

## VI.

Geschrotenes Ger'menmalz wurde mit Alkohol übergossen, nach 24 Stunden decantirt, getrocknet, mit Glycerin extrahirt und colirt. Die Flüssigkeit wurde nun in eine Mischung von 1 Theil 92procentigem Alkohol und  $\frac{1}{2}$  Theil Aether gegossen und nach dem Absetzen decantirt und getrocknet. Man erhielt so ein weisses Pulver, das weder mit Schwefelsäure gekocht, noch mit Kleister digerirt, die Fehling'sche Lösung reducirt und auch mit Millon's Reagenz keine Reaction giebt. Dieses nach Angabe Gorup's dargestellte, peptonisirende Ferment verhielt sich wie folgt. Mit Salzsäure digerirt gibt das Filtrat mit dem Biuretreaagenz bläulich-blau; mit Blutfibrin mit oder ohne Salzsäure 6—8 Stunden bei 30—40° R. digerirt, giebt es mit Natronlauge und Kupfersulfat nichts; mit Eiweiss und Salzsäure rothviolett.

Ich bin daher der Meinung, dass die Proteine der Würze und des Bieres aus speciellen Peptonen und Parapeptonen bestehen, dass die neue Peptonreaction auf diese keine Anwendung findet, und dass die Reaction selbst von zweifelhafter Qualität ist.

München, 22. März 1877.

### 157. A. Michaelis: Ueber aromatische Arsenverbindungen.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Carlsruhe.)

Dritte Mittheilung.

(Eingegangen am 23. März.)

#### Phenylarsentetrachlorid $C_6H_5AsCl_4$ .

Diese Verbindung entsteht, wie ich schon früher<sup>1)</sup> angegeben, durch directe Addition von Chlor zu Phenylarsenchlorür. Man erhält sie alsdann als dicke Flüssigkeit. Ich habe jetzt gefunden, dass diese bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 0° schnell zu breiten gelben Nadeln erstarrt, die erst bei 45° wieder schmelzen, einmal geschmolzen aber sehr lange flüssig bleiben. Das Phenylarsentetrachlorid ist also bei gewöhnlicher Temperatur fest.

An feuchter Luft zersetzt es sich sehr schnell, indem zuerst Phenylarsenoxychlorid  $C_6H_5AsOCl_2$ , dann Monophenylarsinsäure  $C_6H_5AsO(OH)_2$  entstehen. 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 H durch Chlor ersetzt. So entsteht durch Einwirkung von Phenylarsentetrachlorid auf Essigsäure keine Spur

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1566.

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



Ein dem Phosphenylchlorobromid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2\text{Br}_2$  entsprechendes Phenylarsenchlorobromid 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 beendeter Reaction wurde alles in Wasser gegossen. Es schied sich eine weisse Krystallmasse aus, die sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als Paradibrombenzol (Schmp. 89°) ergab und in wässriger Lösung war Arsensäure, Bromwasserstoffsäure und Chlorwasserstoffsäure. Danach erfolgt die Einwirkung gemäss der Gleichung:



Kammerer<sup>2)</sup> und ich haben früher gezeigt, dass das Phosphenylchlorobromid eine ganz entsprechende Zersetzung, aber erst bei 150°, erleidet. Das Arsen wird also bei weitem leichter vom Benzol abgespalten als der Phosphor.

### Phenylarsenoxyd $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$ .

Diese Verbindung wird durch Einwirkung einer Lösung von kohlen-saurem Natrium auf Phenylarsenchlorür erhalten, also gerade so wie Baeyer das Kakodyloxyd aus Kakodylchlorid erhielt. Man übergiesst das Phenylarsenchlorür mit Wasser (von welchem es nicht verändert wird), 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

<sup>1)</sup> Statt  $\text{AsCl}_2\text{Br}$  kann auch  $\text{AsCl}_3$  und  $\text{AsBr}_3$  gebildet sein, indem  
 $3\text{AsCl}_2\text{Br} = 2\text{AsCl}_3 + \text{AsBr}_3.$

<sup>2)</sup> Diese Ber. VIII, 1807.

Schwefelsäure verdunsten. Es scheidet sich dann das Oxyd in krystallinischen Krusten aus. Ein so grosses Krystallisationsvermögen wie die Monophenylarsinsäure oder wie das Kakodyloxyd zeigt es nicht.

Das Phenylarsenoxyd hat bei gewöhnlicher Temperatur einen charakteristischen, an Anis erinnernden Geruch, beim Erwärmen dagegen wirkt es stark reizend, die Schleimhäute der Nase insbesondere heftig afficirend. Es ist etwas 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 könnte ja auf diese Weise nur Oxyd und Salzsäure entstehen, die wieder auf einander einwirken würden. Leitet man durch erhitztes Chlorür feuchte Kohlensäure, so wird die entstandene Salzsäure stetig mit fortgenommen und es bildet sich, wiewohl nur langsam, Phenylarsenoxyd.

Das Phenylarsenoxyd ist in wässrigem Ammoniak kaum, leicht in Natronlauge löslich. Es entsteht dann dieselbe Verbindung, die sich durch Einwirkung von Natronlauge auf Phenylarsenchlorür bildet, wahrscheinlich  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_2\text{Na}_2$ . Durch Zusatz der entsprechenden Menge verdünnter Säure wird das Oxyd wieder gefällt.

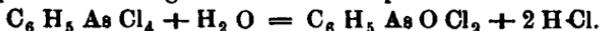
Erhitzt man das Oxyd über seinen Schmelzpunkt, so zersetzt es sich, ohne aber dabei zu verkohlen. Es entsteht eine dicke, allmählig krystallinisch erstarrende, hoch siedende Flüssigkeit und ein weisses Sublimat. Beide lassen sich leicht durch Alkohol trennen, in dem das letztere unlöslich ist. Das Sublimat ergab sich als arsenige Säure. Danach sind die Krystalle wahrscheinlich Triphenylarsin, das nach der Gleichung

$$3\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO} = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As} + \text{As}_2\text{O}_3$$

entstanden sein kann.

#### Phenylarsenoxychlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsOCl}_2$ .

Diese Verbindung entsteht, wenn man zu Phenylarsentetrachlorid die entsprechende Menge Wasser hinzutropfen lässt:



Da das Oxychlorid aber nicht unzersetzt flüchtig ist, so ist es so schwer rein zu erhalten. Sehr leicht und vollkommen rein erhält man es dagegen durch Einwirkung von Chlor auf Phenylarsenoxyd. Das Oxyd addirt das Chlor unter starker Erwärmung fast ebenso leicht als das Chlorür. 4.4 gr. Phenylarsenoxyd nahmen 1.8 gr. Chlor auf,

während sich der Formel  $C_6H_5AsOCl_2$  entsprechend 1.848 gr. berechnen. Die Addition verläuft also vollkommen quantitativ. Eine Chlorbestimmung ergab:

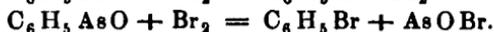
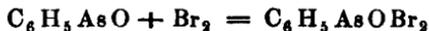
	Gefunden.	Berechnet.
Cl	29.58	29.70.

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

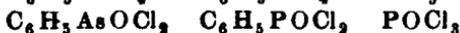


Das Phenylarsenchlorür nimmt weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei seinem Siedepunkte Sauerstoff auf.

Brom wirkt auf Phenylarsenoxyd sehr heftig unter bedeutender Wärmeentwicklung ein. Es entsteht dabei Phenylarsenoxylbromid, gleichzeitig bildet sich aber auch Brombenzol, indem Arsen vom Phenylrest abgespalten wird. Auch durch Abkühlung mit Eis und Kochsalze lässt sich die letztere Reaction nicht ganz vermeiden. Die Einwirkung erfolgt also gemäss den Gleichungen:

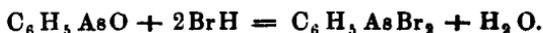


Aus der Existenz der beschriebenen Verbindungen geht hervor, dass das Arsenchlorür, welches als solches weder ein Pentachlorid, noch ein Oxytrichlorid zu bilden vermag, sich, sobald an Stelle eines Atoms Chlor Phenyl getreten ist, den Chloriden des Phosphors und Antimons ganz analog zeigt. Die Verbindungen:



entsprechen sich vollständig. Durch seine chlorirende Eigenschaft nähert sich aber das Phenylarsentetrachlorid mehr dem Antimonpentachlorid als dem Phosphorpentachlorid.

Phenylarsenbromür  $C_6H_5AsBr_2$  entsteht durch Erwärmen des Phenylarsenoxys mit concentrirter Bromwasserstoffsäure:



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

	Gefunden.	Berechnet.
Br	51.16	51.28.

Das spec. Gew. bei 15° ist 2.0983. Brom (1 Mol.) wirkt auf Phenylarsenbromür (1 Mol.) sogleich unter Zischen und Wärmeentwicklung ein, es bildet sich aber kein Phenylarsentetrabromid, sondern Arsenbromid und Monobrombenzol:

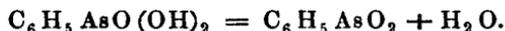


#### Diäthylphenylarsin $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Lässt man mit Benzol oder Aether verdünntes Phenylarsenchlorür 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 unangenehmen, aber nur schwachem Geruch. Siedepunkt 240°. Von concentrirter Salzsäure wird das Diäthylphenylarsin nicht gelöst, Chlor wird begierig absorbirt indem schön krystallisirendes Diäthylphenylarsinchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  entsteht. Jodäthyl verbindet sich in der Kälte nicht mit dem Arsin, wohl aber beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Das Triäthylphenylarsoniumjodid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{J}$  ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in derben Nadeln. Die ausführliche Beschreibung dieser Verbindungen wird an einer andern Stelle erfolgen.

#### Monophenylarsinsäureanhydrid $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_2$ (Nitrobenzol der Arsenreihe).

Diese Verbindung entsteht durch Erhitzen der Monophenylarsinsäure auf 140°:



2.4234 Gr. Monophenylarsinsäure verloren nach 2 stündigem Erhitzen auf 140°, 0.2204 Gr. während obige Gleichung 0.2158 Gr. verlangt. Eine Verbrennung ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
C	39.13	39.13
H	2.97	2.71.

Das Monophenylarsinsäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}_2$  ist ein weisses amorphes Pulver, das beim Erhitzen sich ohne vorher zu schmelzen unter Kohleabscheidung zersetzt. Es nimmt an der Luft kein Wasser auf, wohl aber wenn es in Wasser gelöst wird. Es krystallisirt dann Monophenylarsinsäure aus.

Diese Verbindung entspricht in der Arsenreihe dem Nitrobenzol und scheint sich auch wie dieses durch nascirenden Wasserstoff reduciren zu lassen. Wenigstens hört, wenn man eine Lösung des Anhy-

drids oder auch der Säure zu Zink und Salzsäure hinzubringt, die Wasserstoffentwicklung sofort auf, und man bemerkt den unangenehmen Geruch eines Arsins. Mit dem weiteren Studium dieser Reduction bin ich noch beschäftigt.

Carlsruhe, 26 März 1877.

**158. A. Michaelis: Ueber Diphenylphosphorchlorür und Derivate.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Carlsruhe.

(Eingegangen am 29. März.)

Ich habe schon früher in Gemeinschaft mit Graeff<sup>1)</sup> gezeigt, dass durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphenylchlorid Diphenylphosphorverbindungen entstehen, damals aber nur Diphenylphosphinsäure untersucht. 35 Grm. völlig trocknes Quecksilberdiphenyl wurden mit einem Ueberschuss von Phosphenylchlorid (30 Grm.) am umgekehrten Kühler eine Stunde auf 220 — 230° erhitzt, dann die dunkle fast ganz feste Masse mit wasserfreiem Benzol ausgezogen, filtrirt und destillirt. Nachdem das Benzol übergegangen, destillirte zuerst unverändertes Phosphenylchlorid über, dann stieg das Thermometer rasch bis 300°. Es destillirte nun eine farblose Flüssigkeit, die sich nach nochmaliger Rectification als

Diphenylphosphorchlorür  $(C_6 H_5)_2 P Cl$  erwies. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	16.10	16.07.

Das Diphenylphosphorchlorür ist eine farblose, sehr dicke Flüssigkeit, die von Wasser nur wenig verändert wird und gegen 300° destillirt. An der Luft bildet sich daraus unter gleichzeitiger Einwirkung von Sauerstoff und Feuchtigkeit Diphenylphosphinsäure. Die Bildung des Diphenylphosphorchlorürs geht nach der Gleichung:  $(C_6 H_5)_2 Hg + C_6 H_5 P Cl_2 = C_6 H_5 Hg Cl + (C_6 H_5)_2 P Cl$  vor sich

Diphenylphosphortrichlorid  $(C_6 H_5)_2 P Cl_3$  entsteht leicht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, wenn man zu Diphenylphosphorchlorür Chlor leitet. 4 Grm. des Chlorids nahmen 1.26 Grm. Chlor auf, während sich für die Formel  $(C_6 H_5)_2 P Cl_3$  1.28 Grm. berechnen. Das Trichlorid sieht dem Phosphorpentachlorid oder Phosphenyltetrachlorid sehr ähnlich, wird aber erst von heissem Wasser vollständig zersetzt.

Es entsteht dann

Diphenylphosphinsäure  $(C_6 H_5)_2 P O . O H$ .

Diese Säure ist schon früher von Graeff und mir beschrieben worden. Man erhält sie am einfachsten durch Oxydation des Diphe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1804.