

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  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>As. 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 Arbeiten<sup>1)</sup> 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 Arsincyanden 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 Bury<sup>2)</sup> aus

<sup>1)</sup> 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].

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **1926**, 1443; C. **1926**, II 1409.

Cyclohexyl-Mg-chlorid und Arsentrijodid als eine bei  $235^{\circ}$  (12 mm) siedende Flüssigkeit, wir aber unabhängig von jenen mit Arsenrichlorid als festen Körper vom Erstarrungspunkt  $41-40^{\circ}$  (der Schmelzpunkt ließ sich infolge der leichten Oxydierbarkeit nicht genau bestimmen) und vom Sdp.<sub>13</sub>  $208-215^{\circ}$  erhalten haben, und am Dicyclohexyl-phenyl-arsin durch Addition von Chlor und Erhitzen der entstandenen Dichloride zeigen können. Dabei entstand im ersten Falle Dicyclohexyl-chlor-arsin, im zweiten Falle Cyclohexyl-phenyl-chlor-arsin. Das aus dem Dicyclohexyl-chlor-arsin erhaltliche Trichlorid spaltete schon bei  $80-90^{\circ}$  Cyclohexylchlorid ab und lieferte Cyclohexyl-dichlor-arsin als wasserhelle Flüssigkeit. Wie die Größe der Haftfestigkeit des Cyclohexylrestes gegenüber der von Methyl und *n*-Propyl ist, haben wir am Methyl-cyclohexyl-phenyl- und am Di-*n*-propyl-cyclohexyl-arsin mit Bromcyan geprüft. Ersteres wurde nach der von Roberts, Turner und Bury<sup>2)</sup> modifizierten Meyerschen Synthese aus phenyl-arsinigsurem Natrium und Methyljodid in alkohol. Lösung durch Reduktion mit schwefliger Säure in wesentlich höherer Ausbeute als von jenen (74 gegen 50 %) gewonnen. Zum Zweck der Gewinnung des letzteren wurde zunächst das noch unbekannt *n*-Propyl-dijod-arsin in üblicher Weise und daraus das Di-*n*-propyl-jod-arsin dadurch dargestellt, daß das Dijodid in die arsinigsure Dinatriumverbindung übergeführt und diese mit *n*-Propyljodid der Meyerschen Reaktion in der Modifikation von Quick und Adams<sup>3)</sup> unterworfen wurde. Dabei verlief die Bildung der sekundären Arsinsäure viel schneller als die der primären. Sie wurde nicht isoliert, sondern in der Reaktionslösung, die ja genügende Mengen von Jodwasserstoff enthielt, in saurer Lösung mit schwefliger Säure direkt zum sekundären Jodid reduziert. Beide Jodide sind stark die Haut bzw. die Schleimhäute reizende Öle.

Das Di-*n*-propyl-cyclohexyl-arsin wurde wie das Methyl-cyclohexyl-phenyl-arsin aus dem sekundären Jodid und grignardiertem Cyclohexylchlorid in 60-proz. Ausbeute erhalten. Im Gegensatz zu jenem, das nicht leicht oxydiert wird, trübt sich dieses in ätherischer Lösung sehr leicht an der Luft.

Die Darstellung der Bromcyanide der beiden Arsine geschah wie früher, und zwar, um die bei ziemlich tiefer Temperatur siedenden Alkylbromide bei der nachherigen Spaltung isolieren zu können, ohne Lösungsmittel. Beim Methyl-cyclohexyl-phenyl-arsin bewirkte die bei der Addition von Bromcyan auftretende Reaktionswärme bereits Schmelzen und beginnende Zersetzung, so daß, um die Schmelz- und Zerfalls-Temperatur einigermaßen kennen zu lernen, der Versuch in tiefsiedendem Petroläther wiederholt wurde.

Die weißen, krystallinen Bromcyanide wurden nicht analysiert. Das des Methyl-cyclohexyl-phenyl-arsins schmolz und zersetzte sich bei etwa  $70-80^{\circ}$ , das des Di-*n*-propyl-cyclohexyl-arsins schmolz bei  $90-95^{\circ}$  und begann bei etwa  $110^{\circ}$  zu zerfallen. In beiden Fällen wurde nur die Abspaltung des Alkylbromids, also des Methyl- bzw. Propylbromids, beobachtet. Cyclohexylbromid wurde in den Zerfallsprodukten nicht nachgewiesen. Dementsprechend resultierten dabei die noch unbekannt Cyclohexyl-phenyl- und *n*-Propyl-cyclohexyl-arsincyano-

<sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **41**, 805 [1922]; C. **1922**, III 137.

nide. Ersteres wurde übrigens auch aus Cyclohexyl-phenyl-chlorarsin mit Cyankalium erhalten.

Die Haftfestigkeit der Cyclohexylgruppe am Arsen ist also größer als die der Methyl- und *n*-Propylgruppe und kleiner als die der Phenylgruppe.

Ganz analog zerfällt das aus Di-*n*-propyl-cyclohexyl-arsin und Chlor erhaltene Dichlorid bei 200° in *n*-Propylchlorid und *n*-Propyl-cyclohexyl-chlorarsin. Auch hier wurde die Bildung von Cyclohexylchlorid nicht beobachtet.

Aus den oben erwähnten Bromcyaniden wurden durch Hydrolyse die entsprechenden Oxybromide erhalten, das Methyl-cyclohexyl-phenylarsinoxybromid als nicht erstarrendes Öl, das durch sein Pikrat charakterisiert wurde, das Di-*n*-propyl-cyclohexyl-arsinoxybromid als fester Körper vom Schmp. 64–67°.

### Beschreibung der Versuche.

#### Methyl-diisoamyl-arsin.

Zu einer Grignard-Lösung von 57 g Magnesium, 250 g Isoamylchlorid und 600 ccm Äther werden im Stickstoff-Strom 125 g Methyl-dichlor-arsin, in 300 ccm Äther gelöst, tropfenweise unter Rühren hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird einige Zeit erwärmt, mit Eis und Salzsäure zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Beim Destillieren siedeten nach einem Vorlauf 167 g bei 93–104° (11 mm). Die Rektifikation ergab 116 g Methyl-diisoamyl-arsin vom Sdp.<sub>11</sub> 95–99°.

0.2175 g Sbst.: 0.4511 CO<sub>2</sub>, 0.2091 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>25</sub>As. Ber. C 56.89, H 10.77. Gef. C 56.57, H 10.44.

#### Methyl-isoamyl-chlor-arsin und Diisoamyl-chlor-arsin.

In eine Lösung von 93 g Methyl-diisoamyl-arsin in 150 ccm trockenem Petroläther wurden 28 g trocknes Chlor geleitet. Nach einigem Stehen, wobei nichts ausfiel, wurde der Petroläther im Kohlendioxyd-Strom abgetrieben. Beim Erhitzen des flüssigen, nicht näher untersuchten Methyl-diisoamyl-arsindichlorids, ebenfalls in Kohlendioxyd, trat merkliche Zersetzung erst bei 186° ein. Es wurde schließlich bis auf 210° erhitzt, wobei ein Destillat überging, das zur Hauptsache bei 99° siedete, also Isoamylchlorid war; ber. 42.6 g, gef. 24.5 g = 57.5 % der Theorie.

Der Rückstand wurde in zwei Fraktionen zerlegt, von 65–75° und von 110–120° (11 mm). Fraktion 1 ging beim Rektifizieren zum größten Teil bei 68–72° (11 mm) über. Sie bestand aus Methyl-isoamyl-chlor-arsin.

0.2235 g Sbst.: 0.2891 g CO<sub>2</sub>, 0.1404 g H<sub>2</sub>O. — 0.3220 g Sbst.: 0.2349 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>ClAs. Ber. C 36.64, H 7.13, Cl 18.06. Gef. C 35.28, H 6.98, Cl 18.05.

Ein etwas zu geringer C-Gehalt wird bei der Analyse arsen-haltiger Körper leicht gefunden.

Fraktion 2 lieferte beim Rektifizieren 24 g von 114–122° siedendes Diisoamyl-chlor-arsin<sup>4)</sup>.

0.1813 g Sbst.: 0.3110 g CO<sub>2</sub>, 0.1433 g H<sub>2</sub>O. — 0.2310 g Sbst.: 0.1285 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>ClAs. Ber. C 47.52, H 8.71, Cl 14.06. Gef. C 46.78, H 8.78, Cl 13.76.

<sup>4)</sup> Dehn und Wilcox, Amer. chem. Journ. **35**, 49 [1906], haben aus Isoamylchlorid, Arsentrichlorid und Natrium ein bei 148° (33 mm) siedendes Öl erhalten,

Tricyclohexyl-arsin,  $(C_6H_{11})_3As$ .

Zur Grignard-Lösung aus 118.5 g Cyclohexylchlorid, 24.3 g Magnesium und 100 g Äther wurden in 2 Stdn. unter Eiskühlung 35 g (Theorie 60.5 g) Arsen-trichlorid in 50 g Äther gegeben. Kurze Zeit unter Rückfluß gekocht, dann sehr vorsichtig mit 200 ccm konz. Salzsäure + 200 ccm Wasser unter Eiskühlung zersetzt. Äther verdampft, Rückstand fraktioniert. Nach einem Vorlauf, der vermutlich aus Cyclohexan und Dicyclohexyl bestand, siedeten 50 g um  $214^0$  (13 mm); sie erstarrten schon im Kühler. Bei nochmaligem Destillieren 45 g = 72% d. Th. (bezogen auf das angewandte Arsen-trichlorid) Tricyclohexyl-arsin vom Sdp.<sub>11</sub>  $208-215^0$  und vom Erstarr.-Pkt.  $41-40^0$ . Die Ausbeuten waren bei gleichen Bedingungen ohne ersichtlichen Grund wechselnd; bei Anwendung von mehr Arsen-trichlorid gingen sie zurück.

0.1793 g Subst.: 11.05 ccm  $n_{10}^{20}$ - $Na_2S_2O_3$ .

$C_{18}H_{33}As$ . Ber. As 23.13. Gef. As 23.10.

Dicyclohexyl-chlor-arsin,  $(C_6H_{11})_2AsCl$ .

45 g Tricyclohexyl-arsin in 700 g Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Kühlung bis zur schwachen Grünfärbung mit Chlor behandelt, das Lösungsmittel abdestilliert und das auskrystallisierte Perchlorid im Vakuum im Ölbad erhitzt. Es zersetzte sich erst bei etwa  $200^0$ . Das Dicyclohexyl-chlor-arsin siedete beim Rektifizieren mit Kolonne bei  $168-171^0$  (10 mm). Ausbeute 27 g = 70% der Theorie.

0.1760 g Subst.: 12.75 ccm  $n_{10}^{20}$ - $Na_2S_2O_3$ . — 0.1803 g Subst.: 6.5 ccm  $n_{10}^{20}$ - $AgNO_3$ .

$C_{12}H_{22}ClAs$ . Ber. As 27.10, Cl 12.83. Gef. As 27.15, Cl 12.80.

Dicyclohexyl-arsinoxyd,  $[(C_6H_{11})_2As]_2O$ .

Dargestellt aus 19 g Chlorid und 70 ccm 10-proz. Soda-Lösung durch Schütteln, Ausziehen des Oxyds mit Äther, Verdampfen des Äthers und 1-stdg. Erhitzen des Rückstandes auf siedendem Wasserbade im Vakuum. Schwach gelbliche, sehr viscosa, auch im Hochvakuum nicht destillierbare Masse.

0.2617 g Subst.: 21.1 ccm  $n_{10}^{20}$ - $Na_2S_2O_3$ . —  $C_{24}H_{44}OAs_2$ . Ber. As 30.10. Gef. As 30.22.

Cyclohexyl-dichlor-arsin,  $C_6H_{11}.AsCl_2$ .

21 g Dicyclohexyl-chlor-arsin, in Petroläther gelöst, wie oben mit Chlor behandelt und weiterverarbeitet. Das krystalline Trichlorid schmolz und zersetzte sich schon bei  $80-90^0$ . Nach 2-maligem Fraktionieren wurden

dem sie nach dem C- und H-Gehalt (Chlor und Arsen wurden nicht bestimmt) die Formel eines basischen Diisoamyl-arsinchlorids,  $6(C_5H_{11})_2AsCl, [(C_5H_{11})_2As]_2O$ , zuteilen. Diese Formel ist sicher falsch. Das zeigt schon der Siedepunkt, der präter propter ebenso hoch liegt wie der des von uns dargestellten Diisoamyl-chlor-arsins, dessen C- und H-Wert nur unwesentlich von dem abweicht, den Dehn und Wilcox für ihren Körper fanden. Der Analyse nach liegt offenbar ein durch etwas Triisoamyl-arsin verunreinigtes Diisoamyl-chlor-arsin vor. Auch die Überführung des Körpers durch Brom in Diisoamyl-chlor-arsindibromid spricht für diese Annahme.

Ber. für  $6(C_5H_{11})_2AsCl, [(C_5H_{11})_2As]_2O$ : C 48.65, H 8.96; für  $(C_5H_{11})_2AsCl$ : C 47.53, H 8.71.  
Gef. C 48.94, H 9.60.

12 g Cyclohexyl-dichlor-arsin vom Sdp.<sub>15</sub> 122—125<sup>0</sup> erhalten. Wasserhelle Flüssigkeit.

0.1894 g Stbst.: 16.3 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1639 g Stbst.: 0.2109 g AgCl.  
C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>As. Ber. As 32.75, Cl 30.96. Gef. As 32.26, Cl 31.83.

Der Analyse nach enthielt der Körper wahrscheinlich geringe Mengen Cyclohexylchlorid.

Dicyclohexyl-phenyl-arsin, (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)As,

ist von Roberts, Turner und Bury<sup>2)</sup> aus Cyclohexyl-magnesiumbromid und Phenyl-dichlor-arsin dargestellt worden. Die Reaktion, die bei der Nachprüfung 54% der theoretischen Ausbeute gab, verlief mit dem Chlorid mit 93% Ausbeute. Angewandt wurden: 106 g Cyclohexylchlorid, 22 g Magnesium in 130 g Äther und 60 g Phenyl-dichlor-arsin in 200 ccm Äther.

Cyclohexyl-phenyl-chlor-arsin, (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)As.Cl.

Eine Lösung von 80 g Dicyclohexyl-phenyl-arsin in 600 ccm Petroläther wurde wie oben mit Chlor behandelt und weiter verarbeitet. Bei etwa 167<sup>0</sup> schmolz und zersetzte sich das Perchlorid. Beim Rektifizieren resultierten 50 g Cyclohexyl-phenyl-chlor-arsin (73% d. Th.) vom Sdp.<sub>15</sub> 177—186<sup>0</sup>. Die Hauptmenge siedete bei 183—184<sup>0</sup>.

0.2606 g Stbst.: 19.40 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.2061 g Stbst.: 7.60 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.  
C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>ClAs. Ber. As 27.72, Cl 13.12. Gef. As 27.91, Cl 13.09.

Cyclohexyl-phenyl-arsinoxyd, [(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)As]<sub>2</sub>O.

25 g Cyclohexyl-phenyl-chlor-arsin wurden mit 220 ccm 10-proz. Soda-Lösung wie beim Dicyclohexyl-arsinoxyd verarbeitet. Sehr viscose, schwach gelbliche, selbst im Hochvakuum nicht ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeit.

0.2023 g Stbst.: 16.60 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>OAs<sub>2</sub>. Ber. As 30.86. Gef. As 30.76.

In Aceton und Benzol ist das Oxyd leicht löslich.

Cyclohexyl-phenyl-arsincyamid, (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)As.CN.

Zu 4.3 g über Natrium destilliertem Bromcyan in 600 ccm gereinigtem und über Kalium-Natrium getrocknetem Petroläther (Sdp. 30—50<sup>0</sup>) wurden unter Abkühlung auf —20<sup>0</sup> 10 g Methyl-cyclohexyl-phenyl-arsin, gelöst in 20 ccm Petroläther, zugetropft. Das dabei ausfallende, nicht näher untersuchte, feste, weiße Bromcyanid begann bei Entfernung der Kühlung zu zerfließen. Der Petroläther wurde bei nicht über 60<sup>0</sup> (Bad) abdestilliert, wonach neben einer zähen, grünen Flüssigkeit weiße, warzenförmige Krystalle zurückblieben. Bei 70—80<sup>0</sup> (Bad) schmolzen die Krystalle unter Gasentwicklung zu einer gelben Flüssigkeit. Bei Erhöhung der Temperatur auf 150<sup>0</sup> trat keine Änderung ein. Das gelbe Öl wurde in trockenem Äther aufgenommen, wobei ein Teil (wohl Oxybromid, von geringen Mengen Feuchtigkeit herrührend) ungelöst blieb, der Äther verjagt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Alle Arbeiten wurden in Kohlendioxyd vorgenommen. Bei etwa 1.5 mm siedeten 2.5 g inkonstant bei 90—150<sup>0</sup>, 5.5 g konstant bei 150—151<sup>0</sup>. Beim Rektifizieren resultierten 4 g farbloser, stark reizender Flüssigkeit vom Sdp. 156.5<sup>0</sup> bei etwa 2 mm.

0.1769 g Sbst.: 13.55 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1361 g Sbst.: 2.55 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>  
= 0.01326 g CN.

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>NAs. Ber. As 28.72, CN 9.93. Gef. As 28.71, CN 9.74.

Dasselbe Cyanid wurde erhalten, als 10 g Cyclohexyl-phenyl-chlor-arsin mit 10 g Cyankalium in 10 ccm Wasser bei 60° 20 Min. geschüttelt wurde. Ausäthern, mit Natriumsulfat trocknen, Äther verdampfen, rektifizieren. Sdp.<sub>14</sub> 190—192°. Ausbeute aus 22 g Chlorid 14 g.

0.1313 g Sbst.: 9.90 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0.1365 g Sbst.: 6.5 ccm N (17°, 754 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>NAs. Ber. As 28.72, N 5.36. Gef. As 28.30, N 5.56.

#### Methyl-cyclohexyl-phenyl-arsinoxybromid,



Zu dem aus 3 g Methyl-cyclohexyl-phenyl-arsin und 1.27 g Bromcyan in Petroläther wie oben dargestellten Bromcyanid wurde nicht getrockneter Äther gegeben und längere Zeit an der Luft stehen gelassen, wobei die Krystalle bald in dickflüssige Öltröpfchen des Oxybromids übergangen. Weder durch Umfällen durch Äther aus Alkohol, noch durch längeres Stehen im Vakuum konnte es in fester Form erhalten werden.

Zur Charakterisierung wurde es daher aus Alkohol mit wäßriger Pikrinsäure als Pikrat, (CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)As(OH)·O·C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, gefällt, das bald zu gelben Krystallen erstarrte. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol (2:1) 132.5—133°.

0.1339 g Sbst.: 10.15 ccm N (17°, 744 mm). — C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>As. Ber. N 8.49.

Gef. N 8.73.

#### *n*-Propyl-dijod-arsin, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>·AsJ<sub>2</sub>.

145 g propyl-arsinsaures Magnesium und 250 g Jodkalium in 300 ccm Wasser und 330 g konz. Salzsäure wurden durch Einleiten von schwefliger Säure reduziert. Nach Entfärbung der Lösung wurden weitere 200 g Salzsäure zugesetzt. Das Dijod-arsin setzte sich als dunkelrotbraunes Öl ab. Es wurde in Äther mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers in Kohlendioxyd destilliert. Bei der zweiten Destillation ging es als rotgelbes Öl vom Sdp. 133.5—137°, zur Hauptsache bei 136—137° (11 mm), über. Ausbeute 156 g = 55% d. Th. Geruch schwächer als bei den niederen Homologen, aber starke Reizwirkung.

0.4125 g Sbst.: 0.5205 g AgJ. — C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>J<sub>2</sub>As. Ber. J 68.26. Gef. J 68.23.

#### *n*-Propyl-arsinoxyd, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>·AsO.

In Benzol gelöstes Propyl-dijod-arsin wurde in Kohlendioxyd mit überschüssiger calcinierter Soda, die in einigen Anteilen zugesetzt wurde, 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, bis die Lösung nur noch schwach gelbstichig war. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum, alles in Kohlendioxyd, destilliert. Sdp.<sub>1</sub> 142—145°. Schwach gelbliches Öl, das bei —20° nicht erstarrt.

0.2613 g Sbst.: 38.92 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OAs. Ber. As 55.97. Gef. As 55.82.

#### Di-*n*-propyl-jod-arsin, (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>As·J.

187 g Propyl-dijod-arsin wurden zu 81 g in 125 ccm Wasser gelöstem Ätznatron gegeben und nach Abkühlung mit 75 g Propylbromid

versetzt. Nach 16-stdg. Turbinieren auf dem Wasserbade unter Rückfluß war fast alles Bromid verbraucht. Nach Versetzen mit 100 ccm Wasser und 110 ccm konz. Salzsäure, wobei sich schon eine größere Menge des Jodarsins abschied, wurde schweflige Säure bis zur Entfärbung eingeleitet. Bei der Destillation siedeten 77 g bei 104.5–107°, 16.3 g bei 107–112° (13 mm). Eine nicht unbeträchtliche Menge höher siedenden Öles bestand wohl aus zurückgebildetem Dijod-arsin. Beim Rektifizieren wurden 63.4 g von 103.5 bis 106° (12.5 mm) siedendes Dipropyl-jod-arsin als gelbes, die Schleimhäute stark reizendes Öl erhalten.

0.2326 g Sbst.: 0.1916 g AgJ. —  $C_6H_{14}JAs$ . Ber. J 44.07. Gef. J 44.53.

Di-*n*-propyl-cyclohexyl-arsin,  $(C_3H_7)_2(C_6H_{11})As$ .

Unter Eiskühlung wurden zu einer Grignard-Lösung aus 20 g Cyclohexylchlorid in 100 ccm Äther und 4 g Magnesium 38 g Dipropyl-arsin-jodid (etwa 80% d. Th.) in 50 ccm Äther zutropfen gelassen. Nach beendeter Zugabe wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt. Übliche Aufarbeitung durch Zersetzen mit Eis und Salzsäure, Aufnehmen in Äther und Trocknen in Kohlendioxyd. Nach geringem Vorlauf ging das Arsin bei 126.5–129.5° (12 mm) als farblose Flüssigkeit über. Ausbeute 24.7 g = 60% d. Th.

0.1718 g Sbst.: 14.15 ccm  $n_{10}Na_2S_2O_3$ . —  $C_{12}H_{25}As$ . Ber. As 30.70. Gef. As 30.87.

*n*-Propyl-cyclohexyl-arsincyamid,  $(C_3H_7)(C_6H_{11})As.CN$ .

8 g Dipropyl-cyclohexyl-arsin wurden ohne Lösungsmittel zu 3.5 g Bromcyan bei 20° gegeben, die Kühlung entfernt und die Komponenten durch Schütteln gemischt, wobei unter schwacher Erwärmung Bildung des Bromcyanids in Form einer halbflüssigen Krystallmasse eintrat. Beim Erhitzen auf 110° Gasentwicklung und beginnende Destillation. Unter Steigerung der Außentemperatur bis auf 150° ging das Destillat bei 66–71°, beim Rektifizieren bei 70.7–71.5° (Sdp. von *n*-Propylbromid 71°) über. Daß nur Propylbromid und kein Cyclohexylbromid abgespalten war, ergab sich daraus, daß bei 14 mm bei 110° Außentemperatur nichts mehr überging. Der Zersetzungs-Rückstand wurde durch Lösen in Äther von wenig kohligen Bestandteilen befreit und nach dem Verjagen des Lösungsmittels in Kohlendioxyd destilliert. Nach beträchtlichem Vorlauf (70–108°) siedeten 3.9 g konstant bei 108.5–110° (1 mm).

0.1645 g Sbst.: 0.3168 g  $CO_2$ , 0.1160 g  $H_2O$ . — 0.1822 g Sbst.: 15.60 ccm  $n_{10}Na_2S_2O_3$ .  $C_{10}H_{18}NAs$ . Ber. C 52.86, H 7.93, As 33.02. Gef. C 52.52, H 7.89, As 32.84.

Di-*n*-propyl-cyclohexyl-arsinoxybromid,  $(C_3H_7)_2(C_6H_{11})As(OH).Br$ .

3 g Dipropyl-cyclohexyl-arsin und 1.32 g Bromcyan in nicht getrocknetem Äther zusammengegeben. Allmählich Trübung und Ausscheidung des Oxybromids als farbloses Öl, das beim Umfällen aus Alkohol mit Äther wieder ölig herauskam, bei längerem Stehen aber zu einer weißlichen Krystallmasse erstarrte, die auf Ton abgepreßt wurde. Schmp. 64 bis 67°.

0.2251 g Sbst.: 0.1207 g AgBr. —  $C_{12}H_{26}OBrAs$ . Ber. Br 23.42. Gef. Br 22.82.

Das Pikrat, dargestellt wie oben, bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 110–111°.

0.1314 g Sbst.: 9.7 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{18}H_{28}O_8N_3As$ . Ber. N 8.58. Gef. N 8.48.

*n*-Propyl-cyclohexyl-chlor-arsin,  $(C_3H_7)(C_6H_{11})As.Cl$ .

Einleiten von trockenem Chlor in eine Lösung von 8 g Dipropyl-cyclohexyl-arsin in 150 ccm trockenem Petroläther unter Eiskühlung bis zur eben auftretenden Gelbfärbung. Aufgenommen waren 2.2 g, berechnet 2.33 g Chlor. Das nach dem Abtreiben des Lösungsmittels im Kohlendioxid-Strom zurückbleibende Dipropyl-cyclohexyl-arsindichlorid erstarrte bei Kühlung krystallin und schmolz bei etwa 40°. Erst bei 200° (Bad) begann Gasentwicklung und Destillation von *n*-Propylchlorid (Sdp. 38 bis 47°). Bei 220° fing der Rückstand zu sieden an, ohne daß noch etwas überging. Bei 16 mm siedeten nach beträchtlichem Vorlauf 2.2 g konstant bei 131—132°.

0.1635 g Sbst.: 13.90 ccm  $n_{10}$ - $Na_2S_2O_3$ . — 0.1663 g Sbst.: 0.1055 g AgCl.

$C_9H_{18}ClAs$ . Ber. As 31.70, Cl 15.00. Gef. As 31.87, Cl 15.69.

### 298. Frederick K. Bell:

#### Die infraroten Absorptionsspektren organischer Schwefelverbindungen, II.: Arylgruppen enthaltende Mercaptane und Sulfide.

[Aus d. Department of Chemistry d. Johns Hopkins Universität, Baltimore, U. S. A.]  
(Eingegangen am 27. Juni 1928.)

#### Einleitung.

In der ersten, zu dieser Reihe von Untersuchungen gehörenden Mitteilung<sup>1)</sup> wurden die Absorptionsspektren einiger aliphatischer Mercaptane und Sulfide beschrieben und diskutiert. Das Ergebnis war, daß die Mercaptane mit Leichtigkeit qualitativ von den entsprechenden Sulfiden durch das Vorhandensein eines gut definierten Absorptionsbandes bei 3.8  $\mu$  unterschieden werden können, das im Spektrum der Sulfide praktisch fehlt.

In der Zwischenzeit ist die Untersuchung weiter ausgedehnt worden; die vorliegende Mitteilung umfaßt nunmehr auch die Prüfung einer Anzahl von Mercaptanen und Sulfiden, die eine Arylgruppe enthalten. Für diesen Zweck wurden die folgenden Verbindungen ausgewählt: Dibenzyl- und Diphenylsulfid, Thio-phenol, Thio-*p*-kresol und Benzylmercaptan. Im Hinblick auf die Bindung des Schwefelatoms wurden demnach, wie ersichtlich, drei allgemeine Typen von Verbindungen verwendet, in welchen das Schwefelatom an Aryl-, bzw. an Alkyl-aryl- und Aryl-alkyl-Gruppen gebunden ist. Die infraroten Absorptionsspektren dieser Verbindungen sind in der Gegend zwischen 1.0 und 12.0  $\mu$  untersucht worden.

#### Beschreibung der Versuche.

Die beim Ausmessen der Absorptionsspektren benutzte Methode ist bereits früher<sup>2)</sup> beschrieben worden; sie wurde ohne irgendwelche Änderung auch bei der vorliegenden Untersuchung angewendet.

Proben aller von mir untersuchten Verbindungen wurden von der Eastman Kodak Company bezogen und waren als „von höchster Reinheit“ bezeichnet. Es wurden deshalb keine Versuche zur weiteren Reinigung

<sup>1)</sup> B. 60, 1749 [1927].

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 47, 2194 [1925].