Dimethyl-diphenyl-diarsins hatten sich also die symmetrischen Disproportionierungs-Produkte gebildet.

**237. Wilhelm Steinkopf, Siegfried Schmidt und Paul Smie:
Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, X.: Über das *cycl.* Pentamethyl-pentarsin und über Äthan-arseno-benzol.**

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 27. Mai 1926.)

Von aliphatischen Arsenoverbindungen kennt man nur das Arsenomethan. Arsenoäthan ist zwar auch dargestellt, aber nicht näher beschrieben worden. Das Arsenomethan entsteht nach Auger¹⁾ durch Reduktion von Methylarsinsäure mit unterphosphoriger Säure und ist ein grüngelbes, leicht polymerisierbares Öl vom Sdp. 190⁰ bei 13 mm. Bei der Molekulargewichts-Bestimmung nach der Gefrierpunkts-Methode in Benzol in Kohlendioxyd-Atmosphäre erhielt Auger Werte zwischen 300 und 340, und er gab daher

¹⁾ C. r. 138, 1705 [1904].