

$$[\alpha]_D^{16} \text{ (in Wasser)} = -1.19^0 \times 1.0671/0.0371 \times 1 \times 1.01 = -33.9^0. \quad -[\alpha]_D^{18} \text{ (in Wasser)} = -1.91^0 \times 2.6386/0.0749 \times 2 \times 1.01 = -33.4^0.$$

Die Spaltung des Glucosids durch Emulsin führt zu Saligenin und Galaktose. 0.43 g Subst. in 10 ccm Pufferlösung, $p_H = 4.4$, werden mit Emulsin (aus süßen Mandeln, β -Glucosidase-Wert 0.7) 24 Stdn. bei 30^0 aufbewahrt. Durch Ausäthern läßt sich Saligenin gewinnen, das durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert wurde. In der wäßrigen Lösung wird nach der üblichen Methode Galaktosazon dargestellt und durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert.

84. Wilhelm Steinkopf, Ilse Schubart und Johannes Roch:
Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, XVI. Mitteil.¹⁾: Über
die Spaltung von Dihalogeniden cyclischer Arsen- und Antimon-
derivate.

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

(Eingegangen am 23. Januar 1932.)

Über die pyrolytische Spaltung von Dihalogeniden cyclischer Arsenderivate ist wenig bekannt. Grüttner und Wiernik²⁾ haben das Dichlorid des Cyclo-pentamethylen-phenyl-arsins in Dichlor-pentan und ein Gemisch von halogen-freien und halogen-haltigen Arsenverbindungen gespalten, deren Konstitution nicht ermittelt wurde. Bei der Spaltung des Bromcyanids des gleichen Körpers erhielten Steinkopf und Wolfram³⁾ das Ausgangs-Arsin zurück neben Cyclo-pentamethylen-phenyl-arsindibromid und Cyan, während das Bromcyanid des Cyclo-pentamethylen-äthyl-arsins nach Steinkopf, Donat und Jaeger⁴⁾ neben Bromäthyl und Bromcyan und dem cyclischen Ausgangs-Arsin wahrscheinlich auch Cyclo-pentamethylen-cyan-arsin lieferte, also z. T. analog den Dihalogeniden bzw. Bromcyaniden offenkettiger tertiärer Arsine reagierte. Von As-haltigen Fünfringen hat Zappi⁵⁾ das Dichlorid und Dibromid des Cyclo-tetramethylen-methyl-arsins untersucht. Das Dichlorid, das er in Gegenwart von Wasser darstellte, war völlig unrein, so daß dessen Spaltung nichts besagt. Das Dibromid ließ sich in Brommethyl und (unreines) Cyclo-tetramethylen-arsindibromid spalten.

Wir haben in der Hoffnung, zu klareren Verhältnissen zu kommen, Dihalogenide von Methyl-Derivaten gespalten, also Cyclo-pentamethylen- und Cyclo-tetramethylen-methyl-arsindichlorid, ferner, da in der Antimonreihe solche Spaltungen überhaupt noch nicht durchgeführt sind, das Cyclo-pentamethylen-methyl-stibindichlorid. Auch offenkettige Sb-Derivate, das Dimethyl-phenyl-stibin-bromcyanid bzw. -dichlorid sind untersucht worden. Dabei hat sich folgendes ergeben: Cyclo-tetramethylen- und Cyclo-pentamethylen-arsindichlorid spalten sich in normaler Weise in Chlormethyl und die entsprechenden Arsinchloride. Allerdings ist im ersten Falle die Ausbeute sehr gering und im zweiten das Produkt nicht völlig zu reinigen, so daß vermutlich auch hier Nebenreaktionen eine Rolle spielen.

¹⁾ 15. Mitteil.: Steinkopf u. Dudek, B. 62, 2494 [1929].

²⁾ B. 48, 1480 [1915]. ³⁾ B. 54, 848 [1921]. ⁴⁾ B. 55, 2597 [1922].

⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 19, 291 [1916].

Dimethyl-phenyl-stibin-bromcyanid liefert in guter Ausbeute Brommethyl und Methyl-phenyl-stibincyanid. Dagegen verhält sich dessen Dichlorid ganz anders. Es gibt Dimethyl-stibinchlorid und Diphenyl-stibinchlorid, wobei vielleicht anzunehmen ist, daß primär entstehendes Methyl-phenyl-stibinchlorid sich zu den beiden symmetrischen Formen disproportioniert:



Erwähnt sei hier, daß es uns nicht gelang, Diphenyl-stibinchlorid nach der Angabe von H. Schmidt*) darzustellen, daß dies aber glatt entsteht, wenn man das Oxyd mit konz. Salzsäure erwärmt. Das Cyanid ließ sich daraus nicht mit Cyankalium, wohl aber mit wasser-freier Blausäure erhalten.

Auch das Dichlorid des Cyclo-pentamethylen-methyl-stibins ergab bei der Spaltung Chlormethyl und Cyclo-pentamethylen-stibinchlorid, ebenfalls aber in so geringer Ausbeute und nicht völliger Reinheit, daß auch hier nebenher andere Spaltungen verlaufen sein müssen. Diese aufzuklären, war bei der Schwierigkeit der Beschaffung der Ausgangsmaterialien nicht möglich.

Es bestätigt sich also, daß Dihalogenide von cyclischen tertiären Arsinen und Stibinen ganz allgemein nur zum Teil analog den offenkettigen gespalten werden, daß daneben aber stets andere Spaltungen verlaufen.

In diesem Zusammenhang interessierte uns die Spaltung des Tetrachlorids des bisher unbekannten Pentamethylen-*As, As'*-tetramethyldiarsins, $(\text{CH}_3)_2 \text{As} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{As} (\text{CH}_3)_2$, das wir aus Kakodylchlorid und überschüssigem grignardiertem 1.5-Dichlor-pentan gewannen. Bei Anwendung überschüssigen Kakodylchlorids scheint größtenteils Cyclo-pentamethylen-methyl-arsin zu entstehen. Die Spaltung des Tetrachlorids verläuft aber so kompliziert, daß einheitliche Produkte nicht isoliert werden konnten.

Beschreibung der Versuche.

Spaltung von Cyclo-pentamethylen-methyl-arsindichlorid.

In eine Lösung von 11.5 g Cyclo-pentamethylen-methyl-arsin in 200 ccm trockenem Petroläther wurde unter Eiskühlung Chlor bis zur schwachen Grünlichfärbung geleitet; dann wurde der Petroläther abdestilliert und der Rückstand einige Zeit unter Vakuum gehalten. Das ausgefallene Dichlorid schmolz bei über 120° und zersetzte sich bei etwa 166° (Bad). Übergehende Flüssigkeit 11.5 g. Daraus 8 g = 62 % d. Th. fast reines Cyclo-pentamethylen-arsinchlorid, $[\text{CH}_2]_5 > \text{As} \cdot \text{Cl}$, vom Sdp. 13 84–86°.

0.2663 g Sbst.: 28.30 ccm n_{10}^D -Na₂S₂O₃-Lsg. — 0.1940 g Sbst.: 0.1562 g AgCl.
C₅H₁₀ClAs. Ber. As 41.53, Cl 19.66. Gef. As 39.84, Cl 19.62.

Wahrscheinlich besteht die Verunreinigung aus etwas Dichlor-pentan von fast gleichem Siedepunkt.

Cyclo-pentamethylen-arsin-rhodanid⁷⁾: Zu 6.2 g des Chlorids in 50 ccm Aceton wurden 2.9 g Rhodannatrium in 50 ccm Aceton gegeben; nach 1 Tage wurde vom Kochsalz abfiltriert, das Aceton verdampft und von dem

*) A. 421, 234 [1920].

7) Bearbeitet von A. Wemme.

überschüssiges Rhodannatrium enthaltenden Rückstand das Rhodanid abdestilliert. Schwach gelbes Öl vom Sdp.₁₁ 144—146°. Ausbeute 5.4 g.

o.1488 g Subst.: 8.75 ccm N (19°, 757 mm).

C₆H₁₀ONSAs. Ber. N 6.90. Gef. N 6.85.

Cyclo-tetramethylen-arsinchlorid, [CH₂]₄ > As.Cl.

Unter Verzicht auf Isolierung des Cyclo-tetramethylen-methyl-arsins, die, wie ein Vorversuch ergeben hatte, mit sehr schlechter Ausbeute verlief, wurden 63 g 1.5-Dibrom-pentan in Äther grignardiert, der Äther abdestilliert, durch etwa 180 ccm Petroläther (Sdp. 30—50°) ersetzt und unter Rühren und Kühlen 37 g Methyl-dichlor-arsin zugegeben. Dann wurde mit 200 ccm halbkonz. Salzsäure zersetzt und mit 300 ccm Kalilauge 1:1 alkalisch gemacht. Unter Stickstoff wurden der Petroläther und etwa 100 ccm Wasser abdestilliert. Mit den Wasser-Dämpfen (z. T. auch mit den Petroläther-Dämpfen) ging das Cyclo-tetramethylen-methyl-arsin über. Das wäßrige Destillat wurde mit Petroläther ausgeschüttelt, dieser mit dem abdestillierten vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und dann Chlor bis zur schwachen Grünfärbung eingeleitet. Dabei fällt das Dichlorid des Arsins in Nadeln aus. Der Petroläther wurde, zuletzt im Vakuum, abgetrieben. Das Dichlorid schmolz bei 112—115° und zersetzte sich bei etwa 135°. Bei 18 mm und 77° gingen dann etwa 3 g Cyclo-tetramethylen-arsinchlorid als wasserhelle Flüssigkeit über.

o.1960 g Subst.: 23.25 ccm n/10-Na₂S₂O₃-Lösg. — o.1314 g Subst.: o.1144 g AgCl.
C₄H₈ClAs. Ber. As 43.02, Cl 21.31. Gef. As 43.87, Cl 21.54.

Pentamethylen-As, As'-tetramethyl-diarsin, (CH₃)₂As.[CH₂]₅.As(CH₃)₂.

Zu einer Grignard-Lösung aus 40 g 1.5-Dichlor-pentan in 150 ccm Äther wurden unter Rühren und Kühlen 40 g Kakodylchlorid, gelöst in 200 ccm Äther, zugesetzt. Nach 5-stdg. Sieden wurde mit Salzsäure und Eiswasser versetzt, die Äther-Schicht getrennt, mit Soda und Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Äther-Verdampfückstand gab bei 2-maligem Fraktionieren, neben Vor- und Nachläufen, 15.5 g = 38% d. Th. Pentamethylen-tetramethyl-diarsin vom Sdp.₁₄ 125—130°.

o.2193 g Subst.: 0.3043 g CO₂. — o.1532 g Subst.: 21.95 ccm n/10-Na₂S₂O₃-Lösg.
C₅H₂₂As₂. Ber. C 38.50, As 53.52. Gef. C 37.85, As 53.71.

Methyl-phenyl-stibincyanid.

In eine Lösung von 8.5 g trockenem Bromcyan in 42 ccm absol. Äther wurde unter Stickstoff und guter Kühlung eine Lösung von 18.4 g Dimethyl-phenyl-stibin in 90 ccm Äther langsam gegeben. Es fiel weißes Dimethyl-phenyl-stibin-bromcyanid aus. Nach Abdunsten des Äthers wurde langsam erhitzt. Bei 135° Schmelzen, bei 150° Brommethyl-Abspaltung (4.8 g). Der Rückstand wurde mehrfach im Stickstoff-Hochvakuum rektifiziert. Erhalten wurden ein bei 60—80° siedender Vorlauf und 5 g bei 115 bis 120° siedendes Methyl-phenyl-stibincyanid.

o.2040 g Subst.: 16.66 ccm n/10-Jod-Lösg. — C₆H₅NSb. Ber. Sb 50.78. Gef. Sb 50.16.

Zersetzung von Dimethyl-phenyl-stibindichlorid.

In eine Lösung von 26 g Dimethyl-phenyl-stibin in 260 g Tetrachlorkohlenstoff wurden 8.1 g Chlor unter Kühlung geleitet und das Lösungsmittel abdestilliert. Beim Erhitzen und Druck-Verminderung spaltete sich das Chlorid bei 210° (Bad). Bei Steigerung der Temperatur ging ein Destillat über, das, im Hochvakuum rektifiziert, schließlich eine Fraktion I vom Sdp. 80—100° (nicht ganz reines Dimethyl-stibinchlorid) und eine Fraktion II vom Sdp. 165—170°, Diphenyl-stibinchlorid, ergab.

Frakt. I: 0.2351 g Sbst.: 24.19 ccm n_{10} -Jod-Lösg. — 0.1970 g Sbst.: 0.1360 g AgCl. C_6H_5ClSb . Ber. Sb 65.02, Cl 18.94. Gef. Sb 63.08, Cl 17.08.

Frakt. II: 0.2721 g Sbst.: 17.85 ccm n_{10} -Jod-Lösg. — 0.2754 g Sbst.: 0.1254 g AgCl. $C_{12}H_{10}ClSb$. Ber. Sb 39.12, Cl 11.39. Gef. Sb 39.89, Cl 11.26.

Diphenyl-stibinchlorid.

15 g Diphenyl-stibinoxyd wurden mit 26 g konz. Salzsäure 5 Min. zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Abgießen der Säure und Reiben des zurückbleibenden Öls erstarrt dies. Abpressen auf Ton. Ausbeute 14 g. Schmp. 67—68° (angegeben 68°).

0.1275 g Sbst.: 8.38 ccm n_{10} -Jod-Lösg. — $C_{12}H_{10}ClSb$. Ber. Sb 39.12. Gef. Sb 39.99.

Diphenyl-stibincyamid: 5 g Diphenyl-stibinoxyd wurden mit 4.5 g wasserfreier Blausäure 2 Stdn. im Rohr auf 100° erhitzt. Überschüssige Blausäure abdestilliert, Rückstand in Äther aufgenommen, wobei sich fast alles löste. Äther-Verdampfrückstand aus Benzol krystallisiert. Ausbeute etwa 2 g. Schmp. 115—116°.

0.2721 g Sbst.: 10.72 ccm N (17°, 755 mm). — $C_{13}H_{10}NSb$. Ber. N 4.64. Gef. N 4.60.

Cyclo-pentamethylen-methyl-stibin.

33 g 1.5-Dichlor-pentan wurden mit 15 g Magnesium-Spänen in 400 ccm Äther grignardiert. Nach sorgfältigem Verdrängen der Luft durch Stickstoff wurden 38.5 g Methyl-stibinchlorid in 150 ccm absol. Äther tropfenweise unter Kühlung mit Kältemischung und Rühren zugegeben. Bildung eines dicken Breis. Noch 6 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht, unter starker Kühlung mit Wasser zersetzt, ätherische Schicht abgetrennt und mit Chlorcalcium getrocknet. In Stickstoff-Atmosphäre Äther verjagt und Rückstand 2-mal destilliert. 15.5 g farblose, unangenehm stechend riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₇ 73—73.5°.

0.1489 g Sbst.: 14.42 ccm n_{10} -Jod-Lösg. — $C_6H_{13}Sb$. Ber. Sb 58.88. Gef. Sb 58.91.

Das durch Einleiten von Chlor in die Petroläther-Lösung des Stibins erhaltene Dichlorid spaltete bei 160—185° Chlormethyl ab und gab, neben einem Vorlauf von 60—70°, 2.5 g unreines Cyclo-pentamethylen-chlor-stibin vom Sdp.₁₃ 110—111°

0.2334 g Sbst.: 20.06 ccm n_{10} -Jod-Lösg. — $C_5H_{10}ClSb$. Ber. Sb 53.56. Gef. Sb 52.30.