

Um die Stellung des Bromatoms im Pyridinring zu ermitteln, wurde die Acetaminogruppe verseift: 2 g Substanz wurden mit 6 ccm konz. Salzsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde alkalisch gemacht; hierbei schied sich in kleinen, glänzenden Blättchen eine Substanz ab, die, abfiltriert und mit Wasser gewaschen, bei 137° schmolz. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem des von Tschitschibabin⁷⁾ dargestellten 5-Brom-2-amino-pyridins überein. Daraus folgt, daß die Acetylverbindung ein 5-Brom-2-acetylamino-pyridin ist. Das Brom ist also analog wie im Acetanilid in die 5-(*para*-)Stellung getreten. Das Entstehen einer anderen Verbindung wurde nicht beobachtet.

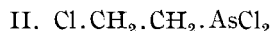
Lwów (Lemberg), Laborat. für organ. Chemie d. Techn. Hochschule, Juni 1928.

283. Wssewolod W. Nekrassow und Alexander S. Nekrassow: Über β -chlor-substituierte Arsenverbindungen.

(Eingegangen am 14. Juni 1928.)

Die Einwirkung von Acetylen auf Arsentrichlorid bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid, die bereits von mehreren Forschern¹⁾ studiert wurde, führt zur Bildung eines Gemisches von β -Chlorvinyl-arsinen. Von Interesse ist, daß diese Verbindungen unter dem Einfluß von Alkalien das Acetylen wieder abspalten; handelt es sich um ein primäres Arsin (I), so geht diese Reaktion, selbst in der Kälte, rasch und quantitativ vor sich. Es galt nun festzustellen, ob eine ähnliche Reaktion auch bei den β -Chloräthyl-arsinen möglich ist.

Wieland²⁾ hat gezeigt, daß bei der Einwirkung von Äthylen auf Arsentrichlorid (in Anwesenheit von $AlCl_3$) sich eine violette Flüssigkeit bildet. Im Jahre 1925 haben dann Renshaw und Ware³⁾ auf die gleiche Weise das β -Chloräthyl-dichlor-arsin dargestellt, die Substanz aber



nur sehr wenig untersucht. Da man bei der Einwirkung von Äthylen auf $AsCl_3$ das β -Chloräthyl-dichlor-arsin (II) nur mit ziemlich unbefriedigender Ausbeute erhält, haben wir diese Verbindung auch nach einer anderen Methode synthetisiert. Nach Quick und Adams⁴⁾ reagiert Äthylen-chlorhydrin, ähnlich wie die anderen Halogenide der Fettreihe, mit Natriumarsenit unter Bildung der β -Oxyäthyl-arsinsäure (III); da eine Isolierung dieser Säure jedoch ziemlich schwer ist, haben wir sie ohne weiteres mittels Schwefeldioxyds zum entsprechenden Oxyd (IV) reduziert. Das β -Oxyäthyl-arsenoxyd spaltet mit Alkalien in der Kälte kein Äthylen

⁷⁾ C. 1916, III 1021.

¹⁾ Dafert, Monatsh. Chem. 40, 313 [1919]; Green, Price, Journ. chem. Soc. London 119, 448 [1921]; Mann, Pope, Journ. chem. Soc. London 121, 1754 [1922]; Lewis, Perkins, Journ. ind. engin. Chem. 15, 290 [1923]; Wieland, Bloemer, A. 431, 34 [1923].

²⁾ Wieland, Bloemer, l. c.

³⁾ Renshaw, Ware, Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2989 [1925].

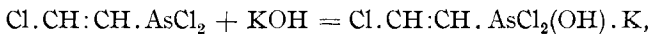
⁴⁾ Quick, Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 805 [1922]; siehe auch französ. Pat. 569 541; engl. Pat. 206 143; schweiz. Pat. 106 897; französ. Pat. 585 970.

ab (wohl aber in der Hitze) und geht beim Oxydieren mit Wasserstoff-superoxyd wieder in die sirupöse Arsinsäure (III) über.

Gasförmiger Chlorwasserstoff verwandelt das Oxyd unter Selbsterwärmung in das Dichlorid, ohne auf die Hydroxylgruppe einzuwirken. Bei Behandlung des Oxyds mit Phosphortrichlorid wird dagegen auch das Hydroxyl durch Chlor substituiert, und man erhält β -Chloräthyl-dichlor-arsin (II) mit ziemlich guter Ausbeute. Zweifellos werden sich auf dieselbe Weise auch noch andere β -substituierte, primäre und sekundäre Arsine und deren Derivate darstellen lassen⁵⁾.



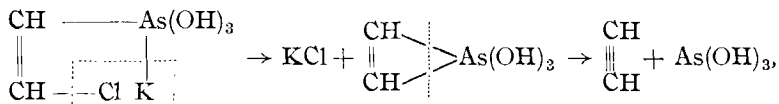
Wäßrige Alkalien spalten das β -Chloräthyl-dichlor-arsin schon in der Kälte unter quantitativer Äthylen-Entwickelung und Bildung von Arsenit und Chlorid. Dieses übereinstimmende Verhalten der β -Chloräthyl- und β -Chlorvinyl-arsine gegenüber den Alkalien ist nur dann erklärlich, wenn in beiden Fällen der Reaktions-Mechanismus ein und derselbe ist. Man kann annehmen, daß zunächst die Vereinigung der reagierenden Substanzen, d. h. die Anlagerung von Alkali an das ungesättigte Arsenatom, vor sich geht:



dieses Produkt aber sehr leicht, unter Bildung des Oxychlorides $\text{Cl.CH:CH.AsCl}(\text{OH})$ Chlorkalium abspaltet. Die Anlagerung eines zweiten Moleküls Alkali und erneute Chlormetall-Abspaltung ergibt dann das entsprechende Oxyd bzw. dessen Hydrat, welches nunmehr ein drittes Molekül Alkali aufnimmt:



Wenn nun diese letztere Verbindung wiederum Chlormetall abgibt, so kann sich ein sehr instabiles Molekül mit dreigliedrigem Heteroring bilden, das alsbald in arsenige Säure und den ungesättigten Kohlenwasserstoff zerfällt:



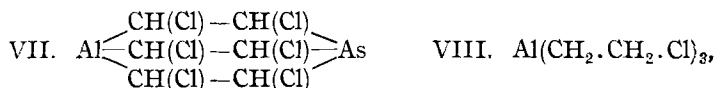
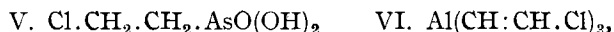
Ganz analog muß auch das β -Chloräthyl-arsin mit Alkali reagieren. Es ist sicher festgestellt, daß die Hydrolyse von organischen Arsenhalogeniden und AsCl_3 selbst stufenweise vor sich geht; in manchen Fällen sind die intermediären Produkte — Oxychloride — isolierbar. Diese Tatsachen und die bekannte geringe Festigkeit des dreigliedrigen Ringes sprechen für das oben skizzierte Schema. Eine analoge Interpretation wird man wohl in allen Fällen auf die Kohlenwasserstoff-Abspaltung aus β -substituierten Arsenverbindungen anwenden dürfen.

Oxydierende Mittel führen das Arsin (II) in die β -Chloräthyl-arsinsäure (V) über, die, wie die schon bekannte β -Chlorvinyl-arsinsäure, sich mit

⁵⁾ Nach einer Privatmitteilung von Hrn. S. Scherlin ist von ihm mit G. Epstein ebenfalls eine Arbeit auf diesem Gebiete unternommen worden (vergl. die auf S. 1821 folgende Mittel.)

Methylorange als einbasische und mit Phenol-phthalein als zweibasische Säure titrieren läßt, in beiden Fällen allerdings etwas unscharf.

Zum Schlusse ist noch zu bemerken, daß Acetylen und Äthylen fast zweifellos mit Arsentrichlorid ganz analog reagieren dürften, und vermutlich auch der Mechanismus der Bildung von β -Chloräthyl- und β -Chlorvinyl-arsinen derselbe sein wird. Beim Acetylen nehmen Lewis und Stiegler⁶⁾ als Zwischenprodukt eine Verbindung von AlCl_3 mit C_2H_2 (VI) und die nachfolgende Anlagerung von 1, 2 oder 3 Mol. AsCl_3 an deren doppelte Bindungen an. Mit 1 Mol. AsCl_3 soll die Verbindung VII entstehen;



bei ihrer Zerlegung durch Wasser würden sich dann das Aluminiumatom und die Chloratome, die in α -Stellung zum Arsen stehen, abspalten, so daß sich das tertiäre Arsin bilden wird. Wenn sich aber 2 oder 3 AsCl_3 -Moleküle anlagern, so muß das Produkt beim Zerlegen ein sekundäres bzw. primäres Arsin ergeben. Tatsache ist, wie man nach dieser Hypothese erwarten kann, daß in β -substituierte Vinyl-arsine immer dasjenige Halogen in β -Stellung zum Arsen eintritt, das früher mit dem Arsen verbunden war. AsCl_3 gibt stets β -Chlorvinyl-arsine und AsBr_3 β -Bromvinyl-arsine, der Charakter des Halogens im Aluminiumhalogenid spielt in dieser Beziehung also keine Rolle⁷⁾.

Die Bildung der β -Chloräthyl-arsine kann aber mit Hilfe dieser Hypothese nicht erklärt werden. Die Neigung des Äthylens, sich mit Aluminiumchlorid zu verbinden, ist schon mehrmals beschrieben worden; in diesem Falle dürfte die intermediäre Verbindung die Konstitution (VIII) ohne Doppelbindungen haben, und eine nachfolgende AsCl_3 -Anlagerung ist darum unmöglich. Außerdem ist es kaum möglich, sich die Komplexverbindungen des AlCl_3 mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen als so einfach gebaut vorzustellen; denn alle ihre Eigenschaften deuten unzweifelhaft darauf hin, daß sie sehr kompliziert gebaut sind; auch dieser Umstand spricht gegen die Lewische Hypothese.

Man kann nun aber mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß beide Reaktionen — die Bildung der β -Chloräthyl- und der β -Chlorvinyl-arsine — nur einen Sonderfall der Friedel-Craftsschen Reaktion darstellen. Krapiwins⁸⁾ hat nämlich gezeigt, daß Äthylen und dessen Homologe, ähnlich den aromatischen Kohlenwasserstoffen, in diese Reaktion eintreten und mit Acetylchlorid (und Aluminiumchlorid) ungesättigte Ketone bilden, z. B.:



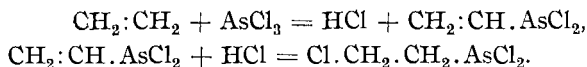
Die abgespaltene Halogenwasserstoffsäure lagert sich dann unter diesen Reaktionsbedingungen teilweise an die doppelten Bindungen der Ketone und Kohlenwasserstoffe an, unter Bildung von Halogenalkylen und halogen-substituierten gesättigten Ketonen.

⁶⁾ Lewis, Stiegler, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2546 [1925].

⁷⁾ Lewis, Stiegler, l. c.; Schmidt, Bull. Soc. chim. France [4] **41**, 49 [1927].

⁸⁾ Krapiwins, Bull. Soc. Natural. Moscou **1**, 176 [1908]; C. **1910**, I 1335; s. a. Norris, Couch, Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 2329 [1920].

Wieland und Bettag⁹⁾ haben festgestellt, daß in manchen Fällen die unmittelbare Anlagerung des Halogenacyls an doppelte Bindungen als erste Phase der Keton-Synthese zu gelten hat, und daß der Halogenwasserstoff sich nur bei Temperatur-Erhöhung abspaltet. In den letzten Jahren ist es nun gelungen, in die gewöhnliche Friedel-Craftssche Reaktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe auch Arsenrichlorid¹⁰⁾ und Phenyl-methylchlor-arsin¹¹⁾ einzubeziehen. Auf Grundlage der oben erwähnten Angaben kann man die Entstehung der halogen-substituierten Arsine sich dann als anfängliche Bildung des ungesättigten Arsins und darauffolgende Anlagerung von Halogenwasserstoff vorstellen, z. B.:



Wenn man mit Wieland und Bettag annimmt, daß unter dem Einfluß des Aluminiumchlorids eine unmittelbare Vereinigung der reagierenden Stoffe vor sich geht, würde sich diese Reaktion jedoch nur in einer Phase abspielen. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten wählen zu können, sind noch weitere experimentelle Untersuchungen nötig.

Die Rolle des Chloraluminiums bei diesen Reaktionen ist zweifellos dieselbe, wie bei den gewöhnlichen Friedel-Craftsschen Synthesen. Hiermit wird es auch verständlich, daß das β -Halogen in den sich bildenden Arsinen stets dasselbe ist, wie in dem zur Reaktion verwandten Arsenhalogenid. Dies wurde für das Acetylen von Lewis und Stiegler bewiesen, und dürfte auch für das Äthylen gelten. In welchem Ausmaße diese Vermutung jedoch der Wirklichkeit entspricht, muß noch experimentell nachgeprüft werden. Wir beabsichtigen, diese Arbeit fortzusetzen.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung des Äthylens auf Arsenrichlorid.

Durch eine Mischung von 318 g AsCl_3 und 60 g pulverförmigem Aluminiumchlorid wurde bei 0° und unter Rühren so lange ein langsamer Strom von trockenem Äthylen (rund 70 l) hindurchgeleitet, bis die Absorption aufhörte. Hierbei löste sich das AlCl_3 allmählich auf; die Mischung färbte sich zuerst rötlich, dann wurde sie braunviolett. Als die Reaktion zu Ende war, goß man die Mischung auf Eis (hierbei tritt eine bedeutende Erwärmung ein); gleichzeitig fügte man 250–300 ccm Tetrachlorkohlenstoff hinzu. Nach der Zersetzung wurde die untere Schicht abgetrennt, mit CaCl_2 getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mehrmals im Vakuum fraktioniert. Beim ersten Destillieren trennten sich ungefähr 100–120 g vom überschüssigen AsCl_3 ab, und im Destillierkolben hinterblieb ein harziger Rückstand in bedeutender Menge. Nach 4-maligem Fraktionieren wurden 17 g β -Chloräthyl-dichlor-arsin (II) (Sdp.₁₂ 89–90°) und nur geringe Mengen einer höher siedenden Fraktion (Sdp.₁₅ 96–99°), vermutlich das sekundäre Arsin, erhalten.

β -Chloräthyl-dichlor-arsin bildet eine leichtbewegliche, farblose und fast geruchlose Flüssigkeit. $d^{15} = 1.573$; Sdp. 89–90° unter 12 mm und 93–94°

⁹⁾ Wieland, Bettag, B. 55, 2246 [1922].

¹⁰⁾ Wieland, Kulenkampff, A. 431, 30 [1923]

¹¹⁾ Hunt, Turner, Journ. chem. Soc. London 127, 2667 [1925].

unter 16 mm Druck. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln¹²⁾.

Die aus Äthylen und AsCl_3 gewonnene Substanz färbt sich beim Aufbewahren erst rot und dann blau;; das auf andere Weise (s. u.) dargestellte Produkt bleibt dagegen farblos. Alle übrigen Eigenschaften beider Produkte und auch ihr Verhalten gegen Alkalien sind jedoch identisch.

Zur Analyse wurde die abgewogene Substanzmenge mit 10—15 ccm 10-proz. Natronlauge unter schwachem Erwärmen zersetzt. Nach dem Erkalten und Neutralisieren der Lösung wurde das Arsen durch Titrieren mit Jodlösung und das Chlor nach Volhard bestimmt.

0.1164 g Sbst.: 11.04 ccm n_{10} -Jodlsg. — 0.1558 g Sbst.: 45.0 ccm n_{20} - AgNO_3 -Lsg.
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{As}$. Ber. As 35.80, Cl 50.80. Gef. As 35.55, Cl 51.21.

Bei der Bestimmung des Arsens durch Oxydation ergeben sich oft zu niedrige Zahlen.

β -Oxyäthyl-arsenoxyd (IV).

Zu 500 ccm Natriumarsenit-Lösung (100 g As_2O_3), wurden unter Erwärmen auf 100° am Rückflußkühler und unter ständigem Rühren 100 g Äthylen-chlorhydrin langsam hinzugefügt. Nach 1—1½ Stdn. wurden 30 g Natronlauge und dann nach und nach noch 60 g Äthylen-chlorhydrin zugesetzt. (Durch die erste Portion Chlorhydrin wurden etwa 55%, durch die zweite etwa 76% des Arsentrioxys in die Arsinsäure verwandelt). Nach beendeter Reaktion, Erkalten, Ansäuern mit H_2SO_4 und Abfiltrieren der Mineralsalze wurde die Lösung unter Erwärmen und Jod-Zusatz mittels Schwefeldioxyds reduziert; dann wurde mit Äther extrahiert, der Ätherauszug mit CaCl_2 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Seine letzten Spuren wurden durch Erwärmen des Produktes im Vakuum auf 100° entfernt. So ergaben sich etwa 65 g eines dicken, farb- und geruchlosen Öles (d ungefähr 2.0), das in Wasser, Äther und Chloroform löslich war. Die Substanz selbst zerfiel beim Destillieren und konnte deshalb nicht in analysenreinem Zustande erhalten werden.

β -Chloräthyl-dichlor-arsin (II).

Zu 30 g in 50 ccm Chloroform gelöstem β -Oxyäthyl-arsenoxyd wurde allmählich eine Lösung von 30 g PCl_3 in 50 ccm Chloroform zugesetzt. Die Reaktion war von Selbsterwärmung und reichlicher HCl -Entwicklung begleitet. Nach 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde der rotbraune Niederschlag abfiltriert, das Chloroform abdestilliert und das zurückbleibende Öl im Vakuum fraktioniert. Bei der ersten Destillation hinterblieben im Kolben bedeutende Mengen eines schwarzen, kohligen Rückstandes. Nach 4-maligem Fraktionieren wurden 14 g des reinen Produktes (Sdp._{16} 93—94°) gewonnen.

0.2951 g Sbst.: 28.3 ccm n_{10} -Jodlsg. — 0.1784 g Sbst.: 51.0 ccm n_{20} - AgNO_3 -Lsg.
 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2\text{As}$. Ber. As 35.80, Cl 50.80. Gef. As 35.96, Cl 50.69.

Einwirkung von Ätzkali auf das β -Chloräthyl-dichlor-arsin.

Die Bestimmung des sich abspaltenden Äthylens geschah durch Zersetzen einer abgewogenen Substanzmenge mit 10-proz. Kalilauge und Messen des hierbei entwickelten Gasvolumens.

¹²⁾ Die von Renshaw beschriebene Substanz vom Sdp._{30} 90—93° war demnach zweifellos mit AsCl_3 , das nur sehr schwer zu entfernen ist, verunreinigt.

0.5392 g Sbst. ergaben 53.8 ccm Gas ($P = 754$ mm, $t^0 = 12^0$; Dampfspannung der KOH-Lösung = 9.8 mm. Barometer-Korrektur 1.5 mm.

$C_2H_4Cl_3As$. Ber. C_2H_4 13.38. Gef. C_2H_4 11.69.

Da Äthylen in Wasser leicht löslich ist, kann man dieses Ergebnis als befriedigend betrachten.

β -Chloräthyl-arsinsäure (V).

2 g β -Chloräthyl-dichlor-arsin wurden mit einigen ccm Wasser übergossen und vorsichtig durch überschüssiges 30-proz. Perhydroly oxydiert. Weiße Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol); Schmp. 133^0 . Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0.1221 g Sbst. (nach Rupp): 12.9 ccm n_{10} - $Na_2S_2O_3$ -Lsg.

$C_2H_6O_3ClAs$. Ber. As 39.77. Gef. As 39.54.

Die Arbeit wurde 1926 in den Monaten Mai—Juni ausgeführt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. S. S. Nametkin für seine ständige Anteilnahme unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Moskau.

284. S. M. Scherlin und G. Epstein: Untersuchungen über β -substituierte Alkylarsinsäuren und ihre Derivate.

[Aus d. II. Chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 18. Juli 1928.)

β -Substituierte Derivate der Äthyl-arsinsäure.

Wir hielten es für zweckmäßig, unsere Untersuchungen über β -substituierte Derivate der Äthyl-arsinsäure mit der Einführung einer Oxygruppe in die β -Stellung zu beginnen. Beim Durchsehen der Literatur fanden wir eine Reihe französischer Patente von Poulenc¹⁾ (Nr. 569541, 556366 [1923] und Nr. 585970), sowie die englischen Patente Nr. 191028 und 191029, welche Methoden zur Darstellung von β -Oxyäthyl-arsinsäure durch Einwirkung von Natriumarsenit auf Äthylen-chlorhydrin, Äthylenoxyd und Äthylenbromid angeben. In allen drei Fällen soll nach den Patent-Ansprüchen β -Oxyäthyl-arsinsäure entstehen; leider sind aber nirgends in diesen Patenten die Eigenschaften und Konstanten dieser Säure angeführt. Diese Lücke erschien uns um so auffälliger, als sich in den Arbeiten von Quick und Adams²⁾, erfahrener Forscher auf dem Gebiete der organischen Arsenverbindungen, zwei Beobachtungen finden: 1. über die Einwirkung von Äthylenbromid auf Natriumarsenit, wobei das Reaktionsprodukt nicht isoliert werden konnte, und 2. über die Einwirkung von Natriumarsenit auf Äthylen-chlorhydrin. Wie sich jodometrisch nachweisen ließ, trat das Arsenit dabei zwar in Reaktion, die entsprechende Säure konnte aber von den genannten Autoren nicht isoliert werden, denn es entstand bei allen Versuchen nur ein dickflüssiger, nicht krystallisierender Sirup.

Um vollständige Klarheit auf diesem Gebiete zu schaffen, untersuchten wir deshalb zunächst die Einwirkung von Natriumarsenit auf

¹⁾ C. 1923, IV 721.

²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 44, 808—811.