

Zu 5 g Kaliumcyanid und 5 g Kaliumhydroxyd, die beide in möglichst wenig Wasser gelöst waren, wurde Kupferhydroxyd gegeben, das durch Fällen von 10 g kryst. Kupfersulfat mit Kaliumhydroxyd erhalten und bis zur Sulfat-Freiheit ausgewaschen war. Das sorgfältige Auswaschen ist notwendig, da sonst das Kaliumcyanat durch Kaliumsulfat verunreinigt ist. Zu der mit Kupferhydroxyd versetzten Lösung wurden 8 g Kaliumpermanganat gegeben, das in möglichst wenig Wasser gelöst war. Das ganze Reaktionsgemisch erhitzte man 2 Stdn. auf 60°. Das nun noch vorhandene überschüssige Permanganat wurde durch langsamen Zusatz von Wasserstoffsperoxyd vollkommen zerstört. Durch Abfiltrieren des ausgefallenen Braunsteins, in dem keine Spur von Cyanid mehr nachweisbar war, erhält man eine vollkommen klare Lösung. Das Filtrat wurde vorsichtig eingeeengt und die Lösung durch eine Eis-Kochsalz-Mischung gekühlt, wodurch nach kurzer Zeit Kaliumcyanat auskristallisierte. Das Rohprodukt wurde schließlich noch nach den Angaben von H. Erdmann<sup>11)</sup> aus 80-proz. Äthylalkohol, der 10% Methylalkohol enthielt, umkristallisiert.

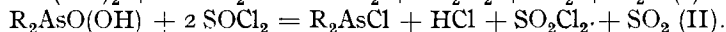
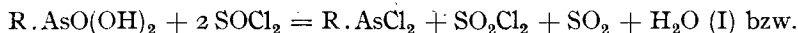
Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 6 g, nach dem Umkristallisieren erhielten wir 5 g reines KCNO. Zur Identifizierung zogen wir einerseits die von Blomstrand<sup>12)</sup> angegebene Reaktion von Cyanat mit Kobaltacetat heran, wobei sich die Lösung unter Bildung von  $K_2[Co(NCO)_4]$  lasurblau färbt. Andererseits benutzten wir die von E. A. Werner<sup>13)</sup> empfohlene Reaktion mit Pyridin und Kupfersulfat, wobei ein Kupfer-pyridin-cyanat von der Formel  $Cu(C_5H_5N)_2(CNO)_2$  entsteht, das in Chloroform mit blauer Farbe löslich ist. Damit ist erwiesen, daß als Endprodukt der Oxydation von Cyanid mit Permanganat bei Gegenwart von Kupfer-Ion Kaliumcyanat auftritt.

### 106. Wilhelm Steinkopf und Siegfried Schmidt: Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, XI.<sup>1)</sup>: Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre und sekundäre Arsinsäuren.

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

(Eingegangen am 21. Februar 1928.)

Es interessierte uns die Frage, ob primäre und sekundäre Chlorarsine der Form  $R \cdot AsCl_2$  und  $R_2AsCl$ , die bisher meist aus primären und sekundären Arsinsäuren durch Reduktion mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Salzsäure und etwas Jod hergestellt wurden, sich auch analog den Carbonsäurechloriden mit Thionylchlorid gewinnen ließen, wobei allerdings das Thionylchlorid das 5-wertige Arsen gleichzeitig zu 3-wertigem reduzieren mußte. Die Reaktionen sollten so verlaufen:



Zur Verwendung kamen Phenyl-, Diphenyl- und 1-Anthrachinonyl-arsinsäure. Es ergab sich, daß Phenyl-arsinsäure in der Tat etwa zur Hälfte im Sinne der Gleichung I unter Bildung von Phenyl-arsindichlorid mit Thionylchlorid reagiert, daß aber daneben eine zweite Reaktion verläuft,

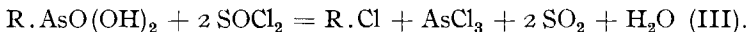
<sup>11)</sup> H. Erdmann, B. **26**, 2441 [1893].

<sup>12)</sup> Blomstrand, Journ. prakt. Chem. [2] **23**, 206.

<sup>13)</sup> A. Werner, Journ. chem. Soc. London **121**, 2318.

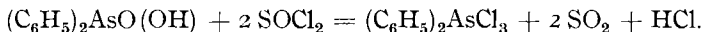
<sup>1)</sup> 10. Mitteilung: B. **59**, 1463 [1926].

die zu Chlor-benzol und Arsen-trichlorid führt und folgendermaßen formuliert werden kann:



Bei Verwendung von 1-Anthrachinonyl-arsinsäure verlief die Reaktion sogar nur im Sinne von Gleichung III, so daß hier nur 1-Chlor-anthrachinon erhalten wurde. Das 1-Anthrachinonyl-arsindichlorid konnte aber auf dem üblichen Wege durch Reduktion der Säure dargestellt werden.

Die sekundäre Diphenyl-arsinsäure verhielt sich gegen Thionylchlorid völlig anders. Unter lebhafter Reaktion bildete sich das schon von La Coste und Michaelis<sup>2)</sup> aus Diphenyl-chlorarsin und Chlor dargestellte Diphenyl-arsintrichlorid, vermutlich nach folgender Gleichung:



Nur übertraf der Schmelzpunkt unseres Produktes (191<sup>0</sup>) den von La Coste und Michaelis angegebenen (174<sup>0</sup>) erheblich. Offenbar hatten jene ein unreines Produkt in Händen, was bei der großen Feuchtigkeits-Empfindlichkeit des Körpers begreiflich ist, zumal das von ihnen verwendete Diphenyl-chlorarsin nach Darstellung und Eigenschaften nicht rein war.

Erwähnt seien noch Versuche der Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Arson-essigsäure,  $\text{HOOC.CH}_2.\text{AsO(OH)}_2$ , bei denen unter gleichzeitiger Reduktion und Chlorierung Dichlorarsin-essigsäure,  $\text{HOOC.CH}_2.\text{AsCl}_2$  entstand. Analog ließ sich aus dem Arson-essigsäure-methylester der Dichlorarsin-essigsäure-methylester gewinnen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Phenyl-arsinsäure und Thionylchlorid.

20 g Phenyl-arsinsäure wurden mit 200 g Thionylchlorid allmählich überschichtet. Trotz Kühlung trat äußerst heftige Reaktion ein, und es ging alles in Lösung. Nach 6-stdg. Sieden unter Rückfluß wurde überschüssiges Thionylchlorid im  $\text{CO}_2$ -Strom abdestilliert. Dann wurde im Vakuum weiterdestilliert. Dabei gingen bei 45<sup>0</sup> (14 mm) 10.5 g und bei 130—140<sup>0</sup> (14 mm) 9.5 g über. Beim Rektifizieren blieb der Siedepunkt der ersten Fraktion bestehen; die zweite siedete zur Hauptsache bei 131<sup>0</sup> (14 mm).

Die erste Fraktion ergab einen Chlorgehalt von 51.12% und einen Arsengehalt von 29.36%. Dem tiefen Siedepunkt nach konnte keine aromatische Arsenverbindung, sondern nur ein konstant siedendes Gemisch von Chlorbenzol und Arsen-trichlorid vorliegen. Ein Verhältnis von 2  $\text{AsCl}_3$  zu 1  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{Cl}$  erfordert 52.24% Cl und 31.55% As.

Die zweite Fraktion erwies sich als Phenyl-dichlorarsin.

0.3020 g Sbst.: 0.3865 g  $\text{AgCl}$ , 0.2082 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{As}$ . Ber. Cl 31.84, As 33.63. Gef. Cl 31.64, As 33.31.

#### 1-Anthrachinonyl-arsinsäure und Thionylchlorid.

Die Darstellung der Säure geschah nach Benda<sup>3)</sup>. Wurde nicht, wie dort angegeben, überschüssige, sondern die theoretische Nitrit-Menge langsam zufließen gelassen, so stieg die Ausbeute auf 100 g Säure aus 100 g angewandtem 1-Amino-anthrachinon, während Benda nur 80 g Säure erhielt.

<sup>2)</sup> A. 201, 222 [1880].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 95, 74 [1917].

10 g 1-Anthrachinonyl-arsinsäure wurden mit 150 g Thionylchlorid überschichtet und das Reaktionsgemisch nach Beendigung einer starken  $\text{SO}_2$ -Entwicklung 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde der größte Teil des Thionylchlorids abdestilliert. Aus dem Rest fiel beim Erkalten ein schmutzigbrauner Körper aus, der nach dem Waschen mit Thionylchlorid und Petroläther aus Toluol umkrystallisiert wurde. Gelbgrünes Pulver vom Schmp.  $162^0$ . Angegeben für 1-Chlor-anthrachinon ebenso.

0.2517 g Sbst.: 0.1456 g AgCl. —  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$ . Ber. Cl 14.64. Gef. Cl 14.32.

#### 1-Anthrachinonyl-dichlorarsin.

Eine Lösung von 15 g 1-Anthrachinonyl-arsinsäure in 1 l Eisessig wurde mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dann wurde 5 Min. lang schweflige Säure eingeleitet und hiernach 5 ccm  $n/50$ -Jodlösung zugeben. Es entstand sofort eine gelbe Trübung. Nach weiterem, etwa  $1/2$ -stdg. Einleiten von schwefliger Säure schied sich ein leuchtend gelber Körper ab. Er wurde aus Eisessig umkrystallisiert, mit Eisessig und Alkohol gewaschen und im Wärme-Exsiccator getrocknet. Schmp.  $237^0$ .

0.2369 g Sbst.: 0.1902 g AgCl. —  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}_2\text{As}$ . Ber. Cl 20.11. Gef. Cl 19.86.

#### Diphenyl-arsinsäure und Thionylchlorid.

20 g Diphenyl-arsinsäure wurden im  $\text{CO}_2$ -Strom mit 150 g Thionylchlorid überschichtet und das Gemisch 4 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Dann wurde das Thionylchlorid möglichst vollständig abdestilliert und die ausgeschiedene Krystallmasse in trockner Kohlendioxyd-Atmosphäre abfiltriert und im Vakuum völlig vom Thionylchlorid befreit. Schmp. des Diphenyl-arsintrichlorids  $191^0$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{As}$ . Ber. As 22.37, Cl 31.76. Gef. As 22.58, Cl 30.08.

#### Dichlorarsin-essigsäure, $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{AsCl}_2$ .

Die Darstellung der Arson-essigsäure geschah nach Ramberg und Öhmann<sup>4)</sup>, nur die Reinigung des Esters wurde abweichend durch Fällen mit Äther aus methylalkoholischer Lösung durchgeführt.

35 g Arson-essigsäure in 105 g Chloroform und 77 g Phosphortrichlorid in ebensoviel Chloroform lassen beim Zusammengeben unter Kühlung einen krystallinen Niederschlag ausfallen, der durch Dekantieren getrennt und mit Chloroform gewaschen wird. Durch Lösen in Äther wird er von phosphoriger Säure befreit. Ausbeute 13—14 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder sehr viel Tetrachlorkohlenstoff Schmp.  $123-125^0$ .

0.0985 g Sbst.: 0.1385 g AgCl. — 0.1055 g Sbst.: 10.2 ccm  $n/10$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .  
 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}_2\text{As}$ . Ber. Cl 34.63, As 36.59. Gef. Cl 34.78, As 36.26.

Leicht löslich in der Kälte in Äther, Essigester, Methylalkohol und Aceton. In Benzol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff kalt schwer, heiß etwas leichter löslich.

Der Methylester entstand, als 2.5 g Arson-essigsäure-methylester in 15 g Chloroform, worin er sich nicht völlig löst, unter Kühlung mit 6 g Phosphortrichlorid in 7.5 g Chloroform versetzt wurden. Dabei ging

4) Svensk Kem. Tidskr. **36**, 119 [1924]; C. **1924**, II 1077.

alles in Lösung. Bei der Vakuum-Destillation trat gegen 100° Zersetzung unter Abscheidung von rotem Phosphor ein. Ohne Rücksicht darauf wurde weiterdestilliert und nach 3-maligem Fraktionieren der Ester als klare Flüssigkeit vom Sdp. 78° (5 mm) erhalten. Ausbeute gering. Geruch erinnert an Phosgen.

0.1527 g Sbst.: 0.2040 g AgCl. — 0.2304 g Sbst.: 20.7 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>As. Ber. Cl 32.42, As 34.25. Gef. Cl 33.05, As 33.69.

Die geringen Abweichungen in den Analysen dürften durch Spuren Phosphortrichlorids bedingt sein.

### 107. Wilhelm Steinkopf, Ilse Schubart und Siegfried Schmidt: Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, XII.: Die Einwirkung von Säurechloriden auf Diphenylarsin.

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

(Eingegangen am 21. Februar 1928.)

Job und Reich<sup>1)</sup>, sowie Job, Reich und Vergnaud<sup>2)</sup> haben durch Einwirkung von Säurechloriden, wie Chlor-ameisensäure-ester und Acetylchlorid, auf Verbindungen der Form C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.As(MgBr)<sub>2</sub> bzw. (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsMgBr, die sie aus Phenyl- und Diphenylarsin mit Äthylmagnesiumbromid unter Äthan-Entwicklung erhielten, Körper der Form R.As(CO.R')<sub>2</sub> bzw. R<sub>2</sub>As.CO.R' erhalten. Es war anzunehmen, daß derartige Verbindungen sich auch direkt aus den entsprechenden Arsinen mit Säurechloriden erhalten ließen.

In der Tat reagiert Diphenylarsin mit Acetylchlorid unter Bildung von Diphenyl-acetyl-arsin, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>As.CO.CH<sub>3</sub>, einer destillierbaren, gegen Wasser verhältnismäßig beständigen, aber äußerst luft-empfindlichen Flüssigkeit. Benzoylchlorid spaltet zwar ebenfalls mit Diphenylarsin Chlorwasserstoff ab, doch wurde bei der Aufarbeitung stets nur Diphenylarsinsäure erhalten, so daß das Reaktionsprodukt offenbar ebenso labil ist wie das von Job, Reich und Vergnaud aus C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.As(MgBr)<sub>2</sub> und Benzoylchlorid erhaltene, das nicht isoliert werden konnte.

Chlor-acetylchlorid und Brom-acetylbromid, die sehr heftig mit Diphenylarsin reagieren, liefern statt der erwarteten Körper der Formeln (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>As.CO.CH<sub>2</sub>.Cl (bzw. Br) Diphenyl-chlor-arsin und Diphenylbrom-arsin, letzteres in ganz besonderer Reinheit. In welcher Weise diese Reaktion verläuft, wurde bisher nicht festgestellt. Ebenso bildet Phosgen, wahrscheinlich unter Kohlenoxyd-Abspaltung aus der intermediär anzunehmenden Verbindung (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>As.CO.Cl, Diphenyl-chlor-arsin, ein Verhalten, das dem zwischen Phosgen und (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>As.MgBr entspricht, bei dem Phenylkakodyl entsteht<sup>2)</sup>. Phosphortrichlorid verhält sich ebenso.

Eigenartig verlief die Reaktion zwischen Diphenylarsin und Benzolsulfochlorid. Neben Diphenyl-chlor-arsin und Diphenylsulfid wurde dabei ein Körper der Zusammensetzung C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>As erhalten, der

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **177**, 56 [1923].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 1404 [1924].