

Flüssigkeit mit einem Filz feiner Nadeln eines Chlorhydrates, das sich auf dem Tonteller nach einiger Zeit lebhaft rosenrot färbt. Aus 1 g Substanz wurde etwa 1/2 g dieses Körpers erhalten. Mit Wasser in Berührung gebracht, verwandelt er sich sofort in ein feines, weißes Pulver, das unlöslich ist in Wasser und Alkohol, leicht löslich dagegen in Alkalien, aus denen verd. Säuren wieder das weiße Pulver ausfällen. In warmer konz. Salzsäure löst sich der Stoff, und beim Abkühlen erscheint der oben erwähnte weiße Filz wieder. Der Schmp. des mit Alkohol ausgekochten Pulvers liegt bei 245–255°.

363. Gilm Kamai: Asymmetrische quartäre Arsoniumverbindungen und Versuche zu ihrer Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten.

Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Butlerow-Instituts für chem.-wiss. Forschung in Kasan.]

(Eingegangen am 27. September 1933.)

Nachdem meine Bemühungen, Phosphoniumverbindungen in optische Antipoden zu spalten¹⁾, keine positiven Resultate ergeben hatten, stellte ich Versuche an, analoge Verbindungen mit asymmetrischem As-Atom zu erhalten, die dem allgemeinen Typus I entsprechen. A. Michaelis²⁾ hat 1902 als erster den Versuch gemacht, eine Verbindung dieser Art, das Phenyl-*p*-tolyl-äthyl-methyl-arsoniumjodid mit Hilfe von Salzen der Brom-campher-sulfonsäure zu spalten; er hatte damit aber keinen Erfolg. 1912 gelang es dann dem englischen Chemiker Winmill³⁾ eine Reihe von Salzen quartärer Arsoniumbasen zu isolieren, jedoch mißlang auch ihm deren Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten. 1921 isolierten Burrows und Turner⁴⁾ die rechtsdrehende Komponente des Methylphenylbenzyl- α -naphthyl-arsoniumjodids, die aber beim Umkrystallisieren wieder in die inaktive Form überging. 1925 untersuchte Aeschlimann⁵⁾ asymmetrische Derivate des 5-wertigen Arsens vom Typus (a)(b)(c)As:O, bei welchen eine der Gruppen a, b oder c ein Säure-Radikal zwecks Bindung an aktive Basen enthielt, jedoch blieben auch seine Spaltungsversuche erfolglos. Im gleichen Jahre gelang es aber Mills und Raper⁶⁾ das *p*-Carboxyphenyl-methyl-äthyl-arsinsulfid mit Brucin in die optischen Komponenten $C_{\alpha D} = \pm 19.1^{\circ}$ zu zerlegen.

Zwecks Spaltung in die optischen Antipoden wurden von mir die folgenden quartären Arsoniumverbindungen synthetisiert:

1. (CH₃) (C₂H₅) (C₆H₅) (C₆H₅ · CH₂) As · J. 2. (C₂H₅) (n-C₃H₇) (C₆H₅) (C₆H₅ · CH₂) As · Cl.
3. (C₂H₅) (n-C₃H₇) (*p*-CH₃ · C₆H₄) (C₆H₅ · CH₂) As · J. 4. (C₂H₅) (n-C₃H₇) (α -C₁₀H₇) (C₆H₅ · CH₂) As · J.
5. (C₂H₅) (n-C₃H₇) (α -C₁₀H₇) (C₆H₅ · CO · CH₂) As · Br.

Für die Synthese dieser Arsoniumverbindungen diente als Ausgangsmaterial nach der Methode von McKenzie und Wood⁷⁾ dargestelltes

¹⁾ Journ. Obschtschei Chimii **2**, 524 [1932]. ²⁾ Michaelis, A. **321**, 159 [1902].

³⁾ Winmill, Journ. chem. Soc. London **101**, 720 [1912]; C. **1912**, II 333.

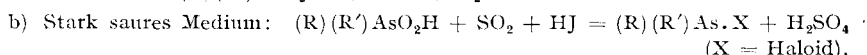
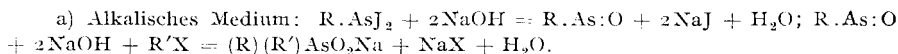
⁴⁾ Burrows, Turner, Journ. chem. Soc. London **119**, 426 [1921].

⁵⁾ Aeschlimann, Journ. chem. Soc. London **127**, 811 [1925].

⁶⁾ Mills, Raper, Journ. chem. Soc. London **127**, 2479 [1925].

⁷⁾ McKenzie, Wood, Journ. chem. Soc. London **117**, 406 [1920].

Äthyl-dijod-arsin, das alsdann in haloid-substituierte sekundäre Arsine verwandelt wurde:



Diese Reaktion ergibt gute Ausbeuten, allerdings nur bei der Einwirkung von Haloidalkylen, dagegen konnte bei Verwendung von Arylhaloiden die Bildung sekundärer haloid-substituierter Arsine nicht beobachtet werden. Vermutlich hängt dies von der größeren Beweglichkeit des Haloids in den aliphatischen Haloidderivaten ab. Ferner wurden durch Einwirkung haloid-substituierter sekundärer Arsine auf Organo-magnesiumlösungen entsprechender Haloidaryle verschiedene tertiäre asymmetrische Arsine gewonnen. Durch Addition von Benzyljodid bzw. ω -Brom-acetophenon an letztere wurden schließlich Salze der obenerwähnten quartären Arsoniumbasen erhalten.

Beim Zusammenwirken dieser Salze der Arsoniumbasen mit den Silbersalzen der *d*- α - und *d*- π -Brom-campher-sulfonsäure wurden, mit Ausnahme des *d*- α -Brom-campher- π -sulfonates des Äthyl-*n*-propyl-*p*-tolyl-benzyl-arsoniums, nur nicht-krystallisierende, sirupöse Substanzen erzielt. Bei dem erwähnten Salz ließen sich durch fraktionierte Krystallisation drei Fraktionen isolieren, die verschiedene Drehwerte aufwiesen:

Fraktion	Substanzmenge in 20 ccm	Lösungs- mittel	α	$[\alpha_D]$	M_D
1a)	0,3460 g	Wasser	0,86 ⁰	49,71 ⁰	317,8 ⁰
b)	0,4255 g	Aceton	1,08 ⁰	50,7 ⁰	324 ⁰
2)	0,3693 g	Wasser	0,84 ⁰	45,49 ⁰	291 ⁰
3)	0,3048 g	,,	0,68 ⁰	44,6 ⁰	285 ⁰

Die polarimetrischen Messungen wurden bei Zimmer-Temperatur im 1-dm-Rohr ausgeführt.

Nach Zersetzen der ersten Fraktion des *d*- α -Brom-campher- π -sulfonates mit wäßriger Kaliumjodid-Lösung wurde die rechtsdrehende Komponente des Äthyl-*n*-propyl-*p*-tolyl-benzyl-arsoniums mit dem $M_D = 41,5^0$ gewonnen. Leider blieb jedoch der Versuch, die linksdrehende Komponente zu isolieren, ohne Erfolg.

Beschreibung der Versuche.

Das als Ausgangsmaterial dienende Äthyl-dijod-arsin: Sdp.₁₁ 125–126,5⁰, $d_0^{20} = 2,9433$, $d_0^{21} = 2,9040$, wurde, wie erwähnt, nach Mc Kenzie und Wood⁷⁾ hergestellt. Das Verfahren ist leicht und einfach ausführbar. Ausbeute 84% d. Th. Ferner wurde nach der Methode von N. Wigren⁸⁾ das Methyl-äthyl-jod-arsin dargestellt: Sdp.₁₂ 62–63⁰, $d_0^{20} = 2,0935$, $d_0^{14} = 2,0439$. Ausbeute 90,8% d. Th. Das Äthyl-*n*-propyl-jod-arsin wies folgende Konstanten auf: Sdp.₁₁ 89,5–90⁰, $d_0^{20} = 1,8017$, $d_0^{17} = 1,7769$. Ausbeute 92% d. Th.

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **126**, 223 [1930].

Methyl-äthyl-phenyl-arsin.

Zu einer aus 5.4 g Magnesium und 35.4 g Brom-benzol bereiteten C_6H_5 .MgBr-Lösung werden 50 g Methyl-äthyl-jod-arsin in einer Stickstoff-Atmosphäre und unter Abkühlung hinzuge tropft. Nach 4-stdg. Stehenlassen bei Zimmer-Temperatur wird unter Abkühlung mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, mehrmals mit Wasser ausgewaschen und über schwefelsaurem Natrium getrocknet. Nach Verjagen des Äthers wird das Produkt im Kohlensäure-Strom in einem Vakuum-Apparat destilliert. Sdp.₁₂ 89–90.5°, $d_4^{20} = 1.2355$, $d_4^{19} = 1.2164$, $n_D^{17.5} = 1.5665$. Ausbeute 38.2 g = 96% d. Th.

1.923 mg Sbst.: 1.531 mg $Mg_2As_2O_7$.

$(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5)As$ (196.07). Ber. As 38.23. Gef. As 38.43.

Das Methyl-äthyl-phenyl-arsin weist als Derivat des 3-wertigen Arsens die Fähigkeit zu Additions-Reaktionen auf. Mit Cu_2Br_2 liefert es eine krystallinische Verbindung, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist. Bei Behandlung des Methyl-äthyl-phenyl-arsins mit Benzylchlorid bzw. -bromid wird ein nicht krystallisierendes, sirupöses Arsoniumsalz gewonnen.

Methyl-äthyl-phenyl-benzyl-arsoniumjodid: 3 g Methyl-äthyl-phenyl-arsin werden zu 3.4 g Benzyljodid hinzugesetzt. Die Reaktion verläuft unter merklicher Wärme-Entwicklung. Nach längerem Stehenlassen krystallisiert das Arsoniumsalz aus: Schmp. (nach dem Umlösen aus Aceton) 140°.

1.262 mg Sbst.: 0.712 mg AgJ. — 1.851 mg Sbst.: 1.041 mg AgJ.

$C_{16}H_{20}AsJ$ (414.05). Ber. J 30.65. Gef. J 30.50, 30.40.

Äthyl-*n*-propyl-phenyl-arsin.

Zu einer C_6H_5 .MgBr-Lösung aus 8.2 g Magnesium und 54 g Brombenzol werden 80 g Äthyl-propyl-jod-arsin hinzugesetzt. Das weitere Verfahren ist das gleiche, wie bei der Gewinnung von Methyl-propyl-phenyl-arsin. Farblose Flüssigkeit mit typischem Arsin-Geruch. Sdp.₁₃ 120°, nach Winmill (l. c.): Sdp. 245° unter Normaldruck. $d_4^{20} = 1.1620$, $d_4^{20} = 1.1431$. Ausbeute 60.8 g = 97.4% d. Th.

1.573 mg Sbst.: 1.096 mg $Mg_2As_2O_7$.

$C_{11}H_{17}As$ (224.09). Ber. As 33.45. Gef. As 33.63.

Das Äthyl-propyl-phenyl-arsin addiert mit Leichtigkeit Cu_2Br_2 zu Krystallen vom Schmp. 134°.

1.247 mg Sbst.: 0.626 mg AgBr.

$C_{11}H_{17}AsCuBr$ (367.58). Ber. Br 21.74. Gef. Br 21.36.

Die Verbindung mit Pikrinsäure habe ich nicht näher untersucht.

Äthyl-*n*-propyl-phenyl-benzyl-arsoniumchlorid: 15.6 g Äthyl-*n*-propyl-phenyl-arsin und 7.2 g Benzylchlorid werden im Kohlensäure-Strom 3 Stdn. im Ölbad auf 140° erwärmt. Um die nicht in Reaktion getretenen Substanzen zu entfernen, wird das Produkt mit absol. Äther behandelt und danach abfiltriert. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigester schmilzt das Chlorid bei 156°. In Alkohol und Essigester ist es löslich, schwerer in Wasser, unlöslich in Benzol und Äther.

1.458 mg Sbst.: 0.596 mg AgCl.

$C_{18}H_{24}AsCl$ (350.6). Ber. Cl 10.11. Gef. Cl 10.11.

Das Äthyl-*n*-propyl-phenyl-arsin gab weder mit Chlor-aceton, noch mit ω -Brom-acetophenon krystallinische Verbindungen, sondern nur sirupöse, dicke Massen.

Äthyl-*n*-propyl-*p*-tolyl-arsin.

Zu einer aus 2.41 g Magnesium und 17 g *p*-Brom-toluol bereiteten $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{MgBr}$ -Lösung werden 25 g Äthyl-*n*-propyl-jod-arsin in einer Stickstoff-Atmosphäre und unter Abkühlung hinzugefügt. Nach 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wird in gleicher Weise wie bei der Darstellung anderer asymmetrischer Arsine aufgearbeitet. Sdp.₁₀ 127–128°; $d_0^0 = 1.1376$, $d_{20}^{20} = 1.1198$, $n_D^{22} = 1.5448$. Ausbeute 17.85 g = 80.2 % d. Th.

2.103 mg Sbst.: 1.389 mg $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{As}$ (238.11). Ber. As 31.48. Gef. As 31.88.

Die Verbindung mit Cu_2Br_2 ist krystallinisch und schmilzt bei 117–118°.

1.307 mg Sbst.: 0.650 mg AgBr.

$\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{AsCuBr}$ (381.6). Ber. Br 20.94. Gef. Br 21.16.

Äthyl-*n*-propyl-*p*-tolyl-benzyl-arsoniumjodid: 10 g Äthyl-*n*-propyl-*p*-tolyl-arsin wurden zu 9.2 g Benzyljodid hinzugesetzt. Die Additions-Reaktion verlief unter Selbsterwärmung und ergab eine dichte, rot-braune Masse, die ziemlich rasch krystallisierte. Nach dem Umlösen aus Aceton lag der Schmp. bei 119–120°.

1.451 mg Sbst.: 0.749 mg AgJ.

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{AsJ}$ (456.09). Ber. J 27.83. Gef. J 27.90.

Äthyl-*n*-propyl- α -naphthyl-arsin⁹⁾.

Zu einer ätherischen Lösung aus 4.9 g Magnesium und 41.7 g α -Brom-naphthalin wurden unter Abkühlung 52.6 g Äthyl-*n*-propyl-jod-arsin hinzugesetzt; dann wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt und wie beim Methyl-äthyl-phenyl-arsin aufgearbeitet. Sdp.₁₀ 181°; $d_0^0 = 1.2169$. Ausbeute 38.9 g = 74 % d. Th.

2.520 mg Sbst.: 6.047 mg CO_2 , 1.626 mg H_2O . — 1.185 mg Sbst.: 2.843 mg CO_2 , 0.767 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{As}$ (274.11). Ber. C 65.67, H 6.98.

Gef. „ 65.44, 65.43, „ 7.21, 7.24.

Das Äthyl-*n*-propyl- α -naphthyl-arsin addiert energisch 2 Atome Brom; auch mit Cu_2Br_2 bildet es eine krystallinische Verbindung; mit Brom-aceton erhält man dagegen nur eine dickflüssige Masse.

Äthyl-*n*-propyl-benzyl- α -naphthyl-arsoniumjodid: 5 g Äthyl-*n*-propyl-naphthyl-arsin wurden zu 4 g Benzyljodid hinzugesetzt; die Addition verläuft rasch unter Selbsterwärmung, und die erhaltene Masse krystallisiert momentan. Schmp. (nach dem Umlösen aus Alkohol-Aceton-Mischung) 154–155°.

1.184 mg Sbst.: 0.569 mg AgJ.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{AsJ}$ (492.09). Ber. J 25.79. Gef. J 25.97.

Äthyl-*n*-propyl- α -naphthyl-phenacyl-arsoniumbromid: 3 g Äthyl-*n*-propyl- α -naphthyl-arsin werden zu 2.2 g ω -Brom-acetophenon hinzugesetzt. Nach 12-stdg. Stehenlassen krystallisiert die Masse.

⁹⁾ Von Stud. P. Tusow dargestellt.

Schmp. (nach dem Umlösen aus Aceton) 136—137°. Das Salz ist in Alkohol und heißem Aceton gut löslich.

1.187 mg Sbst.: 0.466 mg AgBr.

$C_{23}H_{26}AsOBr$ (473.08). Ber. Br 16.89. Gef. Br 16.70.

Spaltungsversuche des Äthyl-*n*-propyl-*p*-tolyl-benzyl-arsoniumjodids mit den Silbersalzen der *d*- α - und *d*- π -Brom-campher-sulfonsäure.

1. Versuch: 2.1 g Jodid, in 50 ccm Aceton gelöst, und 2 g Silbersalz der *d*- α -Brom-campher-sulfonsäure, gelöst in 25 ccm Wasser, wurden zusammengegeben. Nach dem Abfiltrieren des Silberjodids wurden Aceton und Wasser im Vakuum-Apparat verjagt. Es hinterblieb eine sirupöse, klebrige, in Aceton und Essigester leicht lösliche Substanz, die auch nach 8 Monate langem Stehenlassen nicht krystallisierte. — 2. Versuch: 7.3 g Äthyl-*n*-propyl-*p*-tolyl-benzyl-arsoniumjodid, gelöst in 150 ccm Aceton, und 7 g Silbersalz der *d*- α -Brom-campher- π -sulfonsäure, gelöst in 100 ccm Wasser, wurden zusammengegeben. Nach Abfiltrieren des Silberjodids und weiterem Aufarbeiten wie in Versuch 1 blieb eine sirupöse Substanz zurück, die in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich war und nach 48-stdg. Stehenlassen krystallisierte. Beim zweiten Umkrystallisieren aus Essigester erhielt ich folgende drei Fraktionen:

I.: 3.5 g, Schmp. 137°, II.: 2.6 g, Schmp. 135—136°, III.: 2.1 g, Schmp. 120—126°.

1.140 mg Sbst. (I. Fraktion): 0.338 mg AgBr, 0.414 mg BaSO₄.

$C_{29}H_{40}AsBrSO_4$ (639.24). Ber. Br 12.5, S 5.02. Gef. Br 12.61, S 4.98.

0.3460 g Sbst. (I. Fraktion), in Wasser zu 20 ccm gelöst, 1-dm-Rohr:

$\alpha = 0.86^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = 49.71^\circ$, $M_D = 317.8^\circ$.

0.4255 g Sbst. (I. Fraktion), in Aceton zu 20 ccm gelöst, 1-dm-Rohr:

$\alpha = 1.08^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = 50.7^\circ$, $M_D = 324^\circ$.

0.3693 g Sbst. (2. Fraktion), in Wasser zu 20 ccm gelöst, 1-dm-Rohr:

$\alpha = 0.84^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = 45.49^\circ$, $M_D = 291^\circ$.

0.3048 g Sbst. (3. Fraktion), in Wasser zu 20 ccm gelöst, 1-dm-Rohr:

$\alpha = 0.68^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = 44.6^\circ$, $M_D = 285^\circ$.

d-Äthyl-*n*-propyl-*p*-tolyl-benzyl-arsoniumjodid: Das *d*- α -Brom-campher- π -sulfonat des Äthyl-*n*-propyl-*p*-tolyl-benzyl-arsoniums aus der I. Fraktion wurde mit wäßriger Kaliumjodid-Lösung umgesetzt; das Produkt schmolz bei 120°.

0.2634 g Sbst., in Aceton zu 20 ccm gelöst, 1-dm-Rohr:

$\alpha = 0.12^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = 9.11^\circ$, $M_D = 41.5^\circ$.

0.4257 g Sbst., in Aceton zu 20 ccm gelöst, 1-dm-Rohr:

$\alpha = 0.22^\circ$, $[\alpha]_D^{25} = 9.86^\circ$, $M_D = 45^\circ$.

Diese Rechts-Komponente ging recht rasch in die inaktive Form über; beim Umlösen wurde sogleich die inaktive Form erhalten.

Die Spaltung der Salze aus der 2. und 3. Fraktion (s. o.) ergab die Arsoniumsalze in optisch-inaktiver Form.