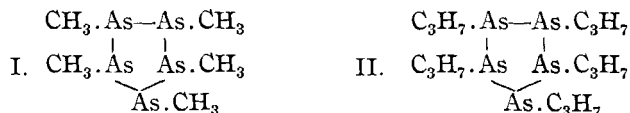


296. Wilhelm Steinkopf und Hermann Dudek: Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, XIII.¹⁾: Über das *cycl.* Penta-*n*-propyl-pentarsin und die thermische Zersetzung von Arsenverbindungen.

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

(Eingegangen am 16. August 1928.)

Steinkopf, Schmidt und Smie²⁾ haben gezeigt, daß dem sog. Arsenomethan entgegen der Angabe von Auger³⁾ die Molekularformel $[\text{CH}_3 \cdot \text{As}]_5$ zukommt; sie haben es dementsprechend als *cycl.* Pentamethyl-pentarsin von der ringförmigen Formel I aufgefaßt. Daß hier wirkliche Ringbildung



und nicht Assoziation der normalen Arsenoform $\text{CH}_3 \cdot \text{As} : \text{As} \cdot \text{CH}_3$ im Lösungsmedium vorliegt, geht daraus hervor, daß beim Arbeiten in verschiedenen Lösungsmitteln (Benzol, Nitro-benzol), bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen (Siedetemperatur des Benzols, Schmelztemperatur des Benzols und Nitro-benzols) stets die gleichen, von der Theorie nur wenig abweichenden Werte gefunden wurden⁴⁾.

cycl. Pentamethyl-pentarsin polymerisiert sich nach Auger leicht zu einem festen, roten Körper⁵⁾, eine Eigenschaft, die das nicht näher beschriebene Äthyl-Homologe weniger stark zeigen soll. Es war daher zu erwarten, daß noch höhere Homologe noch weniger polymerisierbar wären, und daß sie vielleicht im ursprünglichen Zustande einer niedrigeren Molekularform als das Pentamethyl-pentarsin, vielleicht der Formel $[\text{R} \cdot \text{As}]_4$, entsprechen würden. Dies war insbesondere anzunehmen, wenn im Falle des sog. Arsenomethans doch entgegen der obigen Auffassung Assoziation vorlag. Wir haben daher die noch unbekannt *n*-Propylverbindung dargestellt und untersucht.

¹⁾ 11. und 12. Mitteilung: B. **61**, 675, 678 [1928].

²⁾ B. **59**, 1463 [1926].

³⁾ Compt. rend. Acad. Sciences **138**, 1705 [1904].

⁴⁾ Dieser Wert ist neuerdings von Palmer und Scott, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 536 [1928], in Schwefelkohlenstoff, also einem nicht assoziierenden Lösungsmittel, bestätigt worden. Sie haben gleichzeitig das von Michaelis und Schäfer, B. **46**, 1742 [1913], schon bestimmte Molekulargewicht des Arsenobenzols, das jene in siedendem Benzol zu 399.8 (Theorie 304) fanden, neu bestimmt. Sie erhielten in Schwefelkohlenstoff einen Mittelwert von 334, in Benzol von 402 und in Naphthalin von 642. Trotzdem die letzten Angaben nach den Autoren selbst unzuverlässig waren, schließen sie auf eine Assoziation des Arsenobenzols. Das ist um so auffälliger, als das Äthan-arsenobenzol, Steinkopf, Schmidt und Smie, a. a. O. 1468, selbst in Benzol die Werte 259 und 299.7 (Theorie 256), den letzteren Wert in konzentrierterer Lösung, gab, also nicht oder doch nur in ganz geringer Menge assoziiert ist, während man doch wohl von einem aliphatisch-aromatischen Arsenkörper höhere Assoziation erwarten sollte. Das Verhalten des Arsenobenzols soll daher von uns noch einmal nachgeprüft werden. Für Arsenotoluol hat übrigens Michaelis den theoretischen Wert gefunden.

⁵⁾ Diesem soll nach Palmer und Scott ebenfalls die Formel $[\text{CH}_3 \cdot \text{As}]_5$ zukommen.

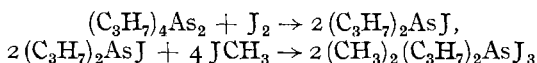
Sie entsteht analog der Methylverbindung durch Reduktion der *n*-Propyl-arsinsäure mit Natriumhypophosphit, und zwar haben wir die nach Quick und Adams⁶⁾ hergestellte Säure der Einfachheit halber nicht isoliert, sondern als Magnesiumsalz gefällt und dieses direkt reduziert. Dabei fällt ein zähes, gelbes Öl aus, das die gleichen Erscheinungen der Oxydierbarkeit und Löslichkeit wie die Methylverbindung, bei Gegenwart von Salzsäure aber im Gegensatz zu jener gar keine Neigung zur Polymerisation zeigt. Im Hochvakuum ließ es sich fast unzersetzt bei 177—179° destillieren. Daß eine geringe Zersetzung stattgefunden hatte, zeigte die Tatsache, daß das destillierte Öl eine für eine Arsenverbindung ungewöhnlich starke Oxydierbarkeit gegen Luft-Sauerstoff im Gegensatz zum Rohprodukt besaß. Die Verunreinigung bestand aus Propyl-kakodyl (s. unt.) und betrug der Analyse nach etwa 5%.

Aus der Beimengung der Kakodylverbindung könnte sich bei der Bestimmung des Molekulargewichts ein Fehler ergeben, falls die Beeinflussung des Gefrierpunktes durch die gelösten Stoffe sich nicht rein additiv auswirkt. Da eine chemische Reaktion beider Stoffe nicht in Frage kam, war additive Wirkung vorauszusehen. Diese ist in anderen Fällen⁷⁾ bis auf unbedeutende Abweichungen bestätigt worden. Trotzdem wurde zur Sicherheit eine Testbestimmung von Salicylsäure-amyloxyester mit einem Zusatz von etwa 5% Malonsäure-äthylester ausgeführt und dabei der Wert 192.5 gegenüber dem für das Gemisch theoretischen von 205.4 (Fehler —6%) erhalten.

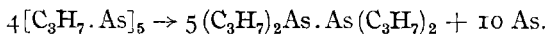
Die Propyl-arsenverbindung ergab in Nitro-benzol nach der kryoskopischen Methode die Werte 563.1 und 584.0. Berechnet für $[\text{C}_3\text{H}_7.\text{As}]_5$ = 590.2 und für das obige Gemisch mit 5% Propyl-kakodyl 573.5. Der Wert ist also eine Bestätigung der früheren Untersuchungen. Er zeigt, daß auch das Arseno-propan als *cycl.* Penta-*n*-propyl-pentarsin aufzufassen ist, und daß ihm die Formel II zukommt.

Diese Formulierung scheint demnach allen aliphatischen Arsenverbindungen eigen zu sein. Bei noch höheren Homologen läßt sie sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, experimentell nicht prüfen, weil die Körper durch Destillation nicht zu reinigen sind, da ihre Zersetzungs-Temperatur unter ihrer Siedetemperatur selbst im Hochvakuum liegt.

Wurde das rohe *cycl.* Pentapropyl-pentarsin im Wasser-Vakuum destilliert, so resultierte statt des ziemlich viscosen, gelblichen Produktes eine bei 165—167° (13 mm) siedende, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, während im Kolben schwarzbraunes Arsen verblieb. Sie erwies sich durch Analyse, sehr starke Oxydierbarkeit und erschöpfende Methylierung nach Steinkopf und Schwen⁸⁾, wobei entsprechend den Gleichungen:



nur Dimethyl-di-*n*-propyl-arsoniumtrijodid als braunrotes, erst bei —20° zu einem dunkelroten Körper erstarrendes Öl erhalten wurde, als *n*-Propyl-kakodyl. Das Pentarsin hatte demnach Zerfall in folgender Richtung erlitten:



⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **44**, 805 [1922]; C. **1922**, III 137.

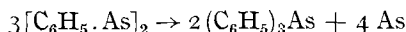
⁷⁾ Küster, Thiel, Lehrb. d. physikal. Chem., Heidelberg 1913, S. 266. — Abegg, Ztschr. physikal. Chem. **15**, 257 [1894].

⁸⁾ B. **54**, 1443, 1456 [1921].

Da der Siedepunkt des Pentapropyl-pentarsins im Wasser-Vakuum aus Analogie-Gründen bei etwa 250° liegen müßte, war die Zersetzung etwa bei dieser Temperatur verlaufen, und die Verunreinigung des im Hochvakuum gereinigten Produktes durch Propyl-kakodyl erklärte sich durch die unvermeidliche Überhitzung bei der Destillation.

Es war anzunehmen, daß sich auch das *cycl.* Pentamethyl-pentarsin bei höherer Temperatur in gleicher Weise spalten ließe. In der Tat trat, als das Produkt bei Atmosphärendruck auf 270° erhitzt wurde, Abscheidung von Arsen ein, und es destillierte bei 155–164° eine farblose Flüssigkeit über, die durch die Analyse und ihre sehr starke Oxydierbarkeit an der Luft als Kakodyl identifiziert wurde⁹⁾.

Schließlich konnten wir zeigen, daß Arseno-benzol die gleiche Spaltung in Arsen und Phenyl-kakodyl erleidet, wenn es langsam über seinen Schmelzpunkt bis auf 255° erhitzt wird. Da es uns nur auf das Prinzip ankam, haben wir auf die hier ziemlich schwierige Isolierung des Kakodyls verzichtet und den dunkelgefärbten Schmelzkuchen, der sich schon an der Luft unter Erwärmung oxydierte, in verd. Salpetersäure gelöst und das Arsen durch Fällung mit Magnesiamixtur als Arsensäure nachgewiesen. Beim Erwärmen blieb eine weitere Fällung aus; Phenyl-arsinsäure war demnach nicht vorhanden, das Arsenobenzol also völlig zersetzt. Aus dem Filtrat wurden beim Ansäuern nadelförmige Krystalle erhalten, die sich als Diphenyl-arsinsäure erwiesen und nur aus primär gebildetem Phenyl-kakodyl stammen konnten. Die Angabe von Michaelis und Schäfer¹⁰⁾, wonach Arsenobenzol sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Triphenylarsin und Arsen nach der Gleichung:



zersetzen soll, ist also zu korrigieren. Die Bildung des tertiären Arsins ist erst das Resultat eines weitergehenden Zerfalls des primär gebildeten Kakodyls, und das Arsenobenzol verhält sich demnach analog dem Phosphobenzol, das nach Köhler und Michaelis¹¹⁾ bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt in Tetraphenyl-diphosphin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}.\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, übergeht.

Es liegt demnach so, daß cyclische, aliphatische und offenkettige, aromatische Arsenverbindungen bei etwa der gleichen Temperatur, 250–270°, sich in Kakodyle und metallisches Arsen spalten. Und da Kakodyle ihrerseits bei höherer Temperatur sich in tertiäre Arsine und Arsen zersetzen¹²⁾, so

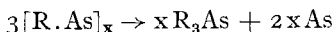
⁹⁾ Palmer und Scott, a. a. O., fanden für das *cycl.* Pentamethyl-pentarsin den Sdp.₁₅ 178° und geben an, daß alle Versuche, es durch Fraktionierung zu reinigen, die Bildung der roten, festen Modifikation verursachten, während wir ihn stets zu 190° (13 mm), entsprechend der Angabe von Auger, gefunden haben. Offenbar haben Palmer und Scott stark überhitzt und durch Spaltung zum Teil das bei 170° siedende Kakodyl erhalten; die vermeintliche rote Modifikation war dann Arsen. Valeur und Gaillot, Compt. rend. Acad. Sciences **185**, 956 [1927]; C. **1928**, I 1017, geben den Siedepunkt zu 190° bei 5 mm an im auffallenden Gegensatz zu Auger und unseren Befunden.

¹⁰⁾ B. **14**, 913 [1881].

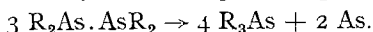
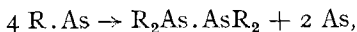
¹¹⁾ B. **10**, 813 [1877].

¹²⁾ z. B. Auger, a. a. O.; Michaelis und Schulte, B. **15**, 1955 [1882]; Porter und Borgstrom, Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 2048 [1919]; C. **1920**, III 134.

verläuft der mehrfach beobachtete Übergang von Arsenverbindungen in tertiäre Arsine, der bisher durch die Gleichung:



wiedergegeben werden konnte, in den zwei Phasen¹³⁾:



Beschreibung der Versuche.

cycl. Penta-*n*-propyl-pentarsin, $[\text{C}_3\text{H}_7. \text{As}]_5$.

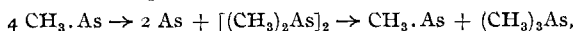
50 g propyl-arsinsaures Magnesium, dargestellt nach Quick und Adams⁶⁾, wurden mit 51 g Natrium-hypophosphit, 60 g konz. Schwefelsäure und 150 ccm Wasser durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Kohlendioxyd-Atmosphäre reduziert. Nach 3 Stdn. hatten sich 20 g eines schweren, viscosen, gelben Öls gebildet. Es wurde, ebenfalls in Kohlensäure, mit Wasser, verd. Soda-Lösung und noch 2-mal mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt war wenig oxydabel und überzog sich an der Luft erst nach längerem Stehen mit einem weißen Beschlag. Unter verd. Salzsäure blieb es unverändert und polymerisierte sich im Gegensatz zum *cycl.* Pentamethyl-pentarsin nicht. Es wurde im Hochvakuum destilliert. Bei unter 1 mm Druck ging bei 240–260° Badtemperatur bei 169–173° das *cycl.* Penta-*n*-propyl-pentarsin als gelbe, viscose Flüssigkeit über. Ausbeute 11 g. Im Kolben blieb ein schwarzer Rest. Beim Rektifizieren siedete ein Teil infolge Zersetzung bei 120–123°, dann ging die Hauptmenge bei 177–179° über. In zugeschmolzenen Röhren hielten sich Proben der Substanz schon über 1 Jahr unverändert.

In größerer Menge oxydierte sich der destillierte Körper an der Luft unter Erwärmung und Rauchen; Tropfen, auf Leinen oder Filtrierpapier gebracht, versengten dieses an der Luft unter Rauch-Entwicklung, ein Zeichen, daß der Körper durch Propyl-kakodyl verunreinigt war, von dem er sich durch Destillation nicht befreien ließ, da auch im Hochvakuum stets wieder geringe Zersetzung eintrat. Der Analyse nach lag ein Gemisch des Ringkörpers mit etwa 5% Kakodyl vor.

0.2319 g Sbst.: 0.2669 g CO₂, 0.1261 g H₂O. — 0.3435 g Sbst.: 57.20 ccm n_{10}^{20} -Na₂S₂O₃.

$[\text{C}_3\text{H}_7. \text{As}]_5$. Ber. C 30.51, H 5.98, As 63.53.

¹³⁾ A. Valeur und P. Gailliot, a. a. O., die neuerdings fanden, daß *cycl.* Pentamethyl-pentarsin bei längerem Erhitzen im Rohr auf 200–250° in Arsen, Kakodyl und Trimethylarsin zerfällt, formulieren den Übergang des Arsenkörpers in das tertiäre Arsin merkwürdigerweise so:



obwohl sie selbst angeben, daß Kakodyl bei der gleichen Behandlung in Arsen und Trimethylarsin zerfällt. Sie stützen sich bei dieser Gleichung vielleicht auf Dehn, Amer. chem. Journ. 40, 120 [1908], der angeblich aus Kakodyl beim Erhitzen im Rohr auf 340° Trimethylarsin und sogenanntes polymeres Arsenmethyl erhalten hat, das er ohne jede Reinigung nur durch eine Arsen-Bestimmung charakterisierte, während Auger, a. a. O., gezeigt hat, daß polymeres Arsenmethyl beim Destillieren im Wasserstoffstrom quantitativ in Trimethylarsin und Arsen zerfällt. Die Dehnsche Angabe verlangt wohl noch einen stärkeren Beweis, z. B. die Bildung von Methylarsinsäure bei der Oxydation, da die zufällig stimmende Arsen-Bestimmung eines bei einer pyrogenen Reaktion erhaltenen Rückstandes kaum als solcher angesehen werden kann.

95% $[\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{As}]_5$ + 5% $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{As}]_2$. Ber. C 31.22, H 6.12, As 62.68.
Gef. C 31.40, H 6.09, As 62.68.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach der Gefrierpunktmethode in Nitro-benzol (K = 70) in Stickstoff-Atmosphäre.

0.4582, 0.3662 g Subst. erniedrigten den Schmp. von 31.47, 31.58 g Nitro-benzol um 0.181°, 0.139°.

$[\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{As}]_5$. Ber. Mol.-Gew. 590. — 95% $[\text{C}_3\text{H}_7\cdot\text{As}]_5$ + 5% $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{As}]_2$. Ber. Mol.-Gew. 576.
Gef. M 563.1, 584.0; im Mittel 573.5.

Thermische Zersetzung des *cycl.* Penta-*n*-propyl-pentarsins.

Wurde das rohe Pentarsin in Kohlendioxyd-Atmosphäre im Wasser-Vakuum destilliert, so ging es nach geringem Vorlauf bei 165–167° (13 mm) als fast farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit über. Ausbeute 5.12 g. Im Kolben blieb ein schwarzbrauner Rückstand, der sich beim Ausgießen unter Erwärmung und Erstarrung oxydierte. Beim Rektifizieren siedete das Propyl-kakodyl bei 168–170° (15 mm).

0.7196 g Subst.: 89.50 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{As}_2$. Ber. As 46.58. Gef. As 46.62.

Jodierung und Jodmethylierung des Propyl-kakodyls.

Zu 1 g Propyl-kakodyl in 20 ccm Äther wurden 0.80 g Jod in 20 ccm Äther in Kohlendioxyd-Atmosphäre langsam hinzugegeben. Nach fast völliger Entfärbung des Jods wurde der Äther verjagt, unter Kühlung 2.5 g Jodmethyl zugefügt und im Rohr 5 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Es resultierten nach dem Entfernen überschüssigen Jodmethyls 3.30 g dunkelbraunes Perjodid (ber. 3.59 g), in dem Monojodid nach der Steinkopfschwenschen Äther-Aceton-Trennungsmethode¹⁴⁾ nicht nachgewiesen werden konnte.

Zur Reinigung wurden dem Dimethyl-di-*n*-propyl-arsoniumtrijodid in alkohol. Lösung 2 Tropfen alkohol. Kalilauge zugefügt, die Lösung mit Kohlensäure-Äther gekühlt, die ausfallenden, dunkelroten Krystalle abgesaugt und mit gekühltem Alkohol und Äther gewaschen. Die Krystalle, die bei Zimmer-Temperatur wieder schmolzen, wurden im Vakuum getrocknet.

0.2559 g Subst.: 0.3122 g AgJ. — $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{J}_3\text{As}$. Ber. J 66.58. Gef. J 65.95.

Thermische Zersetzung des *cycl.* Pentamethyl-pentarsins.

cycl. Pentamethyl-pentarsin, dargestellt nach Auger³⁾, wurde in Kohlendioxyd-Atmosphäre unter Atmosphärendruck im Destillationskolben langsam erhitzt. Bei 270° (Bad) begann der Kolbeninhalt, sich plötzlich schwarzbraun zu färben, gleichzeitig trat Destillation ein. Die Außentemperatur wurde auf 250° ermäßigt, während bei 155–164° langsam eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit übergang. Das Destillat entzündete sich an der Luft und erwies sich durch die Analyse als Kakodyl.

0.5366 g Subst.: 99.95 ccm n_{10} - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. — $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{As}_2$. Ber. As 71.43. Gef. As 69.81.

Trotz aller Vorsicht traten bei der Oxydation des Kakodyls zur Analyse weiße Nebel auf, die wohl den etwas zu tiefen Arsenwert bedingten.

Thermische Zersetzung des Arsenobenzols.

Durch einen Vorversuch wurde zunächst die an der Dunkelfärbung erkenntliche Zersetzungs-Temperatur des Arsenobenzols zu etwa 260° (Bad)

¹⁴⁾ B. 54, 1437 [1921].

ermittelt. Dann wurden 3 g im Reagenrohr in Kohlendioxyd langsam auf 255° (Bad) erhitzt. Dunkelfärbung und Trübung der Schmelze. Die Temperatur wurde 1 Stde. auf gleicher Höhe gehalten. Nach dem Abkühlen resultierte ein fester, schwarzer Schmelzkuchen. Er wurde an der Luft zerdrückt, wobei er unter Erwärmung schmierig wurde. Nach seiner Oxydation mit 10 ccm Salpetersäure 1:1 in der Hitze und Verdünnen mit Wasser wurde Arsensäure mit Magnesiagemisch gefällt und abfiltriert. Dann wurde überschüssiges Ammoniak weggekocht und mit Salzsäure angesäuert. Entstehendes Öl wurde in Äther aufgenommen, nach dessen Verjagen in Ammoniak gelöst, die Lösung schwach salzsauer gemacht, das nunmehr ausfallende, mit Krystallen durchsetzte Öl in Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht, worauf es beim Abkühlen in weißen Nadeln ausfiel. Schmp. und Misch-Schmp. mit Diphenyl-arsinsäure nach dem Umkrystallisieren aus Wasser 171—174°. 0.1834 g Sbst.: 14.15 ccm n_{10} -Na₂S₂O₃. — C₁₂H₁₁O₂As. Ber. As 28.62. Gef. As 28.92.

297. Wilhelm Steinkopf, Hermann Dudek und Siegfried Schmidt: Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, XIV.: Über die Haftfestigkeit von Kohlenwasserstoffresten am Arsen.

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

(Eingegangen am 16. August 1928.)

In einer Reihe früherer Arbeiten¹⁾ ist gezeigt worden, daß tertiäre Arsine mit Bromcyan feste Additionsprodukte bilden, die sich — im Gegensatz zu den Anlagerungsprodukten von Bromcyan an tertiäre Amine — erst bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Bromalkyl und Bildung von sekundären Arsincyaniden zersetzen. Aus der größeren oder geringeren Leichtigkeit, mit der diese Zersetzung erfolgte, war auf die Haftfestigkeit der verschiedenen Radikale am Arsen geschlossen worden, und es hatte sich gezeigt, daß — ganz analog wie in der Stickstoff-Reihe — sich Methyl vor Äthyl, *n*-Propyl und Phenyl, Äthyl vor *i*-Butyl und Phenyl abspaltete, während die Abspaltung von Äthyl und *n*-Propyl mit fast gleicher Leichtigkeit erfolgte. Wir haben jetzt Isoamyl und Cyclohexyl in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen.

Methyl-diisoamyl-arsin, das aus grignardiertem Isoamylchlorid und Methyl-dichlor-arsin in üblicher Weise erhalten wurde, gab mit Chlor ein Dichlorid, das bei 186° sich zu zersetzen begann und dabei ein Gemisch von Methyl-isoamyl-chlor-arsin und Diisoamyl-chlor-arsin lieferte. Also mußten sich Chlormethyl und Chlor-isoamyl abgespalten haben, von denen nur das letztere durch den Siedepunkt charakterisiert wurde. Das zeigt, daß Methyl und Isoamyl etwa gleich fest am Arsen haften.

Daß der Cyclohexylrest sich an und für sich leicht abspalten läßt, haben wir am Tricyclohexyl-arsin, das Roberts, Turner und Bury²⁾ aus

¹⁾ Steinkopf und Müller, B. **54**, 841 [1921]; Steinkopf und Wolfram, B. **54**, 848 [1921]; Steinkopf und Schwen, B. **54**, 2791 [1921]; Steinkopf, Donath und Jaeger, B. **55**, 2597 [1922].

²⁾ Journ. chem. Soc. London **1926**, 1443; C. **1926**, II 1409.