

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} -Na₂S₂O₃.
C₃H₅O₂Cl₂As. 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 Reich¹⁾, sowie Job, Reich und Vergnaud²⁾ haben durch Einwirkung von Säurechloriden, wie Chlor-ameisensäure-ester und Acetylchlorid, auf Verbindungen der Form C₆H₅.As(MgBr)₂ bzw. (C₆H₅)₂AsMgBr, die sie aus Phenyl- und Diphenylarsin mit Äthylmagnesiumbromid unter Äthan-Entwicklung erhielten, Körper der Form R.As(CO.R')₂ bzw. R₂As.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, (C₆H₅)₂As.CO.CH₃, 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 C₆H₅.As(MgBr)₂ 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 (C₆H₅)₂As.CO.CH₂.Cl (bzw. Br) Diphenyl-chlor-arsin und Diphenyl-brom-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 (C₆H₅)₂As.CO.Cl, Diphenyl-chlor-arsin, ein Verhalten, das dem zwischen Phosgen und (C₆H₅)₂As.MgBr entspricht, bei dem Phenylkakodyl entsteht²⁾. Phosphortrichlorid verhält sich ebenso.

Eigenartig verlief die Reaktion zwischen Diphenylarsin und Benzolsulfochlorid. Neben Diphenyl-chlor-arsin und Diphenylsulfid wurde dabei ein Körper der Zusammensetzung C₁₈H₁₅O₄As erhalten, der

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **177**, 56 [1923].

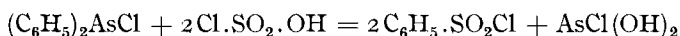
²⁾ Bull. Soc. chim. France [4] **35**, 1404 [1924].

einfacher und in besserer Ausbeute aus Diphenyl-arsinsäure und Benzol-sulfochlorid entstand, und der daher ein [Diphenyl-arsinsäure]-[benzol-sulfonsäure]-anhydrid von der Formel $(C_6H_5)_2AsO.O.SO_2$. C_6H_5 sein muß. Offenbar wurde bei seiner Bildung, die bei Abwesenheit von Luft erfolgte, der bei der Reduktion des Sulfochlorids zum Disulfid frei werdende Sauerstoff zur Oxydation des Diphenylarsins verbraucht.

Hier sollen noch Versuche der Einwirkung von Chlor- und Fluor-sulfonsäure auf Phenyl- und Diphenyl-chlor-arsin Erwähnung finden. Phenyl-dichlor-arsin gibt mit Chlor-sulfonsäure in ziemlich glatter Reaktion Benzol-sulfochlorid, offenbar nach folgender Gleichung:



Diphenyl-chlor-arsin bildet aber neben Benzol-sulfochlorid, das hier vermutlich nach der Gleichung:



entsteht, ein Gemisch der schon von Grignard und Rivat³⁾ aus Diphenyl-arsinsäure und Chlorwasserstoff dargestellten Verbindungen $(C_6H_5)_2AsO(OH)$, HCl und $2[(C_6H_5)_2AsO(OH)]$, HCl , indem offenbar die Chlor-sulfonsäure als oxydierendes Agens gewirkt hat, und bei der Aufarbeitung mit Eis sich die Chlorhydrate gebildet haben. Es ließ sich dabei feststellen, daß der erste Körper durch stundenlanges Erhitzen im Vakuum unter Chlorwasserstoff-Abgabe in den zweiten übergeführt wird.

Fluor-sulfonsäure gab mit Diphenyl-chlor-arsin neben Benzol-sulfofluorid⁴⁾ nicht das erwartete Fluorhydrat, sondern das noch unbekannte Sulfat der Diphenyl-arsinsäure der Formel $2[(C_6H_5)_2AsO(OH)]$, H_2SO_4 , das sich einfacher und mit besserer Ausbeute aus Diphenyl-arsinsäure und 50-proz. Schwefelsäure gewinnen ließ.

Beschreibung der Versuche.

Diphenyl-acetyl-arsin.

32 g Diphenylarsin wurden in Kohlendioxyd-Atmosphäre zu 25 g Acetylchlorid gegeben. Auf Zusatz von Siedesteinen setzte von selbst Reaktion ein; sie wurde durch Erwärmen auf 50° zu Ende geführt. Überschüssiges Acetylchlorid wurde im Vakuum entfernt, der Rest bei 5 mm Druck im Stickstoff-Strom destilliert. Hauptfraktion 167—177°, beim Rektifizieren 167—168°. Das Diphenyl-acetyl-arsin zersetzt sich an der Luft unter starker Erhitzung. Wird unter Wasser vorsichtig Sauerstoff eingeleitet, so bilden sich Diphenyl-arsinsäure und Essigsäure.

0.2685 g Stbst.: 0.6102 g CO_2 , 0.1197 g H_2O . — 0.3602 g Stbst.: 0.2045 g $Mg_2As_2O_7$. $C_{14}H_{13}OAs$. Ber. C 61.76, H 4.78, As 27.57. Gef. C 61.98, H 4.95, As 27.42.

Diphenylarsin und Chlor-acetylchlorid.

Wie oben 27 g Arsin und 20 g Chlor-acetylchlorid, aber unter Eis-Kühlung zusammengegeben. Nach einigen Minuten Reaktion unter Gasentwicklung. Zuerst Bildung einer gallert-artigen Fällung, dann kleiner Krystalle, die nach 10 Min. und nach Entfernung des Eises verschwanden. Die homogene, schwach braungelbe Flüssig-

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **169**, 126 [1919].

⁴⁾ Steinkopf, Journ. prakt. Chem. [2] **117**, 14 [1927].

keit wurde $\frac{1}{2}$ Stde. auf 80° erwärmt. Vakuum-Destillation ergab außer einem Vorlauf von Chlor-acetylchlorid eine Fraktion von $163\text{--}164^\circ$ (5 mm), die beim Impfen zu Krystallen von Diphenyl-chlor-arsin erstarrte. Schmp. und Misch-Schmp. $38\text{--}39^\circ$.

Diphenylarsin und Brom-acetylbromid.

Wie vorher zu 19 g Diphenylarsin 25 g Brom-acetylbromid. Sehr heftige Reaktion unter Entweichen von viel Bromwasserstoff. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen bis zur Beendigung der Gasentwicklung auf dem Wasserbade erwärmt. Zweimalige Destillation ergab außer Brom-acetylbromid 21 g einer Fraktion vom Sdp. $195\text{--}196^\circ$ (16 mm), die beim Reiben erstarrte. Schmp. 54° , nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 57° .

0.3857 g Sbst.: 0.1940 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. — $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{BrAs}$. Ber. As 24.28. Gef. As 24.28.

Diphenylarsin und Phosgen.

In 38 g im Kohlendioxyd-Strome auf dem Wasserbade erwärmtes Diphenylarsin kräftiger Strom Phosgen geleitet. Lebhaftes Chlorwasserstoff-Entwicklung. Masse färbt sich gelb und erstarrt schließlich krystallin. Nach vorsichtigem Schmelzen über freier Flamme weiter eingeleitet. Produkt destilliert restlos bei $161\text{--}163^\circ$ (5 mm). Beim Impfen mit Diphenyl-chlor-arsin erstarrt es.

0.2394 g Sbst.: 0.1332 g AgCl . — $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{AsCl}$. Ber. Cl 13.42. Gef. Cl 13.76.

Wurde unter Kühlung in Benzol gearbeitet, so entstand ebenfalls lediglich Diphenyl-chlor-arsin.

Diphenylarsin und Phosphortrichlorid.

10 g Arsin und 27 g Phosphortrichlorid. Chlorwasserstoff-Entwicklung. Nach einiger Zeit plötzlich Rotfärbung und Trübung der Masse. Einige Zeit auf 70° erwärmt und Phosphortrichlorid im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand konnte mit Aceton in Diphenyl-chlor-arsin (Misch-Schmp.) und roten Phosphor getrennt werden.

Diphenylarsin und Benzol-sulfochlorid.

Zu 14 g Diphenylarsin wurden unter Kühlung langsam 10 g Benzol-sulfochlorid zugetropft, dann 1 Stde. auf siedendem Wasserbade erwärmt. Durch Impfen (von einem früheren Versuch, bei dem erst nach 4 Monaten sich Krystalle gebildet hatten) fielen 2 g Krystalle aus. Reinigung des [Diphenyl-arsinsäure]-[benzol-sulfonsäure]-anhydrids durch Lösen in wenig Chloroform und Fällen mit Essigester. Schmilzt bei $106\text{--}108^\circ$ zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 109° klar wird.

0.1523 g Sbst.: 0.2997 g CO_2 (Messinger). — 0.1083 g Sbst.: 0.0360 g H_2O . — 0.0813 g Sbst.: 0.0481 g BaSO_4 , 0.0318 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{SAs}$. Ber. C 53.74, H 3.75, As 18.65, S 7.98. Gef. C 53.67, H 3.72, As 18.88, S 8.15.

In kaltem Alkohol, Aceton und Chloroform leicht löslich, ebenso in heißem Benzol. Benzin, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff lösen auch in der Wärme schwer.

Bei einem größeren Versuch aus 54 g Arsin ließen sich außer 6 g des Anhydrids 16 g Diphenyl-chlor-arsin und 2.5 g Diphenyldisulfid (Schmp. 61.5° . Ber. S 29.42; gef. S 29.83) durch Fraktionieren der Mutterlauge isolieren.

Diphenyl-arsinsäure und Benzol-sulfochlorid.

Je 10 g der Komponenten wurden bei 55° ineinander gelöst. Nach 2 Tagen trat reichliche Krystallisation ein. Ausbeute 15 g eines unreinen

Produktes vom Schmp. 85° . Reinigung durch Umfällen wie oben und 2-maliges Krystallisieren aus Benzol. Schmp. $105-107^{\circ}$; Misch-Schmp. mit dem Anhydrid von oben ebenso. Ausbeute an reinem Produkt nur 2.5 g. Wahrscheinlich war das Rohprodukt durch Chlorhydrate der Diphenyl-arsinsäure verunreinigt.

Phenyl-dichlor-arsin und Chlor-sulfonsäure.

20 g Phenyl-dichlor-arsin wurden zu 80 g Chlor-sulfonsäure gegeben. Starke Erwärmung; keine Gasentwicklung. Nach dem Zersetzen mit Eis wurde ausgeäthert und im Hochvakuum — da man ein anderes Produkt erwartete — destilliert. Sdp. $95-100^{\circ}$. Reines Benzol-sulfochlorid.

0.1524 g Sbst.: 0.1248 g AgCl, 0.1983 g BaSO₄.

C₆H₅O₂ClS. Ber. Cl 20.11, S 18.13. Gef. Cl 20.26, S 17.84.

Diphenyl-chlor-arsin und Chlor-sulfonsäure.

10 g Diphenyl-chlor-arsin in 40 g Chlor-sulfonsäure. Lebhaftige Reaktion; Bildung von schwefliger Säure und Chlorwasserstoff. Nach dem Erkalten mit Eis zersetzt, die halbfeste, gelbe Masse abfiltriert und auf Ton getrocknet. Starker Geruch nach Benzol-sulfochlorid. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Aceton-Essigester 1:1 farblose Prismen des Körpers 2 [(C₆H₅)₂AsO(OH)], HCl vom Schmp. 114° . Angegeben III—III.5⁰.

0.1482 g Sbst.: 0.0397 g AgCl, 0.0818 g Mg₂As₂O₇.

C₂₄H₂₀O₄As₂Cl. Ber. Cl 6.33, As 26.76. Gef. Cl 6.63, As 26.65.

Bei einem weiteren Versuch mit 30 g Diphenyl-chlor-arsin resultierte zuerst beim Umkrystallisieren aus verd. Lösung der Körper (C₆H₅)₂AsO(OH), HCl vom unscharfen Schmp. $110-130^{\circ}$. Angegeben 134° . Da es sich zeigte, daß dieser Körper bei stundenlangem Erhitzen auf 120° im Vakuum sich völlig in den vom tieferen Schmp. umwandelt, ist der unscharfe Schmp. wohl auf die gleiche Erscheinung zurückzuführen. Ausbeute 1.5 g.

0.1539 g Sbst.: 0.0735 g AgCl. — 0.1574 g Sbst.: 0.0815 g Mg₂As₂O₇.

C₁₂H₁₂O₂ClAs. Ber. Cl 11.89, As 25.12. Gef. Cl 11.81, As 25.01.

Beim Einengen des Filtrats wurde der erste Körper vom Schmp. III⁰, also nicht ganz rein, erhalten. Ausbeute 3.5 g;

Diphenyl-chlor-arsin und Fluor-sulfonsäure.

20 g Diphenyl-chlor-arsin zu 80 g Fluor-sulfonsäure. Es trat Erwärmung auf $50-60^{\circ}$ ein. Das nach der üblichen Aufarbeitung mit Eis erhaltene flüssige Reaktionsprodukt lieferte beim Destillieren im Hochvakuum 7 g einer Flüssigkeit, die bei Atmosphären-Druck bei 207° siedete und sich durch ihren Geruch, sowie durch den Schmp. und Misch-Schmp. ihres Nitrokörpers als Benzol-sulfofluorid erwies.

Rückstand der Destillation mehrfach aus Essigester-Aceton umkrystallisiert. 1.5 g Substanz vom Schmp. $115-116^{\circ}$. Der gleiche Körper entsteht besser durch Umkrystallisieren von 15 g Diphenyl-arsinsäure aus 250 ccm 50-proz. Schwefelsäure. Ausbeute 5 g. Schmp. 117° . Durch die Analyse erwies er sich als das Sulfat der Diphenyl-arsinsäure, 2 [(C₆H₅)₂AsO(OH)], H₂SO₄.

0.1569 g Sbst.: 0.0598 g BaSO₄, 0.0771 g Mg₂As₂O₇.

C₂₄H₂₂O₄As₂, H₂SO₄. Ber. S 5.15, As 24.12. Gef. S 5.24, As 23.73.

Es mögen hier noch einige bisher nicht dargestellte Ester der phenyl- und diphenyl-arsinigen Säure beschrieben werden, die gelegentlich anderer Arbeiten gewonnen wurden.

Phenyl-arsinigsäure-diisoamylester, $C_6H_5 \cdot As(O \cdot C_5H_{11})_2$.

4.6 g Natrium in 100 ccm Xylol mit 20 g Isoamylalkohol in 20 ccm Xylol durch Erwärmen zum Alkoholat umsetzen. Langsam 22.2 g Phenyl-dichlor-arsin zugeben. 2 Stdn. zum Sieden erhitzen, nach dem Erkalten vom Kochsalz abfiltrieren, Xylol im Vakuum abtreiben, Rückstand 2-mal rektifizieren. Reinprodukt 8 g vom Sdp. $173-176^0$ (11 mm).

0.3650 g Stbst.: 22.3 ccm $n_{10} \cdot Na_2S_2O_3$. — $C_{16}H_{27}O_2As$. Ber. As 22.98. Gef. As 22.90.

Der Ester riecht nach Amylalkohol.

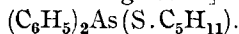
Diphenyl-arsinigsäure-isoamylester, $(C_6H_5)_2As \cdot OC_5H_{11}$.

Angewandt 9 g Isoamylalkohol in 50 ccm, 2.3 g Natrium in 100 ccm Benzol. Zur Lösung des Alkoholats 26.5 g Diphenyl-chlor-arsin in 100 ccm Benzol. Verarbeitung wie oben. Sdp. des Esters $188-189^0$ (11 mm). Ausbeute 50% der Theorie.

0.3267 g Stbst.: 26.2 ccm $n_{10} \cdot Na_2S_2O_3$. — $C_{17}H_{21}OAs$. Ber. As 23.73. Gef. As 23.87.

Hellgrüne, im Geruch an Amylalkohol erinnernde Flüssigkeit.

Diphenyl-[thio-arsinigsäure]-isoamylester,



Zu 26 g Isoamylmercaptan in 100 ccm Xylol wird eine Aufschwemmung von 5.6 g Natrium in 100 ccm Xylol gegeben. Dazu nach völliger Lösung 60 g Diphenyl-chlor-arsin in 200 ccm Xylol. Verarbeitung wie oben. Sdp. des Esters $215-220^0$ (11 mm). Anfangs destilliert er grüngelb, später rein weiß. Die Farbe der grüngelben Fraktion ist durch kleine Verunreinigungen bedingt. Die weiße Fraktion erstarrt nach einiger Zeit zum Teil zu Krystallen.

Grüngelbe Substanz: 0.3223 g Stbst.: 0.2100 g $BaSO_4$. — 0.3227 g Stbst.: 18.7 ccm $n_{10} \cdot Na_2S_2O_3$.

$C_{17}H_{21}SAs$. Ber. S 9.55, As 22.59. Gef. S 8.95, As 21.72.

Weißer Substanz: 0.2887 g Stbst.: 0.1986 g $BaSO_4$. — 0.3828 g Stbst.: 22.3 ccm $n_{10} \cdot Na_2S_2O_3$.

$C_{17}H_{21}SAs$. Ber. S 9.55, As 22.59. Gef. S 9.45, As 21.83.

Diphenyl-arsinigsäure-allylester, $(C_6H_5)_2As \cdot OC_3H_5$.

15 g Allylalkohol in 50 ccm Xylol und 5 g Natrium in 150 ccm Xylol zusammengeben und kurz zum Sieden erhitzen. Nach dem Erkalten (das Alkoholat scheidet sich aus) 53 g Diphenyl-chlor-arsin in 150 ccm Xylol zugeben und 2 Stdn. zum Sieden erhitzen. Aufarbeitung wie oben. Sdp. des Esters $180.5-181.5^0$ (11 mm). Ausbeute 39% d. Th. Hellgrüne Flüssigkeit.

0.4157 g Stbst.: 29.05 ccm $n_{10} \cdot Na_2S_2O_3$. — $C_{15}H_{15}OAs$. Ber. As 26.20. Gef. As 26.19.