

Rückstand im Kolben, der oberhalb 92<sup>0</sup>/6 mm nicht destillierte, zersetzte sich bei der Behandlung mit Lauge unter Entwicklung eines Gases, anscheinend Acetylen.

[ε - Chlor - pentamethylen] - [β - chlor - vinyl] - arsentrichlorid  
und seine thermische Zerlegung.

5 g [ε-Chlor-pentamethylen]-[β-chlor-vinyl]-arsenchlorid wurden in 10 ccm getrockneten Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter starker Kühlung eine gesättigte Lösung von Chlor im gleichen Lösungsmittel zuge- tropft, bis eine schwache Gelbfärbung auftrat. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bei 15–20<sup>0</sup> blieb das Trichlorid in Form eines farblosen, zähen, nicht krystallisierbaren Öles zurück. Als letzteres langsam im Ölbad bei 8 mm Druck erhitzt wurde, gingen die Zersetzungsprodukte bei 58–60<sup>0</sup> über. Bei der wiederholten Destillation dieser Flüssigkeit änderte sich ihr Siedepunkt nicht. Um aus diesem Gemisch einheitliche Körper zu gewinnen, wurde in 20 ccm Methylalkohol gelöst und unter Kühlung Natrium- methylat-Lösung bis zur schwach alkalischen Reaktion zugesetzt. Nach dem Abfiltrieren des Natriumchlorides und dem Abdestillieren des Methyl- alkohols wurde der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 54–56<sup>0</sup>/6 mm ging eine farblose Flüssigkeit über, Sdp. 176<sup>0</sup>/760 mm, Ausbeute 1.5 g. Der nach dem Abdestillieren des 1.5-Dichlor-pentans erhaltene Rückstand wurde 20 Min. mit konz. Salzsäure gekocht; dabei schied sich ein schweres, stark riechendes Öl ab, das abgetrennt und nach dem Trocknen mit Calciumchlorid im Vakuum destilliert wurde. Die Hauptmenge ging bei 77–79<sup>0</sup>/12 mm über; Ausbeute 1.5 g. Bei der Einwirkung von Lauge entwickelte sich daraus Acetylen. Diese Befunde weisen darauf hin, daß das Destillat, welches die Zersetzungsprodukte des Trichlorids darstellt, eine konstant siedende Mi- schung von 1.5-Dichlor-pentan und [β-Chlor-vinyl]-dichlor-arsin darstellt.

Moskau, Januar 1934.

### 138. A. N. Nesmejanow und R. Ch. Freidlina: Die Reaktionen des Phenyl-arsins mit organischen Quecksilber-, Blei- und Zinn- Verbindungen.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Instituts für Düngemittel u. Schädlings-Bekämpfung, Moskau.]

(Eingegangen am 8. März 1934.)

Es ist bekannt, daß Arsen Verbindungen mit Elementen der Gruppe V bilden kann, die eine Doppelbindung zwischen As und dem anderen Element aufweisen. Zu diesen Verbindungen führen folgende Reaktionen:  $R.AsCl_2 + NH_3 \rightarrow R.As:NH^1)$ ,  $R.AsH_2 + Cl_2P.R \rightarrow R.As:P.R^2)$ ,  $R.AsH_2 + Cl_2As.R \rightarrow R.As:As.R^3)$ ,  $R.AsH_2 + Cl_2Sb.R \rightarrow R.As:Sb.R^4)$ ,  $R.AsH_2 + Cl_3Bi \rightarrow R.As:BiCl^4)$ . Besonders leicht verlaufen die Umsetzungen, die zur Bildung von Arsenobenzol führen, und die wir als die Reaktionen

<sup>1)</sup> Ipatiew, Rasuwajew, Stromski, B. 62, 598 [1929].

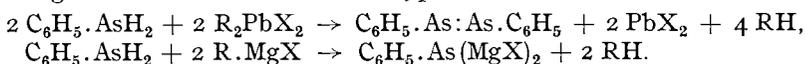
<sup>2)</sup> Steinkopf, Dudek, B. 62, 2495 [1929].

<sup>3)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 254187.

<sup>4)</sup> Ehrlich, Karrer, B. 46, 3564 [1913].

von Typus I bezeichnen wollen. Außerdem sind Reaktionen des Phenyl-arsins mit Organomagnesium- und -zinkverbindungen untersucht worden, die nach folgendem, ganz anderem Schema verlaufen<sup>5)</sup>:  $R \cdot AsH_2 + 2 R' \cdot MeX \rightarrow 2 R' \cdot H + R \cdot As(MeX)_2$  (Typus II).

Es erschien uns interessant, die Reaktionen des Phenyl-arsins mit noch anderen metallorganischen Verbindungen, in erster Linie mit Derivaten von Hg, Pb und Sn, zu untersuchen. Wir haben Umsetzungen dieser Art mit folgenden Stoffen durchgeführt:  $C_6H_5 \cdot HgCl$ ,  $(C_6H_5)_2Hg$ ,  $(C_6H_5)_2PbCl_2$ ,  $(C_6H_5)_2PbJ_2$ ,  $(C_6H_5)_4Pb$ ,  $(C_2H_5)_4Pb$ ,  $(C_6H_5)_4Sn$ ,  $(C_6H_5)_2Sn(C_2H_5)_2$ ,  $(C_2H_5)_4Sn$  und  $(C_2H_5)_2SnCl_2$ . Am leichtesten reagieren mit Phenyl-arsin die Quecksilberverbindungen (schon bei Zimmer-Temperatur), am schwersten die Zinnverbindungen, die ein längeres Erhitzen und hohe Temperaturen (200 bis 250°) erfordern. In keinem der genannten Fälle verläuft die Reaktion dem Typus I analog; stets wurden, falls sich überhaupt eine Einwirkung beobachten ließ, die Phenylgruppen unter Bildung von Benzol abgespalten und das Phenyl-arsin nach Abgabe von 2 Wasserstoffatomen in Arsenobenzol umgewandelt. Ähnlich verhalten sich die untersuchten symmetrischen aliphatischen Verbindungen, doch reagieren sie schwieriger. Das Arsenobenzol wurde entweder als solches aufgefunden, oder es wurde, wie bei den Zinnverbindungen und dem Bleitetraäthyl, bei welchen die Temperatur der Einwirkung zu hoch lag, im Sinne der Gleichung  $2 C_6H_5 \cdot As : As \cdot C_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2As \cdot As(C_6H_5)_2 + 2 As$ , unter Abscheidung von freiem Arsen zerlegt; das gleichzeitig entstandene Tetraphenyldiarsyl wurde nach Oxydation an der Luft als Diphenylarsensäure identifiziert. Alle untersuchten, rein organischen Metallverbindungen geben also ihre Radikale in Form von Kohlenwasserstoffen ab und liefern das freie Metall. In Bezug auf die gemischten metallorganischen Verbindungen ist bemerkenswert, daß diese ihre Aryle leichter als die Halogenatome abspalten. Während Phenyl-mercurichlorid sein Phenyl als Benzol und sein Chlor als Chlorwasserstoff abgibt, spalten Diphenyl-bleidihalogenide nur ihre Phenyle ab und liefern dabei quantitativ Bleidihalogenid. Dieses Beispiel zeigt, daß die angeführten Reaktionen dem Typus II ähneln:



Der Unterschied besteht darin, daß bei der Einwirkung von Zink- und Magnesiumverbindungen auf Phenyl-arsin die Reste MeX mit dem Arsenatom verbunden bleiben; dagegen ist bei den Bleiverbindungen dieser Rest als  $PbX_2$  existenzfähig, und deshalb verläuft hier ein Symmetrisierungs-Prozeß:  $2 C_6H_5 \cdot As : PbX_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot As : As \cdot C_6H_5 + 2 PbX_2$ . Interessant ist auch, daß Diäthyl-dichlor-stannan mit Phenyl-arsin selbst beim Erwärmen auf 240–250° nicht reagiert; es ist dies ein erstaunlicher Unterschied gegenüber dem Verhalten von metallorganischen Dichlorverbindungen der V. Gruppe.

Wie man erwarten konnte, reagieren die aromatischen Verbindungen leichter als die aliphatischen. Die rein organischen Verbindungen erwiesen sich im Vergleich zu den gemischten als die beständigeren, mit Ausnahme von  $(C_2H_5)_2SnCl_2$ , das ebenfalls ganz beständig ist.

<sup>5)</sup> Job. Reich, Vergnaud, Bull. Soc. chim. France [4] 35, 1404 [1924].

### Beschreibung der Versuche.

Phenyl-arsin und Phenyl-mercurichlorid: 3.59 g  $C_6H_5 \cdot AsH_2$  wurden in 50 ccm Benzol gelöst und mit 7.2 g  $C_6H_5 \cdot HgCl$  (äquimol. Mengen) in einem Strome von sauerstoff-freiem Stickstoff 2 Stdn. gekocht. Die Reaktion beginnt schon in der Kälte, wobei die Lösung eine gelbe Farbe annimmt, die rasch über orange in grau übergeht. Erhalten 4.5 g Quecksilber, also die theoretische Menge. Aus der Benzol-Lösung wurden Arsenobenzol und Phenyl-arsenoxyd erhalten. Letztere Verbindung ist offenbar durch Oxydation des Arsenobenzols bei der Aufarbeitung an der Luft unter dem katalytischen Einfluß des gleichzeitig gebildeten Chlorwasserstoffs entstanden<sup>6)</sup>. Gesamtmenge (auf Arsenobenzol berechnet): 3.3 g.

0.1120 g Stbst.: 0.1948 g  $CO_2$ , 0.0360 g  $H_2O$ .

$[C_6H_5 \cdot As]_2$ . Ber. C 47.38, H 3.31. Gef. C 47.43, H 3.59.

Die Reaktion verläuft also quantitativ nach der Gleichung:  $2 C_6H_5 \cdot AsH_2 + 2 C_6H_5 \cdot HgCl \rightarrow 2 C_6H_6 + 2 Hg + 2 HCl + C_6H_5 \cdot As \cdot As \cdot C_6H_5$ .

Phenyl-arsin und Diphenylquecksilber: Die Reaktion zwischen 2.1 g  $C_6H_5 \cdot AsH_2$  und 4.8 g  $(C_6H_5)_2Hg$  (äquimol. Mengen) in 40 ccm Benzol beginnt schon bei Zimmer-Temperatur. Es wurde ein ähnlicher Farbenschlag wie bei dem vorherbeschriebenen Versuch beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stdn. gekocht. Der Niederschlag bestand aus der fast theoretischen Menge (2.7 g) Quecksilber. Aus der Benzol-Lösung wurde die ebenfalls theoretische Menge Arsenobenzol (Schmp.  $200^0$ , C 46.96, H 3.32) und Phenyl-arsenoxyd (Schmp.  $122^0$ ) erhalten.

Phenyl-arsin und Diphenyl-dichlor-plumban: Äquimol. Mengen von  $C_6H_5 \cdot AsH_2$  (3 g) und reinem, bleichlorid-freiem  $(C_6H_5)_2PbCl_2$  (8.4 g) wurden in 70 ccm Benzol 3 Stdn. gekocht. Der weiße Niederschlag wurde nach dem Erkalten abgesaugt und mit Benzol gewaschen (5.6 g). Seinem Verhalten nach erwies er sich als fast reines Bleichlorid (Umkrystallisation aus Wasser, Bildung von  $PbS$ , nicht brennbar). Die Analyse nach Guess zeigte, daß das Rohprodukt 96%  $PbCl_2$  enthielt. Aus der Benzol-Lösung wurden 3 g Phenyl-arsenoxyd (Schmp.  $122^0$ ) isoliert.

Phenyl-arsin und Diphenyl-dijod-plumban: Äquimol. Mengen von  $C_6H_5 \cdot AsH_2$  (1.78 g) und reinem  $(C_6H_5)_2PbJ_2$  (Schmp.  $101^0$ ) (7.11 g) wurden in 50 ccm Benzol 4 Stdn. gekocht. Hiernach hatten sich 5.3 g (theoret. Menge 5.33 g) eines gelben Niederschlags ausgeschieden, der sich als Bleijodid erwies. Aus der Benzol-Lösung wurde wie oben Arsenobenzol neben Phenyl-arsenoxyd mit fast theoretischer Ausbeute erhalten. Auch bei Anwendung der doppelten Menge Phenyl-arsin und 2-stdg. Erwärmen bis auf  $150^0$  wurde als einziges blei-haltiges Produkt Bleijodid gewonnen.

Phenyl-arsin und Bleitetraphenyl: Die Reaktion verläuft nur bei hohen Temperaturen. 1.1 g  $C_6H_5 \cdot AsH_2$  (2 Mole) und 1.8 g  $(C_6H_5)_4Pb$  (1 Mol) wurden in 20 ccm Benzol im Laufe von 1.5 Stdn. bis auf  $175^0$  erwärmt. Der Niederschlag (0.7 g = theoret. Menge) bestand aus metallischem Blei (Analyse 97.56%  $Pb$ ). Aus der Benzol-Lösung wurde wie gewöhnlich Arsenobenzol isoliert.

Phenyl-arsin und Bleitetraäthyl: 4.2 g  $C_6H_5 \cdot AsH_2$  (2 Mole) und 4.2 g  $(C_2H_5)_4Pb$  in 20 ccm Benzol wurden im Rohr 2 Stdn. auf  $100^0$  erwärmt.

<sup>6)</sup> Blicke, Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2946 [1930].

Da nur ein geringer brauner Niederschlag ausfiel, wurde die Temperatur bis auf  $175^{\circ}$  erhöht und die Lösung noch 2 Stdn. erhitzt. Beim Öffnen des Rohres wurde ein Druck von Äthan beobachtet. Der entstandene schwarze Niederschlag (3.7 g) bestand der Analyse nach aus 71% Blei und 21.5% Arsen; dies entspricht 80% des intermediär gebildeten Arsenobenzols und 97% des Bleitetraäthyls. Aus der Benzol-Lösung wurden nach längerem Stehen an der Luft Krystalle von Diphenyl-arsensäure (Schmp.  $176^{\circ}$ ) isoliert.

Phenyl-arsin und Zinntetraphenyl: Nach 5-stdg. Erwärmen von  $C_6H_5 \cdot AsH_2$  2.5 g und 3.5 g  $(C_6H_5)_4Sn$  (2:1 Mol) in 20 ccm Benzol auf  $175^{\circ}$  waren noch die weißen Krystalle der Ausgangs-Zinnverbindung bemerkbar. Nach weiterem 4-stdg. Erwärmen auf  $200-220^{\circ}$  fielen 1.7 g einer metallischen Substanz aus, die nach der Analyse 38.6% Arsen und 50.3% Zinn enthielt. Aus der Benzol-Lösung wurden 0.3 g Zinntetraphenyl, 0.7 g Diphenyl-arsensäure und 0.4 g Diphenyl-arsenoxyd erhalten.

Phenyl-arsin und Zinntetraäthyl: Die Reaktion zwischen 1.4 g  $C_6H_5 \cdot AsH_2$  und 1.8 g  $(C_2H_5)_4Sn$  war nach 5-stdg. Erhitzen auf  $220-230^{\circ}$  noch nicht beendet. Der metallische Niederschlag enthielt 0.38 g Zinn und 0.19 g Arsen.

Phenyl-arsin und Diphenyl-diäthyl-stannan: Als 3.3 g  $C_6H_5 \cdot AsH_2$  (2 Mole) und 3.5 g  $(C_6H_5)_2(C_2H_5)_2Sn$  (1 Mol) 7.5 Stdn. auf  $240-250^{\circ}$  erhitzt worden waren, hatten sich nur 0.3 g eines metallischen Niederschlages gebildet, der aus Zinn und Arsen bestand.

Phenyl-arsin und Diäthyl-dichlor-stannan: 0.6 g  $(C_2H_5)_2SnCl_2$  (1 Mol) und 0.37 g  $C_6H_5 \cdot AsH_2$  (0.1 Mol) wurden in 20 ccm Benzol im Verlaufe von 6 Stdn. bis auf  $175^{\circ}$  erwärmt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand mit Äther extrahiert; dann wurde der Äther verdampft und die Substanz aus Alkohol umgelöst. Zurückerhalten 0.6 g  $(C_2H_5)_2SnCl_2$  (Schmp.  $82^{\circ}$ ). Da bei diesem Versuch keine Einwirkung stattgefunden hatte, wurden nunmehr 2.1 g (2 Mole)  $C_6H_5 \cdot AsH_2$  und 2 g (1 Mol)  $(C_2H_5)_2SnCl_2$  in 20 ccm Benzol 5 Stdn. auf  $235-250^{\circ}$  erhitzt. Jetzt hatte sich 1.0 g eines Niederschlages gebildet, der 86.3% Arsen enthielt, was der Gleichung entspricht:  $3 C_6H_5 \cdot AsH_2 = (C_6H_5)_3As + 2 As + 3 H_2$ . Aus der Benzol-Lösung wurde wie oben Diäthyl-dichlor-stannan (Schmp.  $82^{\circ}$ ) quantitativ zurückerhalten.