

Tabelle 7.

Temp.	Gas			As(III)	As(V)	As(III) + As(V)	Menge des ver- drängten Arsens
	Anfangs- druck des Wasser- stoffs	Menge des zur Verdrängung des Arsens verbrauchten Wasserstoffs	Enddruck des Wasser- stoffs				
6)	—	—	—	5.08 %	94.92 %	100 %	—
200° ± 18°	28 Atm. 7)	78 ccm	28 Atm. 7)	19.27 %	80.73 %	100 %	—
300° ± 12°	26.5.,	646 „	25 „	84.36 %	0.67 %	85.03 %	14.97 %
350° ± 5°	24 „	1164 „	21 „	22.30 %	0.04 %	22.34 %	77.66 %

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Menge des aus der Arsensäure-Lösung verdrängten Arsens mit steigender Temperatur zunimmt. AsH₃ wurde nicht gefunden.

Leningrad, 30. Mai 1929.

22. W. Ipatiew, G. Rasuwajew und A. Ssisow: Synthese des [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsins.

(Eingegangen am 2. Juli 1929.)

In der bisher vorliegenden chemischen Literatur findet sich eine ausführliche Beschreibung nur eines einzigen ungesättigten Arsins, des [α -Chlor-vinyl]-dichlor-arsins und seiner Derivate. Die Einwirkung der Acetylen-Homologen auf Arsentrichlorid ist kurz erwähnt in einem deutschen Patent¹⁾, in dem von der Synthese der Arsine vom Typus R.CCl:CH.AsCl₂ die Rede ist; irgend welche individuellen Verbindungen werden dort nicht beschrieben. Etwas ausführlicher ist die Einwirkung von Phenyl-acetylen, C₆H₅.C:CH, auf AsCl₃ von Turner²⁾ bearbeitet worden, doch finden sich auch in dieser Arbeit gar keine Angaben über die physikalischen oder chemischen Eigenschaften des erhaltenen [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsins und Bis- $[\alpha$ -chlor-styryl]-chlor-arsins, mit Ausnahme der Analyse, die sich jedoch auch nur auf das an As gebundene Chlor beschränkt.

Es war deshalb von Interesse, diese Verbindung in reinem Zustande zu isolieren und ihre Eigenschaften näher zu untersuchen. Die Versuche, die Verbindung unter den von Turner angegebenen Bedingungen synthetisch darzustellen, mißlingen: die als reines [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsin beschriebene Fraktion stellte keine individuelle Verbindung dar, sondern enthielt viel AsCl₃ und Phenyl-acetylen. Man konnte also im Zweifel sein, ob Turner reines [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsin in Händen gehabt hatte; diese Zweifel wurden noch dadurch bekräftigt, daß das erhaltene reine Arsin nicht unzersetzt destillierbar ist.

6) Zusammensetzung der Ausgangslösung der Arsensäure.

7) Der Anfangs- und der Enddruck des Wasserstoffs wurden bei diesem Versuch mittels des Manometers bestimmt.

1) Dtsch. Reichs-Pat. 296915 [1927]. 2) Journ. chem. Soc. London 127, 996 [1925].

Da es nicht gelang, aus der Reaktionsmasse (AsCl_3 und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}:\text{CH}$ nach 4-stdg. Erhitzen auf 110°) durch Destillation ein reines Produkt zu isolieren, so wurde ein anderes Verfahren, das Ausfrieren, mit ausgezeichnetem Erfolge angewandt. Die nach der Reaktion gekühlte Flüssigkeit erstarrte zu einer dunkelgrünen Masse, aus welcher durch Abnutschen das gesuchte [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsin leicht isoliert werden konnte. Der Schmelzpunkt der aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisierten Verbindung blieb konstant: $41-42^\circ$.

Die Gesamtanalyse der Verbindung entsprach vollkommen der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{AsCl}_2$. Die chemischen Eigenschaften des erhaltenen Arsins bestätigen durchaus die ihm zugeschriebene Struktur. Bei der Einwirkung konz. Alkalilauge zerfällt es unter Abscheidung von Phenyl-acetylen, eine Reaktion, die analog ist der Einwirkung des Alkalis auf [β -Chlor-vinyl]-dichlor-arsin. Als Struktur-Beweis ist die Reaktion mit verd. Alkali wichtig: es entsteht ein Oxyd unter Abspaltung von nur zwei, mit dem Arsen verbundenen Chloratomen: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{AsCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{AsO} + 2\text{HCl}$.

Die Oxydation des untersuchten Arsins durch Wasserstoffperoxyd gibt die entsprechende Säure nach der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{AsCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{AsO}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$.

Der Versuch, das Arsin im Vakuum zu destillieren, mißlang, da es in Phenyl-acetylen und Arsen-trichlorid zerfiel.

Alle diese Reaktionen, sowie die Analysen bestätigen zweifellos die Individualität der erhaltenen Verbindung.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsins.

a) Wiederholung der Turnerschen Versuche: 105 g Arsen-trichlorid und 37 g Phenyl-acetylen wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler 20–30 Stdn. erhitzt. Die entstandene dicke, dunkelgrüne Flüssigkeit wurde zwecks Extraktion des überschüssigen Arsen-trichlorids mit Salzsäure ($d = 1.19$) behandelt, in einem Scheidetrichter getrennt, mit entwässertem Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert. Es gelingt nicht, durch Destillation irgendwelche konstant siedenden Fraktionen zu erhalten. Die einzelnen, nach dem Abdestillieren des Arsen-trichlorids und des Phenyl-acetylens erhaltenen Fraktionen sind Flüssigkeiten, die sich beim Stehen rasch unter Arsen-Ausscheidung zersetzen.

Die genau unter den von Turner angegebenen Bedingungen abdestillierten Flüssigkeiten stellen keine individuelle Substanz dar. Bei der Arsen-Bestimmung geben sie durchschnittlich Werte von höchstens 11.5 % statt den für [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsin berechneten 26.46 %. Bei einer zweiten Destillation dieser Fraktion gehen Arsen-trichlorid und Phenyl-acetylen über.

Die unter den von Turner beschriebenen Bedingungen, d. h. bei 110° angestellten Versuche, sowie die bei $130-140^\circ$ Badtemperatur ausgeführten Reaktionen änderten das Destillationsbild des Reaktionsgemisches nur wenig. Es stiegen die relativen Mengen des nicht in Reaktion getretenen AsCl_3 und Phenyl-acetylens und auch des harzigen Rückstandes, der sich beim Erhitzen auf über $206-210^\circ$ unter Ausscheidung von metallischem Arsen zersetzt.

b) Darstellung des [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsins durch Ausfrieren des Reaktionsgemisches: 105 g Arsen-trichlorid und 37 g

Phenyl-acetylen wurden 4 Stdn. auf 110° erhitzt (die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen wie bei den Turnerschen Versuchen ausgeführt). Das Reaktionsgemisch wurde 20 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann mit Schnee gekühlt, wobei es zu einer graugrünen, körnigen Masse erstarrte, die bei gewöhnlicher Temperatur rasch zerfloß. Die gebildete Krystallmasse des $[\alpha\text{-Chlor-styryl}]\text{-dichlor-arsins}$ wurde unter Kühlung abgenutzt und auf einem porösen Tonteller abgepreßt. Nach sorgfältigem Trocknen auf dem porösen Teller hat das $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{AsCl}_2$ das Aussehen weißer, gelblich nuancierter Plättchen; diese sind an der Luft beständig, geruchlos und schmelzen bei $40\text{--}42^{\circ}$.

0.2775 g Sbst.: 19.6 ccm $\frac{1}{10}\text{-n.}$ Jodlösung (nach Robertson). — 0.4373 g Sbst.: 30.2 ccm $\frac{1}{10}\text{-n.}$ Jodlösung (nach Robertson). — 0.04824 g Sbst.: 7.1 ccm $\frac{1}{10}\text{-n.}$ Silbernitrat-Lösung (nach Stepanow). — 0.04824 g Sbst.: 7.2 ccm $\frac{1}{10}\text{-n.}$ Silbernitrat-Lösung (nach Stepanow).

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{As}$. Ber. As 26.46, Cl 37.54. Gef. As 26.51, 25.87, Cl 37.05, 37.71.

An rohem, nicht umkrystallisiertem Produkt wurden 54 g = 55% der theoretischen Menge erhalten. Die Ausbeute kann etwas verbessert werden, wenn man, da das $[\alpha\text{-Chlor-styryl}]\text{-dichlor-arsin}$ im Arsenrichlorid und Phenyl-acetylen gut löslich ist, zu seiner völligen Abscheidung mehrfach bei noch tieferen Temperaturen ausfrieren läßt. Behandeln des Reaktionsgemisches mit konz. Salzsäure nach dem Erhitzen vermindert die Ausbeute. So erreicht die Ausbeute an Rohprodukt nach 3-fachem Ausschütteln des Reaktionsgemisches mit konz. Salzsäure und nach 2-maligem Ausfrieren höchstens 35%.

Aus 95-proz. Alkohol umkrystallisiert, bildet das $[\alpha\text{-Chlor-styryl}]\text{-dichlor-arsin}$ weiße, schwach gelbstichige, plättchenförmige Krystalle vom Schmp. $41\text{--}42^{\circ}$.

0.2366 g Sbst.: 16.6 ccm $\frac{1}{10}\text{-n.}$ Jodlösung. — 0.3145 g Sbst.: 24.8 ccm $\frac{1}{10}\text{-n.}$ Jodlösung. — 0.2828 g Sbst.: 19.9 ccm $\frac{1}{10}\text{-n.}$ Jodlösung. — 0.04536 g Sbst.: 6.8 ccm $\frac{1}{10}\text{-n.}$ Silbernitrat-Lösung. — 0.04536 g Sbst.: 6.7 ccm $\frac{1}{10}\text{-n.}$ Silbernitrat-Lösung. — 0.09072 g Sbst.: 13.3 ccm $\frac{1}{10}\text{-n.}$ Silbernitrat-Lösung.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{As}$. Ber. As 26.46, Cl 37.54. Gef. As 26.60, 26.65, 26.30, Cl 37.99, 37.87, 37.25.

Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther hat das $[\alpha\text{-Chlor-styryl}]\text{-dichlor-arsin}$ den Schmp. $40.6\text{--}41.2^{\circ}$. Die Krystalle sind weiß und geruchlos; ihre Analyse lieferte dieselben Werte für As und Cl wie vorhin.

Es wurden dann noch einige Verbrennungs-Analysen gemacht, und zwar in einem mit Kupferoxyd-Bleichromat-Gemisch gefüllten Rohr.

0.2722 g Sbst.: 0.3394 g CO_2 , 0.0565 g H_2O . — 0.2498 g Sbst.: 0.3098 g CO_2 , 0.0500 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2\text{As}$. Ber. C 33.87, H 2.13. Gef. C 34.00, 33.83, H 2.32, 2.28.

12 g aus 95-proz. Alkohol umkrystallisiertes $[\alpha\text{-Chlor-styryl}]\text{-dichlor-arsin}$ (Schmp. $41\text{--}42^{\circ}$) wurde unter vermindertem Druck (10 mm) destilliert; hierbei wurden zwei Fraktionen erhalten:

1. $65\text{--}162.5^{\circ}$: 4 g farblose, allmählich dunkel werdende, an der Luft etwas rauchende, stechend riechende Flüssigkeit.
2. $162.5\text{--}165^{\circ}$: 0.5 g gelbe, durchsichtige, nach AsCl_3 und Phenyl-acetylen riechende Flüssigkeit.

Im Kolben waren etwa 6 g einer dunkelbraunen harzigen Masse zurückgeblieben, deren Destillation nicht ausgeführt wurde, da bei der Badtemperatur

von 250° das zu destillierende Produkt sich unter Abscheidung metallischen Arsens zu zersetzen begann.

Bei der Destillation sowohl des reinen [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsins als auch des Reaktionsgemisches, aus dem es isoliert worden war, steigt die Temperatur der Dämpfe langsam mit der des Bades. Es gelingt nicht, irgend eine konstant siedende Fraktion zu isolieren. Augenscheinlich geht oberhalb 110° eine partielle Zersetzung vor sich.

Eigenschaften des [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsins: Weiße, plättchenförmige, geruchlose Krystalle vom Schmp. 40.6—41.2°, die an der Luft beständig sind. Gut löslich, besonders beim Erwärmen, in Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Xylol, Chloroform, Petroläther und Aceton. Aus Äther und Aceton scheidet sich die Substanz beim Verdunsten des Lösungsmittels in Form einer dicken, grünen Flüssigkeit ab. Am besten ist es, aus heißem Alkohol oder aus Petroläther umzukristallisieren. Aus dem letztgenannten Lösungsmittel scheiden sich die Krystalle des [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsins leicht ab, sind aber grau gefärbt, so daß das Umkristallisieren mehrmals wiederholt werden muß, wenn ein ganz reines Produkt erhalten werden soll. Bei der Einwirkung von 2-n. Natronlauge zersetzt sich die Verbindung unter Bildung von Phenyl-acetylen und Na₃AsO₃.

Darstellung des [α -Chlor-styryl]-arsinoxyds.

Beim Behandeln von 5 g [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsin mit 25 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ist von der Bildung eines Oxyds nichts zu merken. Die Krystalle liegen als graue Masse am Boden, und beim Erwärmen verwandeln sie sich in ein gelbes Öl, das auch bei längerem Erwärmen sein Aussehen nur wenig verändert. Anscheinend verhindert die sich bei der partiellen Hydrolyse bildende Salzsäure die weitere Umwandlung des [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsins in das Oxyd.

Zum Neutralisieren der Salzsäure wurden 6 ccm 2-n. Natronlauge zugefügt und das Gemisch 3 Stdn. auf 110—120° erhitzt. Das entstandene Oxyd erstarrte beim Erkalten zu einer gelben, körnigen Masse, die, im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet, bei 95—120° schmolz. Das Rohprodukt wog etwa 4 g. Es war schwer löslich in Ligroin, Äther, Alkohol, etwas besser in Benzol und Xylol. Beim Umkristallisieren aus Xylol schied sich eine geringe Menge weißer Krystalle, mit einem gelben Öl gemengt, ab. Mit Xylol gewaschen, hatten die Krystalle das Aussehen weißer Körner ohne ausgesprochen deutliche krystallinische Struktur. Der Schmp. ist 115—117°.

0.2158 g Sbst.: 19.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.1489 g Sbst.: 16.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.1295 g Sbst.: 8.0, 7.8, 8.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat-Lösung.

C₈H₈OCIS. Ber. As 32.66, Cl 15.45. Gef. As 34.09, 34.47, Cl 15.79, 15.22, 16.06.

Der zu hohe Arsen-Wert findet seine Erklärung darin, daß das Produkt nicht völlig von Beimengungen befreit war.

Bequemer gestaltet sich die Darstellung des Oxyds, wenn man eine alkohol. Lösung von [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsin tropfenweise zu einer Sodalösung hinzufügt. Aus der sich bildenden weißen Emulsion scheidet sich dann ein gelbes Öl ab, das, mit Xylol behandelt, weiße Krystalle vom Schmp. 115—117° liefert. Das gleiche Produkt erhält man, wenn man die bei tropfenweisem Zufügen der alkohol. Lösung des [α -Chlor-styryl]-dichlor-arsins zu einer Ammoniak-Lösung entstehende weiße, klebrige Masse mit Xylol behandelt.

Die Krystalle des $[\alpha\text{-Chlor-styryl}]\text{-arsinoxyds}$ haben einen angenehmen Blumengeruch.

Darstellung der $[\alpha\text{-Chlor-styryl}]\text{-arsinsäure}$.

7.5 g $[\alpha\text{-Chlor-styryl}]\text{-dichlor-arsin}$, gelöst in 20 ccm 95-proz. Alkohol, werden tropfenweise, unter Schütteln zu 100 ccm einer 3-proz. Wasserstoffperoxyd-Lösung hinzugefügt. Die Reaktion verläuft rasch und ohne Wärme-Entwicklung. Der entstehende voluminöse, weiße Niederschlag der $[\alpha\text{-Chlor-styryl}]\text{-arsinsäure}$ bildet, aus 95-proz. Alkohol umkrystallisiert, Nadeln oder lange Prismen. Die Ausbeute an nicht umkrystallisiertem Produkt (6.5 g) ist fast quantitativ.

Die Säure ist löslich in Alkohol, heißem Wasser, Äther, Methylalkohol; aus heißem Alkohol umkrystallisiert, hat sie den Schmp. $179-180^{\circ}$.

0.2467 g Sbst.: 19.0 ccm $1/10\text{-n.}$ Jodlösung. — 0.2362 g Sbst.: 18.3 ccm $1/10\text{-n.}$ Jodlösung. — 0.1008 g Sbst.: 5.2 ccm $1/10\text{-n.}$ Silbernitrat-Lösung. — 0.1018 g Sbst.: 5.3 ccm $1/10\text{-n.}$ Silbernitrat-Lösung. — 0.1095 g Sbst.: 6.2 ccm $1/10\text{-n.}$ Silbernitrat-Lösung. — 0.1095 g Sbst.: 6.1 ccm $1/10\text{-n.}$ Silbernitrat-Lösung.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3\text{ClAs}$. Ber. As 28.45, Cl 13.46. Gef. As 28.85, 29.02, Cl 13.37, 13.87, 13.87, 13.41.

Leningrad, 30. Mai 1929.

23. Alexander Schönberg und Ladislaus v. Vargha: Über die (thermische) Umlagerung von Thion-kohlensäure-estern in Thiol-kohlensäure-ester. (16. Mitteil. ¹⁾ über organische Schwefel- verbindungen.)

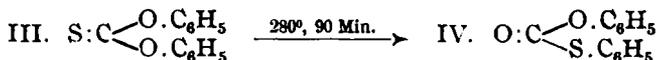
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Charlottenburg.]

(Eingegangen am 30. November 1929.)

Eine große Anzahl Thion-kohlensäure-ester (I) und Thiol-kohlensäure-ester (II) ist beschrieben und ihr Verhalten gut untersucht; bisher wurden aber niemals Umlagerungen der Thion-kohlensäure-ester (I) in die mit ihnen isomeren Thiol-kohlensäure-ester (II) oder von II in I beobachtet.



Im Verlauf der systematischen Untersuchungen^{1a)} des einen von uns (Schönberg) über das Verhalten organischer Verbindungen in der Wärme wurde nun festgestellt, daß eine große Anzahl Ester der Thion-kohlensäure sich glatt bei höherer Temperatur in die ihnen isomeren Thiol-ester umlagert (Radikal-Wanderung von Sauerstoff zum Schwefel). So lagert sich z. B. der Thion-kohlensäure-diphenylester (III), wenn man ihn 90 Min. einer Temperatur von 280° aussetzt, mit einer Ausbeute von über 90% in den Thiol-kohlensäure-diphenylester (IV) um.



¹⁾ 15. Mitteilung: B. 62, 2550 [1929].

^{1a)} A. 436, 205 [1924]; B. 58, 580 [1925]; A. 454, 47 [1927]; B. 60, 2344 [1927]; B. 61, 478, 2175 [1928]; B. 62 195, 2322, 2550 [1929].