

Fraktionierung ergab 0.8 g Hexahydro-benzoesäure-äthylester, Sdp.₁₂ 82—83°, $n_D^{20} = 1.4500$, und 3.6 g Hexahydro-salicylsäure-äthylester, Sdp.₁₂ 110°.

10 g Hydrochinon-dimethyläther, in 50 ccm Alkohol gelöst, wurden mit 0.5 g Platinoxyd hydriert. Nach 10 Stdn. war die Wasserstoff-Aufnahme beendet. Es wurden 2.5 g Cyclohexan und 6.5 g Hexahydro-anisol, Sdp. 135.5°, erhalten.

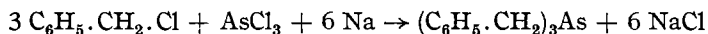
10 g Resorcin-dimethyläther wurden wie oben der Hydrierung unterworfen. Es konnten 3 g Cyclohexan und 6 g Hexahydro-anisol erhalten werden.

Versuche zur Reduktion von *trans*-Chinit, Cyclohexanol und Hexahydro-anisol blieben unter den beschriebenen Versuchs-Bedingungen erfolglos. Weder Zusatz von etwas Salzsäure, noch von frischem Katalysator konnte die Reaktion in Gang bringen.

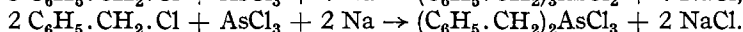
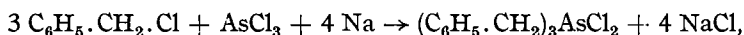
250. Jakob Dodonow und Hermann Medox: Mechanismus der bei der Darstellung von Tribenzylarsin nach dem Verfahren von A. Michaelis und U. Paetow stattfindenden Reaktionen.

[Aus d. Laborat. für anorgan. u. organ. Chemie am Landwirtschaftl. Institut zu Saratow.]
(Eingegangen am 17. Mai 1934.)

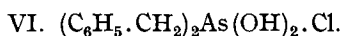
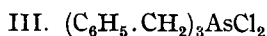
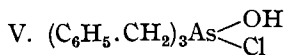
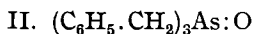
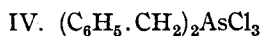
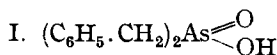
Vor mehr als 40 Jahren haben A. Michaelis und U. Paetow¹⁾ als erste durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung eines Gemisches von Benzylchlorid und Arsen-trichlorid das Tribenzylarsin erhalten. Bei dieser Darstellung entstanden in beträchtlicher Menge als Nebenprodukte: Dibenzylarsinsäure (I) und Tribenzylarsin-oxyd (II). Die Ursache der Entstehung dieser Verbindungen sahen Michaelis und Paetow darin, daß neben dem in der gewünschten Richtung verlaufenden Prozeß:



sich noch die folgenden Reaktionen²⁾ abspielten:



Sie schrieben: „Man kann sich hier den Vorgang so denken, daß die durch das Natrium abgespaltenen Benzyle sich direkt mit dem Arsenchlorür, das ja zwei freie Valenzen besitzt, verbinden“³⁾. Nach der Meinung von Michaelis und Paetow erleiden das Tribenzylarsin-dichlorid (III) und das Dibenzylarsin-trichlorid (IV) bei der dann folgenden Behandlung mit wasserhaltigem Äther und Alkohol eine Hydrolyse, so daß sie Tribenzylarsin-oxychlorid (V) bzw. Dibenzylarsin-oxychlorid (VI) liefern, die bei der folgenden Einwirkung von Alkali sich ihrerseits in Tribenzylarsin-oxyd bzw. dibenzylarsinsaures Salz verwandeln:



¹⁾ A. 233, 60 [1886].

²⁾ *ibid.*, S. 66 u. 67.

³⁾ *ibid.*

Die Richtigkeit der Auffassungen von Michaelis und Paetow, die weder das Tribenzylarsin-dichlorid, noch das Dibenzylarsin-trichlorid isoliert hatten, blieb mindestens unbewiesen. Diese Auffassungen wurden besonders zweifelhaft nach der Publikation der Untersuchungen von P. Schorigin⁴⁾, der nachgewiesen hat, daß als Zwischenprodukte bei der Wurtz'schen Synthese höchstwahrscheinlich natrium-organische Verbindungen auftreten. Wenn wir die leichte Oxydierbarkeit der tertiären Arsine der Fettreihe⁵⁾ in Betracht zogen, schien es uns etwas unerwartet und bestätigungs-bedürftig zu sein, daß das Tribenzylarsin der oxydierenden Wirkung des Luft-Sauerstoffs gegenüber eine relativ bedeutende Beständigkeit aufweisen sollte.

Um die wirkliche Ursache der Bildung von Dibenzylarsinsäure und Tribenzylarsin-oxychlorid aufzuklären, wiederholten wir die Tribenzylarsin-Synthese, indem wir nach der Vorschrift von A. Michaelis und U. Paetow⁶⁾ verfahren. Außerdem führten wir den Versuch aus, daß Tribenzylarsin durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Benzylmagnesiumchlorid zu gewinnen, wobei wir zu etwas anderen Resultaten gelangten als F. Challenger und A. T. Peters⁷⁾.

Wenn in allen diesen Versuchen keine besonderen Schutzmaßnahmen gegen Oxydation getroffen wurden, sank auf Kosten der eintretenden Nebenreaktionen die Ausbeute an Tribenzylarsin sehr stark und es entstand viel Dibenzylarsinsäure und Tribenzylarsin-oxyd bzw. -oxychlorid. Dagegen stieg die Ausbeute an Tribenzylarsin auf 45.11 % (berechnet auf das verwendete Benzylchlorid) gegenüber der maximalen Ausbeute von 21.81 % bei Michaelis und Paetow⁸⁾, als wir sowohl die eigentliche Synthese als auch die sich anschließende Aufarbeitung der Reaktionsprodukte in der Atmosphäre eines indifferenten Gases durchführten. Dabei wurde die Bildung von Tribenzylarsin-oxychlorid überhaupt nicht beobachtet, und die Dibenzylarsinsäure entstand entweder gar nicht oder nur in äußerst geringer Menge.

Reines Tribenzylarsin⁹⁾ oxydierte sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich langsam; das Vorhandensein von katalytisch wirkenden Beimengungen indessen führte manchmal zu einer stürmisch verlaufenden Oxydation, die von starker Selbst-erhitzung und Bildung von Dibenzylarsinsäure, Benzaldehyd und Arsenigsäure-anhydrid¹⁰⁾ begleitet war.

Wurde das Tribenzylarsin durch freien Sauerstoff in ätherischer Lösung und in Gegenwart von Salzsäure oxydiert, so wurde Tribenzylarsin-oxychlorid neben Dibenzylarsinsäure und Benzaldehyd erhalten.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung halten wir das von Michaelis und Paetow vorgeschlagene Reaktionsschema für die

⁴⁾ B. **40**, 3111 [1907], **41**, 2711, 2717, 2723 [1908], **43**, 1931, 1938 [1910].

⁵⁾ A. **89**, 325 [1854], **112**, 230 [1859], **122**, 205 [1862].

⁶⁾ A. **233**, 62—65 [1886].

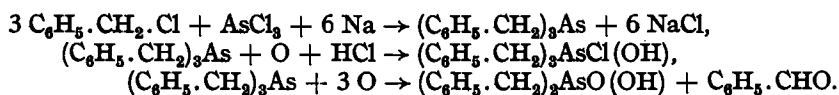
⁷⁾ C. **1930**, I 2241.

⁸⁾ Nach unserer Berechnung.

⁹⁾ Der in einer Kohlendioxid-Atmosphäre bestimmte Schmelzpunkt des Tribenzylarsins ergab sich zu 109—110°; etwas anoxydierte Präparate schmolzen niedriger. Nach den Angaben von Michaelis und Challenger dagegen, sowie nach E. Mannheim, A. **341**, 206 [1905], liegt der Schmp. bei 104°.

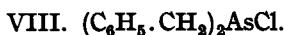
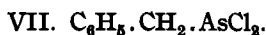
¹⁰⁾ Die Bildung von Benzaldehyd und Arsenigsäure-anhydrid beim Oxydieren von Tribenzylarsin in ätherischer Lösung ist bereits von A. Michaelis und U. Paetow festgestellt worden.

Bildung von Tribenzylarsin und Dibenzylarsinsäure für unzutreffend. In Wirklichkeit entstehen diese Verbindungen als Produkte folgender Reaktionen:



Der zur Bildung von Tribenzylarsin-oxychlorid benötigte Chlorwasserstoff verdankt seine Entstehung der Hydrolyse des Arsenchlorids.

Die einzelnen Phasen der Bildung des Tribenzylarsins stellen wir uns nunmehr folgendermaßen vor: Zuerst bildet sich unter der Einwirkung von Äthylacetat Natriumbenzyl, das mit Arsenrichlorid in Reaktion tritt, wobei neben Natriumchlorid der Reihe nach folgende Produkte entstehen: zunächst Benzylarsin-dichlorid (VII), dann Dibenzylarsin-monochlorid (VIII), schließlich Tribenzylarsin.



Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Natrium auf Arsenrichlorid und Benzylchlorid in einem indifferenten Gas. In einen 150 ccm absol. Äther enthaltenden Rundkolben wurden erst 15 g feingeschnittenes Natrium eingetragen, sodann 21.6 g Arsenrichlorid und 30 g Benzylchlorid hinzugegossen. Dann wurde der Kolben an den Apparat (s. Fig. 1) geschaltet, der es ermöglichte, sowohl die Synthese als auch die spätere Aufarbeitung der Reaktionsprodukte in einem indifferenten Gase durchzuführen, und 1.3 ccm über Natrium vordestillierten Äthylacetats hinzugefügt.

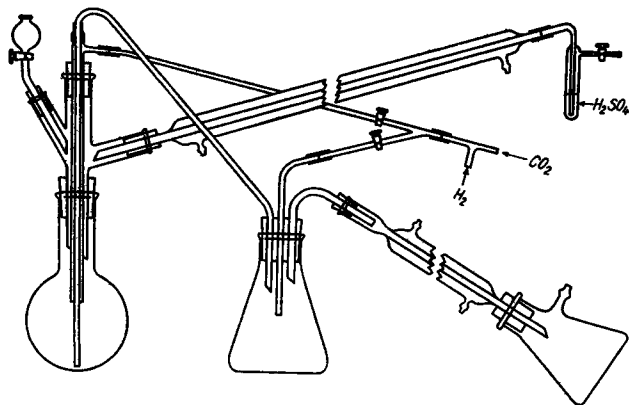


Fig. 1.

Die Geschwindigkeit der Reaktion, die 1 Stde. nach Beginn ziemlich stürmische Formen annahm, wurde im weiteren Verlauf durch periodisch wiederholte Wasser-Kühlung reguliert. Nach $6\frac{1}{2}$ Stdn. wurden noch 0.9 ccm Äthylacetat eingetragen; nach Ablauf weiterer $15\frac{1}{2}$ Stdn. wurde dann der Wasserstoff aus dem Apparat durch trocknes Kohlendioxyd verdrängt und durch Erzeugung von Gasdruck im Rundkolben die ätherische Schicht in den Erlin-

meyer-Kolben hinübergerepßt; schließlich wurde der Äther auf dem Wasserbade in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre, wie auch bei allen weiter unten beschriebenen Manipulationen, abdestilliert. Der im Rundkolben verbliebene feste Rückstand bestand aus nadelförmigen Krystallen von Tribenzylarsin, Natriumchlorid, metallischem Natrium (1.5 g) und freiem Arsen (1.99 g) mit einer Beimengung von Arsenchlorid und -oxychlorid (entsprechend 2.71 g freiem Arsen). Er wurde 5-mal mit insgesamt 500 ccm Äther extrahiert. Die Auszüge wurden auf dem oben angegebenen Wege in denselben Erlenneyer-Kolben befördert und der Äther jedesmal auf dem Wasserbade abdestilliert. Die zurückbleibende, blaßrosafarbene, ölige Flüssigkeit erstarrte nach dem Abkühlen krystallinisch. Die Krystalle wurden von dem sie durchtränkenden Öl abgesogen, mit Äthylalkohol gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute an rohem Tribenzylarsin betrug 16.36 g. Schmp. 108.5—109.5°. Dieses Roh-Produkt wurde in 350 ccm siedendem Äthylalkohol gelöst, filtriert, krystallisiert usw., wonach 11.43 g reines Produkt vom Schmp. 109.5—110.5° gewonnen wurden.

0.5648 g Sbst.: 0.2524 g As_2S_5 .

$C_{21}H_{21}As$. Ber. As 21.53. Gef. As 21.59.

Durch Eindampfen der Mutterlauge konnten weitere 0.98 g Tribenzylarsin isoliert werden. Das abgesogene Öl (s. oben) wurde mit der nach der letzten Krystallisation verbliebenen Mutterlauge vereinigt; das Gemisch lieferte 0.41 g Dibenzyl (Schmp. 52°), 1.8 g Benzylchlorid und 1.1 g Arsentrioxyd; ferner wurde Chlorwasserstoff nachgewiesen, während Tribenzylarsin-oxychlorid nicht aufgefunden wurde.

Oxydation von Tribenzylarsin in Gegenwart von Salzsäure: Zu einer Lösung von 3 g Tribenzylarsin in 40 ccm Äther wurden 7.5 ccm Wasser und 2.5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 gegossen, dann wurde unter ständigem Schütteln ein relativ langsamer Sauerstoff-Strom durchgeleitet. Der ausgefallene weiße Niederschlag wurde abgesogen, mit Wasser, dann mit Äther gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 2.04 g. Nach Umlösen aus heißem Äthylalkohol wurden 0.82 g Dibenzylarsinsäure¹¹⁾ (Schmp. der Mischprobe: 210°) und 1.02 g Tribenzylarsin-oxychlorid¹²⁾ (Schmp.: 162.5°) erhalten.

0.0919 g Sbst.: 0.0327 g AgCl.

$C_{21}H_{22}OClAs$. Ber. Cl 8.85. Gef. Cl 8.80.

Die nach Abdestillieren des Äthers zurückgebliebene gelbe, ölige Flüssigkeit wog 0.74 g und roch nach Benzaldehyd.

Arsentrichlorid und Benzylmagnesiumchlorid: Zu der aus 18.84 g Benzylchlorid, 3.85 g Magnesium und 125 ccm absol. Äther bereiteten Benzylmagnesiumchlorid-Lösung wurde tropfenweise, unter ständigem Schütteln und Kühlen mit Eiswasser, die Lösung von 4.5 g Arsentrichlorid in 20 ccm absol. Äther gefügt, woran sich ein halbstündiges Erwärmen am Rückflußkühler anschloß. Das einen reichlichen weißen Niederschlag enthaltende Reaktionsprodukt wurde unter Schütteln und Kühlen erst mit 40 ccm Wasser, dann bis zum Verschwinden des Niederschlags mit verd. Schwefelsäure behandelt.

Die weiteren Operationen wurden, im Gegensatz zu den obenbeschriebenen, nicht in einer Wasserstoff-, sondern in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre

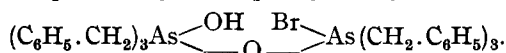
¹¹⁾ A. 233, 83 [1886].

¹²⁾ *ibid.*, S. 71.

durchgeführt. Die obere, ätherische Schicht wurde von der unteren, wäßrigen getrennt und mit festem Kali getrocknet, dann wurde der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Der ölige Rückstand (12.15 g) erstarrte beim Abkühlen fast vollständig zu Krystallen. Die Substanz wurde erst aus siedendem Äthylalkohol, dann aus ammoniak-haltigem Alkohol in einer Ammoniak-Atmosphäre umkrystallisiert. Die Ausbeute an Tribenzylarsin betrug 6.06 bzw. 5.55 g. In den Mutterlaugen wurden gefunden: Dibenzylarsinsäure (0.01 g), Benzylchlorid, Benzaldehyd und Dibenzyl.

Anhang.

Bis-[tribenzylarsin]-oxyd-oxybromid,



Bei näherer Untersuchung der Reaktion zwischen Tribenzylarsin-oxychlorid und Kaliumbromid erhielten wir statt des erwarteten, von A. Michaelis und U. Paetow beschriebenen Oxybromids¹³⁾ das Bis-[tribenzylarsin]-oxyd-oxybromid, dessen Struktur durch Umwandlung in Tribenzylarsin-oxybromid aufgeklärt wurde.

Versuch 1: Die Lösung von 0.85 g Tribenzylarsin-oxychlorid in 170 ccm siedendem Wasser wurde mit einer gleichfalls siedenden Lösung von 1.2 g Kaliumbromid in 5 ccm Wasser versetzt. Die nach dem Abkühlen abgeschiedenen kleinen, farblosen, prismatischen Krystalle wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 0.76 g. Schmp.: 162.5°. Eine Mischprobe mit Tribenzylarsin-oxychlorid schmolz bei 149—151°. Die Substanz ist fast unlöslich in Äther, Benzol und Aceton, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, leicht in warmem Äthylalkohol, aus dem sie sich in farblosen, bis 1/2 cm langen, prismatischen Krystallen ausscheidet.

0.1146 g Sbst.: 0.0266 g AgBr. — 0.2048 g Sbst.: 0.0475 g AgBr.

$\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{BrAs}_2$. Ber. Br 9.88. Gef. Br 9.88 u. 9.87.

Versuch 2: 0.0889 g Bis-[tribenzylarsin]-oxyd-oxybromid wurden in siedendem Wasser gelöst und mit 5 ccm konz. Bromwasserstoffsäure behandelt. Die beim Abkühlen abgeschiedenen Tribenzylarsin-oxybromid-Krystalle wurden abgesogen, mit Wasser gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 0.0844 g. Schmp. 129.5°.

0.0773 g Sbst.: 0.0326 g AgBr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{OBrAs}$. Ber. Br 17.96. Gef. Br 17.95.

¹³⁾ *ibid.*, S. 72.