

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. 248^o, der beim Umkrystallisieren aus Wasser auf 249.5^o stieg (Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid). Das Filtrat davon gab beim Eindampfen 5.2 g Trimethyl-phenyl-arsoniumtrijodid, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 104^o 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 100^o behandelt. Das Reaktionsprodukt ergab nach der üblichen Aufarbeitung 2.1 g Dimethyl-diphenyl-arsoniumjodid vom Schmp. 205^o bis 206^o und 4.7 g Dimethyl-diphenyl-arsoniumtrijodid vom Schmp. 67.5^o. Der Körper war also Phenylkakodyl.

Bei einem zweiten Versuch wurde das ätherische Filtrat des Phenylkakodyls abdestilliert. Die dabei zurückbleibende Flüssigkeit siedete bei 30—35^o (35 mm). Mit Jodmethyl wie oben behandelt, lieferte sie ein Produkt, von dem ein in Äther-Aceton unlöslicher Teil sich durch seinen bei 305—310^o liegenden Schmelzpunkt als Tetramethyl-arsoniumjodid erwies, während der lösliche Teil nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol das Verhalten und den Schmp. 133^o 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.* Penta-
methyl-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. 190^o 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].

dem Körper die Formel $[\text{CH}_3\text{As}]_4$ (Mol.-Gew. = 360), allerdings mit dem Vorbehalt, es scheine die Kohlensäure den Gefrierpunkt des Benzols zu beeinflussen, so daß die Bestimmung keine sichere sei. Bertheim²⁾ gibt daher dem Körper, den er als Arsenmethyl bezeichnet, die mit einem Fragezeichen versehene Formel $\text{CH}_3.\text{As}:\text{As}.\text{CH}_3$ und glaubt, daß $[\text{CH}_3\text{As}]_4$ in dem Körper vorliegt, der nach Dehn³⁾ aus Methylarsin und Methylarsinoxyd entsteht.

Um diese Unsicherheiten zu beseitigen, haben wir das Molekulargewicht nach verschiedenen Methoden und in verschiedenen Lösungsmitteln neu bestimmt, und da wegen der leichten Oxydierbarkeit in einem indifferenten Gase gearbeitet werden mußte, haben wir zunächst den Einfluß dieser Gase auf Gefrierpunkt und Siedepunkt der Lösungsmittel untersucht. Dabei zeigte sich Folgendes: Benzol löst unter dem Druck eines Kippschen Apparates Kohlensäure in nicht unbeträchtlicher Menge, so daß schon dadurch eine merkliche Gefrierpunkts-Erniedrigung eintritt. Dementsprechend gab der als Test-Substanz verwendete Salicylsäure-amylester in Benzol bei Gegenwart von Kohlendioxyd ein Molekulargewicht von 136 statt 208. Würde man diesen Fehler von 34% bei den Augerschen Versuchen korrigieren, so käme man für das Arsenomethan auf ein Molekulargewicht von 456—517. Auch in Nitro-benzol bei Gegenwart von Kohlendioxyd ergab sich für Salicylsäure-amylester mit einem Wert von 184 ein Fehler von 11%, der bis auf 7% (gef. 194) verbessert werden konnte, als das Nitro-benzol vor der Wägung mit Kohlendioxyd gesättigt wurde. Kohlendioxyd durfte also bei den Bestimmungen nicht verwandt werden.

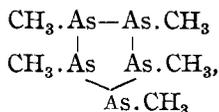
Dagegen ergab das Arbeiten in Stickstoff-Atmosphäre sowohl beim Benzol wie beim Nitro-benzol brauchbare Werte, in Benzol 196 mit einem Fehler von 5.7%, in Nitro-benzol 208, also den theoretischen Wert. Selbst nach der Siedemethode konnte in Benzol in Stickstoff unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln der sehr gute Wert 202 ermittelt werden.

In gleicher Weise wurde dann das Molekulargewicht des Arsenomethans in Benzol und Nitro-benzol nach der kryoskopischen und in Benzol nach der ebullioskopischen Methode in Stickstoff und schließlich auch, um den Einfluß des Sauerstoffes kennen zu lernen, in Luft bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

Kryoskopische Methode in Benzol	M 428, 425, 436.
" " " Nitro-benzol	M 463, 458, 468.
Ebullioskopische Methode in Benzol . . .	M 469, 440, 460, 463.
In Luft in Nitro-benzol	M 450 bis 408.

Beim letzten Versuch wurde keine Konstanz des Gefrierpunktes erreicht. Immerhin zeigen oberer und unterer Grenzwert von 12 Ableisungen noch immer ziemliche Übereinstimmung mit den in Stickstoff gefundenen Werten.

Demnach ist die Formel des sogenannten Arsenomethans $[\text{CH}_3.\text{As}]_5$ mit einem Molekulargewicht = 450. Die Konstitution kann daher nur die folgende eines Fünfringes sein:



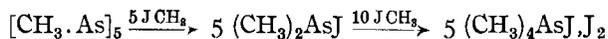
²⁾ Handbuch der organ. Arsenverbindungen, F. Enke, Stuttgart 1913, S. 16.

³⁾ Am. Soc. 40, 108 [1911].

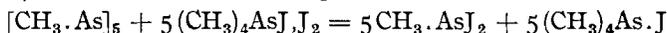
und wir bezeichnen es daher als *cycl.* Pentamethyl-pentarsin, so daß in dem Körper der zweite Vertreter eines Arsenringes überhaupt (siehe die voranstehende Mitteilung) und der erste eines Arsen-Fünfringes vorliegt.

Auger⁴⁾ gibt an, daß Jodmethyl auf Arsenomethan unter Bildung von Methyl-dijod-arsin und Tetramethyl-arsoniumjodid nach folgender Gleichung einwirkt: $2 \text{CH}_3 \cdot \text{As} + 3 \text{JCH}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{AsJ}_2 + (\text{CH}_3)_4 \text{AsJ}$. Steinkopf und Schwen⁵⁾ haben schon darauf hingewiesen, daß, wenn das so wäre, die Reaktion aus Analogie-Gründen unter primärer Bildung von Kakodyljodid und Tetramethyl-arsoniumtrijodid verlaufen müßte, indem dann das Trijodid mit noch unangegriffenem Arsenomethan unter Bildung von Monojodid und Methyl-dijod-arsin weiter reagiert hätte. Immerhin stünde die Erscheinung im Widerspruch mit dem Verhalten sowohl des Arsenobenzols als auch des in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen *cycl.* Triphenyl-triarsins, weil dann die Reaktion zwischen dem Ausgangskörper und dem Trijodid so schnell verlaufen sein müßte, daß letzteres gar nicht in die Erscheinung trat.

Wir haben daher die Angaben von Auger nachgeprüft und gefunden, daß bei der Einwirkung von Jodmethyl auf *cycl.* Pentamethyl-pentarsin in durchaus normaler Reaktion Tetramethyl-arsoniumtrijodid, Tetramethyl-arsoniumjodid und Phenyl-dijod-arsin entstehen, und zwar zeigen die gefundenen Mengen, daß die Reaktion zu 55% im Sinne der Gleichung:



und zu 45% im Sinne der Gleichung:



verlaufen ist.

Wir haben weiter versucht, eine aliphatisch-aromatische Arsenoverbindung darzustellen, um zu prüfen, ob durch Einführung eines aromatischen Kernes die Polymerisations-Fähigkeit rein aliphatischer Arsenokörper, wie des Arsenomethans, behoben wird. Nach Kahn⁶⁾, der aromatische, unsymmetrische Arsenoverbindungen dargestellt hat, lassen sich diese entweder durch Einwirkung eines primären Arsins auf ein anderes primäres Arsinoxyd, oder durch gemeinsame Reduktion zweier verschiedener Arsinoxyde gewinnen⁷⁾. Wir erhielten sowohl aus Äthyl-arsinoxyd und Phenyl-arsin, wie durch Reduktion eines Gemisches von Äthyl- und Phenyl-arsinoxyd das Äthan-arseno-benzol, wobei die zweite Methode die bessere war. Der Körper entspricht nach der Molekulargewichts-Bestimmung der einfachen Formel $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{As} : \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. In Lösungsmitteln wie Benzol oder noch mehr in Nitro-benzol oxydiert er sich in der Wärme leicht zu einem Gemisch von Äthyl- und Phenyl-arsinoxyd. Indessen geht die Oxydation nicht so schnell vor sich, daß man nicht das Molekulargewicht nach der Siedemethode bei Anwesenheit von Luft bestimmen könnte.

Die Einwirkung von 2 Atomen Jod führt zum Äthyl-phenyl-dijod-diarsin $(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{JAs} \cdot \text{AsJ}(\text{C}_6\text{H}_5)$, einem Körper, der erheblich unbeständiger als das Diphenyl-dijod-diarsin ist. Unter Alkohol oxydiert es sich zu einem Gemisch von Äthyl- und Phenylarsinsäure; ob dabei primäre Spaltung

⁴⁾ a. a. O. ⁵⁾ B. 54, 1442 [1921].

⁶⁾ D. R. P. 254187, 251104.

⁷⁾ Über den Reaktionsmechanismus siehe Karrer, B. 49, 1648 [1916].

in Äthyl-dijod-arsin und Phenylarsin-oxyd oder Äthylarsin-oxyd und Phenyl-dijod-arsin eintritt, oder ob beide Spaltungen nebeneinander verlaufen, ließ sich nicht feststellen.

Beschreibung der Versuche.

Löslichkeit von Kohlendioxyd in Benzol.

Molekulargewichts-Benzol von Kahlbaum wurde in Kältemischung zum Gefrieren gebracht, die Luft darüber durch trocknes Kohlendioxyd verdrängt, der Apparat verschlossen, das Benzol aufgetaut und 2 Stdn. unter dem Druck eines Kippischen Apparates stehen gelassen. Das Gewicht von 22.6249 g Benzol hatte danach unter Berücksichtigung der von der Kohlensäure verdrängten Luft um 0.0669 g zugenommen, d. h. das Benzol hatte 0.2957 % seines eigenen Gewichtes an Kohlendioxyd gelöst.

Molekulargewichts-Bestimmungen von Salicylsäure-amy-lester.

Alle Molekulargewichts-Bestimmungen wurden in der Art vorgenommen, daß nach dem Einwägen des Lösungsmittels die in Glaskügelchen eingeschmolzene Substanz in den Beckmannschen Apparat eingeführt, das Lösungsmittel zum Gefrieren gebracht, die Luft durch das indifferente Gas verdrängt und dann durch eine besondere Versuchsanordnung das Kügelchen im Apparat zertrümmert wurde.

Bestimmung in Benzol in Kohlendioxyd: $K = 50$.

Angewandt 0.2866 g Sbst. und 25.20 g Benzol. — Schmelzpunkt des reinen Benzols 4.635° , des Benzols unter CO_2 4.182° , der Lösung 3.772° ; Erniedrigung durch CO_2 0.453° , durch die Substanz 0.410° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. M 208. Gef. M 136 (Fehler 34 %).

Bestimmung in Benzol in Stickstoff:

0.3775 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 23.56 g Benzol um 0.408° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. M 208. Gef. M 196.3 (Fehler 6 %).

Bestimmung in Nitro-benzol in Kohlendioxyd: $K = 70$.

0.3177 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 31.91 g Nitro-benzol um 0.380° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. M 208. Gef. M 184 (Fehler 11 %).

Bei einem zweiten Versuch wurde das Nitro-benzol erst mit Kohlendioxyd gesättigt.

0.4832 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 31.13 g Nitro-benzol um 0.562° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. M 208. Gef. M 194 (Fehler 7 %).

Bestimmung in Nitro-benzol in Stickstoff:

0.3350 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 32.52 g Nitro-benzol um 0.370° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. M 208. Gef. M 195 (Fehler 6 %).

Bei einem zweiten Versuch wurde das Nitro-benzol vorher mit Stickstoff gesättigt.

0.4693 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 29.69 g Nitro-benzol um 0.533° .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. M 208. Gef. M 208.

Bei den Bestimmungen nach der Siedemethode war am verlängerten Ansatz des Kühlrohrs des Beckmannschen Apparates ein mit einem Korken verschlossener Ansatz angeschmolzen. In 3 Durchbohrungen des Korkens befanden sich dünne Glasstäbe, die an ihren im Kühlrohr befindlichen Enden Glasösen trugen, mit denen die Substanz-Kügelchen festgehalten wurden. Durch teilweises Herausziehen verloren die Kügelchen ihren Halt und fielen

in das Siedegefaß. Dort wurden sie mit Hilfe des Thermometers zerdrückt. Dabei kam es vor, daß mehrere Kügelchen zugleich hinunterfielen. Dann konnte die Bestimmung nicht serienweise, sondern mußte auf einmal mit einer größeren Menge Substanz durchgeführt werden.

Nachdem das Benzol ($K = 26.1$) eingewogen und der Kühler mit den Substanz-Kügelchen, sowie das Thermometer eingesetzt waren, wurde das Benzol durch Kälte-Mischung zum Gefrieren gebracht, dann durch ein Gas-einleitungsrohr die Luft durch Stickstoff verdrängt und nach dem Auftauen des Benzols die Bestimmung in ruhender Stickstoff-Atmosphäre ausgeführt.

0.2813 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 19.77 g Benzol um 0.185° . — 0.4490 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 19.77 g Benzol um 0.280° . — 0.3473 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 19.77 g Benzol um 0.225° .

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. M 208. Gef. M 200.7, 211.7, 203.7. Im Mittel: 208.

Molekulargewichts-Bestimmungen von cycl. Pentamethyl-pentarsin.

Nach der Gefrierpunktmethode in Stickstoff:

1.1219 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 24.96 g Benzol um 0.524° .

$[CH_3.As]_5$. Ber. M 450. Gef. M 428.

0.8927 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 23.87 g Benzol um 0.440° .

$[CH_3.As]_5$. Ber. M 450. Gef. M 425.

0.7030 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 21.00 g Benzol um 0.384° .

$[CH_3.As]_5$. Ber. M 450. Gef. M 436.

1.0779 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 29.65 g Nitro-benzol um 0.550° .

$[CH_3.As]_5$. Ber. M 450. Gef. M 463.

0.9941 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 33.68 g Nitro-benzol um 0.451° .

$[CH_3.As]_5$. Ber. M 450. Gef. M 457.

0.4891 g Sbst. erniedrigten den Schmelzpunkt von 27.17 g Nitro-benzol um 0.269° .

$[CH_3.As]_5$. Ber. M 450. Gef. M 468.

Die letzten drei Versuche zeigen, daß auch die Änderung der Konzentration keinen Einfluß auf das Molekulargewicht ausübt.

Nach der Siedemethode in Stickstoff:

Bei dem ersten Versuch wurde nur ein Kügelchen mit Substanz verwendet.

0.5898 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 19.86 g Benzol um 0.176° .

$[CH_3.As]_5$. Ber. M 450. Gef. M 440.

Beim zweiten Versuch fielen die beiden Kügelchen gleichzeitig in das Siedegefaß.

0.8334 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 17.96 g Benzol um 0.258° .

$[CH_3.As]_5$. Ber. M 450. Gef. M 469.

Erst die beiden folgenden Versuche mit je 3 Kügelchen verliefen ordnungsgemäß.

0.7432 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 19.26 g Benzol um 0.231° . — 0.6843 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 19.26 g Benzol um 0.206° . — 0.8204 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 19.26 g Benzol um 0.224° .

$[CH_3.As]_5$. Ber. M 450. Gef. M 436, 450, 496. Im Mittel: 460.

0.7052 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 17.91 g Benzol um 0.236° . — 0.7667 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 17.91 g Benzol um 0.245° . — 0.7025 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 17.91 g Benzol um 0.205° .

$[CH_3.As]_5$. Ber. M 450. Gef. M 436, 456, 499. Im Mittel: 463.

Die geringe Steigerung in den Molekulargewichten der 2. und 3. Substanz bei den beiden letzten Versuchen rührt vielleicht von einer geringen Oxydation her, die durch Spuren von Sauerstoff im Laufe der Zeit eintrat.

cycl. Pentamethyl-pentarsin und Jodmethyl.

2.9957 g *cycl.* Pentamethyl-pentarsin wurden mit 15 g Jodmethyl in ein mit Kohlendioxyd gefülltes Bombenrohr in Ampullen eingeschmolzen, diese durch Schütteln zertrümmert und die Lösung, die sich von selbst erwärmte, 5 Stdn. auf 100° erhitzt. Der ätherische Auszug des Kolben-Inhalts hinterließ beim Eindunsten einen Rückstand, der in 1.580 g Tetramethyl-arsoniumtrijodid und 2.2095 g Methyl-dijod-arsin getrennt werden konnte. Letzteres zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 26°. Der äther-unlösliche Anteil gab an Äther-Aceton noch 9.3414 g Trijodid ab. Zusammen 9.4994 g. Aus Alkohol dunkelviolette Nadeln vom Schmp. 133°. Der in Äther-Aceton unlösliche Teil (2.0962 g) erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol durch seinen Schmp. von 310–326° als Tetramethyl-arsoniumjodid.

Demnach waren nur 55% des theoretisch möglichen Trijodids nach Gleichung I (siehe den theoretischen Teil) entstanden; der Rest hatte sich nach Gleichung II umgesetzt. Für ein solches Verhältnis errechnet sich:

Tetramethyl-arsoniumtrijodid.	Ber. 9.3414 g.	Gef. 9.3414 g.
Tetramethyl-arsoniumjodid.	Ber. 1.9621 g.	Gef. 2.0962 g.
Methyl-dijod-arsin.	Ber. 2.5762 g.	Gef. 2.2095 g.

Die Werte stimmen innerhalb der durch die Löslichkeits-Verhältnisse gegebenen Fehlergrenzen befriedigend überein.

Äthan-arseno-benzol, $C_2H_5 \cdot As : As \cdot C_6H_5$.

I. Die in Kohlendioxyd-Atmosphäre hergestellten Lösungen von 9 g Phenyl-arsin und 7 g Äthylarsin-oxyd in je 100 ccm Methylalkohol wurden in der Kälte zusammengegeben. Allmählich trübte sich die Flüssigkeit, und nach einiger Zeit setzten sich große, weiße, krystalline Stücke am Boden ab, die nach längerem Stehen in eine zähe, öl-artige Substanz übergingen. Unter Kohlensäure wurde sie im Scheidetrichter abgetrennt und mit Äther das darin Lösliche ausgezogen. Zurückbleibende, kleine Flocken wurden — ebenfalls in Kohlensäure — abfiltriert. Etwa 3 g einer gelblichen, an der Oberfläche schmierigen Substanz. Aus Benzol oder Toluol läßt sie sich unter starken Verlusten umkrystallisieren. Schmp. 177°.

II. In einer Lösung von 9 g Phenylarsin-oxyd in etwa 100 ccm Alkohol werden 8 g Äthylarsin-oxyd gelöst. Nach Zugabe von 12 g phosphoriger Säure wird langsam auf dem Wasserbade erwärmt. Bei etwa 75° gesteht der ganze Kolben-Inhalt zu einem dicken, schwach gelblichen Brei. Er wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat wird nochmals mit 10 g phosphoriger Säure erwärmt, wobei noch eine ziemliche Menge des Körpers ausfällt. Gesamtausbeute 8 g = 58% d. Th. Zur Reinigung wird mit Alkohol ausgekocht, filtriert und mit heißem Alkohol gewaschen. Schmp. 177°.

0.1640 g Sbst.: 0.2248 g CO_2 (nach Messinger). — 0.2051 g Sbst.: 31.80 ccm $n_{10}^{20} \cdot Na_2S_2O_3$.

0.1017 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 20.55 g Benzol um 0.051°. — 0.2241 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 17.36 g Benzol um 0.115°.

$C_8H_{10}As_2$. Ber. C 37.51, As 58.60, M 256. Gef. C 37.38, As 58.11, M 259, 299.7.

Äthyl-phenyl-dijod-diarsin (C_2H_5)JAs.AsJ(C_6H_5).

Zu einer alkohol. Suspension von 5.12 g Äthan-arseno-benzol wurden 5.18 g Jod gegeben. Beim Umschütteln färbte sich der fast weiße Arsenkörper schön gelb, während etwas überschüssiges Jod den Alkohol, schwach braun färbte. Der Körper ist sehr zersetzlich und wird an der Luft bald dunkler und unter Absonderung eines gelben Öles schmierig. Umkrystallisieren läßt er sich nicht. Die Analysen ergeben daher etwas zu wenig Jod.

0.1326 g Sbst.: 0.1176 g AgJ. — 0.1539 g Sbst.: 0.1353 g AgJ.

$C_8H_{10}J_2As_2$. Ber. J 49.79. Gef. J 47.94, 47.62.

Der Körper schmilzt bei 110–112° unter Zersetzung.

238. H. Kiliani: Neues aus der Zucker-Chemie. (VII. Mitteilung.)¹⁾

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 26. Mai 1926.)

I. Darstellung von *d*-Glykuronsäure(-lacton).

Zu Vergleichszwecken (nach verschiedenen Richtungen) lag mir daran, eine etwas größere Menge von *d*-Glykuronsäure durch Spaltung von Mentholglykuronsäure zu gewinnen. Die neueste Vorschrift stammt von P. Ehrlich²⁾: Er benutzte (wie dies bisher Regel war) Schwefelsäure, verwandelte die Glykuronsäure in ihr Bariumsalz, fällte dieses mittels Alkohols und gewann daraus (wieder mittels Schwefelsäure) zum erstenmal die freie *d*-Glykuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, in gut krystallisierter Form. Wesentlich einfacher ist folgendes Verfahren: Man löst 1 Tl. Mentholglykuronsäure in 10 Tln. 50-proz. Alkohol, fügt soviel konz. Salzsäure hinzu, daß die Mischung 2% ClH enthält, und erwärmt am Rückfluß 7 Stdn. im Wasserbade auf 75° bis 80°; die farblos gebliebene Lösung wird mit 1.5 Vol. Wasser verdünnt, nach eingetretener Klärung vom ausgeschiedenen Menthol durch ein nasses Filter abgegossen, mit Silbercarbonat behandelt bis zur völligen Beseitigung von ClH, bei 35° zum dünnen Sirup verdunstet behufs Entfernung des Alkohols, der Rückstand mit Wasser verdünnt und durch 1-maliges Schütteln mit Äther der Rest des Menthols, sowie etwa noch vorhandene Mentholglykuronsäure weggenommen; durch abermaliges Verdunsten bei 35° erhält man einen fast farblosen Sirup, der auf Impfung mit Glykuronlacton sofort reagiert und in wenigen Stunden (über Schwefelsäure) zu strahliger Masse erstarrt. 1-maliges Umkrystallisieren aus 85-proz. Alkohol lieferte derbe Krusten; diese reagieren neutral, sintern von etwa 167° und schmelzen bei 172°, bestehen also aus dem Lacton. Demnach wird der Charakter des aus-

¹⁾ Der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“, sowie der Firma Schering, Berlin (durch freundliche Vermittlung von Hrn. Prof. Schoeller), bin ich für Lieferung von Ausgangsmaterial zu lebhaftem Dank verpflichtet, desgleichen Hrn. Prof. K. Thomas, Leipzig, für die gütige Darstellung und Übermittlung von 28 g krystallisierter Mentholglykuronsäure.

²⁾ B. 58, 1990 [1825].