

# Ueber die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit den Radicalen der aromatischen Reihe:

von *A. Michaelis*.

Dritte Abhandlung.

Ueber aromatische Arsenverbindungen \*);

von *W. La Coste* und *A. Michaelis*.

## Geschichte der organischen Arsenverbindungen.

Die erste organische Arsenverbindung erhielt Cadet \*\*) im Jahre 1760 durch Destillation der arsenigen Säure mit Kaliumacetat und beschrieb dieselbe als eine schwere, rauchende, an der Luft leicht entzündliche Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch. Diese Substanz, von der man nur wußte, daß sie arsenhaltig und giftig sei, fand bei den Chemikern der damaligen Zeit wenig Beachtung; erst im Jahre 1804 stellte Thénard \*\*\*) einige Versuche mit dem unter dem Namen „Cadet's rauchende arsenikalische Flüssigkeit“ bekannten Körper an und gelangte dabei zu der Ansicht, daß derselbe aus „Oel, Essigsäure und Arsenik in einem dem metallischen nahen Zustande“ zusammengesetzt sei. In der Folgezeit beschäftigte dieser Körper viele hervorragende Chemiker, wie Berzelius, Laurent, Dumas, Gerhardt; doch waren

\*) Vorläufige Mittheilungen : *A. Michaelis*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **9**, 1316; **9**, 1566; **10**, 622; *W. La Coste* und *A. Michaelis* daselbst **11**, 1883 und *W. La Coste*, über aromatische Arsenverbindungen, Inaugural-Dissertation, Freiburg 1879.

\*\*) *Mém. de Math. et de Phys. des savants étrangers*. **3**, 368.

\*\*\*) *Ann. chim.* **53**, 54.

es lediglich theoretische Speculationen über die Zusammensetzung dieses Körpers, für welche ein experimenteller Beweis nicht erbracht wurde.

In den dreißiger Jahren gelang es Bunsen\*), einen Hauptbestandtheil der Cadet'schen Flüssigkeit zu isoliren, den er als einen „polymerischen Alkohol“ betrachtete, in welchem die Sauerstoffatome durch eine gleiche Anzahl Arsenatome ersetzt sein sollten, und dieser Auffassung entsprechend mit dem Namen Alkarsin bezeichnete; in Folge zahlreicher Schwierigkeiten, die beim Arbeiten mit der leicht oxydirbaren Substanz, sowie bei deren Reindarstellung zu überwinden waren, gelang es Bunsen damals nicht, die richtige Zusammensetzung derselben festzustellen, und auch Dumas\*\*), welcher sich fast um die gleiche Zeit mit der Untersuchung des Alkarsins beschäftigte, hielt dasselbe seinen Analysen zu Folge für eine sauerstofffreie Verbindung von der Zusammensetzung  $As_2C_4H_{12}$ , deren Bildung er durch die Einwirkung von Essigsäure auf Arsenwasserstoff zu erklären suchte. Auch für eine zweite krystallisirende Verbindung, das Alkargen (Kakodylsäure), deren Bunsen in seiner ersten Abhandlung erwähnt und die er durch Oxydation des Alkarsins erhielt, war die damals aufgestellte Formel nicht der wahren Zusammensetzung entsprechend.

Im Jahre 1839 wiederholte Bunsen\*\*\*) seine Versuche über das Alkarsin mit reinem Material und fand dasselbe hierbei sauerstoffhaltig und seine Zusammensetzung der Formel  $As_2OC_4H_{12}$  entsprechend; durch Destillation mit Salzsäure erhielt er daraus das als Chlorarsin bezeichnete Kakodylchlorür  $As_2Cl_2C_4H_{12}$ , dessen Zusammensetzung er ermittelte, und stellte

---

\*) Diese Annalen **24**, 271.

\*\*) Daselbst **27**, 148.

\*\*\*) Daselbst **31**, 175.

in analoger Weise die demselben entsprechenden Jod-, Brom-, Fluor- und Cyanverbindungen dar.

Diesen Resultaten liefs Bunsen in den Jahren 1841 und 1842 eine ausführliche Untersuchung \*) über die Kakodylverbindungen folgen, denen er namentlich noch die Schwefel- und Selenverbindungen des Kakodyls, ferner einige Doppelverbindungen des Kakodyloxyds mit den Halogenderivaten des Quecksilbers und des Kakodyls, sowie im Jahre 1842 \*\*) eine Verbindung des Kakodyloxyds mit Silbernitrat und einige Doppelverbindungen des Kakodylchlorürs mit Chlormetallen beifügte.

Im gleichen Jahre war es auch Bunsen gelungen, durch Einwirkung von Zink auf Kakodylchlorür das als Radical der Kakodylverbindungen angenommene Kakodyl zu isoliren, was in der damaligen Zeit, in welcher das Streben, die als Radicale bezeichneten Atomgruppen zu isoliren, noch als mit der Theorie vereinbar angesehen wurde, von grosser Bedeutung war; das Vorkommen der letzteren Verbindung in der Cadet'schen Flüssigkeit gab dann in einfachster Weise Aufschluss über die Verschiedenheit der zu Anfang von Bunsen und Dumas erhaltenen Resultate bezüglich der Zusammensetzung des Alkarsins, welche ihren Grund lediglich in dessen Verunreinigung durch Kakodyl hatte.

Im darauffolgenden Jahr veröffentlichte Bunsen \*\*\*) eine Untersuchung über die früher als Alkargen bezeichnete Kakodylsäure, deren Zusammensetzung er nunmehr als der Formel  $\text{As}_2\text{O}_4\text{C}_4\text{H}_{14}$  entsprechend gefunden hatte; aufser einigen Kakodylsäuresalzen und Doppelverbindungen der letzteren erwähnte er namentlich noch verschiedene Salze der Sulfokakodylsäure,

---

\*) Diese Annalen **37**, 1.

\*\*) Daselbst **43**, 25.

\*\*\*) Daselbst **46**, 1.

ferner das Kakodylsuperchlorid, sowie einige Derivate desselben, und brachte damit seine Arbeit über die Kakodylreihe zum Abschluss.

Die Leichtigkeit, mit der sich die Kakodylverbindungen zum größten Theil mit Hülfe der damals herrschenden Radicaltheorie erklären ließen, machten dieselben zu einer der kräftigsten Stützen dieser Theorie und wurden namentlich von Kolbe, der — wie vor ihm Frankland — auf die nahe Beziehung des Kakodyls zu den Zink- und Zinnmethyl und -äthylverbindungen hinwies und das Kakodyl als einen „Paarling von Arsen und Methyl“ betrachtete, zur Begründung seiner damaligen Ansichten über die chemische Constitution und Natur der organischen Radicale benutzt. Frankland, welcher anfangs das von ihm dargestellte Zinkäthyl seiner leichten Oxydirbarkeit wegen als isolirtes Radical angesehen hatte und dessen nahe Verwandtschaft mit dem Kakodyl aus einer bei Einwirkung von Arsen auf Jodäthyl entstehenden, dem Kakodyl ähnlichen Verbindung gefolgert hatte, trat der Kolbeschen Auffassung entgegen, indem er darauf hinwies, daß der Charakter der Metalle, einschließlic Arsen und Antimon, durch das Hinzutreten des Paarlings wesentlich geändert werde, was der Definition gepaarter Verbindungen widerspreche. Er wies auf die Tendenz der Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon hin, Verbindungen zu bilden, in denen 3 oder 5 Aeq. anderer Elemente vorhanden sind, und hob die Zunahme der Verwandtschaft dieser mit Aethyl u. s. w. vereinigten Elemente zu anderen hervor. Demzufolge betrachtete er das Kakodyl als Analogon des Arsendisulfids, das Kakodyloxyd als Analogon der arsenigen Säure und die Kakodylsäure als der Arsensäure entsprechend. Dieser Betrachtungsweise gemäß mußten die metallhaltigen organischen Verbindungen aus der Klasse der Radicale gestrichen werden und gelangten in nahe Beziehung

zu Ammoniak und den analogen, von Würtz, Hofmann und Thénard untersuchten Ammoniak- und Phosphorbasen.

Im Jahre 1853 wiesen Cahours und Riche\*) nach, daß Arsen, leichter noch Arsenszink, auf Jodmethyl und Jodäthyl einwirken, und zeigten, daß bei der Reaction mit Arsenszink ein Gemenge zweier knoblauchartig riechender Verbindungen entstehe, von denen die eine krystallisirt und ihrer Zusammensetzung nach der Formel  $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}$  entspricht, also ein Analogon der Jodverbindung des Stibmethyliums und der von Thénard entdeckten phosphorhaltigen Base sei, während die zweite flüssige Verbindung bei Benutzung des Jodmethyls mit Kakodyl identisch sei; ferner zeigten sie, daß bei Einwirkung von Arsen auf die Jodverbindungen der Alkoholradicale eine krystallisirende Doppelverbindung von Jodarsen mit Jodarsenmethylum oder Jodarsenäthylum entstehe.

Im Jahre 1854 begann Landolt\*\*) mit der Veröffentlichung seiner Untersuchungen über die Arsenäthyle, worin er nachwies, daß bei der Destillation des Einwirkungsproductes von Arsennatrium auf Jodäthyl ein Gemenge von Aethylkakodyl und Arsenäthyl entstehe; von diesen Verbindungen stellte er verschiedene Derivate, darunter namentlich Salze des Arsenäthyliums dar und zeigte bei der Beschreibung der Aethylkakodylsäure\*\*\*), daß die Arsenäthylverbindungen den Kakodylverbindungen fast in jeder Hinsicht entsprechen.

Später erwähnte Wöhler†) einer dem Alkarsin ähnlichen Arsenpropylverbindung, die er durch Destillation von buttersaurem Kalium mit arseniger Säure erhielt, und um dieselbe Zeit beschrieb A. W. Hofmann ††) einige den Am-

\*) Compt. rend. **36**, 1001; ebendasselbst **39**, 541.

\*\*) Diese Annalen **89**, 301.

\*\*\*) Dasselbst **92**, 365.

†) Dasselbst **103**, 375.

††) Dasselbst **103**, 357.

moniumverbindungen analoge Doppelverbindungen des Triäthylarsins und der entsprechenden Phosphor- und Antimonäthyle mit Platinchlorid und Goldchlorid.

Im Jahre 1858 stellte Baeyer \*) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Kakodylsäure das Dimethylarsentrichlorid dar, welches schon bei mittlerer Temperatur und noch leichter beim Erhitzen zerfällt und ihm unter Abspaltung von Chlormethyl Arsenmonomethylchlorür lieferte; letzteres wurde der Ausgangspunkt für eine neue Reihe von Arsenverbindungen, von denen als wichtigste das Monomethylarsentetrachlorid \*\*), das dem Chlorür entsprechende Jodid und Sulfid, sowie die Monomethylarsinsäure und ihre Salze hervorzuheben sind. Diese Verbindungen, namentlich das Tetrachlorid übten, wie schon im Vorhergehenden zu bemerken Gelegenheit war, einen bedeutenden Einfluß aus auf die theoretischen Anschauungen und bildeten eine wesentliche Stütze der Ansicht von der Pentavalenz des Arsens und überhaupt der Elemente der Stickstoffgruppe.

Auch Cahours nahm im Jahre 1859 seine Arbeiten über die Methyl- und Aethylverbindungen des Arsens wieder auf \*\*\*); durch Erhitzen von Arsenzink oder Arsencadmium mit Jodmethyl und Jodäthyl gelangte er zu krystallisirbaren Doppeljodiden und stellte aus diesen durch Behandlung mit Kalilauge das Arsenmethyljodid und durch Destillation desselben das Trimethylarsin dar; gleichzeitig zeigte er, daß die Anwendbarkeit dieser Reaction eine allgemeine sei und sich auch zur Darstellung der entsprechenden Phosphor- und Antimonverbindungen verwerthen lasse. Ausgehend vom Tetramethyl- und Tetraäthylarsoniumjodid, deren Unveränderlichkeit gegen-

---

\*) Diese Annalen **105**, 265.

\*\*) Daselbst **107**, 257.

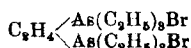
\*\*\*) Compt. rend. **49**, 87.

über heifser Kalilauge er nachwies \*), gelang es Cahours, auch Polyjodide, wie  $\text{As}(\text{CH}_3)_4\text{J}_3$  darzustellen, die in ihren Eigenschaften den von Weltzien entdeckten Polyjodiden des Tetramethyl- und Tetraäthylammoniums entsprechen und ihm bei der Destillation Jodäthyl und Kakodyljodür lieferten; durch Erhitzen des letzteren mit Jod gelangte er rückwärts zum Monomethylarsenjodür und von diesem in gleicher Weise zum Arsenjodür und zeigte dadurch in klarer Weise den einfachen Zusammenhang der bekannten vier Reihen organischer Arsenverbindungen, die sich durch die allgemeinen Formeln ausdrücken lassen :

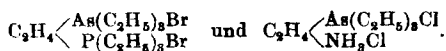


gleichzeitig unterwarf er die Derivate dieser Verbindungen einer ausführlichen Untersuchung.

Zu einer interessanten Arsoniumverbindung gelangte A. W. Hofmann \*\*) durch Substitution einer Methylgruppe im Tetramethylarsoniumbromid durch die einwerthige Gruppe  $\text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{Br} -$ ; von dieser Verbindung gelangte er zu einem Vinyltrimethylarsoniumbromid, in welchem zum ersten Mal eine Verbindung des Arsens mit einem Radical mit ungesättigten Affinitäten vorlag; ferner stellte Hofmann eine Reihe Diarsoniumverbindungen dar, wie :



und die denselben entsprechenden Phospharsonium- und Arsammoniumverbindungen, z. B. :



Analoge Verbindungen des Arsens mit Radicalen der aromatischen Reihe waren bisher nicht bekannt. Es war jedoch sehr wahrscheinlich, dafs diejenigen Methoden, welche der

\*) Compt. rend. **50**, 1002.

\*\*) Diese Annalen Suppl. **1**, 306.

eine von uns zur Darstellung aromatischer Phosphorverbindungen angewandt hatte, sich auch zur Einführung des Arsens in den Benzolkern geeignet erweisen würden. Es hat sich diese Vermuthung auch bestätigt, doch zeigt sich insofern ein Unterschied, als diejenige Methode, welche bei den Phosphorverbindungen die geringste Ausbeute ergab -- Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf das betreffende Chlorür --, sich bei den Arsenverbindungen als die geeignetste erwies.

### I. Monophenylarsenverbindungen.

#### 1) *Einwirkung von Arsenchlorür auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium.*

Die in neuerer Zeit vielfach zur Darstellung aromatischer Verbindungen mit günstigem Erfolg verwertete, von Friedel und Crafts\*) beobachtete Einwirkung der Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Chloraluminium auf organische Chloride, alkoholische sowohl wie Säurechloride, der Fettreihe und der aromatischen, wobei sich unter Bildung von Salzsäure die Reste vereinigen, legte den Gedanken nahe, in gleicher Weise auch die Reactionsfähigkeit anorganischer Chloride den Kohlenwasserstoffen gegenüber zu untersuchen, führte jedoch bei Arsenchlorür und Benzol nicht zu dem erhofften Resultat.

Zur Ausführung des Versuchs wurden 280,0 g Arsenchlorür mit 120,0 g Benzol, die etwa dem durch die obige Gleichung ausgedrückten Mengenverhältniß entsprechen, unter Zusatz von 5,0 g Aluminiumchlorid in einem Glaskolben vier Tage hindurch am Rückflusskühler im Kochen erhalten. Zu Anfang trat eine deutliche Entwicklung von Salzsäure auf, die aber an Stärke bald abnahm und schließlich fast vollständig aufhörte; beim Fractioniren des Kolbeninhaltes, der sich während des Erhitzens dunkel gefärbt hatte, erhielten wir je-

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1180.



doch aufser Arsenchlorür und Benzol nur einen unbedeutenden theerartigen Rückstand und keine Spur eines hochsiedenden Productes.

Ein zweiter Versuch, den wir, abgesehen von der Anwendung einer größeren Menge (10,0 g) Chloraluminium, in gleicher Weise anstellten, war ebenfalls erfolglos. Um mit Sicherheit feststellen zu können, ob überhaupt keine Bildung von Monophenylarsenchlorür stattgefunden, destillirten wir dieses Mal nur etwa  $\frac{4}{5}$  der Gesamtmenge ab und behandelten den Rückstand mit Chlor und Wasser, um so eine etwa vorhandene geringe Menge Monophenylarsenchlorür in Monophenylarsinsäure überzuführen, denn beim Erhitzen des theerartigen Rückstandes konnte ja leicht eine Zersetzung stattgefunden haben. Aus der auf diese Weise erhaltenen wässerigen Lösung fällten wir durch Zusatz von Barytwasser und Chlorbaryum die vorhandene Arsensäure und verdunsteten das Filtrat, welches das monophenylarsinsäure Baryum enthalten mußte, auf dem Wasserbad zur Trockene. Es blieb ein geringer organischer Rückstand, dessen Lösung in Salzsäure auf Zusatz von Chlorcalcium und Ammoniak einen krystallinischen, dem monophenylarsinsäuren Calcium ähnlichen Niederschlag gab, im Uebrigen aber mit demselben nicht identisch war; denn beim Versuch, die freie Säure daraus darzustellen, erhielten wir eine krystallinische, bei 135° schmelzende Substanz, die mit der bei 158° nur erweichenden Monophenylarsinsäure nicht identisch sein konnte, deren Menge aber zu einer weiteren Untersuchung zu gering war.

Ein dritter Versuch endlich, welcher in derselben Weise wie der günstige Resultate \*) gebende Versuch mit Phosphorchlorür, Benzol und Chloraluminium angestellt wurde, war ebenfalls erfolglos. 500 g Benzol, 300 g Arsenchlorür und 50 g Chloraluminium wurden 36 Stunden lang am Rückflufs-

---

\*) Michaelis, Berichte der deutschen chem. Gesellsch. **12**, 1009.

kühler erhitzt, wobei eine reichliche Salzsäureentwicklung eintrat. Von der dunkelbraunen Flüssigkeit, aus welcher sich metallisches Arsen als glänzender Spiegel an den Wänden des Kolbens ausgeschieden hatte, wurde das Benzol und Arsenchlorür abdestillirt, und, da ein Vorversuch ergab, dafs beim weiteren Erhitzen Zersetzung eintrat, der Rückstand mit Wasser behandelt, um das Chloraluminium zu entfernen. Es hinterblieb dann ein in der Kälte sprödes, in der Wärme sich zu Faden ausziehendes dunkles Harz, aus welchem sich kein zu weiterer Untersuchung einladendes Product isoliren liefs.

Es scheint somit die Reaction von Friedel und Crafts sich nicht auf alle anorganischen Chloride ausdehnen zu lassen \*).

## 2) *Einwirkung von Arsenchlorür auf Benzol im Phosphenylapparat.*

Bei der Leichtigkeit, mit der sich Phosphenylchlorid in grofser Menge direct aus Phosphorchlorür und Benzol erhalten läfst, lag es nahe, zu untersuchen, ob sich diese Reaction nicht auch zur Darstellung des dem Phosphenylchlorid entsprechenden Monophenylarsenchlorürs verwerthen lasse. Da das Arsenchlorür eine geringere Reactionsfähigkeit besitzt als Phosphorchlorür, so war vorauszusehen, dafs eine Einwirkung auch in diesem Falle erst bei sehr hoher Temperatur stattfinden werde, und ein vorläufiger Versuch, bei welchem gleiche Volumina Arsenchlorür und Benzol in ein Rohr eingeschmolzen längere Zeit auf 260° erhitzt wurden, bestätigte völlig diese Vermuthung. Beim Oeffnen des Rohrs war durchaus kein Druck wahrzunehmen und beim Fractioniren seines Inhalts, der sich während des Erhitzens geschwärzt hatte, erhielten wir nur Arsenchlorür und Benzol und zwar fast genau die gleichen Mengen, die wir bei dem Versuche ange-

\*) Vorläufige Mittheilung, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 1883.

wandt hatten. Eine Einwirkung liefs sich erst erwarten beim Hindurchleiten des Dampfes beider Substanzen durch ein glühendes Rohr, und wir beschlossen hierzu den früher beschriebenen Phosphenylapparat \*) zu benutzen, wiewohl wir uns die Schwierigkeiten nicht verhehlten, welche der Anwendung des genannten Apparats gerade in diesem Falle im Wege stehen. Während nämlich Phosphorchlorür und Benzol fast gleich hoch sieden, ihr Dampf also in der richtigen Mischung das glühende Rohr passirt, differirt der Siedepunkt bei Arsenchlorür und Benzol um etwa 53°, und es war zu befürchten, dafs hauptsächlich Benzoldampf und fast kein Arsenchlorür durch das Rohr gehen und unter solchen Umständen eine Reaction überhaupt nicht eintreten werde. Um dem möglichst vorzubeugen, suchten wir den Siedepunkt des Gemisches aus Benzol und Arsenchlorür durch einen bedeutenden Ueberschuß an letzterem zu erhöhen und benutzten deshalb zur Füllung des Apparats eine Mischung, die auf 1 l Arsenchlorür nur  $\frac{1}{2}$  l Benzol enthielt, während der Zersetzungsgleichung :

$$\text{AsCl}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 = \text{AsCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl}$$

auf 82,50 Vol.  $\text{AsCl}_3$  87,77 Vol.  $\text{C}_6\text{H}_6$  entsprechen würden, oder auf 1 l Arsenchlorür 1,064 l Benzol.

In dem oben angegebenen, jedoch etwas veränderten Apparat wurde diese Mischung vier Tage hindurch jedesmal zehn Stunden lang erhitzt und dann der fractionirten Destillation unterworfen. Nachdem das unveränderte Benzol und Arsenchlorür abdestillirt war, stieg das Thermometer rasch und es ging zwischen 240 und 260° eine Flüssigkeit über, welche durch ihren, namentlich in der Wärme, die Schleimhäute der Nase heftig reizenden Geruch, sowie durch ihre energisch ätzende Wirkung auf die Haut die Anwesenheit von Monophenylarsenchlorür verrieth, die aber beim Erkalten zu einer

---

\*) Diese Annalen 181, 283.

blättrig krystallinischen, von einer öligen Flüssigkeit durchdrungenen Masse erstarrte. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Alkohol und Abpressen der Mutterlauge zwischen Filtrirpapier wurde der feste Körper in farblosen und fast völlig geruchlosen Krystallblättern erhalten, deren Schmelzpunkt zwischen 70 und 71° lag; dem Resultate einer Elementaranalyse zu Folge bestand derselbe aus Diphenyl.

0,1892 g Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,1112 H<sub>2</sub>O und 0,6478 CO<sub>2</sub>.

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Gefunden
C	93,51	93,38
H	6,49	6,53.

Da eine völlige Trennung des Diphenyls (Siedepunkt 240°) von dem Monophenylarsenchlorür (Siedepunkt 254°) weder durch Fractioniren noch durch eine Behandlung mit Lösungsmitteln durchführbar war, so stellten wir zum Nachweis, dass sich wirklich Monophenylarsenchlorür gebildet hatte, sowie um annähernd die Menge desselben bestimmen zu können, aus zwei Dritttheilen des erhaltenen Reactionsproducts Monophenylarsinsäure dar, indem wir in die unter Wasser geschmolzene Masse Chlor einleiteten, welches zu Anfang lebhaft absorhirt wurde. Nachdem die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt war, trennten wir nach dem Erkalten das Diphenyl durch Filtriren von der wässrigen Lösung, welche beim Verdampfen auf dem Wasserbade sehr schöne lange Nadeln von Monophenylarsinsäure lieferte. Eine Verbrennung ergab folgendes Resultat :

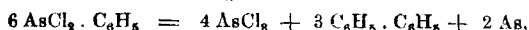
0,2698 g Substanz lieferten mit Kupferoxyd verbrannt 0,0846 H<sub>2</sub>O und 0,8518 CO<sub>2</sub>.

	Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> AsO(OH) <sub>2</sub>	Gefunden
C	85,64	85,56
H	3,47	3,48.

Auf diese Weise erhielten wir aus 105,0 g des Einwirkungsproducts von Arsenchlorür auf Benzol 35,0 g Mono-

phenylarsinsäure und 66,0 g Diphenyl; es hatten sich dem entsprechend während der 40 stündigen Erhitzung des Gemisches im Phosphenylapparat im Ganzen also etwa 67,0 g Monophenylarsenchlorür gebildet.

Aus diesem Verlauf der Reaction geht hervor, dafs entweder das entstandene Monophenylarsenchlorür beim Passiren des glühenden Rohrs wieder zerfiel, so dafs unter Rückbildung von Arsenchlorür und Abscheidung von Arsen Diphenyl entstand nach der Gleichung :



oder, was wahrscheinlicher ist, dafs, namentlich bevor der Phosphenylapparat in vollem Gange war, trotz der Anwendung eines beträchtlichen Ueberschusses an Arsenchlorür doch mehr Benzoldampf das glühende Rohr durchströmte, als zur Bildung von Monophenylarsenchlorür erforderlich war, und dafs in Folge dessen dann gleichzeitig die Bildung von Diphenyl stattfand.

Da uns, wie schon oben bemerkt, eine Trennung des Monophenylarsenchlorürs von dem darin gelösten Diphenyl nicht gelungen und ein Weg zur Darstellung der Di- und Triphenylarsenverbindungen aus diesem Gemenge uns damals noch nicht bekannt war, so standen wir von einer Wiederholung des beschriebenen Versuchs ab, wiewohl sich bei geeigneter Aenderung des Verhältnisses zwischen Arsenchlorür und Benzol, sowie durch vorsichtige Regulirung der Temperatur ein günstigeres Resultat erwarten liefs.

### 3) *Einwirkung von Arsenchlorür auf Quecksilberdiphenyl.*

Während Phosphorchlorür erst bei 180° auf Quecksilberdiphenyl einwirkt und auch dann nur Quecksilbermonophenylchlorid gebildet wird, ist die Einwirkung des Arsenchlorürs ungleich heftiger und weitergehend. Schon beim Zusammenbringen von Quecksilberdiphenyl und Arsenchlorür in der

Kälte wirken beide Substanzen unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf einander ein, und nachdem einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt wurde, ist die Reaction beendet. Bei gut geleiteter Operation bildet sich dabei Phenylarsenchlorür und nur Quecksilberchlorid, nicht Quecksilbermonophenylchlorid :



Ist einmal Quecksilbermonophenylchlorid gebildet, so wird dieses nicht weiter angegriffen. Die Ausführung und die anzuwendenden Mengen sind am besten aus folgenden Versuchen zu ersehen.

Bei einem ersten Versuch zur Darstellung des Monophenylarsenchlorürs wurden in einem geräumigen Glaskolben in etwa 800,0 g frisch dargestelltes, durch Schütteln mit Quecksilber von Chlor und durch längeres Erhitzen auf eine dem Siedepunkt nahe liegende Temperatur von Salzsäure möglichst befreites Arsenchlorür unter fortwährendem Umschütteln nach und nach 70,0 g Quecksilberdiphenyl eingetragen und die Einwirkung, welche wie eben bemerkt schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt, durch 4 stündiges Erhitzen des Kolbeninhalts auf etwa 200° zu Ende geführt. Beim Fractioniren der abfiltrirten Lösung erhielten wir 63,0 g Monophenylarsenchlorür, also etwa  $\frac{2}{3}$  der theoretischen Ausbeute; als wir diesen Versuch mit den gleichen Mengen wiederholten, das Oelbad jedoch nur auf 170 bis 180° erhitzen, betrug die Ausbeute nur 54,0 g, entsprechend  $\frac{3}{5}$  der theoretischen Menge, während sie bei einem dritten Versuche, bei welchem die Temperatur des Oelbads rasch auf etwa 254°, den Siedepunkt des Monophenylarsenchlorürs gebracht wurde, 87,0 g, also nahezu die berechnete Menge (88,0 g) betrug. Im letzteren Falle war neben dem Monophenylarsenchlorür nur Sublimat gebildet, während sich bei den ersten beiden Versuchen eine der niedrigeren Temperatur entsprechende Menge Quecksilbermonophenylchlorid gebildet hatte.

*Monophenylarsenchlorür*,  $C_6H_5AsCl_2$ . — Das Monophenylarsenchlorür bildet eine farblose, das Licht stark brechende, nicht sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht und bei 252 bis 255° siedet \*). Sie hat in der Kälte nur einen schwachen unangenehmen, in der Wärme einen scharfen stechenden Geruch. Auf die Haut gebracht wirkt sie heftig ätzend. Von Wasser wird sie nicht verändert, auch nicht beim Kochen damit, von Alkalien jedoch leicht gelöst. Die entstandene Verbindung läßt sich von dem Chlorkalium leicht trennen, da sie in absolutem Alkohol löslich ist. Durch concentrirte Salzsäure wird sie wieder in Monophenylarsenchlorür übergeführt.

Die Analyse des Phenylarsenchlorürs ergab :

0,4607 g Substanz ergaben 0,5890 AgCl.

0,2314 g ergaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei 0,2731  $CO_2$  und 0,0489  $H_2O$ .

0,5261 g Substanz ergaben nach dem Glühen mit Natronkalk im Sauerstoffstrom und Ausfällen der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff 0,4586 arsensaures Magnesiumammonium.

	Berechnet	Gefunden
Cl	31,84	31,63
C	32,29	32,19
H	2,24	2,35
As	33,63	33,40
	100,00	99,57.

*Monophenylarsentetrachlorid*,  $C_6H_5AsCl_4$ . — Während das Arsenchlorür kein Chlor mehr aufzunehmen vermag, addirt das Monophenylarsenchlorür unter starker Wärmeentwicklung Chlor, indem sich eine strohgelbe Flüssigkeit bildet,

\*) Bekanntlich zeigt Arsenchlorür, namentlich solches, welches mit organischen Substanzen in Berührung gekommen war, auch wenn es wiederholt destillirt ist, die Eigenschaft, beim Stehen sich intensiv roth zu färben. Ebenso färbt sich Phenylarsenchlorür, auch wenn es bei der Analyse genau stimmende Zahlen giebt, häufig nach einiger Zeit intensiv blau.

die bei gewöhnlicher Temperatur allmählig, bei 0° sogleich zu breiten gelben Nadeln erstarrt. 10 g des Chlorürs wurden vollständig mit Chlor gesättigt und das absorbierte überschüssige Chlor durch Einleiten von Kohlensäure entfernt. Es war dann eine Gewichtsvermehrung von 3,10 g erfolgt, während sich nach der Formel  $C_6H_5AsCl_4$  3,16 g berechnen. Das Monophenylarsentetrachlorid schmilzt, wenn es einmal erstarrt, bei 45°, raucht an der Luft und wird von Wasser unter Zischen und Wärmeentwicklung zersetzt. In dieser Beziehung verhält sich das Phenylarsentetrachlorid ganz wie das Phosphenyltetrachlorid. Gegen organische Säuren dagegen verhält es sich anders. Phosphenyltetrachlorid führt diese wie Phosphorpentachlorid in Chloride über, indem OH gegen Cl ausgetauscht wird. Phenylarsentetrachlorid dagegen wirkt chlorirend, es wird Wasserstoff gegen Chlor ersetzt. So entsteht durch Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Essigsäure keine Spur Chloracetyl, sondern Monochloressigsäure und Phenylarsenchlorür. Die Einwirkung erfolgt erst beim Erwärmen, in der Kälte ist das Tetrachlorid anscheinend unverändert in Eisessig löslich. Sie verläuft nach der Gleichung :



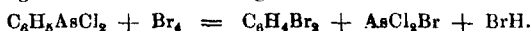
Auf Schwefligsäureanhydrid wirkt Phenylarsentetrachlorid nicht ein, während Phosphenyltetrachlorid dasselbe in Thionylchlorür überführt.

Beim Erhitzen des Monophenylarsentetrachlorids im offenen Rohr tritt Dissociation ein, es entweicht Chlor und es hinterbleibt Monophenylarsenchlorür. Leitet man trockene Kohlensäure durch das erwärmte Chlorid, so gelingt es, diese Spaltung zu einer fast quantitativen zu machen. Beim Erhitzen des Tetrachlorids auf 150° spaltet es sich glatt in Arsenchlorür und Monochlorbenzol :





Ein dem Phosphenylchlorobromid  $C_6H_5PCl_2Br_2$  entsprechendes Monophenylchlorobromid läßt sich nicht erhalten. Läßt man Brom zu Phenylarsenchlorür hinzutropfen, so mischen sich einfach beide Flüssigkeiten ohne bemerkbare Reaction. Erst als mehr als 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Chlorür hinzugefügt war, erwärmte sich das Ganze, aber unter beträchtlicher Entwicklung von Bromwasserstoffsäure. Nach beendigter Reaction wurde alles in Wasser gegossen. Es schied sich eine weißfe Krystallmasse aus, die sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als Paradibrombenzol (Schmelzpunkt  $89^\circ$ ) ergab und in wässriger Lösung war Arsensäure, Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure. Danach erfolgte die Einwirkung gemäß der Gleichung :



Kämmerer und der Eine von uns\*) haben früher gezeigt, daß das Phosphenylchlorobromid eine ganz entsprechende Zersetzung, aber erst bei  $150^\circ$  erleidet. Das Arsen wird also bei weitem leichter vom Benzol abgespalten als der Phosphor.

*Monophenylarsenoxyd*,  $C_6H_5AsO$ . — Diese Verbindung wird durch Einwirkung einer Lösung von kohlen-saurem Natrium auf Monophenylarsenchlorür erhalten, also gerade so wie Baeyer das Kakodyloxyd aus Kakodylchlorid erhielt. Man übergießt das Monophenylarsenchlorür mit Wasser, erwärmt und trägt kohlen-saures Natrium in kleinen Portionen so lange ein, bis kein Brausen mehr erfolgt. Nach dem Erkalten gießt man die wässrige Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen festen Kuchen ab, löst diesen in heißem Alkohol, filtrirt und läßt über Schwefelsäure verdunsten. Es scheidet sich dann das Oxyd in krystallinischen Krusten aus. Ein so

---

\*) Diese Annalen 181, 298.

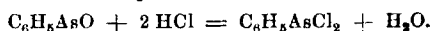
großes Krystallisationsvermögen wie die Monophenylarsinsäure oder wie das Kakodyloxyd zeigt es nicht. Die Analyse ergab :

0,2901 g gaben 0,4585 CO<sub>2</sub> und 0,0815 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet	Gefunden
C	42,86	42,63
H	2,98	3,12.

Das Phenylarsenoxyd hat bei gewöhnlicher Temperatur einen charakteristischen, an Anis erinnernden Geruch, beim Erwärmen wirkt es stark reizend, die Schleimhäute der Nase insbesondere heftig afficirend. Est ist etwas (wenn auch nur wenig) mit den Wasserdämpfen flüchtig, und deshalb tritt die reizende Wirkung bei der Darstellung des Oxyds besonders auffallend hervor.

In Wasser ist das Oxyd unlöslich, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und in kaltem Benzol. Es schmilzt bei 119 bis 120°. Beim Erwärmen mit Salzsäure bildet sich wieder Phenylarsenchlorür :



Aus diesem Grunde wird das Chlorür nicht von Wasser verändert, denn es könnten ja auf diese Weise nur Oxyd und Salzsäure entstehen, die wieder aufeinander einwirken würden. Leitet man durch erhitztes Chlorür feuchte Kohlensäure, so wird die entstandene Salzsäure stetig mit fortgenommen und es bildet sich, wiewohl nur langsam, Monophenylarsenoxyd.

Das Monophenylarsenoxyd ist in wässrigem Ammoniak kaum, leicht in Natronlauge löslich. Durch Zusatz der entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure wird das Oxyd wieder gefällt.

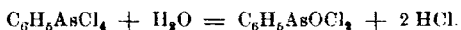
Erhitzt man das Oxyd über seinen Schmelzpunkt, so zerfällt es in Arsentrioxyd und Triphenylarsin :



Während sich also aus dem Phosphorylchlorid leicht ein Hydroxylderivat erhalten läßt, welches durch trockene Destil-

lation ein primäres Phosphin liefert, entsteht aus Monophenylarsenchlorür nur ein Oxyd, aus welchem durch trockene Destillation ein tertiäres Arsin erhalten wird.

*Monophenylarsenoxychlorid*,  $C_6H_5AsOCl_2$ . — Die Verbindung entsteht, wenn man zu Monophenylarsentetrachlorid die entsprechende Menge Wasser hinzutropfen läßt :

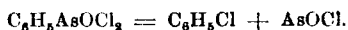


Da das Oxychlorid aber nicht unzersetzt flüchtig ist, so ist es so nur schwer rein zu erhalten. Sehr leicht und vollkommen rein erhält man es dagegen durch Einwirkung von Chlor auf Monophenylarsenoxyd. Das Oxyd addirt das Chlor unter starker Erwärmung fast eben so leicht als das Chlorür. 4,4 g Monophenylarsenoxyd nahmen 1,8 g Chlor auf, während sich der Formel  $C_6H_5AsOCl_2$  entsprechend 1,848 g berechnen. Die Addition verläuft also vollkommen quantitativ. Eine Chlorbestimmung ergab :

0,5301 g Substanz lieferten 0,6338 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	29,70	29,58.

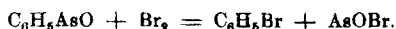
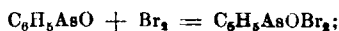
Das Monophenylarsenoxychlorid ist eine weißse krystallinische Substanz, die an der Luft schwach raucht und dabei allmählig in Monophenylarsinsäure übergeht. In Wasser ist es leicht, ohne bemerkbare Wärmeentwicklung löslich. Aus der Lösung krystallisirt beim Stehen Monophenylarsinsäure. Es schmilzt gegen  $100^{\circ}$ . Im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf  $120^{\circ}$  erhitzt spaltet es sich in Monochlorbenzol und Arsenoxychlorür :



Das Monophenylarsenchlorür nimmt weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei seinem Siedepunkt Sauerstoff auf.

Brom wirkt auf Monophenylarsenoxyd sehr heftig unter bedeutender Wärmeentwicklung ein. Es entsteht dabei Phenylarsenoxybromid, gleichzeitig bildet sich aber auch Brom-

benzol, indem Arsen vom Phenylrest abgespalten wird. Auch durch Abkühlen mit Eis und Kochsalz läßt sich die letztere Reaction nicht ganz vermeiden. Die Einwirkung erfolgt also gemäß den Gleichungen :



*Monophenylarsenbromür*,  $C_6H_5AsBr_2$ . — Dieses Bromür bildet sich durch Erwärmen des Monophenylarsenoxyds mit concentrirter Bromwasserstoffsäure :



Es bildet eine farblose oder schwach gelbe Flüssigkeit von schwachem Geruch, die bei  $285^\circ$  nicht ganz unzersetzt siedet. Von Wasser wird sie nicht verändert. Eine Brombestimmung ergab :

0,6847 g Substanz lieferten 0,7631 AgBr.

	Berechnet	Gefunden
Br	51,28	51,16.

Das specifische Gewicht bei  $15^\circ$  ist 2,0983. Brom (1 Mol.) wirkt auf die Verbindung sogleich unter Zischen und Wärmeentwicklung ein. Es bildet sich aber kein Monophenylarsentetrabromid, sondern Arsenbromid und Monobrombenzol :



*Monophenylarsinsäure*,  $C_6H_5AsO\begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$ . — Diese Säure entsteht, wie oben schon gesagt, bei der Zersetzung von Monophenylarsentetrachlorid oder -Oxychlorid durch Wasser. Verdampft man die Lösung auf dem Wasserbade, so hinterbleibt ein fein krystallinischer zäher Rückstand von schwach gelber Farbe, welcher wesentlich aus Monophenylarsenoxychlorid besteht. Erst wenn man diesen Rückstand auf's Neue mit kaltem Wasser übergießt, erhält man unter starker Vergrößerung des Volums schneeweiße Monophenylarsinsäure, welche durch einmaliges Umkrystallisiren völlig rein erhalten wird. Die Analyse derselben ergab :

1. 0,2874 g lieferten 0,3122 CO<sub>2</sub> und 0,0787 H<sub>2</sub>O.
2. 0,2931 g lieferten 0,3826 CO<sub>2</sub> und 0,0984 H<sub>2</sub>O.

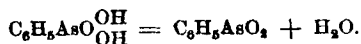
	Berechnet	Gefunden	
		1.	2.
C	35,64	35,86	35,60
H	3,46	3,84	3,78.

Die Monophenylarsinsäure krystallisirt entweder in langen Säulen oder in compacten Drusen; sie ist in kaltem Wasser ziemlich, in heißem sehr leicht löslich und löst sich auch in wässrigem sowie in absolutem Alkohol. Beim Erhitzen beginnt sie schon bei 158° zu erweichen, ohne jedoch völlig zu schmelzen, indem sie dabei unter Wasserverlust in das nicht schmelzende Anhydrid übergeht; erhitzt man stärker, so färbt sie sich dunkel und es tritt schliesslich unter Abscheidung von Arsen und Kohle vollständige Zersetzung ein. Die Monophenylarsinsäure zeichnet sich in ihrem Verhalten gegen Oxydations- und Reductionsmittel durch ungemeine Beständigkeit aus; concentrirte Salpetersäure wirkt selbst in der Hitze nicht auf sie ein und auch beim längeren Kochen mit einem Gemisch aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird sie nicht verändert. Durch Zink findet weder in alkalischer noch in saurer Lösung eine nennenswerthe Reduction statt; es hört zwar beim Zufügen der Säure zu dem Reductionsgemisch für einige Zeit die Wasserstoffentwicklung auf und gleichzeitig macht sich ein unangenehmer knoblauchartiger Geruch bemerklich, aber auch nach längerer Einwirkung läßt sich der größte Theil der Säure unverändert wieder abscheiden. Es geschieht dieß am einfachsten, indem man die, im Falle eine alkalische Lösung benutzt war, mit Schwefelsäure angesäuerte, etwas erwärmte Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt; bei längerem Stehen, oder beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich die Säure in feinen Nadeln ab; eigenthümlich ist, daß dieselbe aus stark saurer Lösung in den Aether

übergeht, während sie sich, direct damit behandelt, nur spurenweise in demselben löst. Den so erhaltenen Krystallen hängt gewöhnlich eine geringe Menge einer klebrigen Substanz an, welche beim Auflösen der Säure in verdünntem Ammoniak zurückbleibt; dieselbe besteht wahrscheinlich aus Monophenylarsenoxyd, das sich, wie es scheint, durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Monophenylarsinsäure in geringer Menge bildet, denn beim Kochen dieses harzartigen Körpers mit concentrirter Salzsäure tritt deutlich der charakteristische Geruch des Monophenylarsenchlorürs auf.

Wird die Monophenylarsinsäure in einem Strome trockener Salzsäure gelinde erwärmt, so tritt keine Veränderung ein; beim stärkeren Erhitzen verliert sie Wasser, das entstandene Anhydrid widersteht aber gleichfalls der Einwirkung der Salzsäure; eine solche findet kaum statt, wenn die Temperatur so hoch gestiegen ist, dafs die Säure zu verkohlen beginnt. Aus dem hierbei erhaltenen Destillat setzte sich eine schwarze theerartige Substanz ab, deren Geruch auf die Anwesenheit einer geringen Menge Monophenylarsenchlorür schliessen liefs, doch gelang es uns nicht, dasselbe direct oder nach dem Behandeln der Substanz mit Chlor und Wasser als Monophenylarsinsäure nachzuweisen.

*Monophenylarsinsäureanhydrid*,  $C_6H_5AsO_2$ . — Diese Verbindung entsteht durch Erhitzen von Monophenylarsinsäure auf  $140^\circ$  :



2,4234 g Monophenylarsinsäure verloren nach zweistündigem Erhitzen auf  $140^\circ$  0,2204 g, während obige Gleichung 0,2158 g verlangt.

Eine Verbrennung ergab :

0,2543 g lieferten 0,8649  $CO_2$  und 0,0680  $H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden
C	39,13	39,13
H	2,71	2,97.

Das Monophenylarsinsäureanhydrid ist ein weißes amorphes Pulver, das beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen sich zersetzt. Es nimmt an der Luft kein Wasser auf, wohl aber wenn es in Wasser gelöst wird. Aus dieser Lösung krystallisirt Monophenylarsinsäure.

*Salze der Monophenylarsinsäure.* — Die Monophenylarsinsäure löst sich in Ammoniak, in Kali- und Natronlauge leicht auf und neutralisirt dabei die Alkalien vollständig; die entstandenen Salze konnten jedoch, mit Ausnahme des Ammoniumsalzes, nicht krystallisirt erhalten werden. Die alkalischen Erden bilden gern saure Salze, die gut krystallisiren, die Salze der schweren Metalle sind in Wasser meistens schwer- oder unlöslich.

*Monophenylarsinsaures Ammonium.* — Läßt man die syrupdicke neutrale Lösung der Säure in Ammoniak längere Zeit über Schwefelsäure stehen, so zeigen sich darin allmählig einzelne, anfangs nadelförmige, dann kurze säulenförmige, durchsichtige Krystalle, die an der Luft leicht verwittern und dabei Ammoniak abgeben; beim weitem Concentriren der Mutterlauge scheidet sich das Salz jedoch nicht mehr in Krystallen, sondern nur in krystallinischen Krusten ab, die oberflächlich verwittern, bevor noch eine irgend beträchtliche Menge derselben sich gebildet hat. Da wir trotz der Anwendung einer verhältnißmäßig großen Menge Monophenylarsinsäure kaum 0,2 g gut aussehende Krystalle erhalten hatten und bei der Unbeständigkeit des Salzes eine Analyse mit so geringer Menge voraussichtlich zu keinem sichern Resultate führen konnte, so nahmen wir vorerst von der Untersuchung desselben Abstand.

*Monophenylarsinsaures Kalium,*  $C_6H_5 \cdot AsO \cdot \begin{smallmatrix} OH \\ OK \end{smallmatrix}$ . — Da die Kaliumsalze in ihrem allgemeinen Verhalten den Ammoniumsalzen meist sehr ähnlich sind, so stand zu erwarten,

dafs sich in dem entsprechenden Kaliumsalze eine ebenfalls krystallisirende, jedoch beständigere Verbindung werde erhalten und durch Analyse derselben das Verhalten der Monophenylarsinsäure den Alkalien gegenüber werde feststellen lassen. Eine Lösung des Kaliumsalzes wurde durch genaues Neutralisiren von reiner Kalilauge mit Monophenylarsinsäure dargestellt und durch Eindampfen concentrirt; da sich hierbei keine Krystalle ausschieden, wurde die Lösung auf dem Wasserbade schliesslich zum Syrup eingedampft und dieser längere Zeit über Schwefelsäure gestellt, jedoch ohne den gewünschten Erfolg. Die Lösung setzte zwar allmählig einen trüben, anscheinend aus Salzpartikelchen bestehenden Bodensatz ab, doch trat weder Krystallbildung noch überhaupt ein völliges Erstarren der Flüssigkeit zur Salzmasse ein, und es blieb daher, um die Verbindung in einer zur Analyse geeigneten Form zu erhalten, kein anderer Weg übrig, als die Lösung völlig einzudampfen und die rückständige weisse, höchst hygroskopische Masse bei 100° bis zum constanten Gewicht zu trocknen. Bei einer Kaliumbestimmung gaben :

0,6596 g Substanz 0,6596 Kaliumplatinchlorid, entsprechend 0,10558 Kalium.

Der hieraus berechnete Gehalt von 16,50 pC. Kalium würde annähernd einem sauren Salze entsprechen von der Zusammen-

setzung  $\text{OAsOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Da uns dieses Resultat unerwartet war, so OK

suchten wir, um gleichzeitig controliren zu können, ob sich bei den Kaliumsalzen der in Alkohol löslichen substituirten Arsinsäuren eine Kaliumbestimmung direct mittelst Platinchlorid ausführen lasse, noch durch eine Verbrennung die Zusammensetzung des Salzes festzustellen und gelangten dabei zu dem gleichen Resultat.

0,8252 g mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,0762  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,8572  $\text{CO}_2$ .



	Berechnet für $C_6H_5AsO \cdot \frac{OH}{OK}$	Gefunden
C	29,88	29,95
H	2,50	2,63
K	16,28	16,50.

Es hat demnach die Monophenylarsinsäure in ihrem Verhalten gegen Alkalien den Charakter der Arsensäure beibehalten, bei welcher ebenfalls die neutral reagirenden Alkalisalze nicht die normalen, sondern die einfach sauren Salze sind.

*Monophenylarsinsaures Baryum*,  $(C_6H_5AsO_3H)_2Ba$ . — Löst man Monophenylarsinsäure unter gelindem Erwärmen in Barytwasser auf und dampft nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mittelst Kohlensäure das Filtrat auf dem Wasserbade ein, so scheiden sich aus der heißen Flüssigkeit allmählig krystallinische Krusten aus, die sich beim Erkalten fast völlig wieder auflösen. Läßt man diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunsten, so krystallisirt das saure Barymsalz in wasserfreien, strahlig gruppirten kurzen Krystallnadeln aus, die sich in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure, ebenso in kaltem Wasser sehr leicht, in heißem Wasser etwas schwerer lösen.

0,3460 g Substanz, bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, verloren 0,0014 g, entsprechend 0,45 pC. Wasser, während 1 Mol. Krystallwasser 3,23 pC. Wasser verlaugen würde.

Eine Baryumbestimmung im getrockneten Salz ergab nachstehendes Resultat :

0,3444 g gaben beim Ausfällen der salzsauren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure 0,1484  $BaSO_4$ .

	Berechnet für $(C_6H_5AsO_3H)_2Ba$	Gefunden
Ba	25,40	25,32.

Das gleiche Salz erhält man auch, wenn man eine heiße concentrirte Lösung von Monophenylarsinsäure mit Chlorbaryum und dann mit Ammoniak versetzt; nach kurzer Zeit

scheidet sich das Salz in feinen Nadeln aus, welche kein Ammoniak enthalten und ebenfalls wasserfrei zu sein scheinen.

0,3568 g der lufttrockenen Substanz verloren bei 110° getrocknet 0,0038 g, entsprechend 1,03 pC. Wasser; bei der Baryumbestimmung gaben 0,3498 g der getrockneten Substanz 0,1502 Baryumsulfat, entsprechend 25,24 Baryum.

*Kalksalze der Monophenylarsinsäure.* — Versetzt man die Lösung der Monophenylarsinsäure mit Chlorcalcium, dann mit Ammoniak, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, dessen Calcium- und Wassergehalt mit der Concentration der Lösung und der Temperatur, bei welcher die Fällung vorgenommen wurde, variirt; derselbe besteht aus einem Gemenge von saurem wasserfreiem und neutralem wasserhaltigen Salz.

*Saures monophenylarsinsaures Calcium, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.AsO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>Ca.* — Das saure Salz läßt sich am leichtesten rein erhalten, wenn man eine concentrirte, mit Chlorcalcium versetzte Lösung von Monophenylarsinsäure zum Sieden erhitzt und nun vorsichtig so viel Ammoniak zufügt, daß die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagirt. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet das Salz feine perlmutterglänzende Blättchen, die sich fettig anfühlen; in Wasser löst es sich auch in der Hitze schwer auf, leicht dagegen beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure. Aus einer solchen Lösung krystallisirt die Monophenylarsinsäure sehr leicht in schönen farblosen Nadeln, und es wurde dieser Weg vielfach eingeschlagen, um aus unreinem Material reine Säure zu gewinnen.

Bei 110° getrocknet verloren 0,3220 g Substanz nur 0,0016 Wasser; 0,3248 g des trockenen Salzes gaben, in wenig Salzsäure gelöst, dann mit Schwefelsäure und einem bedeutenden Ueberschuß an absolutem Alkohol versetzt 0,1004 g CaSO<sub>4</sub>; bei einer zweiten Bestimmung gaben 0,2328 g trockene Substanz 0,0718 CaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .AsO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> Ca		Gefunden	
		I	II.
Ca	9,05	9,09	9,07.

*Monophenylarsinsäures Calcium*,  $C_6H_5AsO_3Ca + 2H_2O$ .

— Dieses Salz erhält man leicht in sehr feinen, etwa 1 cm langen, zu großen Büscheln oder handförmigen Gebilden vereinigten nadelförmigen Krystallen, wenn man auf eine kalte, verdünnte mit Chlorcalcium versetzte Lösung von Monophenylarsinsäure in einem Cylinder vorsichtig Ammoniak schichtet, so daß sich die Flüssigkeiten nicht mischen. Nach einigen Tagen hat sich fast alles Salz in Krystallen ausgeschieden, die nach dem Trocknen an der Luft seidenglänzend erscheinen und sich ebenfalls fettig anfühlen.

I. 0,2932 g gaben bei 110° getrocknet 0,0414 Wasser, und ferner 0,2913 g wasserhaltiges Salz 0,1440  $CaSO_4$ .

II. 0,4910 g Substanz gaben beim Trocknen 0,6596  $H_2O$ , und 0,4808 g des wasserhaltigen Salzes gaben 0,2358  $CaSO_4$ .

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_6H_5AsO_3Ca + 2H_2O$		I.	II.
Ca	14,49		14,51	14,42
2 $H_2O$	13,64		14,14	12,14.

*Monophenylarsinsäures Kupfer*,  $C_6H_5AsO_3Cu$ . — Versetzt man eine mit reiner Natronlauge neutralisirte Lösung der Monophenylarsinsäure mit einer möglichst neutralen Lösung von Kupfersulfat, so erhält man das monophenylarsinsäure Kupfer als blaugrünen Niederschlag, der getrocknet ein hellgrünes Pulver bildet. Eine Kupferbestimmung läßt sich in dem Salze nicht direct durch Kochen mit Natronlauge oder Ausfällen der salzsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff ausführen, denn im ersten Falle enthält der Niederschlag noch unverändertes Salz, im zweiten wird die freigewordene Monophenylarsinsäure durch den Schwefelwasserstoff in einer bis jetzt noch nicht näher untersuchten Weise unter Bildung eines blafgelben, in Wasser unlöslichen Körpers verändert, welcher sich auch durch Waschen mit heißem Alkohol nicht völlig entfernen läßt; ein zufriedenstellendes Resultat konnte erst nach Zerstörung der organischen Substanz durch heftiges

Glühen des Salzes an der Luft, dann im Sauerstoffstrome erhalten werden.

Nach dieser Behandlung, bei welcher auch das Arsen bis auf Spuren sich verflüchtigt, ergaben 0,3472 g des bei 100° getrockneten Salzes 0,1054 CuO.

	Berechnet für $C_6H_5AsO_3Cu$	Gefunden
Cu	24,04	24,28.

*Monophenylarsinsäures Blei*,  $C_6H_5AsO_3Pb$ . — Man erhält das Salz als weissen, anfangs voluminösen, nach dem Trocknen pulverigen Niederschlag, wenn man eine neutrale Lösung von monophenylarsinsaurem Natrium mit Bleiacetat versetzt; wendet man hierzu Bleinitrat an, so scheidet sich ein Gemenge von monophenylarsinsaurem und salpetersaurem Blei aus, welch' letzteres sich durch Auswaschen mit heissem Wasser nicht entfernen läßt. Das Salz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure und heisser verdünnter Salzsäure.

0,4102 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben in Salpetersäure gelöst, dann mit verdünnter Schwefelsäure und absolutem Alkohol versetzt 0,3036  $PbSO_4$ .

	Berechnet für $C_6H_5AsO_3Pb$	Gefunden
Pb	50,78	50,52.

Was die physiologische Wirkung dieser Säure betrifft, so ist dieselbe nach der Untersuchung von H. Schulz\*) eine höchst energisch giftige, welche bezüglich der Zeit, in der die Vergiftungserscheinungen beginnen und der Tod der Versuchsthiere erfolgt, etwas langsamer als bei arseniger Säure, aber kaum weniger rasch als bei Arsensäure einzutreten pflegt.

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 21 und ausführlich Archiv für experiment. Pathologie und Pharmakologie **11**, 147.

*Diäthylphenylarsin*,  $C_6H_5As(C_2H_5)_2$ . — Läßt man mit Benzol oder Aether verdünntes Monophenylarsenchlorür zu Zinkäthyl hinzutropfen, so tritt sogleich unter Erwärmung und Zischen Reaction ein. Nach Abdestilliren des Aethers im Wasserbade hinterbleibt ein farbloser dicker Syrup, aus dem durch Kalilauge das Arsin abgeschieden wird. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und darauffolgender Destillation bildet es eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem, aber nur schwachem Geruch, welche bei  $240^{\circ}$  siedet. Die Analyse der Verbindung ergab :

0,8001 g lieferten 0,6274  $CO_2$  und 0,1972  $H_2O$ .

	Berechnet	Gefunden
C	57,14	57,02
H	7,15	7,80.

Von concentrirter Salzsäure wird das Diäthylphenylarsin nicht gelöst, Chlor wird begierig absorbirt, indem schön krystallisirendes Diäthylphenylarsinchlorid  $C_6H_5As(C_2H_5)_2Cl_2$  entsteht.

*Monophenyltriäthylarsoniumverbindungen.* — Das Diäthylphenylarsin vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, leicht beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $100^{\circ}$  mit Jodäthyl zu festem Monophenyltriäthylarsoniumjodid, einer in Wasser leicht löslichen und daraus in derben Nadeln krystallisirenden Substanz.

Diese letztere Substanz läßt sich auch leicht und ausgezeichnet rein aus dem bei der Einwirkung von Arsenchlorür auf Benzol entstehenden Gemisch von Diphenyl und Monophenylarsenchlorür erhalten, wenn man zu einer Lösung desselben in wasserfreiem Benzol unter Abkühlen Zinkäthyl zutropfen läßt, das mit dem dreifachen Volum Benzol verdünnt ist. Nach dem Abdestilliren des letzteren aus dem Wasserbade scheidet man durch Kalihydrat das entstandene Monophenyldiäthylarsin, in welchem alles Diphenyl gelöst ist, ab,

fügt noch so viel Kalihydrat zu, daß sich alles ausgeschiedene Zinkhydroxyd löst, und trennt mittelst eines Scheidetrichters die als ölige Flüssigkeit obenaufschwimmende Arsenbase von der alkalischen Lauge. Nach gehörigem Auswaschen und Trocknen mittelst Chlorcalcium wird dieses unreine Monophenyldiäthylarsin einmal im Kohlensäurestrom destillirt und sodann durch Erhitzen mit Jodäthyl in das Arsoniumjodid übergeführt, welches sich durch Auswaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser leicht von dem anhängenden Diphenyl befreien läßt. Eine Jodbestimmung in der also gereinigten Substanz ergab folgendes Resultat :

0,8092 g Substanz gaben mit frisch gefälltem chlorfreien Silberoxyd im zugeschmolzenen Rohr 3 Stunden auf 110° erhitzt, nach dem Auswaschen mit Wasser und Entfernen des überschüssigen Silberoxyds durch Auskochen mit verdünnter Salpetersäure 0,2056 Jodsilber.

	Berechnet für $\text{AsC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$	Gefunden
J	84,60	84,56.

Das Monophenyltriäthylarsoniumjodid  $\text{AsC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$  bildet aus Wasser krystallisirt farblose prismatische Krystalle von intensiv bitterem Geschmack, die bei 112 bis 113° schmelzen, sich am Licht unter Jodabscheidung rasch gelb färben und sich leicht in Alkohol, aber nicht in Aether lösen; sehr schöne farblose Tafeln von 1 bis 2 cm Länge, die sich unter dem Einfluß des Lichts auch nach längerer Zeit kaum verändern, erhält man, wenn das Jodid aus einer concentrirten, durch einen geringen Gehalt an Monophenyltriäthylarsoniumhydroxyd schwach alkalischen Lösung krystallisirt.

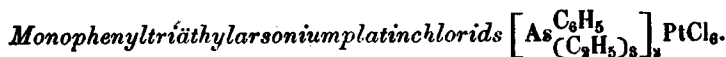
Wird die Verbindung im Kohlensäurestrom vorsichtig erhitzt, so spaltet sie sich geradezu wieder in Jodäthyl und Monophenyldiäthylarsin.

Bei der Analyse des letzteren erhielt ich aus 0,3870 g Substanz nach dem Verbrennen mit Kupferoxyd 0,1548  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,4960  $\text{CO}_2$ .

	Berechnet für $\text{AsC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Gefunden
C	57,14	57,08
H	7,15	7,25.

Diese Reaction ermöglicht es, auch das reine Arsin aus dem oben erwähnten Reactionsproduct darzustellen, was auf directem Wege nicht möglich ist.

*Monophenyltriäthylarsoniumchlorid*,  $\text{AsC}_6\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ . — Wird das Monophenyltriäthylarsoniumjodid längere Zeit mit frisch gefälltem Chlorsilber gekocht, so hat man das entsprechende Chlorid in Lösung; es läßt sich jedoch auf diese Weise nur schwer alles Jod entfernen; sicherer geschieht dieses, wenn man das Jodid mit Silberoxyd und Wasser 2 bis 3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf  $110^\circ$  erhitzt. Aus der stark alkalischen, die Kohlensäure der Luft energisch absorbirenden Lösung des entstandenen Monophenyltriäthylarsoniumhydroxyds, das beim Verdampfen in Gestalt eines Syrups zurückbleibt, erhält man durch Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure leicht eine Lösung des Monophenyltriäthylarsoniumchlorids; dasselbe läßt sich weder aus Wasser noch aus Alkohol krystallisirt erhalten; beim Verdampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade, zuletzt über Schwefelsäure, hinterbleibt es als syrupartige Masse, die von einzelnen krystallinischen Punkten durchsetzt ist. Versetzt man die wässrige Lösung dieses Chlorids mit Platinchlorid, so entsteht ein aus goldgelben Krystallblättchen bestehender Niederschlag, der aus heissem Wasser oder verdünnter Salzsäure leicht umkrystallisirt werden kann. Eine Platinbestimmung, welche sich am leichtesten auf die im Folgenden angegebene Weise ausführen läßt, führte zur Formel des



Die in einem Porcellanschiffchen abgewogene lufttrockene Substanz wurde in einer Verbrennungsröhre in schwachem

Luftstrom zuerst sehr gelinde, dann allmähig bis zum schwachen Rothglühen erhitzt; die noch vorhandenen Reste abgeschiedener Kohle wurden hierauf durch längeres Ueberleiten von Sauerstoff völlig verbrannt und das reducirte Platin durch darauffolgendes heftiges Glühen im Wasserstoffstrome von den letzten Spuren Arsen befreit.

Es gaben auf diese Weise 0,3294 g Substanz 0,0728 Platin.

	Berechnet für	Gefunden
	$\left[ \text{As} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{matrix} \right]_2 \text{PtCl}_2$	
Pt	22,18	22,10.

## II. Diphenylarsenverbindungen.

Der Ausgangspunkt für diese Verbindungen ist das *Diphenylarsenchlorür*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ . — Bei der Darstellung des Monophenylarsenchlorürs durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit einem Ueberschuss von Arsenchlorür erhielt der eine von uns beim Fractioniren des Reactionsproductes stets geringe Mengen eines hochsiedenden Rückstandes, welcher nach dem Reinigen durch Filtration und wiederholte Destillation eine dicke ölige Flüssigkeit bildete, deren Siedepunkt über dem des Quecksilbers lag. Ihrem Chlor- und Arsengehalt nach bestand diese Flüssigkeit aus Diphenylarsenchlorür, was seine Bestätigung auch in der durch Einwirkung von Chlor und Wasser daraus erhaltenen Säure fand, deren Silbersalz bei der Analyse zur Formel der Diphenylarsinsäure führte.

Um eine zur Untersuchung des Diphenylarsenchlorürs und seiner zahlreichen Derivate genügende Menge Material darstellen zu können, suchten wir zunächst die Bedingungen festzustellen, unter denen sich das Diphenylarsenchlorür am leichtesten zu bilden vermag.

Bei einem ersten Versuche wurden 50 g Quecksilberdiphenyl mit wasserfreiem, über etwas Arsenchlorür rectificirtem Petroleum vom Siedepunkt 140 bis 160° übergossen und so-



dann 30 g Arsenchlorür zugefügt; es entsprechen diese Mengen etwa dem Verhältnifs gleicher Molecule. Nachdem die anfänglich eingetretene Erwärmung nachgelassen hatte, wurde die Mischung am Rückflusskühler 4 Stunden lang im Oelbade auf etwa 200 bis 210° erhitzt; die entstandene schwarzbraune Masse wurde sodann mehrmals mit Petroleum ausgekocht und die filtrirten Auszüge der fractionirten Destillation unterworfen. Dabei zeigte sich, dafs die stattgehabte Umsetzung keine der Gleichung :



entsprechende gewesen war; denn es hatte sich vorwiegend Quecksilbermonophenylchlorid sowie Arsenmonophenylchlorür gebildet und nur in geringer Menge Diphenylarsenchlorür und Quecksilberchlorid. In gleicher Weise verlief die Reaction bei dem zweiten Versuche, bei welchem dieselben Mengen Arsenchlorür und Quecksilberdiphenyl ohne Petroleumzusatz auf etwa 210° erhitzt und mehrere Stunden hindurch auf dieser Temperatur gehalten wurden. Wie beim ersten Male trat während des Erhitzens eine Schwärzung der Masse ein und im Halse des bei der Darstellung verwendeten Kölbchens sowie im Rohre des Kühlers zeigte sich ein Anflug von Sublimatkrystallen; die Ausbeute an Diphenylarsenchlorür war jedoch noch geringer, als beim ersten Versuche.

Um die vorwiegend aus Quecksilbermonophenylchlorid bestehenden Rückstände noch einigermaßen zu verwerthen, versuchten wir sie auf Monophenylarsenchlorür zu verarbeiten und erhitzen zu dem Zwecke einen Theil derselben am Rückflusskühler mit einem grossen Ueberschufs von Arsenchlorür. Hierbei fand jedoch, auch bei anhaltendem Kochen, keine Umsetzung mehr statt. Bei mehrfachen Versuchen, die wir in dieser Richtung angestellt haben, zeigte sich stets, dafs wenn einmal Quecksilbermonophenylchlorid entstanden ist, solches beim Kochen mit Arsenchlorür oder Monophenylarsenchlorür

nicht mehr verändert wird; es findet selbst dann keine Einwirkung statt, wenn beide im verschlossenen Rohr auf etwa 300° erhitzt werden, also unter sehr bedeutendem Druck auf einander einwirken.

Da die erhaltene Menge Mono- und Diphenylarsenchlorür in keinem Verhältnisse stand zu dem Aufwand an Quecksilberdiphenyl, so lag die Vermuthung nahe, es möchte sich vielleicht neben diesen beiden Chloriden auch Triphenylarsin gebildet haben, welches, im Falle es in Petroleum schwer löslich war, einen Theil der Rückstände bilden mußte. Letztere wurden deshalb zur weiteren Untersuchung zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgekocht; die wässerige Lösung trübte sich beim Filtriren und setzte eine geringe Menge eines weissen flockigen Niederschlages ab, der sich in Alkohol leicht löste; Quecksilberchlorid war nur in geringer Menge darin vorhanden. Die alkoholische Lösung war dunkelgelb gefärbt und hinterliefs beim Verdampfen einen braunen krystallinischen Rückstand, der beim Behandeln mit siedendem Wasser zu einer zähflüssigen Masse schmolz, welche in der Kälte allmähig erstarrte. Die vereinigten wässerigen Auszüge des alkoholischen Extractes wurden nun mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade verdampft; da hierbei kein nennenswerther Rückstand hinterblieb, so wurde der Schwefelwasserstoffniederschlag mit Alkohol ausgekocht und auf diese Weise eine fast farblose Lösung erhalten, die beim Verdunsten im Uhrglase eine nicht unbeträchtliche Menge eines in feinen farblosen Nadeln krystallisirenden Körpers hinterliefs, dessen Schmelzpunkt bei 162° lag.

Auch durch Auflösen des alkoholischen Extractes in Alkohol und Ausfällen der filtrirten Lösung mit Schwefelwasserstoff liefs sich beim Verdunsten derselben noch eine geringe Menge der gleichen Verbindung erhalten; dieselbe erwies sich als eine kohlenstoffreiche Verbindung, welche aufser

Arsen noch einen geringen Gehalt an Schwefel ergab. Eine Verbrennung lieferte folgendes Resultat :

0,2504 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1036 H<sub>2</sub>O und 0,5840 CO<sub>2</sub>. Daraus berechnen sich für H = 4,59 pC., C = 63,62 pC.

Triphenylarsin, das 70,58 pC. Kohlenstoff verlangt, lag demnach nicht vor. Da die uns zu Gebote stehende geringe Menge Substanz zu einer Arsen- und Schwefelbestimmung nicht ausreichte, konnten wir damals aus dem Ergebniss der Verbrennung allein keinen sichern Schluss ziehen auf die Natur der vorliegenden Verbindung. Im Verlauf der Untersuchung gelangten wir auf andere Weise nochmals zu der gleichen Substanz und erkannten sie da als Triphenylarsinsulfid; aus der Formel  $\text{AsS}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  berechnen sich für dasselbe :

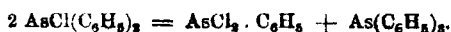
Wasserstoff 4,44 pC., Kohlenstoff 63,90 pC.

Es hatte sich demnach bei der Einwirkung gleicher Molecule Quecksilberdiphenyl und Arsenchlorür wirklich Triphenylarsin gebildet, welches als Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid (vielleicht auch mit Quecksilbermonophenylchlorid) einen Theil der oben erwähnten Rückstände bildete; aus dieser Doppelverbindung war bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff das Triphenylarsin als solches zwar abgeschieden worden, hatte sich aber beim längeren Kochen der alkoholischen Lösung mit dem im Schwefelwasserstoffniederschlag vorhandenen freien Schwefel zu Triphenylarsinsulfid vereinigt.

Das Nähere über diese Verbindungen wird bei der Beschreibung des Triphenylarsins und seiner Derivate angegeben werden.

Die Gesamtmenge des bei beiden Versuchen erhaltenen Diphenylarsenchlorürs betrug kaum 10 g und erwies sich überdies als nicht völlig rein, denn eine Chlorbestimmung ergab darin 15,75 pC. Cl statt 13,404 pC.; nachdem im Kohlensäurestrom etwa die Hälfte abdestillirt war, ergab der Rest einen

Chlorgehalt von nur 9,77 pC., die Substanz enthielt demnach neben Monophenylarsenchlorür auch Triphenylarsin. Das Diphenylarsenchlorür scheint überhaupt bei einem beträchtlichen Gehalt an dem hochsiedenden Triphenylarsin nicht unzersetzt zu destilliren; wahrscheinlich findet dabei in Folge eintretender Ueberhitzung eine theilweise Spaltung statt in Monophenylarsenchlorür und Triphenylarsin, die nach der Gleichung vor sich geht:



Aus dem zuerst abdestillirten Antheil gelang es, durch wiederholtes Fractioniren im Kohlensäurestrom etwa 2,0 g reines Diphenylarsenchlorür zu isoliren, das bei der Analyse folgende Resultate lieferte:

0,2060 g Substanz gaben nach Carius 0,1118 AgCl; ferner lieferten 0,2230 g mit chromsaurem Blei verbrannt 0,0821 H<sub>2</sub>O und 0,4434 CO<sub>2</sub>.

	Berechnet für AsCl(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	Gefunden
C	54,44	54,23
H	3,79	4,09
Cl	13,41	13,42.

Da die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche, das Diphenylarsenchlorür in grösserer Menge direct durch Erhitzen gleicher Molecule Arsenchlorür und Quecksilberdiphenyl darzustellen, zu keinem günstigen Resultate geführt hatten, so versuchten wir nunmehr letzteres analog der Monoverbindung darzustellen, durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf einen bedeutenden Ueberschuss von Monophenylarsenchlorür; denn auf solche Weise mußte sich voraussichtlich am leichtesten ein reines, namentlich von Triphenylarsin freies Product erhalten lassen, welch' letzteres sich nur unvollständig und mit bedeutendem Verluste von der Diverbindung trennen läßt.

Es wurden dazu in 204 g des wie oben angegeben dargestellten Monophenylarsenchlorürs in kleinen Mengen 40 g Quecksilberdiphenyl eingetragen, wobei sich nur schwache

Erwärmung bemerklich macht, und das Gemenge in einem mit Rückfluschkühler versehenen Kölbchen etwa 4 Stunden lang im Oelbade auf etwa 270° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die schwarzgefärbte Flüssigkeit von dem weißgrauen Bodensatz abfiltrirt und letzterer mit Arsenchlorür möglichst vollständig ausgewaschen; beim Fractioniren der vereinigten Flüssigkeiten stieg, nachdem Arsenchlorür und Monophenylarsenchlorür überdestillirt waren, das Thermometer rasch über 300°; nach Entfernung des letzteren wurde der nun überdestillirende Antheil im Gewicht von etwa 38,0 g gesondert aufgefangen und durch Rectification im Kohlensäurestrom als heilgelb gefärbte Flüssigkeit erhalten. Beim Erkalten färbt sich dieselbe stets rothbraun und scheidet dabei erhebliche Mengen Arsen in Gestalt eines amorphen braunen Pulvers ab; entfernt man dasselbe durch Filtration, so wiederholen sich diese Ausscheidungen und erst nach mehreren Tagen tritt eine völlige Klärung der Flüssigkeit ein, die nunmehr auch ihre gelbe Farbe wieder angenommen hat.

Das bei dem beschriebenen Versuche erhaltene Diphenylarsenchlorür gab bei der Chlorbestimmung ein ziemlich befriedigendes Resultat, wiewohl sich bei der Verarbeitung desselben herausstellte, dafs es nicht unerhebliche Mengen Monophenylarsenchlorür und Triphenylarsin enthielt; in der That können auch diese Verunreinigungen, wenn beide Stoffe etwa im Verhältnifs gleicher Molecule vorhanden sind, das Resultat der Analyse in keiner Weise beeinflussen, und es macht dieses Ergebnifs der Analyse, zusammengenommen mit der That- sache, dafs sich Triphenylarsin in solcher Di-Verbindung mit Sicherheit nachweisen liefs, die Annahme sehr wahrscheinlich, dafs bei einem Gehalt an Triphenylarsin in Folge der bei der Destillation stattfindenden Ueberhitzung die schon bei Beschreibung der Vorversuche erwähnte Spaltung in Monophenylarsenchlorür und Triphenylarsin stattfindet.

Bei einer zweiten Darstellung der Diverbindung wurden 30,0 g Quecksilberdiphenyl mit einem Ueberschufs von Monophenylarsenchlorür im Sandbade bei einer möglichst hohen, 320° meist übersteigenden Temperatur behandelt und dieses Mal ein, sowohl bezüglich der Ausbeute als auch der Reinheit des erhaltenen Productes höchst zufriedenstellendes Resultat erhalten. Beim Rectificiren des hochsiedenden Antheils beabsichtigten wir durch längeres Erhitzen der Diverbindung etwas unterhalb ihres Siedepunktes die letzten Reste Monophenylarsenchlorür möglichst zu entfernen, und waren nicht wenig erstaunt, als bei etwa 333° der größte Theil der Substanz überdestillirte und sich als reines Diphenylarsenchlorür erwies.

Analyse des bei beiden Versuchen erhaltenen Diphenylarsenchlorürs.

1) Product der ersten Darstellung; dasselbe hatten wir bei der Rectification in zwei Fractionen aufgefangen, um durch Chlorbestimmungen die Reinheit der beiden etwa gleich großen Antheile feststellen zu können.

Fraction I. 0,7086 g gaben mit  $\text{AgNO}_3$  und conc.  $\text{HNO}_3$  im zugeschmolzenen Rohr durch mehrestündiges Erhitzen im Wasserbade zersetzt 0,3658  $\text{AgCl}$ .

Fraction II. 0,5978 g gaben 0,3094  $\text{AgCl}$ .

2) Product der zweiten Darstellung :

0,4176 g gaben 0,2312  $\text{AgCl}$ .

0,3706 g gaben mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei verbrannt 0,1314  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,7876  $\text{CO}_2$ .

	Berechnet für $\text{AsCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	Gefunden		
Cl	13,41	12,72	12,81	13,68
C	54,44	—	—	54,29
H	3,79	—	—	3,93.

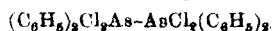
Das *Diphenylarsenchlorür*  $\text{AsCl}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  oder *Phenylkalkodylchlorür* bildet in reinem Zustand eine an der Luft nicht rauchende, hellgelbe, ölarartige Flüssigkeit von schwachem, in

der Hitze heftig reizendem Geruch, die auf die Haut gebracht weniger ätzend wirkt, als das Monophenylarsenchlorür, und deren spec. Gewicht bei 15° C. 1,42231 beträgt. In Wasser ist es unlöslich und wird davon in keiner Weise verändert, von absolutem Alkohol, Aether, Benzol wird es leicht gelöst; durch Wasserzusatz läßt es sich aus der alkoholischen Lösung wieder abscheiden. In Kali- und Natronlauge ist es selbst beim Erhitzen nur wenig löslich, in Ammoniak ist es unlöslich; beim Kochen mit einer wässerigen Lösung von Natriumcarbonat wird es nicht verändert. Mit Chlor und Brom bildet das Diphenylarsenchlorür feste Additionsproducte, durch concentrirte Salpetersäure wird es beim längeren Kochen zu Diphenylarsinsäure oxydirt. Wird es mit angeätztem Zink — Aluminium wirkt nicht darauf ein — im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 100° erhitzt, so entsteht in geringer Menge eine feste, in Aether schwer, in Benzol leicht lösliche Verbindung, welche warzenförmige, bei 154° schmelzende Krystalle bildet; dieselben scheinen jedoch nicht das freie Kakodyl der Phenylreihe zu sein, denn zwei Verbrennungen der mit Aether gewaschenen Krystalle lieferten nur 53,01 und 53,08 pC. Kohlenstoff, während die Verbindung  $\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  62,88 pC. erfordern würde; leider reichte die geringe Menge der Substanz zu einer Arsenbestimmung nicht aus und so mußten wir vorerst von der näheren Untersuchung dieses Körpers absehen.

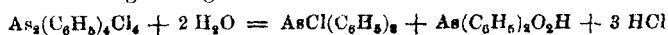
*Diphenylarsentrichlorid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}_3$ . — Diese Verbindung bildet sich leicht unter freiwilliger Erwärmung, wenn man trockenes Chlor auf Diphenylarsenchlorür leitet; letzteres erstarrt dabei zu einer gelblichen harten Masse, die nach öfterem Durcharbeiten mittelst eines Glasstabes und Verdrängen des überschüssigen Chlors durch trockene Luft oder Kohlensäure ein hellgelbes, an der Luft stark rauchendes Pulver bildet. Dasselbe löst sich in wasserfreiem Benzol beim Er-

hitzen leicht auf und krystallisirt daraus beim Erkalten in ziemlich großen farblosen Tafeln, die bei  $174^{\circ}$  schmelzen und von Wasser leicht unter Salzsäureentwicklung in Diphenylarsinsäure übergeführt werden.

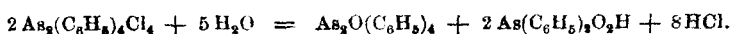
Sonderbarer Weise gab diese Verbindung, welche allen Analogieen zufolge ein Additionsproduct gleicher Molecule Diphenylarsenchlorür und Chlor sein mußte, bei der Analyse für den Chlorgehalt ziemlich constante, aber stets bedeutend niedrigere Werthe, als solche der Formel  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_3$  entsprechen. Diese Werthe variirten bei sechs Bestimmungen, die wir sowohl in krystallisirter als in nicht krystallisirter Substanz ausführten, zwischen 23,59 und 25,89 pC. Chlor; bei der Mehrzahl der Bestimmungen näherten sich die erhaltenen Zahlen, besonders wenn der Chlorüberschuß durch Erwärmen in einem Strome trockener Luft oder Kohlensäure verjagt war, einem Werthe 23,60 pC., der einer Verbindung :



entsprechen würde, und die bei einer Verbrennung der krystallisirten Substanz erhaltenen Werthe 48,00 pC. Kohlenstoff (berechnet 48,05 pC.) und 3,85 pC. Wasserstoff (berechnet 3,33 pC.) schienen zu Anfang diese Annahme zu bestätigen, wiewohl es bei der Zersetzung der Krystalle mit Wasser nicht gelungen war, neben Diphenylarsinsäure irgend erhebliche Mengen von Diphenylarsenchlorür oder dem entsprechenden Oxyd nachzuweisen, die doch bei einer solchen Zersetzung nothwendig hätten entstehen müssen, wie sich aus nachstehenden Gleichungen ergibt :



oder :



Obwohl die Analyse derartiger leicht zersetzlicher Chloride eine höchst zeitraubende und in Folge der Unsicherheit der gewonnenen Resultate sehr undankbare Arbeit ist, mußte die-



selbe bei dem großen theoretischen Interesse, welches ein intermediäres Chlorid von der obigen Zusammensetzung haben würde, dennoch unter Beobachtung der größten Vorsicht wiederholt werden.

Um die Zusammensetzung des vorliegenden Körpers mit Sicherheit feststellen zu können, schien es am geeignetsten, von der aus reinem Diphenylarsenchlorür unter möglichst sorgfältigem Abschlufs der Luft dargestellten, nicht krystallisirten Substanz auszugehen und in derselben alle Bestandtheile zu bestimmen. Dabei wurden folgende Resultate erzielt :

*Verbrennung* : 0,4698 g Substanz lieferten mit CuO und PbCrO<sub>4</sub> verbrannt 0,1382 H<sub>2</sub>O und 0,7208 CO<sub>2</sub>.

*Arsenbestimmung* : Die Substanz wurde hierbei in einer etwa 8 mm weiten Röhre von schwer schmelzbarem Glas mit feinkörnigem Natronkalk gemischt und unter Ueberleiten eines langsamen Sauerstoffstroms verbrannt; das Arsen wurde aus der salzsauren Lösung des Röhreninhalts durch Schwefelwasserstoff gefällt, in rauchender Salpetersäure gelöst und als Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> gewogen; 0,7186 g gaben 0,3668 Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Bei einer zweiten Bestimmung gaben 1,4498 g 0,8416 AsO<sub>4</sub>Mg.NH<sub>4</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O.

*Chlorbestimmung* : 0,5089 g gaben nach Carius 0,5735 AgCl.

Bei einer zweiten Bestimmung gaben 0,4230 g Substanz mit reinem Aetzkalk geglüht nach dem Ausfällen des Chlors aus salpetersaurer Lösung durch AgNO<sub>3</sub> 0,5124 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden	
	As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>4</sub>	I.	II.
As	22,39	25,02	21,45	22,91
C	42,96	48,05	41,92	—
H	2,99	3,33	3,27	—
Cl	31,66	23,60	29,99	27,88
	100,00	100,00.		

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen am nächsten mit den aus der Formel As(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> berechneten überein, doch ist wieder der Chlorgehalt, von welchem gerade die endgültige Entscheidung der Frage abhing, zu nieder ausgefallen, dieses Mal allerdings nur um 2 bis 3 pC.; ein anderes Verfahren

der Chlorbestimmung, bei welchem nicht die in einer bestimmten Menge des Trichlorids vorhandene Chlormenge ermittelt, sondern die Chloraufnahme einer genau gewogenen Menge Diphenylarsenchlorür bestimmt wurde, sollte jedoch endlich ein befriedigendes Resultat liefern.

Zur Ausführung dieses Versuchs wurde die Substanz in einem dickwandigen, 6 bis 7 cm langen Reagensröhrchen abgewogen, welches durch einen genau passenden, doppelt durchbohrten Kork verschlossen werden konnte, durch dessen eine Bohrung ein enges, etwa 2 cm über dem Boden des Gläschens endigendes Glasrohr ging; das in die zweite Bohrung eingesetzte, hart unterhalb des Stopfens abgeschnittene Glasrohr war etwas weiter, so dafs darin bequem das Ende eines noch in dem Gläschen sich befindenden Glasstabes untergebracht werden konnte; die nach aussen über den Stopfen hervorragenden Enden der beiden Glasröhrchen waren in der Art umgebogen, dafs sie leicht durch ein etwa 2 cm langes Stückchen Gummischlauch verbunden werden konnten, wodurch ein vollständiger Verschluss des ganzen Apparats bewirkt wurde. Durch das längere Glasrohr wurde nun auf das in dem Röhrchen sich befindende Diphenylarsenchlorür unter häufigem Durcharbeiten des entstehenden festen Additionsproductes mit Hülfe des Glasstabes so lange Chlor zugeleitet, bis keine Absorption mehr stattfand und sodann nach dem Verjagen des Chlorüberschusses durch trockene Luft die Gewichtszunahme des mit dem Gummischlauch verschlossenen Röhrchens direct bestimmt.

Es ergaben auf diese Weise 0,3670 g Diphenylarsenchlorür eine Zunahme um 0,0964 g; berechnet war dieselbe zu 0,0982 g.

Aus diesen Resultaten geht, wenngleich dieselben nicht in jeder Hinsicht genau sind, doch mit Sicherheit hervor, dafs dieser Verbindung die Formel  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_3$  zukommt, und nicht, wie es zuerst den Anschein hatte, die Formel

$\text{As}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cl}_4$ . Bei den zu Anfang ausgeführten Analysen hatte sich augenscheinlich die Substanz durch den Einfluss der Luftfeuchtigkeit unter Bildung eines Oxychlorids theilweise zersetzt; der höhere Kohlenstoffgehalt bei der ersten Verbrennung ist dagegen wohl auf Rechnung eines den Krystallen anhängenden Restes von Benzol zu setzen, und durch ein Spiel des Zufalls hatte derselbe fast genau die Höhe der für die chlorärmere Verbindung berechneten Zahl erreicht.

Wird das Diphenylarsenetrichlorid vorsichtig im Kohlen säurestrom erhitzt, so spaltet sich Chlor ab, unter Rückbildung von Diphenylarsenchlorür; erhitzt man die Verbindung dagegen im zugeschmolzenen Glasrohr auf etwa  $200^\circ$ , so tritt eine Spaltung ein in Chlorbenzol und Monophenylarsenchlorür nach der Gleichung:



*Diphenylarsenchlorobromid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl} \cdot \text{Br}$ . — Während, wie wir oben gesehen, das Monophenylarsenchlorür kein Brom zu addiren vermag, das Arsen in dieser Verbindung also nur Chlor, nicht auch den anderen Halogenen gegenüber als fünfwerthiges Element aufzutreten vermag, tritt nach Substitution eines zweiten Benzolrestes an Stelle eines Chloratoms im Arsenchlorür diese Fünfwerthigkeit des Arsenatoms auch Brom gegenüber, durch die unter freiwilliger Erwärmung stattfindende Bildung eines festen Additionsproducts, aufs Deutlichste hervor. Es ist dies ein weiterer Beweis dafür, dass die Fähigkeit der Elemente der Stickstoffgruppe, in ihren Verbindungen als drei- oder fünfwerthig zu fungiren, lediglich abhängig ist von den Elementen oder Atomgruppen, durch welche die Sättigung der freien Affinitäten dieser Elemente bewerkstelligt wird; einen noch überraschenderen Fall der Art werden wir bei Beschreibung der Monotolylarsenverbindungen anzuführen die Gelegenheit haben.

Läfst man unter Abkühlen zu Diphenylarsenchlorür vorsichtig trockenes Brom zufließen, so findet unter beträchtlicher Erwärmung eine Vereinigung statt; jeder Tropfen Brom bringt dabei in der Flüssigkeit, die allmähig immer dicker wird, einen rothbraunen Niederschlag hervor und nach Zusatz von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Diphenylarsenchlorür erstarrt dieselbe fast vollständig zu einer fleischroth gefärbten, an der Luft schwach rauchenden Masse. Man erhält auf diese Weise aber nur schwierig ein reines Präparat, weil namentlich gegen Ende der Operation das zugesetzte Brom sich nicht rasch genug in der zähen Masse vertheilen läßt, so daß unter dem Einfluß des an einigen Stellen vorhandenen Bromüberschusses das Diphenylarsenchlorür eine Spaltung erleidet, auf die wir später zurückkommen werden. In reiner Form läßt sich das Chlorobromid leicht darstellen, wenn man Kohlensäure einen kleinen Cylinder passiren läßt, in welchem sich, um alle Feuchtigkeit möglichst zurückzuhalten, unter einer etwa 3 cm hohen Decke von concentrirter Schwefelsäure eine etwa gleich hohe Schicht Brom befindet und das auf solche Weise mit Bromdampf beladene Gas unter möglichster Abhaltung der Luftfeuchtigkeit auf das Diphenylarsenchlorür einwirken läßt; unterbricht man die Bromzufuhr, sobald das Diphenylarsenchlorür mit letzterem gesättigt ist, was sich an der Farbe des Reactionsproducts leicht erkennen läßt, so vermag der in geringem Ueberschuß vorhandene Bromdampf keine weitergehende Veränderung hervorzubringen und läßt sich durch einen raschen Kohlensäurestrom entfernen. Diese Methode ermöglicht es überdies, gleichzeitig die Menge des aufgenommenen Broms genau zu bestimmen.

Es ergaben 0,3462 g Substanz eine Gewichtszunahme von 0,2094 g, während die Theorie 0,2095 g verlangt.

Eine directe Bestimmung des Chlor- und Bromgehalts in dieser Verbindung lieferte folgendes Resultat :

0,4196 g gaben mit  $\text{AgNO}_3$  und concentrirter  $\text{HNO}_3$  im zugeschmolzenen Rohr erhitzt 0,5118  $\text{AgCl} + \text{AgBr}$ ; 0,3632 g dieses Gemenges verloren beim Erhitzen im Chlorstrom 0,0622 g, was bei 0,5118 g einer Differenz entspricht von 0,08764 g; daraus berechnet sich der Gehalt an  $\text{AgBr}$  auf 0,37089 g und der Gehalt an  $\text{AgCl}$  auf 0,14091 g.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{Br}_2$	Gefunden
Cl	8,33	8,28
Br	37,69	36,61.

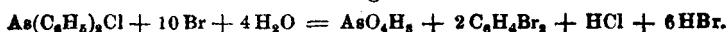
Das Diphenylarsenchlorobromid löst sich erst beim längeren Kochen und wie es den Anschein hat unter theilweiser Zersetzung in Benzol oder Aether, denn die beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden gelben krystallinischen Krusten ergaben bei der Bestimmung ihres Chlor- und Bromgehalts keine richtigen Zahlen; von Wasser wird die Verbindung leicht unter Entwicklung von Chlor- und Bromwasserstoff in Diphenylarsinsäure übergeführt.

Bringt man umgekehrt Diphenylarsenchlorür tropfenweise zu einem Ueberschufs von Brom, so findet unter Zischen und starker Erwärmung eine lebhafte Einwirkung statt, unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff. Das so erhaltene Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten in Wasser gegossen und das sich abscheidende rothbraune Oel durch verdünnte Kalilauge und darauffolgendes Waschen mit Wasser von dem darin gelösten Brom befreit; bei dieser Behandlung erstarrte dasselbe leicht zu einer farblosen krystallinischen Masse, die aus verdünntem Alkohol in dünnen glänzenden Blättchen krystallisirt; dieselben waren frei von Arsen und erwiesen sich ihrem Schmelzpunkt ( $88^\circ$ ) zufolge als Paradiibrombenzol; das Arsen war in der wässerigen Lösung als Arsensäure vorhanden. Danach hatte bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Diphenylarsenchlorür eine Abspaltung der Phenylreste und zugleich eine Substitution von Brom in denselben stattgefunden; das dabei entstehende

Arsenchlorobromür, oder wahrscheinlicher ein Gemenge von Arsenchlorür und Arsenbromür, war dann durch Wasser bei Gegenwart von freiem Brom in Arsensäure übergeführt worden; der Verlauf dieser Reaction läßt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken :



oder wenn man beide Gleichungen zusammenfaßt :



*Diphenylarsenoxyd*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}]_2\text{O}$ . — Wie schon bei Beschreibung des Diphenylarsenchlorürs bemerkt wurde, wirkt Natronlauge kaum und Natriumcarbonat gar nicht auf dasselbe ein, es konnten also die bei der Darstellung des Monophenylarsenoxyds eingeschlagenen Wege hier nicht benutzt werden. Ein Versuch, das Chlor im Diphenylarsenchlorür durch Kochen mit Silberoxyd und Wasser zu entfernen, hatte ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg; das Silberoxyd ballte sich in Berührung mit dem Chlorid zu einer harzigen Masse zusammen, aus welcher letzteres durch Alkohol sich unverändert wieder ausziehen liefs. Die Anwendung einer höheren Temperatur konnte hierbei auch keine Aussicht auf besseren Erfolg bieten, weil sich unter solchen Bedingungen sicher Diphenylarsinsäure und metallisches Silber bilden mußten.

In einfacher Weise erhält man das Diphenylarsenoxyd, wenn man eine zum Kochen erhitzte Lösung von Diphenylarsenchlorür in Alkohol so lange mit kleinen Mengen frisch bereiteter alkoholischer Kalilauge versetzt, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Kochen deutlich alkalisch reagirt; das hierbei ausgeschiedene Chlorkalium wird abfiltrirt und der nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibende Rückstand so lange mit Wasser gewaschen, bis dasselbe nicht mehr alkalisch reagirt. Das bei dieser Behandlung als amorphe weißliche Masse hinterbleibende Oxyd läßt sich aus heifsem

Aether in warzenförmigen Krystallen erhalten, die bei 91 bis 92° schmelzen; beim stärkeren Erhitzen scheint es unter theilweiser Zersetzung etwas flüchtig zu sein. Bei einer Elementaranalyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,2638 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,1126 Wasser, entsprechend 0,012511 Wasserstoff, und 0,5814 Kohlensäure, entsprechend 0,15856 Kohlenstoff.

	Berechnet für $\text{As}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	Gefunden
As	31,64	—
O	3,38	—
C	60,76	60,89
H	4,22	4,37
	100,00.	

*Diphenylarsenbromür*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsBr}$ . — Erhitzt man Diphenylarsenoxyd mit rauchender Bromwasserstoffsäure am besten im zugeschmolzenen Rohr, so erhält man eine gelbe ölige Flüssigkeit, die ihrem Bromgehalt zufolge aus Diphenylarsenbromür besteht.

Bei der Brombestimmung nach Carius gaben 0,2002 g 0,1216 AgBr.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$	Gefunden
Br	25,88	25,84.

Diese Verbindung läßt sich auch im Kohlensäurestrom nicht völlig unzersetzt destilliren; ihr Siedepunkt scheint nach einer, allerdings mit sehr wenig Substanz ausgeführten Bestimmung bei etwa 356° zu liegen.

*Diphenylarsenoxychlorid*,  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}_2]_2\text{O}$ . — Diese Verbindung bildet ein weißes, bei 117° schmelzendes Pulver, das beim Behandeln von Diphenylarsenoxyd mit trockenem Chlor entsteht; in heißem Benzol löst es sich in reichlicher Menge auf, läßt sich aber weder durch Abkühlen noch Verdunsten dieser Lösung in Krystallen erhalten. Von Wasser wird es leicht unter Bildung von Salzsäure in Diphenylarsinsäure übergeführt. Da auch bei dieser Verbindung eine directe

Chlorbestimmung nicht zum Ziele führte, so wurde in der beim Diphenylarsentrichlorid angegebenen Weise die Chloraufnahme bestimmt.

0,1540 g Substanz ergaben nach längerer Behandlung mit Chlor eine Zunahme um 0,0412 g, was der zu 0,0461 g berechneten Menge nahezu entspricht.

*Diphenylarsinsäure*,  $(C_6H_5)_2AsO.OH$ . — Die Diphenylarsinsäure bildet feine weißse Nadeln, die bei  $174^\circ$  schmelzen. Beim Umkrystallisiren größerer Mengen Säure aus nicht allzu concentrirter wässeriger Lösung erhält man leicht Krystallnadeln von 2 bis 3 cm Länge; in Alkohol ist die Säure leicht löslich und krystallisirt beim langsamen Verdunsten dieser Lösung in kurzen, sich meist durchkreuzenden Prismen; in Aether und Benzol ist sie auch beim Kochen kaum löslich. Von Ammoniak, Kali- und Natronlauge wird die Diphenylarsinsäure leicht gelöst unter Bildung neutral reagirender Salze, die in Wasser sowie in Alkohol sehr leicht löslich sind und sich auch durch Aether aus der alkoholischen Lösung meist nicht ausfällen lassen. Beim längeren Erhitzen der Säure wenig über ihren Schmelzpunkt ( $174^\circ$ ) läßt sich kein erheblicher Wasserverlust feststellen und auch beim Erhitzen auf 190 bis  $200^\circ$  findet keine Anhydridbildung statt, wohl aber scheint die Säure bei dieser Temperatur in geringer Menge zu sublimiren, denn das Gefäß, in welchem das Trocknen vorgenommen wurde, zeigte an der Mündung, sowie an dem lose aufgelegten Stopfen einen Anflug von feinen nadel-förmigen Krystallen. Von concentrirter Salpetersäure wird die Diphenylarsinsäure selbst beim Kochen nicht verändert und auch ein Gemisch aus Kaliumdichromat und Schwefelsäure wirkt kaum auf sie ein.

Nach den neuerdings von Dr. Hugo Schulz \*) ange-

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **12**, 21 und Archiv f. experiment. Pathol. und Pharmak. **9**, 131 und 147.



stellten Versuchen wirkt die Diphenylarsinsäure und ihre löslichen Salze schon in sehr geringer Menge giftig, und zwar tritt diese Wirkung häufig noch rascher ein als bei Monophenylarsinsäure; durch dieses Resultat aufmerksam gemacht hat derselbe auch die Wirkung der in allen Lehrbüchern als „nicht giftig“ bezeichneten Kakodylsäure auf's Genaueste untersucht und gelangte dabei zu dem interessanten Ergebniss, dass wenige Decigramme derselben als Natriumsalz bei Kaninchen und Fröschen subcutan injicirt, den Tod dieser Thiere unter den Symptomen einer Arsenvergiftung innerhalb 1 bis 2 Tagen herbeizuführen im Stande sind. Die zu diesen Versuchen, sowie zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen Salze verwendete Diphenylarsinsäure haben wir der Analyse unterworfen und folgende Resultate erlangt:

- I. 0,3286 g lieferten mit CuO verbrannt 0,1268 H<sub>2</sub>O und 0,6592 CO<sub>2</sub>.  
 II. 0,2398 g lieferten 0,0940 H<sub>2</sub>O und 0,4820 CO<sub>2</sub>.  
 0,6326 g Substanz ergaben nach der früher beschriebenen Methode 0,4596 AsO<sub>4</sub>.Mg.NH<sub>4</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AsO <sub>2</sub> H	Gefunden	
		I.	II.
As	28,62	—	28,67
C	54,96	54,68	54,82
H	4,21	4,29	4,35.

*Diphenylarsinsaures Ammonium.* — Lässt man eine concentrirte neutrale Lösung dieses Salzes über Schwefelsäure verdunsten, so entstehen zwar am Rande der Flüssigkeit einzelne federförmige Krystalle, dieselben verlieren aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit alles Ammoniak und in dem beim Verdunsten hinterbleibenden krystallinischen Rückstand lassen sich nur noch Spuren desselben nachweisen.

*Diphenylarsinsaures Natrium,* (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsO.ONa. — Dieses Salz hinterbleibt beim Verdampfen einer mit reiner Natron-

lauge neutralisirten Lösung der Säure als weißes, höchst hygroskopisches Pulver; eine Verbrennung des bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat :

0,2956 g Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,0965 H<sub>2</sub>O und 0,5502 CO<sub>2</sub>.

	Berechnet für As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Na	Gefunden
C	50,70	50,76
H	3,52	3,63.

*Diphenylarsinsäures Baryum*, [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AsO.O]<sub>2</sub>Ba. — Löst man Diphenylarsinsäure in Barytwasser und verdampft die Lösung des entstandenen Barytsalzes nach dem Ausfällen des Barytüberschusses durch Kohlensäure auf dem Wasserbade, so hinterbleibt eine durchsichtige gummiartige Masse, die sich leicht in Alkohol löst. Versetzt man diese Lösung mit Aether, so entsteht nur eine leichte Trübung; läßt man die alkoholische Lösung langsam verdunsten, so hinterbleibt das Salz als weiße, etwas schmierige, kaum krystallinische Masse; ine Baryumbestimmung in dem bei 100° getrockneten Salz ergab folgendes Resultat :

0,2032 g Substanz gaben in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure ausgefällt 0,0722 Baryumsulfat, entsprechend 0,0424 Baryum.

	Berechnet für (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> As <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ba	Gefunden
Ba	20,79	20,86.

Ganz ähnlich verhält sich auch das Calciumsalz, nur scheidet sich dieses beim Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Aether in wollig vereinigten feinen Nadeln ab; ein Versuch, das voluminöse Salz durch Abfiltriren und Pressen zwischen Fließpapier von der Flüssigkeit zu trennen, schlug jedoch fehl, denn die geringe Menge der Krystalle zerfloß fast augenblicklich an der Luft und wurde vom Filter aufgesogen.

*Diphenylarsinsäures Kupfer*,  $[(C_6H_5)_2AsO.O]_2Cu$ . --

Man erhält das Salz beim Vermischen zweier möglichst neutralen Lösungen von diphenylarsinsäurem Natrium und Kupfersulfat als hellblauen Niederschlag, der sich in Wasser auch bei längerem Kochen nur spurenweise, in verdünnten Säuren dagegen leicht auflöst. Eine Kupferbestimmung wurde darin in der beim monophenylarsinsäuren Kupfer angegebenen Weise ausgeführt.

Es gaben 0,2150 g Substanz 0,0294 Kupferoxyd, entsprechend 0,02367 Kupfer.

	Berechnet für $As_2C_{24}H_{20}O_4Cu$	Gefunden
Cu	10,82	10,91.

War die Kupfervitriollösung nicht völlig neutral, was sich übrigens durch Kochen derselben mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd leicht erreichen läßt, so bleibt eine erhebliche Menge des Kupfersalzes in Lösung; versucht man diesen Antheil durch vorsichtiges Neutralisiren mit verdünnter Natronlauge auszufällen, so erhält man stets ein basisches Salz, dessen Zusammensetzung zwei darin ausgeführten Kupferbestimmungen zufolge der Formel  $[(C_6H_5)_2AsO_2]_2Cu + Cu(OH)_2$  oder halbirt  $(C_6H_5)_2As.O.OCu.OH$  zu entsprechen scheint.

- 0,3074 g der lufttrockenen Substanz lieferten 0,0708 CuO, entsprechend 0,056515 Cu.
- 0,3742 g Substanz ergaben 0,0866 CuO, entsprechend 0,069128 Cu.

	Berechnet für $(C_6H_5)_2AsO.OCu(OH)$	Gefunden	
		1.	2.
Cu	18,55	18,38	18,48.

*Diphenylarsinsäures Blei*,  $[(C_6H_5)_2AsO_2]_2Pb$ . -- Versetzt man eine kalte Lösung von diphenylarsinsäurem Natrium mit Bleiacetat, so entsteht ein weißer voluminöser Niederschlag, der in siedendem Wasser nur schwer löslich ist und sich beim langsamen Erkalten der Lösung in kleinen, seidglänzenden, wasserfreien Krystallnadeln ausscheidet; einfacher

erhält man dieses krystallisirte Salz beim Vermischen einer siedenden Lösung des diphenylarsinsäuren Natriums mit Bleiacetat.

0,3010 g gaben beim Ausfällen der salpetersauren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und absolutem Alkohol 0,1234  $\text{PbSO}_4$ .

	Berechnet für $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsO}_2]_2\text{Pb}$	Gefunden
Pb	28,33	28,20.

*Diphenyläthylarsin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsC}_2\text{H}_5$ . — Diese Verbindung entsteht ganz analog dem Monophenyldiäthylarsin, wenn man unter Abkühlen zu einer Lösung von Diphenylarsenchlorür in wasserfreiem Benzol Zinkäthyl, welches stark mit Benzol verdünnt ist, zutropfen läßt. Durch Zusatz von Kalilauge scheidet man nach dem Abdestilliren des Benzols die freie Base ab und erhält sie nach einmaliger Destillation im Kohlen säurestrom als farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem obstartigen Geruch, die bei etwa  $305^\circ$  siedet und sich mit Säuren, selbst mit rauchender Jodwasserstoffsäure nicht vereinigt; die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat :

0,2556 g gaben mit  $\text{CuO}$  verbrannt 0,1826  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,6132  $\text{CO}_2$ .

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5$	Gefunden
C	65,12	65,41
H	5,81	5,76.

*Diphenyläthylarsindichlorid*,  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}_2$ . — Trockenes Chlor wird von Diphenyläthylarsin leicht unter lebhafter Erwärmung absorbt; dasselbe erstarrt völlig und man erhält schließlic diese Verbindung in Form eines kaum gelb gefärbten, an der Luft schwach rauchenden Pulvers, das aus heißem Benzol in langen farblosen, bei  $137^\circ$  schmelzenden Nadeln krystallisirt. Eine directe Bestimmung des Chlorgehalts in der krystallisirten Substanz ergab eine etwas zu niedrige Zahl (19,23 pC.), in der nicht krystallisirten Substanz stimmte dieselbe dagegen in ziemlich befriedigender Weise mit dem aus der Formel berechneten Werth überein.

0,3210 g Substanz lieferten nach Carius 0,2674 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl}_2$	
Cl	21,52	21,19.

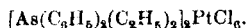
Von Wasser wird die Verbindung leicht unter Bildung von Salzsäure gelöst; läßt man diese Lösung über Schwefelsäure verdunsten, so hinterbleibt ein weißer krystallinischer, an der Luft zerfließlicher Rückstand, der sich in absolutem Alkohol nur schwer löst und daraus in Nadeln krystallisirt; dieser Körper wurde noch nicht näher untersucht, ist aber der Analogie mit den Derivaten des Triphenylarsins zufolge Diphenyläthylarsinoxyd  $\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5$  und aus Wasser krystallisirt wahrscheinlich das entsprechende Diphenyläthylarsinhydroxyd  $(\text{OH})_2\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

*Diphenyldiäthylarsoniumjodid*,  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$ . — Wird Diphenyläthylarsin mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf  $100^\circ$  erhitzt, so vereinigen sich beide unter Bildung einer festen Verbindung, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich ist und aus der heiß gesättigten Lösung in weißen flachen Nadeln krystallisirt. Dieselben färben sich in reinem Zustande am Licht kaum gelb, sind also bedeutend weniger lichtempfindlich als das Monophenyltriäthylarsoniumjodid; in Alkohol sind sie leicht löslich und schmelzen bei  $184^\circ$ ; eine Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2956 g gaben auf die beim Monophenyltriäthylarsoniumjodid angegebene Weise behandelt 0,1678 g AgJ.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$	
J	30,67	30,67.

*Diphenyldiäthylarsoniumplatinchlorid*,



— Das dem Jodid entsprechende Diphenyldiäthylarsoniumchlorid  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  läßt sich nicht krystallisirt erhalten; eine von Jod absolut freie Lösung erhält man am leichtesten in der bei der Darstellung des Monophenyltriäthylarsoniumchlorids

angegebenen Weise; versetzt man dieselbe mit Platinchlorid, so entsteht ein gelber, anfangs amorpher Niederschlag, der unter der Flüssigkeit rasch krystallinisch wird und getrocknet goldgelbe Krystallblättchen bildet, die in Wasser schwer löslich sind. Eine Platinbestimmung lieferte nachstehendes Resultat :

0,2308 g hinterliessen nach dem Glühen im Sauerstoff-, dann im Wasserstoffstrom 0,0464 Pt.

	Berechnet für	Gefunden
	$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{PtCl}_6$	
Pt	20,02	20,10.

### III. Triphenylarsenverbindungen.

*Triphenylarsin*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ . — Aus den bei der Darstellung des Diphenylarsenchlorürs hinterbleibenden hochsiedenden Rückständen und ebenso aus Diphenylarsenchlorür von zu niedrigem Chlorgehalt, wie solches bei den Vorversuchen erhalten wurde, scheidet sich beim längeren Stehen ein in ziemlich grossen, wasserhellen, rhombischen Tafeln krystallisirender Körper aus, der sich einer Elementaranalyse zufolge als Triphenylarsin erwies.

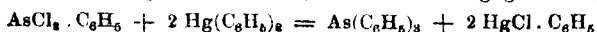
Bei der Verbrennung mit CuO ergaben 0,2688 g 0,1278  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,6958  $\text{CO}_2$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	
C	70,59	70,59
H	4,90	5,20.

Zur Darstellung irgend erheblicher Mengen dieses Körpers eignet sich der Weg, auf welchem sich diese Verbindung als Nebenproduct gebildet hatte, aber selbst dann nicht, wenn Quecksilberdiphenyl in bedeutendem Ueberschufs angewendet wird.

Ein Versuch, den wir anstellten, in der Hoffnung auf diese Weise das Triphenylarsin in gröfserer Menge zu erhalten, ergab nur ein sehr unbefriedigendes Resultat, obwohl die da-

bei angewandten Mengen, 30,0 g Quecksilberdiphenyl auf etwa 10,0 g Monophenylarsenchlorür, der Umsetzungsgleichung :



entsprechend, also der Art gewählt waren, dafs sich neben Triphenylarsin nur Quecksilbermonophenylchlorid bilden sollte, eine Umsetzung, die dem ganzen Verhalten, das Quecksilberdiphenyl dem Arsenchlorür gegenüber zeigt, fast mit Sicherheit zu erwarten war. Den Grund der geringen Ausbeute konnten wir bis jetzt noch nicht mit Sicherheit feststellen, doch ist derselbe wahrscheinlich darin zu suchen, dafs Triphenylarsin mit Quecksilbermonophenylchlorid eine unlösliche, dem Triphenylarsinquecksilberchlorid entsprechende Verbindung eingeht; bei der Untersuchung der Rückstände gelang es uns jedoch nicht, eine solche Doppelverbindung zu isoliren, andererseits liefs sich denselben jedoch auch kein unverändertes Quecksilberdiphenyl durch eine Behandlung mit siedendem Benzol entziehen.

Zur Ausführung des erwähnten Versuches wurde das Quecksilberdiphenyl mit dem Arsenmonophenylchlorür im zugeschmolzenen Rohr auf 300° erhitzt und die entstandene schwarze Masse durch längeres Kochen mit Benzol am Rückfluskühler extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Benzols erhielten wir einen nur wenige Gramme betragenden hochsiedenden Rückstand, aus welchem sich nach dem Reinigen durch Destillation und Filtration nur eine geringe Menge Triphenylarsin in Krystallen abschied; die Hauptmenge bestand aus Diphenylarsenchlorür, wie wir durch Ueberführung eines Theils der Flüssigkeit in Diphenylarsinsäure nachwiesen; aus der Mutterlauge hiervon erhielten wir nach dem Neutralisiren mit Ammoniak eine weitere Menge kurzer, ziemlich breiter Krystallnadeln, die sich in ihrem Verhalten sowohl von der Diphenylarsinsäure wie auch vom Triphenylarsin scharf unterschieden und, wie

die spätere Untersuchung ergab, aus Triphenylarsinhydroxyd bestanden.

Einen Weg, um aus einem solchen Gemenge von Diphenylarsenchlorür mit etwas Triphenylarsin das letztere in reiner Form abzuscheiden, werden wir bei der Beschreibung des Triphenylarsinquecksilberchlorids anführen.

In höchst einfacher Weise und bezüglich der Ausbeute mit dem besten Erfolg läßt sich das Triphenylarsin aus Monophenylarsenoxyd durch einfaches Erhitzen desselben über seinen Schmelzpunkt darstellen. Das Monophenylarsenoxyd zerfällt dabei, wie schon weiter oben angegeben wurde, in Triphenylarsin und Arsenrioxyd :



Unterwirft man das Monophenylarsenoxyd der Destillation, so geht das Triphenylarsin über, während der größte Theil der arsenigen Säure zurückbleibt. Das Destillat enthält noch etwas unverändertes Monophenylarsenoxyd, von welchem das Triphenylarsin durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol leicht getrennt werden kann. Das Triphenylarsin scheidet sich beim Erkalten der Lösung in farblosen dünnen Tafeln aus, während das Monophenylarsenoxyd gelöst bleibt.

Zur Darstellung des Triphenylarsins nach dieser Reaction läßt sich auch das bei der Einwirkung von Arsenchlorür auf Benzol entstehende Gemenge von Diphenyl und Monophenylarsenchlorür sehr gut benutzen; man hat nur das Chlorid durch Kochen mit Natriumcarbonat in das Oxyd überzuführen und die Masse dann zu destilliren, mit der Vorsicht, die Temperatur längere Zeit bei 180° zu erhalten; dadurch läßt sich rasch eine völlige Zersetzung des Oxyds bewirken und man kann dann, ohne irgend welchen Verlust befürchten zu müssen, das Diphenyl vor dem entstandenen Triphenylarsin, welches erst über 360° siedet, abdestilliren. Dabei ist es nun durchaus nicht nöthig, auch letzteres durch Destillation zu reinigen,



und man kann die hierbei unvermeidlichen Verluste sehr leicht umgehen, wenn man aus dem im Destillationsgefäß hinterbleibenden schwarzen Rückstand durch Kochen mit absolutem Alkohol das Triphenylarsin auszieht und die dunkelbraune Lösung durch Digeriren mit frisch ausgeglühter Thierkohle entfärbt; beim Concentriren dieser Lösung scheidet sich reines Triphenylarsin in kaum gelblich gefärbten Krystallblättern ab. Da sich aus Triphenylarsin durch Erhitzen seines Chloradditionsproductes reines Diphenylarsenchlorür erhalten läßt, so ermöglicht es die beschriebene Reaction, aus dem Einwirkungsproduct von Arsenchlorür auf Benzol sämtliche phenylirten Arsenverbindungen ohne Benutzung des theueren Quecksilberdiphenyls darzustellen. Eine Analyse des in der beschriebenen Weise erhaltenen Triphenylarsins lieferte folgendes Resultat :

0,1364 g gaben mit CuO verbrannt 0,0648 H<sub>2</sub>O und 0,3526 CO<sub>2</sub>.

Daraus folgen 5,18 pC. H (ber. 4,90 pC.) und 70,50 pC. C (ber. 70,59 pC.).

Das reine Triphenylarsin  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  bildet aus Diphenylarsenchlorür krystallisirt grofse farblose, durchsichtige, glasglänzende Tafeln, die anscheinend dem rhombischen System angehören; aus Alkohol krystallisirt es in dünnen zerbrechlichen Blättchen, die bei 58 bis 59° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, welche im Kohlensäurestrom über 360° unzersetzt destillirbar ist, aber in Folge der hierbei stattfindenden Ueberhitzung stets längere Zeit braucht, um wieder zu erstarren. Das Triphenylarsin ist unlöslich in Wasser, sowie in verdünnter und concentrirter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure; in kaltem Alkohol ist es schwer, in siedendem leicht löslich und läßt sich daraus leicht umkrystallisiren; in Aether und Benzol löst es sich sehr leicht in grofser Menge auf und scheidet sich namentlich aus letzterem beim langsamen Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in ziemlich grofsen durchsichtigen Krystallen aus.

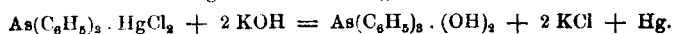
Bringt man Triphenylarsin mit Jodäthyl zusammen, so löst es sich darin leicht auf, jedoch ohne sich mit demselben zu vereinigen; selbst bei längerem Erhitzen beider im zugeschmolzenen Rohr auf  $100^{\circ}$  findet keine Bildung einer Arseniumverbindung statt, wie sich nach dem Verdunsten des Jodäthyls aus dem unveränderten Schmelzpunkt des hinterbleibenden Triphenylarsins ergab.

*Triphenylarsinquecksilberchlorid*,  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{HgCl}_2$ . — Versetzt man eine Lösung von Triphenylarsin in verdünntem Alkohol mit einer Lösung von Quecksilberchlorid, so entsteht in verdünnten Lösungen ein aus perlmutterglänzenden Blättchen bestehender, in concentrirten ein pulverig krystallinischer weißer Niederschlag, der beim Erhitzen in absolutem Alkohol ziemlich leicht, in verdünntem schwerer, in Wasser fast unlöslich ist. Um die Zusammensetzung dieser Verbindung festzustellen, wurde ihr Chlor- und Quecksilbergehalt bestimmt.

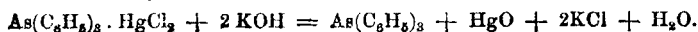
0,1956 g gaben nach Carius 0,0970 AgCl; das Quecksilber wurde durch Glühen mit Natronkalk ausgetrieben, unter Wasser aufgefangen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure als solches gewogen; es wurden auf diese Weise aus 0,4074 g Substanz 0,1406 Quecksilber erhalten.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{HgCl}_2$	Gefunden
Hg	34,66	34,53
Cl	12,30	12,27.

Das Triphenylarsinquecksilberchlorid wird von kalter Kalilauge nicht verändert; erhitzt man es damit zum Kochen, so wird der größte Theil des Quecksilbers reducirt und Triphenylarsinhydroxyd geht in Lösung; der Vorgang hierbei läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Bekandelt man die Verbindung mit alkoholischer Kalilauge und vermeidet jede Erwärmung, so erhält man unter Abscheidung von Quecksilberoxyd Triphenylarsin, entsprechend der Gleichung:



In gleicher Weise wird diese Verbindung auch durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff zersetzt; löst man Triphenylarsinquecksilberchlorid in Alkohol und leitet in die kalte oder schwach erwärmte Lösung nicht allzulange Schwefelwasserstoff ein, so entsteht anfangs ein gelber Niederschlag, der aber rasch in schwarzes Quecksilbersulfid übergeht; unterbricht man das Einleiten von Schwefelwasserstoff möglichst bald, um die Bildung von Triphenylarsinsulfid zu vermeiden, welches unter dem Einfluß des durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs sich abscheidenden Schwefels entstehen kann, und verdampft die filtrirte Lösung, so erhält man reines Triphenylarsin.

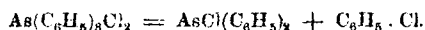
Diese Eigenschaft des Triphenylarsins, mit Quecksilberchlorid eine schwerlösliche Verbindung zu bilden, läßt sich benutzen, um dasselbe aus seinen Lösungen in Diphenylarsenchlorür abzuschcheiden; man löst dazu das Gemenge in heissem Alkohol, verdünnt die erkaltete Lösung soweit mit Wasser, als ohne eine Trübung hervorzubringen möglich ist, fällt dann das Triphenylarsin durch eine Lösung von Quecksilberchlorid in verdünntem Alkohol und stellt aus dieser Doppelverbindung durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff das Triphenylarsin dar.

*Triphenylarsindichlorid*,  $(C_6H_5)_3AsCl_2$ . — Läßt man auf Triphenylarsin trockenes Chlor einwirken, so findet eine ziemlich lebhaft absorbirte statt; das Triphenylarsin schmilzt anfangs, erstarrt aber rasch, sowie es mit Chlor gesättigt ist, zu einem gelblichweißen Pulver, welches nachstehender Bestimmung der Gewichtszunahme während dieses Processes zufolge ein Additionsproduct gleicher Moleculen Triphenylarsin und Chlor war; eine directe Chlorbestimmung hatte auch in diesem Falle wieder einen zu niederen Chlorgehalt ergeben.

0,8098 g Triphenylarsin zeigten nach dem Sättigen mit Chlor und dem Verdrängen des überschüssigen Gases durch trockene Luft

eine Zunahme um 0,1832 g. was mit der aus der Formel berechneten Zahl 0,1878 g nahezu übereinstimmt; bei einem zweiten Versuche betrug die Gewichtszunahme bei 0,5128 g Substanz 0,1206 g; berechnet war dieselbe zu 0,1190 g.

Das Triphenylarsindichlorid raucht nur schwach an der Luft, löst sich leicht in heißem Benzol und krystallisirt daraus in farblosen Tafeln, die bei 171° ohne Zersetzung schmelzen; erhitzt man dasselbe im zugeschmolzenen Rohr höher, so tritt auch bei einer Temperatur von 245° noch keine Spaltung ein, was sich an dem beim Erkalten eintretenden völligen Erstarren der Verbindung leicht erkennen läßt. Steigert man die Temperatur noch höher und hält sie einige Zeit auf etwa 280°, so erstarrt der Inhalt des Rohrs beim Erkalten nicht mehr; es hat bei dieser Temperatur eine völlige Spaltung in Diphenylarsenchlorür und Monochlorbenzol stattgefunden, entsprechend der Gleichung :



Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich deutlich der Geruch nach Chlorbenzol und eine Behandlung seines Inhaltes mit Chlor und Wasser ergab die durch ihre Krystallform, ihre Löslichkeit in Wasser und ihren Schmelzpunkt (174°) so genau charakterisirte Diphenylarsinsäure.

*Triphenylarsinhydroxyd*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}(\text{OH})_2$ . — Wird Triphenylarsindichlorid längere Zeit mit Wasser gekocht, oder besser mit verdünntem Ammoniak, so werden beide Chloratome durch Hydroxylgruppen ersetzt, und beim Verdampfen der Lösung krystallisirt das entstandene Triphenylarsinhydroxyd in farblosen rhombischen (?) Tafeln aus, oder wenn die Lösung ziemlich concentrirt war in kurzen weissen, etwas flachen Nadeln, die auch in Alkohol löslich sind und bei 108° schmelzen.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat :

0,1658 g gaben mit CuO verbrannt 0,0756 H<sub>2</sub>O und 0,8894 CO<sub>2</sub>.

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot (\text{OH})_3$	Gefunden
C	63,53	63,55
H	5,00	5,06.

Beim Stehen über Schwefelsäure, ebenso beim längeren Erhitzen auf 105 bis 110° verwittern die Krystalle und gehen dabei unter Verlust von 1 Molecul Wasser über in das bei 189° schmelzende Triphenylarsinoxyd  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{O}$ .

- 0,2876 g des krystallisirten lufttrockenen Triphenylarsinhydroxyds verloren bei einer Temperatur von 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0172  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 5,10 pC., während der Formel  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}]$  5,29 pC. entsprechen.
- 0,2202 g in gleicher Weise behandelt verloren 0,0118  $\text{H}_2\text{O}$ , entsprechend 5,35 pC.
- 0,2202 g der getrockneten Substanz gaben mit  $\text{CuO}$  verbrannt 0,0864  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,5074  $\text{CO}_2$ .
- 0,2072 g der getrockneten Substanz lieferten 0,0862  $\text{H}_2\text{O}$  und 0,5095  $\text{CO}_2$ .

	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{O}$	Gefunden	
		3.	4.
C	67,08	66,78	67,00
H	4,65	4,63	4,62.

*Triphenylarsinsulfid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsS}$ . — Diese Verbindung erhält man beim längeren Kochen einer Lösung von Triphenylarsin und Schwefel in Schwefelkohlenstoff, oder leichter beim Zusammenschmelzen von Triphenylarsin mit gepulvertem Schwefel als gelblichweiße krystallinische Masse, die sich durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol von beigemengtem Schwefel und durch Auswaschen mit kaltem Aether, in welchem sich das Sulfid nicht löst, von anhängendem Triphenylarsin befreien läßt. Auf diese Weise dargestellt ist die Verbindung aber nur schwer rein, namentlich frei von Triphenylarsin zu erhalten, was sich durch Schmelzpunktsbestimmungen in verschiedenen Proben, die keine constanten (148 bis 156°) und wie sich später ergab stets zu niedrige Zahlen lieferten, leicht feststellen liefs.

Reines Triphenylarsinsulfid erhält man am leichtesten durch Kochen von Triphenylarsindichlorid mit gelbem Schwefelammonium; sobald die Umsetzung vollendet ist, wird die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert und der aus Triphenylarsinsulfid und freiem Schwefel bestehende Niederschlag nach dem Auswaschen aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise das Triphenylarsinsulfid in feinen seideglänzenden Nadeln, die bei  $162^{\circ}$  schmelzen; von Wasser, Schwefelalkalien, Säuren, ebenso von Aether werden dieselben nicht gelöst; in kaltem Alkohol sind sie nur schwer, in siedendem sehr leicht löslich.

Dieses Triphenylarsinsulfid stimmt in seinem Aussehen, seinem Schmelzpunkt, sowie in seinem ganzen Verhalten den Lösungsmitteln gegenüber völlig mit der bei den Vorversuchen erhaltenen Substanz — bei welcher ich der allzu geringen Menge wegen nur eine Verbrennung, nicht aber eine Arsen- und Schwefelbestimmung ausführen konnte — so vollständig überein, daß an der Identität beider nicht zu zweifeln ist.

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts wurde die Substanz mit Soda und etwas Salpeter in einem schwer schmelzbaren, auf der einen Seite verschlossenen Glasrohr bis zur völligen Zersetzung erhitzt, sodann mit einem bedeutenden Ueberschuß concentrirter Salzsäure zur Trockene verdampft, um einerseits die Salpetersäure zu zerstören, andererseits die in geringer Menge aus dem Glase aufgenommene Kieselsäure in die unlösliche Form überzuführen, und alsdann in der wässrigen Lösung des Rückstandes die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt.

0,2708 g auf diese Weise behandelt gaben 0,1892 BaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> S	
S	9,47	9,59.

#### IV. Monotolylarsenverbindungen.

Als einzige Methode, welche sich mit Aussicht auf Erfolg zur Darstellung der namentlich ihrer Isomerieverhältnisse wegen sehr interessanten Monotolylarsenverbindungen werthen liefs, konnte nach den bei der Untersuchung der Phenylarsenverbindungen gesammelten Erfahrungen nur die Einwirkung von Quecksilberditolyl auf Arsenchlorür in Betracht kommen, besonders da bei den auf diesem Wege entstehenden Monotolylarsenchlorüren ein gewisser Rückschluss auf die Stellung der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{AsCl}_2$ -Gruppe im Phenylrest möglich ist.

Bei der Einwirkung von Brom auf Toluol in der Kälte entsteht bekanntlich neben einer geringen Menge Dibromtoluol ein Gemisch, das vorwiegend aus Parabromtoluol und zum kleineren Theil aus Orthobromtoluol besteht; diese beiden Monobromtoluole lassen sich, da ihre Siedepunkte ( $181^\circ$ ) gleich sind, durch fractionirte Destillation nicht trennen, und auch durch starke Abkühlung, wobei die bei  $28,5^\circ$  schmelzende Paraverbindung auskrystallisirt, die Orthoverbindung aber flüssig bleibt, ist nur eine unvollständige Trennung durchführbar, weil die flüssige Verbindung stets noch einen Theil der Paraverbindung gelöst hält.

Zur Darstellung von Quecksilberditolyl benutzten wir daher direct das beim Bromiren von Toluol entstehende Gemisch und stellten daraus in bekannter Weise durch längeres Kochen mit  $1\frac{1}{2}$  procentigem Natriumamalgam unter Zusatz von Petroleum und etwas Essigäther die Quecksilberverbindung dar; die beiden hierbei entstehenden isomeren Quecksilberditolye trennten wir in der von Ladenburg angegebenen Weise durch Umkrystallisiren aus heifsem Benzol und erhielten so etwa zwei Drittel der Gesamtmenge des bei  $235^\circ$  schmelzenden, in verfilzten Nadeln krystallisirenden Quecksilberdi-

tolyls und etwa ein Drittel der bei  $107^{\circ}$  schmelzenden, in großen Tafeln krystallisirenden isomeren Verbindung. Da bei dieser unter  $140^{\circ}$  verlaufenden Reaction eine moleculare Umlagerung beim Eintritt des Quecksilbers an Stelle des Broms im Monobromtoluol nicht wohl anzunehmen ist, so läßt sich, dem Mengenverhältnifs der beiden Quecksilberditolye und dem der beiden Monobromtoluole entsprechend, das hochschmelzende Quecksilberditolyl als Paraverbindung, das niedrigschmelzende als Orthoverbindung betrachten.

Im Folgenden haben wir nur der Kürze halber auch für die aus diesen beiden Quecksilberditolylen entstehenden Monotolylarsenchlorüre und ihre Derivate die Bezeichnung Ortho- und Paraverbindungen gewählt, denn wir sind uns wohl bewußt, daß dieselbe durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bis jetzt noch nicht gerechtfertigt ist; wenn auch diese Bezeichnung der Entstehung und den Eigenschaften dieser Verbindungen zufolge einige Wahrscheinlichkeit für sich hat, so ist doch, um die Frage der Stellung mit genügender Sicherheit entscheiden zu können, vor Allem eine genaue Untersuchung der bei der Oxydation dieser Verbindungen hervorgehenden Stoffe, sowie der Spaltungsproducte der Tetrachlorüre und Oxychloride nothwendig. Da uns eine genügende Menge absolut reinen Materials, wie sie zur Entscheidung dieser Frage unbedingt nöthig ist, zur Zeit noch nicht zur Verfügung stand, so mußten wir von der Durchführung dieses Theils der Untersuchung vorerst noch absehen.

*Monotolylarsenchlorüre*,  $C_6H_4\overset{CH_3}{AsCl_2}$ . — Beim Eintragen von Quecksilberditolyl in Arsenchlorür verläuft die Reaction genau in der gleichen Weise wie bei der Einwirkung von Quecksilberdiphenyl; die Mischung erwärmt sich freiwillig und nimmt dabei eine dunkle Färbung an; eine vollständige Um-



setzung findet jedoch erst nach längerem Kochen bei ziemlich hoher Temperatur (250 bis 260°) statt.

Behandelt man in dieser Weise das bei 107° schmelzende (Ortho-)Quecksilberditolyl mit einem bedeutenden Ueberschuss von Arsenchlorür, so erhält man bei der fractionirten Destillation des Reactionsproducts einen bei 264 bis 265° siedenden Antheil, der durch längeres Stehen über Aetzkalk von Salzsäure befreit und durch wiederholte Destillation gereinigt sich als Monotolylarsenchlorür erwies.

Bei einer Chlorbestimmung nach Carius lieferten 0,3186 g 0,4218 AgCl; ferner gaben beim Verbrennen mit CuO und PbCrO<sub>4</sub> 0,2476 g 0,0624 H<sub>2</sub>O und 0,3216 CO<sub>2</sub>.

	Berechnet für AsCl <sub>2</sub> . C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> . CH <sub>3</sub>	Gefunden
C	35,47	35,39
H	2,96	3,24
Cl	29,90	29,93.

Das (Ortho-)Monotolylarsenchlorür bildet in reinem Zustande eine farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen in einer Mischung aus Glaubersalz und Salzsäure nicht erstarrt; es siedet ziemlich constant bei 264° und läßt sich im Kohlen säurestrom völlig unzersetzt destilliren.

Kocht man das bei 235° schmelzende (Para-)Quecksilberditolyl mit überschüssigem Arsenchlorür, so resultirt beim Fractioniren ein zwischen 260 und 270° destillirender Antheil, aus welchem sich beim längeren Stehen oder Abkühlen ein in farblosen Tafeln, zuweilen auch in langen flachen Nadeln krystallisirender Körper abscheidet, der, einer Analyse zufolge, als eine dem vorher beschriebenen Monotolylarsenchlorür isomere Verbindung betrachtet werden muß.

0,3698 g gaben mit AgNO<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub> im zugeschmolzenen Rohr erhitzt 0,4462 AgCl.

0,2624 g gaben beim Verbrennen mit CuO und PbCrO<sub>4</sub> 0,0748 H<sub>2</sub>O und 0,3404 CO<sub>2</sub>.

	Berechnet für $\text{AsCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$	Gefunden
C	35,47	35,37
H	2,96	3,24
Cl	29,90	29,93.

Dieses (Para-)Monotolylarsenchlorür bildet farblose Krystalle, die nach mehrmaligem Schmelzen und Abgießen des zuletzt erstarrenden Antheils ziemlich constant bei  $31^\circ$  flüssig werden; es siedet bei  $267^\circ$  ohne Zersetzung, doch ist es wie bei allen derartigen hochsiedenden Stoffen vortheilhaft, namentlich gegen Ende der Destillation einen langsamen Kohlen säurestrom durch den Apparat zu leiten, um sich vor den in Folge localer Ueberhitzung und dadurch hervorgerufener theilweiser Zersetzung entstehenden Verlusten zu schützen.

Beide Monotolylarsenchlorüre besitzen in der Hitze einen heftig reizenden, in der Kälte jedoch nur schwachen, nicht unangenehmen aromatischen Geruch, der auffallend an den Geruch frischer Orchideenknollen erinnert; sie rauchen nicht an der Luft, sind bedeutend schwerer als Wasser und werden von diesem weder gelöst, noch in irgend einer Weise verändert; in Alkohol, Aether, Benzol sind sie leicht löslich; mit Chlor bilden sie leicht Additionsproducte, nicht aber mit Brom, welches erst einwirkt, wenn es im Ueberschufs zugefügt wird, und dann eine Spaltung hervorbringt.

*Monotolylarsentetrachloride*,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{AsCl}_4 \end{smallmatrix}$ . — Läßt man auf die beiden Monotolylarsenchlorüre trockenes Chlor einwirken, so findet unter starker Erwärmung eine lebhaft absorbirtion statt und man erhält, wenn die Reaction unter gutem Abkühlen zu Ende geführt wird, nach dem Verjagen des Chlorüberschusses aus dem (Ortho-)Tolylarsenchlorür eine dunkelgelbe Flüssigkeit von Honigconsistenz, die beim Abkühlen nicht erstarrt, aus dem (Para-)Tolylarsenchlorür dagegen eine ebenfalls gelbe, bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssige

krystallinische Masse, die schon bei schwacher Abkühlung völlig erstarrt. Beim Erhitzen spalten sich beide Verbindungen unter Rückbildung von  $\text{AsCl}_3$ ; von Wasser werden sie unter Zischen und starker Erhitzung zersetzt und in die entsprechenden Monotolylarsinsäuren verwandelt; es entweichen dabei Ströme von Salzsäure, und wenn die zugesetzte Wassermenge nicht allzu groß war, erstarrt das Ganze zu einer weissen, mehr oder weniger breiartigen krystallinischen Masse, die sich in siedendem Wasser leicht löst.

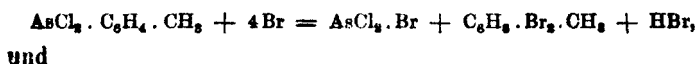
Bei beiden Verbindungen wurde die Chloraufnahme bestimmt und dabei folgende Resultate erhalten :

0,5802 g der Orthoverbindung zeigten eine Gewichtszunahme um 0,1702 g, während sie der Formel  $(\text{AsCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 + \text{Cl}_2)$  entsprechend 0,1733 g betragen müßte.

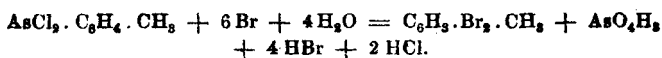
0,9648 g der Paraverbindung; ergaben eine Zunahme von 0,2824 g gegenüber der berechneten von 0,2882 g Chlor.

Läßt man auf Monotolylarsenchlorür Brom einwirken (zu diesem Versuche wurde die Paraverbindung benutzt), so löst es sich in demselben ohne Erwärmung zu einer rothen Flüssigkeit auf; eine Einwirkung tritt erst dann unter starker Erhitzung und Entwicklung von Bromwasserstoff ein, wenn auf ein Molecul des Tolyarsenchlorürs mehr als ein Molecul Brom zugesetzt wird. Gießt man das Reactionsproduct in Wasser, so geht Arsensäure in Lösung und am Boden des Gefäßes scheidet sich ein rothbraunes Oel ab, welches sich nach Entfernung des überschüssigen Broms durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge und Waschen mit Wasser leicht als farblose Flüssigkeit von aromatischem, nur wenig reizendem Geruch erhalten läßt. Da diese Verbindung frei von Arsen war, so konnte nur ein Bromsubstitutionsproduct des Toluols vorliegen, und um rasch entscheiden zu können, ob wir es hier mit einem Mono- oder Dibromtoluol zu thun hatten, führten wir die Substanz durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr in die entsprechende

Benzoëssäure über, denn diese Säuren lassen sich an ihren Schmelzpunkten sehr leicht erkennen. Bei dieser Behandlung erhielten wir eine in farblosen Blättchen krystallisirende, in Wasser ziemlich schwer lösliche Substanz, deren Schmelzpunkt bei 225 bis 226° lag, was mit den Angaben für den Schmelzpunkt der Dibrombenzoëssäure (223 bis 227°), welche aus Metadibromtoluol entsteht, gut übereinstimmt. Die Einwirkung des Broms auf Tolyarsenchlorür entspricht demnach genau der auf die Phenylarsenchlorüre und läßt sich ausdrücken durch die Gleichungen :

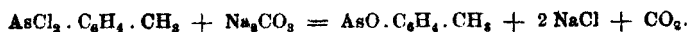


oder wenn man beide Gleichungen zusammenfaßt :



*Monotolyarsenoxyde*,  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{AsO} \end{smallmatrix}$ . — Diese Verbindungen

lassen sich aus den Tolyarsenchlorüren durch Kochen mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Natriumcarbonat darstellen, wobei sich das Oxyd unter Kohlensäureentwicklung, folgender Reactionsgleichung entsprechend, bildet :



Löst man die so entstehende, anfangs harzartige Masse nach dem Auskochen mit Wasser in heissem Alkohol, so hinterbleibt beim Verdunsten des Filtrats ein, gewöhnlich durch einen geringen Gehalt an unverändertem Chlorür mehr oder weniger zäher Rückstand, aus welchem sich die Oxyde durch Auswaschen mit kaltem Aether, in dem sie fast unlöslich sind, leicht in Form eines weissen, der arsenigen Säure ähnlichen Pulvers von schwachem, nicht unangenehm aromatischem Geruch erhalten lassen. Bei der Analyse der beiden Verbindungen gelangten wir zu nachstehenden Zahlen :

0,2498 g Orthotolylarsenoxyd gaben beim Verbrennen mit CuO  
0,0854 H<sub>2</sub>O und 0,4228 CO<sub>2</sub>.

0,4012 g Paratolylarsenoxyd lieferten mit CuO verbrannt 0,1392  
H<sub>2</sub>O und 0,6758 CO<sub>2</sub>.

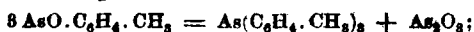
	Berechnet für AsO · C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> · CH <sub>3</sub>	Gefunden	
		Ortho-	Paraverbindung
C	46,16	46,16	45,95
H	3,84	3,80	3,85.

Beide Monotolylarsenoxyde sind in ätzenden Alkalien nur schwer löslich und werden durch Zusatz von Salzsäure aus dieser Lösung unverändert wieder ausgefällt; beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure werden die Chlorüre zurückgebildet; in ihrem Verhalten sind beide Oxyde einander sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch etwas durch ihren Schmelzpunkt und sehr scharf durch die beim stärkeren Erhitzen entstehenden Spaltungsproducte. Bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen beide zu einer zähen trüben Flüssigkeit, die beim Erkalten nur langsam wieder erstarrt; das Schmelzen beginnt bei dem (Ortho-)Monotolylarsenoxyd bei 145 bis 146°, bei der (Para-)Verbindung erst bei 156°; steigert man die Temperatur über den Schmelzpunkt, so tritt eine Abspaltung von arseniger Säure ein. Wird die hierbei entstehende dunkel gefärbte Masse mit Aether ausgekocht, so resultirt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels aus der (Ortho-)Verbindung eine gelbe schmierige harzartige Masse, wahrscheinlich ein Tritolylarsin, aus der (Para-)Verbindung dagegen ein feines Blättchen krystallisirender Körper, der bei 129 bis 130° schmilzt und sich einer Elementaranalyse zufolge als (Para-)Tritolylarsin erwies.

0,0984 g lieferten nach dem Verbrennen mit CuO 0,0552 H<sub>2</sub>O und  
0,2640 CO<sub>2</sub>.

	Berechnet für As(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	Gefunden
C	6,03	6,23
H	72,42	72,64.

Diesem Ergebniss zufolge läßt sich der Verlauf der oben beschriebenen Reaction, welche schon zur Darstellung der entsprechenden Phenylverbindung benutzt wurde, ausdrücken durch die Gleichung :

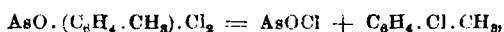


allem Anschein nach ist diese Zersetzung der Arsenoxyde in der aromatischen Reihe eine allgemeine und es läßt sich auf diese Weise höchst wahrscheinlich eine ganze Reihe dreifach substituierter Arsine darstellen.

Da sich das harzartige Spaltungsproduct des Orthotolylarsenoxyds zur Analyse nicht eignete, so liefs ich, in der Hoffnung daraus ein krystallisirendes Oxyd oder Hydroxyd darstellen zu können, Chlor auf dasselbe einwirken und behandelte das unter sehr schwacher Erwärmung allmählig entstehende Additionsproduct mit siedendem, etwas ammoniakhaltigem Wasser, von welchem es nur theilweise gelöst wurde; die beim Erkalten sich trübende Lösung hinterliefs nach dem völligen Verdunsten über Schwefelsäure einen geringen, gelblichen, harzigen Rückstand, welcher von zahlreichen weissen krystallinischen Punkten durchsetzt war. Da die kleine Menge Substanz nach dem Reinigen durch mehrmaliges Umkrystallisiren zum Zweck einer Analyse unmöglich genügen konnte, so mußte der directe Nachweis, dafs auch aus dem Orthotolylarsenoxyd ein Tritolylarsin entstehe, vorerst noch unterbleiben.

*Monotolylarsenoxychloride*,  $\text{C}_6\text{H}_4 \overset{\text{CH}_3}{\text{AsOCl}_2}$ . — Läßt man auf die weissen pulverigen Tolyarsenoxyde trockenes Chlor einwirken, so ballen sich dieselben anfangs zusammen, werden dann unter Gelbfärbung teigig und erstarren bei weiterem Zuleiten von Chlor fast völlig zu einer hellgelben, leicht zusammenbackenden pulverigen Masse, deren Schmelzpunkt sich nicht mit Sicherheit ermitteln liefs; bei der (Para-)Verbindung

scheint er bei etwa 69° zu liegen. Erhitzt man letztere im verschlossenen Rohr über 200°, so entsteht eine krystallinische, von einem aromatisch riechenden Oel durchdrungene Masse; wahrscheinlich zerfällt hierbei die Verbindung in Arsenoxychlorür und ein noch nicht näher untersuchtes Monochlortoluol, entsprechend der Gleichung :



denn beim Auflösen des Rohrinhalts in heissem Wasser unter Zusatz von zwei Tropfen verdünnter Salzsäure gab, nach Zusatz eines Ueberschusses von Silbernitrat, das Filtrat beim Versetzen mit Ammoniak den charakteristischen hellgelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber.

Bei beiden Oxychloriden wurde die Chlorzunahme bestimmt und folgende Zahlen erhalten :

0,4648 g Orthotolylarsenoxyd ergaben beim Sättigen mit Chlor eine Gewichtszunahme um 0,1268 g, was der aus der Formel ( $\text{AsO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7 + \text{Cl}_2$ ) berechneten Gewichtvermehrung von 0,1264 g ziemlich genau entspricht; ebenso zeigten 0,3276 g Paratolylarsenoxyd eine Zunahme um 0,1290 g, während die berechnete Chlormenge 0,1282 g beträgt.

Wird (Para-)Monotolylarsenoxyd mit Bromdampf behandelt, so wird dieser unter Erwärmung absorbiert und es entsteht eine gelbe dickflüssige Masse; leitet man über dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur zur Entfernung des überschüssigen Broms trockene Luft, so wird die Verbindung bald fest und fast farblos und giebt, wie durch Wägung constatirt wurde, das addirte Brom fast vollständig wieder ab; kühlt man das Additionsproduct dagegen auf 0° ab und leitet nun zur Entfernung des Bromüberschusses einen kräftigen Strom trockener Luft oder Kohlensäure darüber, so hinterbleibt eine feste rothgelbe Verbindung, welche sich mit Wasser leicht in Bromwasserstoff und (Para-)Monotolylarsinsäure umsetzt; einer Bestimmung der aufgenommenen Brommenge zufolge

kommt diesem Monotolylarsenoxybromid die Formel  $\text{AsO}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Br}_2$  zu, denn

0,2066 g Oxyd ergaben eine Gewichtsvermehrung um 0,1828 g, während sich dieselbe aus obiger Formel zu 0,1816 g berechnet.

Es ist dies ein weiterer Beweis dafür, daß die Fähigkeit des Arsens, dem Brom gegenüber fünfwerthig aufzutreten, lediglich von den Elementen und Atomgruppen abhängig ist, durch welche ein Theil der freien Valenzen des Arsenatoms gesättigt ist; denn alle Versuche, aus dem Monotolylarsenchlorür das diesem Oxybromid entsprechende Chlorobromid darzustellen, blieben völlig erfolglos.

*Monotolylarsinsäuren*,  $\text{C}_6\text{H}_4\overset{\text{CH}_3}{\text{AsO}}(\text{OH})_2$ . — Die beiden isomeren Säuren entstehen, wie schon angegeben wurde, aus den Tetrachloriden oder Oxychloriden durch Zersetzen mit Wasser und lassen sich aus letzterem leicht krystallisirt erhalten; in salzsäurehaltigem Wasser lösen sie sich beim Erwärmen in großer Menge auf; beim Erkalten trübt sich diese Lösung milchig und die Säuren, oder vielleicht die entsprechenden Oxychloride, scheiden sich, wenn erhebliche Mengen Salzsäure vorhanden sind, als Oel aus, das erst nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol, in dem die beiden Säuren ebenfalls sehr leicht löslich sind, erhält man sie beim Verdunsten in sehr feinen, wollartig vereinigten Nadeln; in Aether sind dieselben fast unlöslich. Mit den Alkalien, welche von beiden Säuren vollständig neutralisirt werden, vereinigen sie sich zu sehr leicht löslichen Salzen.

Einen höchst charakteristischen Unterschied zeigen die beiden Monotolylarsinsäuren in ihrem Verhalten bei höherer Temperatur, lassen sich übrigens auch schon an der Form, in welcher sie zu krystallisiren pflegen, recht gut unterscheiden.

Die (Ortho-)Monotolylarsinsäure bildet aus Wasser kry-



stallisirt feine verfilzte oder zu kurzen Büscheln, zuweilen auch zu strahligen Gruppen vereinigte Nadeln, die auf 152° erhitzt zu erweichen beginnen und bei 159 bis 160° völlig zu einer farblosen durchsichtigen Flüssigkeit schmelzen.

Beim Verbrennen mit CuO lieferten 0,1400 g Substanz 0,0582 H<sub>2</sub>O und 0,1994 CO<sub>2</sub>.

	Berechnet für AsO(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub> ).(OH) <sub>2</sub>	Gefunden
C	88,80	88,84
H	4,17	4,22.

Erhitzt man die Säure längere Zeit auf 105 bis 110°, so tritt keine nennenswerthe Gewichtsverminderung ein; steigert man die Temperatur dagegen bis zum Schmelzpunkt der Säure und hält sie längere Zeit auf gleicher Höhe, so erstarrt diese allmählig zu einer weissen seidglänzenden, auf der Oberfläche schwach gelblich gefärbten krystallinischen Masse, welche bei weiterem Erhitzen nicht mehr schmilzt und der eingetretenen Gewichtsabnahme entsprechend als Anhydrid der Orthotolyarsinsäure AsO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub> betrachtet werden mufs.

0,5674 g der lufttrockenen Säure ergaben beim Erhitzen einen Gewichtsverlust von 0,0476 g, entsprechend 8,36 pC.

Aus der Formel AsO(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>).(OH)<sub>2</sub> — H<sub>2</sub>O berechnet sich derselbe zu 8,38 pC.

Die (Para-)Monotolyarsinsäure krystallisirt aus Wasser in farblosen, 2 bis 3 cm langen dünnen Nadeln, die beim Erhitzen weder erweichen noch schmelzen; steigert man die Temperatur bis gegen 300°, so färbt sich die Säure allmählig braun und bei weiterem Erhitzen tritt, wie das auch bei der Orthoverbindung der Fall ist, unter Abscheidung von Arsen und Kohle völlige Zersetzung ein. Die Analyse führte bei dieser Säure zu folgenden Zahlen :

0,8008 g gaben beim Verbrennen mit CuO 0,1212 H<sub>2</sub>O und 0,4280 CO<sub>2</sub>; bei einer Arsenbestimmung lieferten 0,5642 g 0,4942 AsO<sub>4</sub>Mg.NH<sub>4</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)(\text{OH})_2$	
As	84,72	84,57
C	38,89	38,81
H	4,17	4,47

Beim Erhitzen werden die glänzenden Krystallnadeln schon bei etwa  $95^\circ$  matt und gehen nach kurzem Erhitzen auf  $105$  bis  $110^\circ$  völlig in das Anhydrid über.

0,5170 g der lufttrockenen Säure ergaben dabei einen Gewichtsverlust von 0,0436 g, entsprechend 8,43 pC., während die für die Anhydridbildung berechnete Gewichtsabnahme 8,33 pC. beträgt.

Erhitzt man die Monotolylarsinsäuren mit concentrirter Salpetersäure, so findet, wie sich schon aus dem Auftreten rothbrauner Dämpfe schliessen läßt, eine Oxydation statt und die nach dem Verjagen des Säureüberschusses hinterbleibenden Producte stimmen, wie sich aus der Beobachtung der Schmelzpunkte ergab, nicht mehr mit den ursprünglichen Verbindungen überein; höchst wahrscheinlich hat hierbei eine Ueberführung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe in die Carboxylgruppe stattgefunden, so daß die entstehenden neuen Säuren sich als Benzoësäuren betrachten lassen, in denen ein Wasserstoffatom im Phenylrest durch die einwerthige Gruppe  $\text{AsO}_3\text{H}_2$  ersetzt ist.

Bei den kleinen Mengen, mit denen wir hierbei arbeiten mußten, gelang es uns leider bis jetzt noch nicht, diese Verbindungen völlig rein, namentlich von constantem Schmelzpunkt zu erhalten und wir konnten daher die Untersuchung dieser interessanten Körper vorerst noch nicht durchführen.

(Ortho-)Monotolylarsinsäures Silber,  $\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)\text{O}_2\text{Ag}_2$ .  
— Versetzt man eine mit reiner Natronlauge genau neutralisirte Lösung der (Ortho-)Säure mit Silbernitrat, so entsteht ein weißer amorpher Niederschlag, der in Wasser und in verdünntem Alkohol kaum spurenweise löslich ist und auch bei längerem Kochen damit nicht krystallinisch wird.

Bei einer Silberbestimmung lieferten 0,1860 g des lufttrockenen Salzes nach dem Ausfällen seiner salpetersauren Lösung mit verdünnter Salzsäure 0,0908 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{Ag}_2$	
Ag	50,28	50,24.

(*Para*-) *Monotolylarsinsaures Silber*,  $\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{Ag}_2$ .  
 — Dieses Salz wird wie das vorhergehende durch Wechselsersetzung dargestellt und ist diesem sehr ähnlich; beim Kochen mit verdünntem Alkohol wird es leicht krystallinisch, färbt sich aber dabei stets etwas braun.

0,1892 g der lufttrockenen Substanz lieferten 0,0928 AgCl, entsprechend 50,18 pC. Silber, statt der aus der Formel berechneten 50,23 pC.

(*Para*-) *Monotolylarsinsaures Kalium*,  $\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{HK}$ .  
 — Verdampft man eine mit reiner Kalilauge genau neutralisirte Lösung der (*Para*-)Säure auf dem Wasserbade, so hinterbleibt eine nicht krystallinische gummiartige Masse, die bei 100° getrocknet ein weißes Pulver bildet, das an der Luft sehr rasch feucht wird und zerfließt.

0,8010 g des bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Salzes lieferten 0,2928 Kaliumplatinchlorid.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{HK}$	
K	15,89	15,54.

Löst man Orthotolylarsinsäure in Barytwasser und fällt aus dieser Lösung durch Einleiten von Kohlensäure den im Ueberschufs vorhandenen Baryt, so scheidet sich beim Verdampfen das *Barymsalz* in undeutlich krystallinischen Krusten aus, die in kaltem Wasser etwas leichter löslich sind als in heißem; durch langsames Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure gelingt es nicht, das Salz in deutlichen ausgebildeten Krystallen zu erhalten; dasselbe ist, wie sich beim Erhitzen einer gewogenen Menge ergab, frei von Krystallwasser und muß einer Baryumbestimmung zufolge als saures Salz betrachtet werden.

0,8968 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben beim Ausfällen des Baryts aus salzsaurer Lösung durch verdünnte Schwefelsäure 0,1636  $\text{BaSO}_4$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$[\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4, \text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{H}]_2\text{Ba}$	
Ba	24,16	24,10.

(*Para*-) *Monotolyarsins. Baryum*,  $[\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4, \text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{H}]_2\text{Ba}$ .  
 -- Dieses Salz löst sich genau in derselben Weise darstellen, wie das vorhergehende, dem es bezüglich seiner Löslichkeit in Wasser sehr ähnlich ist; beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung erhält man dieses Salz jedoch ziemlich leicht in feinen weissen glänzenden verfilzten Nadeln, die ebenfalls frei von Krystallwasser sind.

Bei einer Baryumbestimmung lieferten 0,2670 g des bei 100° getrockneten Salzes 0,1098 Baryumsulfat, entsprechend 0,064532 g oder 24,17 pC. Baryum, statt der aus der obigen Formel berechneten 24,16 pC.

(*Ortho*-) *Monotolyarsins. Calcium*,  $\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4, \text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{Ca}$ .  
 -- Versetzt man eine kalte Lösung der Orthotolyarsinsäure mit Chlorcalcium, dann mit Ammoniak, so entsteht kein Niederschlag; sobald aber die Flüssigkeit erwärmt wird, beginnt sie sich zu trüben und bei weiterem Erhitzen entsteht ein weisser krystallinischer wasserfreier Niederschlag, der sich beim Erkalten der Flüssigkeit theilweise wieder löst. Die Bestimmung des Calciumgehaltes führte zu folgenden Zahlen :

0,1534 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten beim Ausfällen der salzsauren Lösung durch verdünnte Schwefelsäure und Alkohol 0,0804  $\text{CaSO}_4$ ; bei einer zweiten Bestimmung gaben 0,3216 g 0,1698  $\text{CaSO}_4$ .

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4, \text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{Ca}$	I.	II.
Ca	15,74	15,42	15,53.

*Saures (Para-) Monotolyarsinsaures Calcium*,  $[\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4, \text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{H}]_2\text{Ca}$ . -- Versetzt man eine heisse, etwas Chlorcalcium enthaltende Lösung der Paratolyarsinsäure mit Ammoniak, so scheidet sich ein wasserfreies saures Salz von obiger Zusammensetzung in Form eines aus feinen perlmutterglänzenden, fettig sich anführenden Blättchen bestehenden

Niederschlags aus, der sich in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht löst und dem entsprechenden Salze der Monophenylarsinsäure sehr ähnlich ist. Uebersättigt man dagegen eine kalte mit Chlorcalcium versetzte Lösung der (Para-)Säure mit Ammoniak, so bleibt dieselbe wie bei der (Ortho-)Säure klar und erst wenn man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt bildet sich ein weißer pulveriger Niederschlag; läßt man eine solche kalt bereitete klare Lösung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entstehen büschelig vereinigte, höchst feine Nadeln und beim Verdunsten der rückständigen Lösung über Schwefelsäure scheiden sich noch weitere Mengen des Salzes in Form von warzenförmigen harten, strahlig kristallinischen Gebilden aus, welche das Aussehen erstarrter Fetttröpfchen besitzen. Beide Verbindungen, die auf kaltem Wege wie die in der Hitze dargestellte, sind saure Salze, wie sich bei der Bestimmung ihres Calciumgehalts ergab.

- I. 0,8264 g des aus siedender Lösung gefällten, bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,0982 CaSO<sub>4</sub>.
- II. 0,8810 g des bei gewöhnlicher Temperatur auskristallisirten, bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1098 CaSO<sub>4</sub>.

Berechnet für		Gefunden	
$[\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{H}]_2\text{Ca}$		I.	II.
Ca	8,51	8,40	8,48.

(*Para*-)Monotolylarsins. Kupfer,  $\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{Cu}$ .

— Diese Verbindung entsteht beim Vermischen einer mit reiner Natronlauge genau neutralisirten Lösung der Paratolylarsinsäure mit einer möglichst neutralen Lösung von Kupfersulfat als blaugrüner, in Wasser unlöslicher, in verdünnten Säuren leicht löslicher Niederschlag. Eine Kupferbestimmung, welche in der bei den Kupfersalzen der Phenylarsinsäuren angegebenen Weise ausgeführt wurde, führte zu folgenden Zahlen :

0,2646 g der lufttrockenen Substanz lieferten 0,0758 CuO.

Berechnet für		Gefunden
$\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_2\text{O}_2\text{Cu}$		
Cu	22,83	22,86.

*(Para-)Monotolylarsinsäures Blei, AsO(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>)O<sub>2</sub>Pb.*

— Man erhält dieses Salz in Form eines weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlags beim Vermischen einer neutralen Lösung eines Alkalisalzes der Paratolylarsinsäure mit einer Lösung von Bleiacetat; eine Bleibestimmung in dem bei 100° getrockneten Salz führte zu einer obiger Formel entsprechenden Zahl.

0,1928 g Substanz ergaben nach dem Ausfällen der Lösung in verdünnter Salpetersäure mittelst verdünnter Schwefelsäure und Alkohol 0,1394 PbSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	AsO(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .CH <sub>3</sub> )O <sub>2</sub> Pb	
Pb	49,10	49,95.

Diesem Ergebniss der Untersuchung ihrer Salze zufolge ist das Verhalten der Monotolylarsinsäuren im Allgemeinen dem der Monophenylarsinsäure sehr ähnlich, denn auch bei diesen beiden Säuren sind die Salze mit den Alkalien und Erdalkalien vorwiegend saurer, die mit den Schwermetallen neutraler Natur und nur die Orthosäure, deren saures Calciumsalz nicht erhalten werden konnte, macht hierin eine Ausnahme; umgekehrt vermag die Parasäure kein normales Calciumsalz zu bilden und unterscheidet sich dadurch wesentlich von der Monophenylarsinsäure, bei welcher sich ein solches leicht erhalten liefs. Obwohl nun die Unterschiede der beiden Monotolylarsinsäuren und ihrer genannten Salze höchst charakteristisch sind, ist es uns bis jetzt noch nicht gelungen, auf Grund derselben einen Weg ausfindig zu machen, auf welchem sich in einfacher Weise eine Trennung der beiden Isomeren durchführen läfst, was namentlich deshalb von Wichtigkeit wäre, weil das nicht erstarrende Destillat, aus welchem das Paratolylarsenchlorür auskrystallisirt ist, höchst wahrscheinlich auch die Orthoverbindung enthält; es mufs daher Aufgabe einer späteren Untersuchung sein, durch genaue Bestimmung der Löslichkeit verschiedener monotolylarsinsaurer Salze die Grundlagen für eine Trennungsmethode der beiden isomeren Säuren zu finden.

---