

keton (0.021 Mol) versetzt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung eingedampft. Der ausgefallene Niederschlag wird aus wäbr. Äthanol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 166°.

$C_{17}H_{17}O_2N$  (267.3) Ber. N 5.24 Gef. N 5.30

*5-Pyridyl-(2')-5-pyridoyl-(2'')-pentanon-(2)* (VIIc): 4 g Ic (0.02 Mol) werden mit 3.5 g Methylvinylketon (0.05 Mol) umgesetzt. Beim Eingießen der Reaktionslösung in Eiswasser scheidet sich ein braunrotes Öl ab, das nach einigen Stdn. fest wird. Rohausb. 3.5 g (65% d. Th.). Man digeriert mit eiskaltem Äthanol, saugt ab und extrahiert den Rückstand im Soxhlet mit Äther. Bereits in der Wärme fallen farblose Rhomben aus, Schmp. 151°.

$C_{16}H_{16}O_2N_2$  (268.3) Ber. C 71.62 H 6.01 N 10.44 Gef. C 71.40 H 5.88 N 10.60

*β-Phenyl-γ-pyridyl-(2)-γ-benzoyl-butyrophenon* (VIIIb): 11.7 g Hydrochlorid von Ib (0.05 Mol) werden in 50 ccm Äthanol suspendiert, 5 g Kaliumhydroxyd (0.1 Mol) zugesetzt und 10.4 g Benzalacetophenon (0.05 Mol) in 50 ccm Äthanol tropfenweise zugefügt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, Ausb. 14 g (69% d. Th.). Beim Umkristallisieren aus Pyridin erhält man farblose Nadeln, Schmp. 188°.

$C_{28}H_{23}O_2N$  (405.5) Ber. C 82.94 H 5.72 N 3.46 Gef. C 83.06 H 5.61 N 3.32

*β-Phenyl-γ-pyridyl-(2)-γ-pyridoyl-(2')-butyrophenon* (VIIIc): 3.2 g Ic (0.016 Mol) werden mit 3.35 g Benzalacetophenon (0.016 Mol) umgesetzt. Beim Abkühlen der Lösung auf 0° scheidet sich ein krist. Niederschlag ab, der nach dem Umlösen aus Äthanol farblose Nadeln ergibt, Schmp. 196–197°. Ausb. 4.6 g (71% d. Th.).

$C_{27}H_{22}O_2N_2$  (406.5) Ber. C 79.77 H 5.46 N 6.89 Gef. C 79.71 H 5.34 N 7.01

FRIEDRICH NERDEL und JOACHIM KLEINWÄCHTER

## ÜBER GEMISCHTE ANHYDRIDE VON CARBONSÄUREN UND SAUERSTOFFSÄUREN DER 5. GRUPPE DES PERIODISCHEN SYSTEMS

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin  
(Eingegangen am 25. Januar 1957)

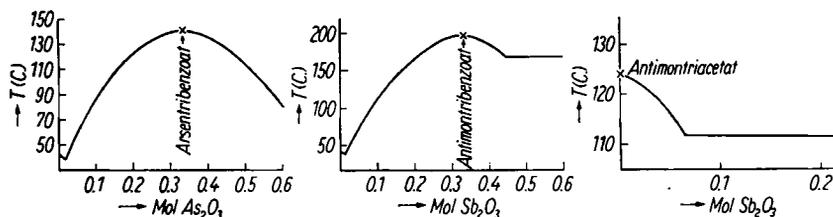
Es wird über Darstellung und Eigenschaften von Arsen(III)- und Antimon(III)-acetat und -benzoat berichtet.

Eine Arbeit von H. GUTBIER und H.-G. PLUST<sup>1)</sup> „Über die Reaktion des Acetylchlorids mit Arsen(III)-oxyd und die Bildung des Methylen-bis-dichlorarsins“ veranlaßt uns, einige Ergebnisse auf diesem Gebiet zu veröffentlichen. Wir beschäftigen uns mit der Darstellung und den Reaktionen der gemischten Anhydride von Carbonsäuren und Sauerstoffsäuren der 5. Gruppe des periodischen Systems. Wie schon an anderer Stelle berichtet<sup>2)</sup>, haben wir die Untersuchungen auch auf die Selenige Säure ausgedehnt.

<sup>1)</sup> Chem. Ber. **88**, 1777 [1955].

<sup>2)</sup> F. NERDEL und J. KLEINWÄCHTER, Naturwissenschaften **42**, 577 [1955].

Das Arsenriacetat ist schon Gegenstand mehrerer Untersuchungen<sup>3)</sup> gewesen. Es läßt sich nicht nur aus Acetanhydrid und Arsenrioxyd, sondern auch aus Acetylchlorid und Arsenrioxyd, Acetylchlorid und Natriumarsenit und Natriumacetat und Arsenriochlorid in befriedigender Ausbeute darstellen. Entgegen den Angaben von E. WEIDENBACH<sup>4)</sup> reagiert Arsenrioxyd bei 200–220° mit Benzoesäure-anhydrid unter Bildung von Arsentribenzoat. Diese Verbindung erhält man auch nach den anderen für das Triacetat angegebenen Verfahren. Antimonriacetat und -tribenzoat lassen sich analog darstellen. Die Erstarrungspunktdiagramme von Arsen- bzw. Antimon-trioxyd und Acet- bzw. Benzoesäure-anhydrid geben keine Anzeichen für das Auftreten arsen- bzw. antimonreicherer Verbindungen.



Abbild. 1. Erstarrungspunkte:

Benzoessäure-anhydrid/  
Arsenrioxyd

Benzoessäure-anhydrid/  
Antimonrioxyd

Acetanhydrid/  
Antimonrioxyd

Ein grundsätzlicher Unterschied besteht im Verhalten der Triacetate und der Tribenzoate. Die Umsetzung der Trioxyde mit Acetanhydrid ist irreversibel, während die Umsetzung mit Benzoesäure-anhydrid eine Gleichgewichtsreaktion ist. Die Tribenzoate können durch Abdestillieren des Benzoesäure-anhydrids in die Ausgangsstoffe zurückverwandelt werden, während bei den Triacetaten eine thermische Zersetzung eintritt. Beim Arsenriacetat hat schon C. OECHSLIN<sup>3)</sup> diese Zersetzung beschrieben. Wir haben gefunden, daß bei der Zersetzung pro Mol. Triacetat 1.2–1.25 Moll. Kohlendioxyd gebildet werden. Bei der Zersetzung ohne Lösungsmittel ergibt sich keine einfach zu deutende Reaktionsordnung. Die Zersetzung des Arsenriacetats in Diphenyläther ist bei 225 und 240° 0. Ordnung, geht allerdings gegen Ende der Reaktion in eine Reaktion 1. Ordnung über. Beim Antimonriacetat ist die Reaktionsgeschwindigkeit auch in siedendem Diphenyläther noch zu klein, um brauchbare Meßwerte zu geben. Aus der Reaktionsordnung und der Kohlendioxydmenge kann man schließen, wie auch GUTBIER und PLUST annehmen, daß das Gleichgewicht

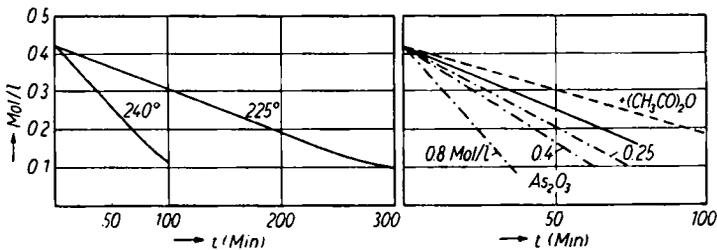
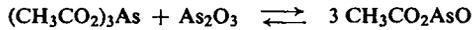


der Zersetzungsreaktion vorgelagert ist. Hierfür spricht auch, daß ein Zusatz von Acetanhydrid, der das Gleichgewicht nach links verschieben muß, die Reaktion

<sup>3)</sup> A. PICTET und H. BON, Bull. Soc. chim. France [3] 33, 1137 [1905]; C. OECHSLIN, Belg. Pat. 191029, Franz. Pat. 556371; C. 1923 IV, 720; G. JANDER, E. RÜSBERG und H. SCHMIDT, Z. anorg. allg. Chem. 255, 238 [1948].

<sup>4)</sup> Dissertat., Univ. Berlin 1915.

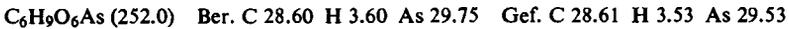
verzögert. Ein Zusatz von Arsentrioxd fördert dagegen die Zersetzung, vermutlich entsprechend dem Gleichgewicht:



Abbild. 2. Thermische Zersetzung von Arsentriacetat in Diphenyläther, gemessen an der CO<sub>2</sub>-Entwicklung; links: bei 225° und 240°, rechts: bei 225° mit Zusätzen

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**Arsentriacetat:** a) In 30,6 g siedendes *Acetanhydrid* werden unter Rühren 19,8 g *Arsentrioxd* eingetragen. Nachdem alles Arsentrioxd gelöst ist, wird das Reaktionsprodukt in trockenem Benzol aufgenommen und unter Feuchtigkeitsausschluß durch eine Fritte filtriert. Nach dem Abdestillieren des Benzols wird i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>4</sub> 143–145°; Schmp. 85°; Ausb. 60% d. Th.



b) Zu 23,4 g *Acetylchlorid* werden 19,8 g *Arsentrioxd* gegeben. Die Reaktion setzt unter Erwärmung ein; um sie zu Ende zu führen, muß kurze Zeit erwärmt werden. Das Arsentrichlorid wird abdestilliert und das Arsentriacetat wie unter a) gereinigt. Ausb. 55% d. Th.

c) Eine Aufschlämmung von 19,2 g *Natriumarsenit* in 100 ccm trockenem Benzol wird mit 23,4 g *Acetylchlorid* versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das Natriumchlorid wird zentrifugiert und die Benzol-Lösung wie unter a) aufgearbeitet. Ausb. 50% d. Th.

d) Eine Aufschlämmung von 24,6 g wasserfreiem *Natriumacetat* in 100 ccm trockenem Benzol wird mit 18,2 g *Arsentrichlorid* versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie unter c). Ausb. 50% d. Th.

**Arsentribenzoat:** Zu 67,8 g auf 200° erhitztem *Benzoessäure-anhydrid* werden unter Rühren 19,8 g *Arsentrioxd* gegeben. Die nach etwa 2 Stdn. homogen gewordene Schmelze wird in siedendem Benzol gelöst. Aus der filtrierten Lösung kristallisiert beim Erkalten das *Arsentribenzoat* aus. Schmp. 192°; Ausb. 90% d. Th.



Die beim Arsentriacetat unter b–d beschriebenen Darstellungsmethoden sind für die Darstellung des Benzoats und ebenso für die Darstellung der Antimonverbindungen anwendbar.

**Antimontriacetat:** 30,6 g *Acetanhydrid* und 29,1 g *Antimontrioxyd* werden zum Sieden erhitzt. Nachdem alles Antimontrioxyd gelöst ist, wird i. Vak. destilliert. Sdp.<sub>5</sub> 167–168°; Schmp. 124°; Ausb. 80% d. Th.



**Antimontribenzoat:** Darstellung analog dem Arsentribenzoat aus 67,8 g *Benzoessäure-anhydrid* und 29,1 g *Antimontrioxyd*. Schmp. 196°; Ausb. 80% d. Th.

