

43. Engelbert Georg Walaschewski*): Die Reaktion zwischen Trifluormethyl-jodid und Arsen und die Umsetzung der dabei entstehenden Trifluormethyl-arsinjodide mit Silber- und Quecksilbersalzen

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Cambridge, England!]

(Eingegangen am 17. September 1952)

Bei der thermischen Reaktion zwischen Arsen und Trifluormethyl-jodid wurde außer den bereits bekannten Produkten Tris-trifluormethyl-arsin und Bis-trifluormethyl-arsinjodid¹⁾ als neue Verbindung²⁾ Trifluormethyl-arsindijodid erhalten. Ferner wurden die Disproportionierung der Trifluormethyl-arsinjodide sowie die Umsetzung von Tris-trifluormethyl-arsin mit Arsen(III)-jodid untersucht. Das Jodatomben in den Trifluormethyl-arsinjodiden kann durch andere Gruppen ersetzt werden; an neuen Verbindungen wurden so Bis-trifluormethyl-arsin-fluorid, -chlorid, -cyanid, -rhodanid, Trifluormethyl-arsindichlorid und Tetrakis-trifluormethyl-diarsinoxyd, $[(CF_3)_2As]_2O$, erhalten.

Trifluormethyl-jodid (Sdp.₇₆₀–22°), die dem Methyljodid analoge Verbindung in der Reihe der fluorierten Kohlenwasserstoffe, wurde zuerst durch Umsetzung von Kohlenstoff-tetrajodid mit Jodpentafluorid hergestellt³⁾. Später wurde eine bequemere und allgemein anwendbare Methode für die Herstellung fluorierte Alkyljodide in der thermischen Umsetzung von Silbersalzen perfluorierte organischer Säuren mit Jod gefunden³⁾. Diese Methode wurde für die Herstellung des Trifluormethyl-jodids, des Ausgangsproduktes bei der präparativen Darstellung der Trifluormethyl-arsine, ausschließlich angewendet.

Allgemeine Reaktionen des Trifluormethyl-jodids sind schon ziemlich weitgehend untersucht worden. Die meisten können mit Hilfe eines „positiven Ionenmechanismus“ erklärt werden. Bei der Bestrahlung mit UV-Licht oder durch Erhitzen auf Temperaturen über 100° wird das Molekül homöopolar gespalten⁴⁾, und dadurch können z. B. Polymerisationsreaktionen eingeleitet werden, deren Ablauf zwingend auf eine Einleitung des Prozesses durch das Trifluormethyl-Radikal schließen läßt⁵⁾. Mit Quecksilber setzt sich Trifluormethyl-jodid zu Trifluormethyl-quecksilberjodid, $CF_3 \cdot HgJ$, um⁶⁾; mit Schwefel entsteht bei 230° als Hauptprodukt Bis-trifluormethyl-disulfid, $(CF_3)_2S_2$,⁷⁾ und mit Arsen bei Temperaturen über 200° eine Mischung von Tris-trifluormethyl-arsin, $(CF_3)_3As$, Bis-trifluormethyl-arsinjodid, $(CF_3)_2AsJ$, Trifluormethyl-arsindijodid, CF_3AsJ_2 , und Arsen(III)-jodid. Analoge Umsetzungen finden mit Phosphor, Antimon und Selen statt⁸⁾.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Umsetzung von Trifluormethyl-jodid mit metallischem Arsen, mit den bei dieser Umsetzung entstehenden Produkten, ihrer Disproportionierung und thermischen Zersetzung und einigen ihrer Reaktionen mit Silber- und Quecksilbersalzen.

*) Jetzt: Anorgan.-wissenschaftl. Laboratorium der Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

¹⁾ G. A. R. Brandt, H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 2552.

²⁾ A. A. Banks, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine u. V. Kerrigan, *J. chem. Soc. [London]* **1948**, 2188.

³⁾ R. N. Haszeldine, *Nature [London]* **166**, 192 [1950], *J. chem. Soc. [London]* **1951**, 584.

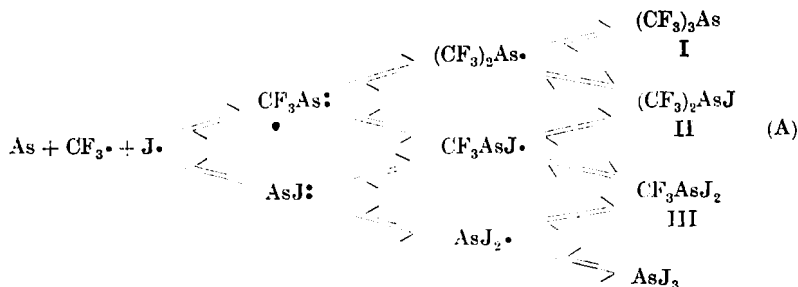
⁴⁾ J. Banus, H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, *J. chem. Soc. [London]* **1950**, 3041. ⁵⁾ R. N. Haszeldine, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 2856.

⁶⁾ H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, *J. chem. Soc. [London]* **1949**, 2948 u. 2953.

⁷⁾ G. A. R. Brandt, H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, *J. chem. Soc. [London]* **1952**, 2198. ⁸⁾ Unveröffentlichte Arbeiten aus dem Chemischen Institut Cambridge.

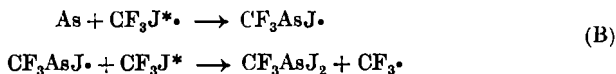
Eine Reaktion zwischen Arsen und Trifluormethyl-jodid findet statt, wenn die Komponenten im Bombenrohr oder Autoklaven (aus nicht rostendem Stahl) auf Temperaturen über 220° erhitzt werden. Die Anwendung der β -Modifikation des Arsens bei derselben Temperatur ergab innerhalb der experimentellen Fehlergrenze keine Verbesserung der Ausbeute.

In Übereinstimmung mit Anschauungen, die auf Grund einiger der oben erwähnten Reaktionen mit Trifluormethyl-jodid entwickelt wurden, läßt sich die vorliegende Umsetzung auf der Basis freier Radikale (Schema A) oder angeregter Moleküle (Schema B) deuten.



Das Schema A, in welchem die verschiedene Länge der Pfeile andeutet, welche Seite des Gleichgewichtes bevorzugt ist, gibt sowohl den Disproportionierungs-Mechanismus als auch die thermische Zersetzung der Trifluormethyl-arsiniodide wieder, die als verhältnismäßig unbeständige Produkte zwischen den beständigen Verbindungen, dem Arsen(III)-jodid und dem Tris-trifluormethyl-arsin (I), stehen. Die Richtigkeit der Annahme, daß die geforderten Gleichgewichte tatsächlich vorliegen, wird durch die Tatsache gestützt, daß beim Erwärmen von reinem Bis-trifluormethyl-arsiniodid (II) auf 220° im geschlossenen Rohr neben Tris-trifluormethyl-arsin und Arsen(III)-jodid, die hier als Disproportionierungs-Produkte erwartet würden, auch Trifluormethyl-jodid und Arsen in beträchtlicher Menge isoliert werden konnten. Im Falle des Trifluormethyl-arsindijodids (III) wurde wegen Materialmangels nur die Disproportionierung nachgewiesen. Bei dem Versuch, das Dijodid unter Atmosphärendruck zu destillieren, wurden nämlich neben einem Teil unzersetzt destillierenden Ausgangsmaterials Tris-trifluormethyl-arsin und Arsen(III)-jodid erhalten, jedoch unterliegt eine dem Monojodid entsprechende thermische Zersetzung, bei der ebenfalls Arsen und Trifluormethyl-jodid auftreten, unter analogen Bedingungen keinem Zweifel.

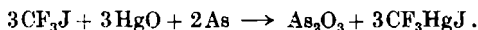
Auf der Basis angeregter, aber nicht dissoziierter Trifluormethyl-jodid-Moleküle, im Schema B gekennzeichnet durch „*“, läßt sich die Umsetzung von Trifluormethyl-jodid mit Arsen folgendermaßen erklären:



Durch Disproportionierung würden dann in der bekannten Weise aus dem Trifluormethyl-arsindijodid die übrigen Trifluormethyl-arsine entstehen¹⁾.

Als Endprodukte der Reaktion zwischen Arsen und Trifluormethyl-jodid treten Tris-trifluormethyl-arsin, Bis-trifluormethyl-arsinjodid und Trifluormethyl-arsindijodid auf, zu denen sich das Trifluormethyl-jodid bei der Reaktion im Autoklaven in einem ungefähren Verhältnis von 20:3:1 umsetzt. Die Reaktion gleicht der zwischen Methyljodid und Arsen, die jedoch bei 100° zu Methyl-arsindijodid als Hauptprodukt⁹⁾ und bei 160–175° im wesentlichen zu den quartären Produkten $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}$ und $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ} \cdot \text{AsJ}_3$ führt¹⁰⁾. Die Bildung von analogen Trifluormethyl-arsonium-Verbindungen konnte nicht erreicht werden, selbst wenn ein großer Überschuß von Trifluormethyl-jodid vorhanden war.

Von erfolglosen Versuchen, Trifluormethyl-arsine auf anderen Wegen zu erhalten, seien die folgenden erwähnt: UV-Bestrahlung allein bewirkt keine Umsetzung zwischen Arsen und Trifluormethyl-jodid. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß Bis-trifluormethyl-arsinjodid mit Quecksilber(II)-oxyd reagierte und dabei Perfluorakodyloxyd, $(\text{CF}_3)_2\text{As} \cdot \text{O} \cdot \text{As}(\text{CF}_3)_2$, und Quecksilber(II)-jodid bildete, wurde versucht, das bei der Reaktion zwischen Arsen und Trifluormethyl-jodid entstehende Bis-trifluormethyl-arsinjodid auf diese Weise sofort nach seiner Entstehung unter Umgehung der Disproportionierung weiter zum perfluorierten Kakodyloxyd umzusetzen. Das Quecksilberoxyd oxydierte jedoch sofort das Arsen, und das entstandene Quecksilber reagierte mit dem Trifluormethyl-jodid:



Zwischen Silber-trifluoracetat und Arsen(III)-oxyd findet bei 190°, also etwa bei der Zersetzungstemperatur des Silbersalzes, keine Umsetzung zu Trifluormethyl-arsinen statt. Auch mit Arsen(III)-jodid wurden unter den gleichen Bedingungen negative Ergebnisse erhalten. Ein Versuch wurde ausgeführt, um die Reaktion zwischen Trifluormethylbromid und Arsen zu untersuchen. Bei den Temperaturen 230 und 275° wurde keine, bei 350° jedoch eine sehr langsame Reaktion festgestellt. Bei dieser Temperatur zersetzt sich aber bereits das Tris-trifluormethyl-arsin¹¹⁾, wodurch die Aussicht, Trifluormethyl-arsine auf dieser Basis herzustellen, sehr begrenzt zu sein scheint.

Hrn. Prof. H. J. Emeléus F.R.S. und Hrn. Dr. R. N. Haszeldine möchte ich für die Überlassung des Problems und ihre großzügige Hilfe meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Dem British Council verdanke ich die Gewährung eines Scholarships, ohne welches diese Arbeit unmöglich gewesen wäre.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Trifluormethyl-jodid mit Arsen; Trifluormethyl-arsindijodid: Optimale Ausbeuten an Trifluormethyl-arsinjodiden wurden in Bombenrohren von etwa 60 ccm erreicht, wenn fein gepulvertes Arsen (1.0 g) und Trifluormethyl-jodid (4 g) 30 Stdn. auf 235° unter Ausschluß von Sauerstoff erhitzt wurden. Bei der Reaktion in Autoklaven aus nicht rostendem Stahl (100 bzw. 250 ccm Inhalt) wurden die besten Ausbeuten erreicht, wenn die Temperatur tiefer (220°) und die Zeit kürzer (18 Stdn.) waren. Die Ausbeuten konnten dadurch beträchtlich verbessert werden, daß das Arsenpulver mit Tonscherbenstücken gemischt wurde. Dieses Verfahren verhinderte das Zusammenbacken des Metalls mit dem Arsentrijodid und das Einschließen des schwerflüchtigen Dijodids. Die Mischung von Arsen, Tonscherben und Arsentrijodid wurde mehrere Male hintereinander benutzt. Bei der Umsetzung von 100 g Arsen mit 40 g Trifluormethyl-jodid waren die auf Trifluormethyl-jodid bezogenen Ausbeuten unter den

⁹⁾ V. Auger, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 145, 809 [1907].

¹⁰⁾ A. Cahours, Liebigs Ann. Chem. 122, 198 [1862].

¹¹⁾ P. Ayseough, unveröffentlichte Versuchsergebnisse.

obigen Bedingungen: 78% Tris-trifluormethyl-arsin, 13% Bis-trifluormethyl-arsinjodid, 4% Trifluormethyl-arsindijodid und 5% nicht umgesetztes Trifluormethyl-jodid.

Trifluormethyl-arsindijodid wurde aus den Reaktionsprodukten zunächst durch fraktionierte Kondensation i.Hochvak. abgetrennt, wobei es sich in einem U-Rohr kondensierte, das mit einem Kältebad von -28° umgeben war, während Bis-trifluormethyl-arsinjodid bei einer Temperatur von -64° , Tris-trifluormethyl-arsin bei -95° und Trifluormethyl-jodid bei -130° kondensiert wurden. Zur Reingewinnung wurde das Dijodid unter Stickstoff in einer Kolonne destilliert; Sdp. $_{48.5} 100^{\circ}$, $n_D^{20} 1.688$. Die Verbindung ist tiefgelb gefärbt und ölig, besitzt einen unangenehmen Geruch und reizt die Augenschleimhäute ähnlich wie das Monojodid. Nach der Siedemethode wurden die folgenden Werte für Dampfdrucke ermittelt: $p_{100^{\circ}} 48.5$ Torr, $p_{107^{\circ}} 65$ Torr, $p_{119^{\circ}} 100$ Torr, $p_{137.5^{\circ}} 189$ Torr, $p_{183} 761$ Torr. Der aus den ersten 4 Messungen auf 760 Torr extrapolierte Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem bei 761 Torr gemessenen, obgleich unter diesen Bedingungen eine beträchtliche Disproportionierung in Tris-trifluormethyl-arsin (ber. Mol.-Gew. 282, gef. Mol.-Gew. 280¹²⁾) und Arsentrijodid (identifiziert durch quantitative Analyse) stattfindet.

Zur Analyse wurde Trifluormethyl-arsindijodid ebenso wie alle anderen in dieser Arbeit beschriebenen Trifluormethyl-arsine mit 20-proz. Natronlauge zersetzt, wobei die Trifluormethyl-Gruppen quantitativ abgespalten wurden und als Fluoroform zur Auswaage gelangten. In der alkal. Lösung wurde Jodid als Silberjodid bestimmt und das dreiwertige Arsen mit Jod titriert.

CJ_2F_3As (397.8) Ber. J 63.9 CF_3 17.3 As 18.8 Gef. J 62.9 CF_3 18.2 As 18.9

Versuche, die Ausbeute an Trifluormethyl-arsinjodiden durch Anwendung der β -Modifikation des Arsens zu erhöhen, blieben ohne Erfolg. In Parallelversuchen wurden mit beiden Modifikationen unter gleichen Bedingungen von Zeit und Temperatur die gleichen Ausbeuten an Arsinen erhalten. Der Einfluß der Teilchengröße des Arsens wurde nicht näher untersucht, scheint sich aber so auszuwirken, daß bei gleicher Menge die fein gepulverten Ansätze höhere Ausbeuten ergeben.

Disproportionierung der Trifluormethyl-arsinjodide: Aus dem mengenmäßig überwiegenden Tris-trifluormethyl-arsin, $(CF_3)_3As$, können die Jodide durch Umsetzung mit Arsentrijodid, AsJ_3 , erhalten werden. Als 10.5 g Tris-trifluormethyl-arsin, $(CF_3)_3As$, mit 12 g Arsentrijodid, AsJ_3 , 48 Stdn. unter Luftausschluß in Bombenrohren auf $230-240^{\circ}$ erhitzt worden waren, konnten 1.89 g Trifluormethyl-jodid, CF_3J , 3.82 g Bis-trifluormethyl-arsinjodid, $(CF_3)_2AsJ$, und 0.4 g Trifluormethyl-arsindijodid, CF_3AsJ_2 , durch fraktionierte Kondensation i.Hochvak. isoliert werden; 6.6 g Tris-trifluormethyl-arsin, $(CF_3)_3As$, wurden zurückerhalten.

Etwas Jod ist in $(CF_3)_3As$ mit schwach rötlicher Farbe löslich, aber die Färbung verschwindet im Verlauf einiger Tage. Als $(CF_3)_3As$ (2.8 g) und Jod (2.5 g) 48 Stdn. im Bombenrohr von 60 ccm Inhalt auf 100° erhitzt wurden, wurde aus dem Gemisch der entstandenen Produkte $(CF_3)_2AsJ$, wie oben beschrieben, in einer Ausbeute von 8% abgetrennt. Bei höheren Temperaturen oder längeren Reaktionszeiten überwog der Anteil an CF_3J und AsJ_3 . Disproportionierung und gleichzeitige Zersetzung trat unter folgenden Bedingungen ein: Bis-trifluormethyl-arsinjodid (0.257 g) wurde im Bombenrohr von 50 ccm Inhalt eingeschmolzen und 12 Stdn. auf $210-220^{\circ}$ erhitzt. Darauf wurden folgende flüchtigen Produkte i.Hochvak. wie vorher isoliert: CF_3J (0.050 g), $(CF_3)_2As$ (0.115 g) und $(CF_3)_2AsJ$ mit geringen Mengen von CF_3AsJ_2 (0.032 g). Letzteres wurde mit Hilfe seines höheren Brechungsindex nachgewiesen (gef. $n_D^{20} 1.45$; $(CF_3)_2AsJ$: $n_D^{20} 1.425$). Im Bombenrohr verblieben rote Kristalle von AsJ_3 und ein grauer Beschlag von metallischem Arsen, die beide qualitativ identifiziert werden konnten.

Für die Darstellung von Trifluormethyl-arsinen ungeeignete Bedingungen: Trifluormethyl-jodid (3.5 g), As (3.0 g) und HgO (2.2 g) lieferten, i.Vak. einge-

¹²⁾ Die in dieser Arbeit angegebenen Mol.-Gewichte wurden aus Dampfdichte-Bestimmungen errechnet.

schmolzen und 15 Stdn. auf 190° erhitzt, 0.072 g COF₂ (ber. Mol.-Gew. 66, gef. 66), etwa 0.2 g (CF₃)₃As (ber. Mol.-Gew. 282, gef. 280) und 1.3 g CF₃HgJ (durch Sublimation gereinigt und nach Natriumaufschluß im geschlossenen Rohr bei 550° analysiert: Ber. J 32 Hg 50.6, gef. J 30 Hg 50).

Erhitzen von CF₃-CO₂Ag (1.6 g) und As₂O₃ (2 g) (40 Stdn. auf 180–190° und dann 63 Stdn. auf 250°) führte zur Bildung eines Silberspiegels im Bombenrohr und ergab geringe Mengen CO und CO₂ und einige Milligramme eines schwerer flüchtigen Stoffs. Die gleichen gasförmigen Produkte wurden erhalten, als CF₃-CO₂Ag (2 g) und AsJ₃ (2.75 g) 24 Stdn. auf 175° und dann 46 Stdn. auf 275° erhitzt wurden. Auch als CF₃Br (1.7 g) und As (2.0 g) 48 Stdn. auf 230°, dann 24 Stdn. auf 275° und 40 Stdn. auf 350° erhitzt wurden, konnten nur 0.02 bzw. 0.006 g eines nicht untersuchten Stoffs bei –130° bzw. –95° i. Hochvak. kondensiert werden. Die Hauptmenge des CF₃Br (1.44 g) wurde zurück-erhalten; in der Spitze des Bombenrohres hatte sich etwas AsJ₃ gebildet.

Oxydationsversuche an Tris-trifluormethyl-arsin: Tris-trifluormethyl-arsin wird von Sauerstoff selbst bei monatelanger Einwirkung bei Raumtemperatur nur wenig angegriffen und fast quantitativ zurückerhalten; die Trifluormethyl-arsiniodide zersetzen sich allerdings langsam an der Luft. Tris-trifluormethyl-arsin (5.5 g) und 2 ccm konz. Schwefelsäure (d₁₅ 1.84) wurden 9.5 Stunden auf 150° erhitzt; außer geringen Mengen Fluoroform und Spuren von schwerer kondensierbaren Anteilen wurden 5.26 g (CF₃)₃As zurückerhalten. Diese wurden mit derselben Säure nochmals 35 Stdn. auf 235° erhitzt und dann 5.0 g (CF₃)₃As wiedergewonnen. Auch mit Schwefel (2 g) reagierte (CF₃)₃As (2 g) nicht, als 64 Stdn. auf 80° erhitzt wurde. Es verhält sich auch inert gegenüber CF₃J (200°, 24 Stdn.) und CH₃J (140°, 44 Stdn.) und konnte unverändert zurück-erhalten werden. Über die Reaktion von Tris-trifluormethyl-arsin mit Methyljodid bei höherer Temperatur oder im UV-Licht wird an anderer Stelle berichtet werden.

Bis-trifluormethyl-arsinchlorid, Perfluorkakodylchlorid: Zur Vermeidung der Disproportionierung des Bis-trifluormethyl-arsiniodids wurde bei seinen Umsetzungen mit Silbersalzen auf die Anwendung erhöhter Temperatur möglichst verzichtet und die Vollständigkeit der Reaktion durch einen Überschuß des Silbersalzes und längeres Verbleiben bei Raumtemperatur erreicht. In ein Bombenrohr, in dem sich 5 g Silberchlorid befanden, wurden 1.4 g Bis-trifluormethyl-arsiniodid einkondensiert und das Rohr 12 Tage bei Raumtemperatur sich selbst überlassen, worauf sich quantitativ Bis-trifluormethyl-arsinchlorid (1.0 g) gebildet hatte, welches i. Hochvak. von den festen Stoffen abgetrennt wurde.

C₂ClF₆As (248.4) Ber. CF₃ 55.5 Cl 14.3 As 30.2

Gef. CF₃ 55.7 Cl 14.3 As 30.0 Mol.-Gew. 249¹²⁾

n_D²⁰ 1.351. Da die Verbindung Quecksilber angreift, wurden die folgenden Dampfdruckmessungen mit einem Pyrex-Glasmanometer vorgenommen: p_{-65.2°} 1.2 Torr, p_{-48.1°} 5.0 Torr, p_{-24.3°} 25.3 Torr, p_{-21.5°} 26.7 Torr, p_{0.0°} 103.2 Torr, p_{22.2°} 294.3 Torr. Die Extrapolation dieser Werte ergibt Sdp.₇₆₀ 46°.

Trifluormethyl-arsindichlorid: In einem mit 5 g Silberchlorid beschickten evakuierten Bombenrohr wurde eine Ampulle mit 1.1 g Trifluormethyl-arsiniodid durch Schütteln zerbrochen und das Rohr 12 Tage bei Raumtemperatur sich selbst überlassen, worauf ein Teil des Diodids in das Dichlorid (0.34 g; 57% d.Th.) übergeführt worden war; dieses wurde durch mehrfache fraktionierte Kondensation i. Hochvak. rein erhalten.

CCl₂F₃As (214.8) Ber. CF₃ 32.1 Cl 33.0 As 34.9

Gef. CF₃ 33.0 Cl 32.2 As 34.8 Mol.-Gew. 215¹²⁾

n_D²⁰ 1.431: Trifluormethyl-arsindichlorid greift Quecksilber weniger als das Monochlorid an, so daß die folgenden Messungen mit einem Quecksilbermanometer gemacht werden konnten: p_{-48.2°} 1.83 Torr, p_{-24.1°} 10.1 Torr, p_{0.3°} 40.5 Torr, p_{12.2°} 72.2 Torr, p_{22.1°} 107 Torr; hieraus ergibt sich durch Extrapolation: Sdp.₇₆₀ 71°.

Bis-trifluormethyl-arsinfluorid, Perfluorkakodylfluorid: Es war wesentlich, für die Herstellung dieser Verbindung völlig wasserfreies Silberfluorid zu verwenden,

welches dadurch hergestellt wurde, daß Silberoxyd in einem Überschuß von Fluorwasserstoff gelöst wurde. Die Lösung wurde zunächst bei Wasserstrahlpumpenvakuum eingedampft, und der Rückstand nach Pulvern schließlich bei 180° in dünnwandigen Glaskölbchen i. Hochvak. völlig entwässert. Eines der abgeschmolzenen Kölbchen wurde dann mit einer Pyrex-Glasperle in ein Bombenrohr eingebracht. Nach sorgfältigem Ausheizen wurden 1.2 g über Diphosphorpenoxyd getrocknetes Bis-trifluormethyl-arsinjodid einkondensiert und das Bombenrohr abgeschmolzen. Nachdem es auf Raumtemperatur erwärmt worden war, wurde das AgF-Kölbchen durch Schütteln zerbrochen, worauf unmittelbar die Reaktion einsetzte, sichtbar durch die Bildung des Silberjodids. Nach 3 Tagen wurden 0.55 g Bis-trifluormethyl-arsinfluorid (60% d.Th.) von 0.1 g nicht umgesetztem Jodid und 0.025 g Siliciumtetrafluorid (ber. Mol.-Gew. 104. gef. 103) durch fraktionierte Kondensation i. Hochvak. abgetrennt.

C_2F_7As (231.9) Ber. CF_3 59.5 F 8.2 As 32.3

Gef. CF_3 58.9 F 8.1 As 33.0 Mol.-Gew. 228¹²⁾

Da die Substanz Quecksilber nur wenig angreift, konnten die folgenden Dampfdruckmessungen mit einem Quecksilbermanometer durchgeführt werden: $p_{-64.2^\circ}$ 3.0 Torr, $p_{-47.5^\circ}$ 12.2 Torr, $p_{-24.1^\circ}$ 62 Torr, p_0 232 Torr, aus denen Sdp_{-760} 25° extrapoliert wurde.

Bis-trifluormethyl-arsincyanoxyd, Perfluorkakodylcyanid: Diese Verbindung wurde aus Bis-trifluormethyl-arsinjodid und Silbercyanid oder Quecksilber(II)-cyanid erhalten. Die Reaktion mit $Hg(CN)_2$ war jedoch nur dann vollständig, wenn dieses in beträchtlichem Überschuß und in der Wärme (90°, 36 Stdn.) angewendet wurde, wogegen die Reaktion mit $AgCN$ bei nur geringem Überschuß innerhalb von 3 Tagen quantitativ verlief. Da die Siedepunkte von Bis-trifluormethyl-arsinjodid und Bis-trifluormethyl-arsincyanoxyd so dicht beieinanderliegen, daß deren Trennung durch fraktionierte Kondensation nicht möglich ist, ist die vollständige Überführung des Jodids in das Cyanid hier von ausschlaggebender Bedeutung für die Reinheit des Produktes, welches dann aus dem Gemisch von Silberjodid und -cyanid i. Hochvak. herauskondensiert werden kann.

C_3NF_6As (239.0) Ber. CF_3 57.7 CN 10.9 As 31.4

Gef. CF_3 57.0 CN 10.4 As 31.5 Mol.-Gew. 240¹²⁾

n_D^{20} 1.359; $p_{-24.0^\circ}$ 2.0 Torr, $p_{0.0^\circ}$ 10.8 Torr, $p_{15.2^\circ}$ 27.4 Torr, $p_{22.0^\circ}$ 40.2 Torr, $p_{89.5^\circ}$ 761 Torr. Der aus den ersten 4 Werten extrapolierte Sdp_{-760} 89.5° stimmt mit dem auf direktem Wege gefundenen Wert überein.

Bis-trifluormethyl-arsinrhodanid, Perfluorkakodylrhodanid: Die Verbindung wurde dadurch hergestellt, daß Bis-trifluormethyl-arsinjodid (1.0 g) mit Silberrhodanid (0.9 g) 24 Stdn. auf 100° erhitzt wurde. Bis-trifluormethyl-arsinrhodanid (0.8 g) wurde dann i. Hochvak. durch Kondensation bei -65° von Spuren anderer Produkte, die nicht identifiziert wurden, befreit und analysiert.

C_3NF_6SAs (271.0) Ber. CF_3 50.9 CNS 21.4 As 27.7

Gef. CF_3 50.6 CNS 21.4 As 29.8 Mol.-Gew. 278¹²⁾

Sdp_{-767} 116—118°; n_D^{20} 1.445.

Tetrakis-trifluormethyl-diarsinoxyd, Perfluorkakodyloxyd: Bis-trifluormethyl-arsinjodid (1.23 g) und sorgfältig getrocknetes Quecksilberoxyd (0.83 g) wurden i. Vak. 3 Tage bei Raumtemperatur sich selbst überlassen, worauf 95% des Arsinjodids in 0.75 g Perfluorkakodyloxyd übergeführt worden waren, welches in der schon mehrfach beschriebenen Weise von nicht näher untersuchten Spuren abgetrennt wurde.

$C_4OF_{12}As$ (441.9) Ber. CF_3 62.5 As 33.9

Gef. CF_3 63.7 As 34.6 Mol.-Gew. 440¹²⁾

n_D^{20} 1.354; p_0 5.6 Torr, $p_{22.5^\circ}$ 22.6 Torr, woraus sich Sdp_{-760} 100° ergibt. Unter Atmosphärendruck siedet die Verbindung mit erheblicher Zersetzung bei 95—97°.