

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.

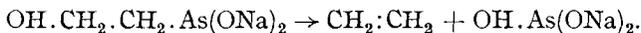
²⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 44, 808—811.

Äthylen-chlorhydrin. Hierbei konnten wir alle früheren Beobachtungen vollständig bestätigen. Das Reaktionsprodukt bildet einen dicken, nicht krystallisierenden Sirup. Angesichts der großen Schwierigkeiten, welche die Isolierung der freien Säure wegen ihrer Hygroskopizität bietet, entschlossen wir uns, zunächst ihre Derivate herzustellen. Das Reaktionsprodukt wurde mit SO_2 reduziert, aber auch das entsprechende Reduktionsprodukt konnte nicht isoliert werden. Wir beschlossen dann, durch Sättigen der bei der Reduktion entstandenen Masse mit Chlorwasserstoff zum Chlorid überzugehen. Dieses war tatsächlich relativ schwer löslich und fiel als durchsichtiges, farbloses Öl aus. Leider konnte auch dieses Öl nicht näher untersucht werden, denn bei Versuchen, es durch Vakuumdestillation zu reinigen, zersetzte es sich rasch unter starker Gasentwicklung.

Um beständigere, destillations-fähigere Derivate zu erhalten, acetylierten wir das beim Chlorieren erhaltene Öl mit Essigsäure-anhydrid. Das Acetyl-Derivat erwies sich dann auch als ein besser zu handhabendes Produkt, das ohne Zersetzung im Vakuum destilliert werden konnte, und der Analyse nach mit dem Essigester des β -Oxyäthyl-dichlor-arsins identisch war. Später fanden wir, daß die Acetylierung sehr leicht sogar mit wäßriger 80-proz. Essigsäure von statten geht, wenn die Reaktionsmasse gleichzeitig mit HCl gesättigt wird:

- 1) $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} + \text{Na}_2\text{AsO}_3 = \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{AsO}(\text{ONa})_2 + \text{NaCl}$,
- 2) $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{As}:\text{O}$,
- 3) $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{As}:\text{O} + 2\text{HCl} = \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{AsCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- 4) $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH} + \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{AsCl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{AsCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Das Acetat des β -Oxyäthyl-dichlor-arsins zeigt ein interessantes Verhalten, wenn es mit Alkali oder kochendem Wasser verseift wird; es spaltet dabei quantitativ Äthylen ab. Diese Zersetzung läßt sich wahrscheinlich durch Wanderung der Oxygruppe zum Arsen hin nach folgendem Schema erklären:



Aus dieser Eigenschaft der Oxygruppe erklärt sich auch die Zersetzung der β -Oxyäthyl-dichlor-arsins und β -Oxyäthyl-arsenoxyds beim Erwärmen und Destillieren. Diese Eigenschaft ist wahrscheinlich allen β -oxy-aliphatischen Derivaten des 3-wertigen Arsens gemein. Wieland³⁾ machte nämlich die gleiche Beobachtung beim β -Chlorvinyl-dichlor-arsin, das bei der Verseifung quantitativ Acetylen liefert. Dem einen von uns gelang es ferner, eine analoge Erscheinung bei den Arsenderivaten der Propan-2,3-diol-arsinsäure festzustellen, worüber in einer folgenden Mitteilung berichtet werden wird.

Beim Behandeln von β -Oxyäthyl-dichlor-arsin mit Phosphorpentachlorid oder besser, wie später festgestellt wurde, mit einem Überschuß an Phosphoroxychlorid entsteht das entsprechende Chlorid, das β -Chloräthyl-dichlor-arsin, ein Öl, das ohne Zersetzung im Vakuum destilliert werden kann. Dieses Chlorid ist in seinem Verhalten gegen verseifende Agenzien dem Acetat sehr ähnlich, denn es liefert hierbei ebenfalls quantitativ Äthylen. Durch vorsichtige Oxydation des Chlorids gelang es, die entsprechende β -Chloräthyl-arsinsäure⁴⁾ zu isolieren.

³⁾ Wieland, A. **431**, 30 [1923].

⁴⁾ Nach einer Privatmitteilung von W. W. und A. S. Nekrassow sind das Chlorid und die Säure von ihnen bereits hergestellt worden (vergl. die voranstehende Abhandlung).

Durch Einleiten von gasförmigem Phosgen in β -Oxyäthyl-dichlor-arsin erhält man ein Öl, das den ausgesprochenen Geruch des Chlorameisensäure-esters besitzt, bei der Vakuum-Destillation sich unter Kohlendioxyd-Entwicklung zersetzt und dabei ein Produkt liefert, welches mit dem oben beschriebenen β -Chloräthyl-dichlor-arsin identisch ist.

Es ist auffallend, wie groß der Einfluß der β -substituierenden Gruppen auf den Geruch des Äthyl-dichlor-arsins ist: die substituierten Verbindungen sind fast geruchlos.

Weiter wurde von dem einen von uns unter Mitarbeit von N. A. Dzbanowsky, die Einwirkung von β -Chloräthyl-dichlor-arsin auf Diphenylamin untersucht. Als Reaktionsprodukt erhielten wir Phenarsazinchlorid, was in Übereinstimmung steht mit den Untersuchungsergebnissen von Burton und Gibson⁵⁾ über β -Chlorvinyl-dichlor-arsin.

Das Studium sekundärer und anderer β -substituierter Derivate der Äthyl-arsinsäure wird von uns fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

I. β -Oxyäthyl-dichlor-arsin-acetat, $\text{CH}_3\text{CO.O.CH}_2\text{CH}_2\text{AsCl}_2$.

240 g Natriumhydroxyd werden in 600 ccm Wasser gelöst und 200 g As_2O_3 hinzugegeben. Der so bereiteten Lösung von Na_3AsO_3 werden tropfenweise unter starkem Turbinieren und bei einer 10^0 nicht übersteigenden Temperatur im Laufe von $2-2\frac{1}{2}$ Stdn. 180 g Äthylen-chlorhydrin zugesetzt.

Das Ende der Reaktion wird wie folgt festgestellt: Nachdem alles Äthylen-chlorhydrin zugesetzt ist, wird 1 ccm des Reaktionsgemisches mit 25 ccm Wasser verdünnt, vorsichtig mit HCl neutralisiert und in Gegenwart von Bicarbonat mit $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung titriert. Wenn die Reaktion glatt verlaufen ist, werden 79–80% Arsen gebunden. Die erhaltene Masse wird nunmehr durch Leinwand vom abgeschiedenen Kochsalz abfiltriert und unter Abkühlen mit Schwefeldioxyd gesättigt. Dabei erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei, den man über Nacht stehen läßt. Die Umwandlung der im Gemisch entstandenen Säure in das Oxyd geschieht durch langsames Zutropfen von konz. H_2SO_4 zum Krystallbrei, wobei gründlich gekühlt und geschüttelt wird.

Die Reaktionsmasse wird hierbei allmählich flüssig und dunkel, es bildet sich ein dickes Öl, das β -Oxyäthyl-arsenoxyd. Wenn ungefähr $\frac{2}{3}$ des Bisulfits zersetzt sind, hört man mit dem Säure-Zusatz auf, denn ein Überschuß an Säure ist unbedingt schädlich. Durch die entstandene Flüssigkeit, die aus zwei Schichten, einer oberen wäßrigen und einer unteren öligen, besteht, wird unter Kühlung ein starker Strom HCl bis zur beginnenden Abscheidung von Kochsalz geleitet. Die Lösung wird gegen Ende der Reaktion hell, fast durchsichtig, das Öl verliert seine Dickflüssigkeit und wird beweglich und ganz hell. Nach dem Behandeln mit Chlorwasserstoff wird das ganze Reaktionsgemisch durch Leinwand filtriert und das Öl abgetrennt. Das Rohprodukt (250–260 g) wird in Chloroform gelöst und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Das Öl besteht, wie aus Folgendem ersichtlich

⁵⁾ C. 1926, I 3054.

ist, aus β -Oxyäthyl-dichlor-arsin. Beim Destillieren im Vakuum zersetzt sich die Flüssigkeit unter starker Gasentwicklung. Sie ist fast ganz geruchlos, löst sich in Wasser, sehr leicht in Chloroform und etwas schwerer in Äther. Beim Kochen mit Wasser, noch schneller beim Kochen mit Alkali, tritt rasche Zersetzung unter Äthylen-Bildung ein. Wegen der Schwierigkeiten seiner Darstellung in völlig reinem Zustand gelang es uns nicht, eine Analyse dieses Produktes auszuführen.

Zur Darstellung des Acetyl-Derivates wird das trockne Öl mit einem 20-proz. Überschuß an 95–96-proz. Essigsäure vermischt und ein starker Chlorwasserstoff-Strom durchgeleitet, solange das Gemisch sich noch erwärmt. Das erhaltene Öl wird mehrmals im Vakuum fraktioniert und die Fraktion vom Sdp._{9–10} 120–121° aufgesammelt. Ausbeute 80–85% d. Th. Eigenschaften: Farbloses, etwas dickflüssiges Öl, fast ohne Geruch, mit starkem Brechungsvermögen; $d_{20}^{20} = 1.6766$. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Chloroform. Beim Kochen mit Wasser oder Alkali wird Äthylen gebildet.

Die Bestimmung des Arsens nach Rupp⁶⁾ führte ich mit der Abänderung durch, daß nach Zusatz von Oxalsäure die Lösung zur Entfernung von Chlor-Spuren $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht wurde. — 0.2558 g Sbst. verbrauchten 22.08 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.

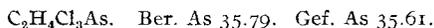


Bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf trocknes β -Oxyäthyl-dichlor-arsin wurde ein mit dem oben beschriebenen identisches Produkt erhalten.

II. β -Chloräthyl-dichlor-arsin, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{AsCl}_2$.

Zu vollständig trockenem β -Oxyäthyl-dichlor-arsin wird unter Kühlung allmählich Phosphoroxychlorid (in geringem Überschuß) zugesetzt. Die Masse wird zunächst auf einem bis auf 70° erwärmten, dann auf einem kochenden Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwicklung erwärmt. Die filtrierte Lösung wird im Vakuum fraktioniert und die unter 12–13 mm Druck bei 88–92° übergehende Fraktion gesammelt. Ausbeute 70% d. Th. Eigenschaften: Farbloses, leicht bewegliches Öl, Sdp. 90.8° bei 12.5 mm, 87° bei 10 mm und 80.6° bei 8 mm Druck; $d_{20}^{20} = 1.8401$. Das schwach, aber etwas stechend riechende Öl ist in Wasser schwer, in Benzol und Chloroform leicht löslich; durch kochendes Wasser wird es zersetzt. Alkalien liefern quantitativ Äthylen.

Bestimmung des Arsens (wie oben): 0.2325 g Sbst. verbrauchten 22.07 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.



Der gleiche Körper entsteht, nur in schlechterer Ausbeute, wenn eine Benzol-Lösung von β -Oxyäthyl-dichlor-arsin mit Phosphorpentachlorid behandelt wird.

III. β -Chloräthyl-arsinsäure, $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{AsO}(\text{OH})_2$.

β -Chloräthyl-dichlor-arsin wird mit dem 2-fachen Volumen Wasser vermischt und vorsichtig unter Kühlen und Rühren tropfenweise mit Perhydrol oxydiert. Man setzt so viel Perhydrol zu, bis alles Öl verschwunden

⁶⁾ Rupp, Arch. Pharmaz. **256**, 195 [1918].

ist; dazu ist etwas mehr als die theoretische Menge erforderlich. Die erhaltene Lösung wird vorsichtig im Vakuum auf einem Wasserbade bei 35–45° bis zur Sirup-Konsistenz eingedampft. Der erkaltete Sirup verwandelt sich nach einiger Zeit in einen Krystallbrei. Die Verbindung kann durch Umkrystallisieren aus Aceton oder Lösen in Aceton und Ausfällen mit Tetrachlorkohlenstoff gereinigt werden. Glänzende, kleine Schuppen, die sich fettig anfühlen, in Wasser, Äthyl- und Methylalkohol leicht, in Aceton schwerer und in CCl_4 gar nicht löslich sind. Schmp. 134°.

0.1678 g Sbst. verbrauchten 17.82 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg.

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_3\text{ClAs}$. Ber. As 39.79. Gef. As 39.81.

IV. Einwirkung von Phosgen auf β -Oxyäthyl-dichlor-arsin.

Trocknes β -Oxyäthyl-dichlor-arsin reagiert recht energisch mit Phosgen, wie man aus der beträchtlichen Wärme-Entwicklung schließen kann. Wird die Sättigung mit Phosgen in der Kälte vorgenommen, so erhält man ein nach Chlor-ameisensäure-ester riechendes Produkt. Es wird durch warmes Wasser leicht unter CO_2 -Abspaltung hydrolysiert. Beim Destillieren unter 10–11 mm Druck bilden sich anfangs beträchtliche Mengen gasförmiger Produkte, so daß das Vakuum sich stark verschlechtert; dann wird es wieder besser, und es geht eine Fraktion vom Sdp._{10–11} 78–86° über. Das erhaltene Produkt ist mit dem β -Chloräthyl-dichlor-arsin identisch, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0.2233 g Sbst. verbrauchten 21.18 g $\frac{1}{10}$ -n. $\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_3$ -Lsg.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_3\text{As}$. Ber. As 35.79. Gef. As 35.55.

Augenscheinlich tritt beim Erwärmen im Vakuum eine Zersetzung des Chlor-ameisensäure-esters des β -Oxyäthyl-dichlor-arsins unter Abspaltung von CO_2 nach folgendem Schema ein: $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{AsCl}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{AsCl}_2$.

Moskau, Dezember 1926.

285. B. Helferich und E. Himmen: Eine neue ungesättigte Anhydro-glucose¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 3. August 1928.)

Acetyl-Derivate der Glucose-6-halohydrine (I) oder der Methylglucosid-6-halohydrine (II) sind zugänglich teils über die Aceto-dibromglucose, teils über die 6-Trityläther der Glucose oder der Methylglucoside. Im Versuchs-Teil ist bei den einzelnen Ausgangs-Substanzen, soweit sie neue sind oder auf neuem Wege hergestellt sind, auf die Gewinnung näher eingegangen. Hier sei nur erwähnt, daß die entsprechenden 6-Jodhydrine, die sich für diese Arbeit als besonders wertvoll erwiesen haben, entweder in meist recht guter Ausbeute aus den Bromhydrinen durch Umsatz

¹⁾ Die Resultate dieser Arbeit sind in einem Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins Deutscher Chemiker in Dresden, 1928, kurz erwähnt.