

wird¹⁾. Diese auffallenden Differenzen bedürfen der Aufklärung, beziehungsweise der Richtigstellung. Bevor ich mich daher endgiltig über die Identität oder Verschiedenheit der vorliegenden Gallussäure ausspreche, will ich weitere vergleichende Versuche anstellen, über die ich seiner Zeit berichten werde.

Aus dem so eben Besprochenen geht hervor, dass das Kinoïn²⁾ bei der Behandlung mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre in Chlormethyl, Gallussäure und Brenzkatechin zerfällt und daher als ein Gallussäure-Brenzkatechin-Methyläther angesehen werden kann, dem die früher angeführte, mit den verzeichneten Analysen genau übereinstimmende Formel $C_{14}H_{12}O_6$ zukommen muss.

Bei der trockenen Destillation liefert das Kinoroth wenig eines wässerig-ölgigen Destillats, während die Hauptmasse der Substanz verkohlt. Bei der Fraktionirung des übergegangenen Oeles erhielt man hauptsächlich Phenol und Brenzkatechin. Dem ersteren waren geringe Mengen eines äherartigen Körpers (Anisol, Guajakol) beigemischt, da beim Erhitzen desselben mit HCl etwas Chlormethyl entstand; eine Trennung vom überschüssigen Phenol konnte jedoch eben wegen den unbedeutenden Quantitäten nicht vorgenommen werden.

Wien, Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.

495. W. La Coste und A. Michaelis: Ueber Mono- und Diphenylarsenverbindungen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]
(Eingegangen am 26. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Leichtigkeit, mit der sich Phosphenylchlorid in grosser Menge direct aus Phosphorchlorür und Benzol darstellen lässt, veranlasste uns zu untersuchen, ob sich diese Reaction nicht verallgemeinern, namentlich zur Darstellung des dem Phosphenylchlorid entsprechenden Monophenylarsenchlorürs verwerthen lasse, und so zum Ausgangspunkt für die Darstellung einer grossen Reihe organischer Arsenverbindungen werden könne.

Ein Gemenge aus 1 Liter Arsenchlorür und $\frac{1}{2}$ Liter Benzol wurde etwa 40 Stunden lang im Phosphenylapparat erhitzt und sodann fractionirt; es ergab sich dabei ein zwischen 240 und 260° siedender Antheil, der zu einer blättrig krystallinischen, von einer ölgigen Flüssigkeit durchdrungenen Masse erstarrte, und durch seinen, namentlich in der Wärme heftig reizenden Geruch, sowie durch seine energisch ätzende Wirkung auf die Haut die Anwesenheit von Monophenylarsenchlorür verrieth.

¹⁾ Nachträglich ersehe ich aus den Annalen der Chemie 179, 236, dass Stenhouse den Schmelzpunkt des reinen Pyrogallols bei 131.5° findet.

²⁾ Aus dem Kinoroth wurden die nämlichen Spaltungsprodukte erhalten.

Der krystallinische Körper, welcher sich nebenbei gebildet hatte, wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten und als Diphenyl (Schmelzpunkt 70—71^o) erkannt. Da eine Trennung desselben von dem Monophenylarsenchlorür weder durch Fractioniren, noch durch Lösungsmittel bewirkt werden konnte, so stellten wir zum Nachweis, dass sich letzteres wirklich gebildet hatte, aus einem Theil des erhaltenen Reactionsproduktes Monophenylarsensäure dar, indem wir in die unter Wasser geschmolzene Masse Chlor bis zur Sättigung einleiteten; aus dem Filtrat schied sich beim Verdampfen eine beträchtliche Menge schöner, nadelförmiger Krystalle aus, von reiner Monophenylarsensäure $C_6H_5AsO(OH)_2$. Den Eigenschaften dieser von dem einen von uns beschriebenen¹⁾ Säure ist Folgendes noch beizufügen. Beim Erhitzen beginnt die Säure schon bei 158^o zu erweichen, doch tritt kein völliges Schmelzen ein, indem unter Entweichen von Wasser nicht schmelzendes Anhydrid entsteht. Erhitzt man stärker, so findet unter Abscheidung von Arsen und Kohle Zersetzung statt; beim längeren Kochen mit Chromsäuregemisch wird sie nicht verändert; durch Zink findet weder in alkalischer, noch in saurer Lösung eine Reduction statt. Die Salze der Säure mit den Alkalien und Erdalkalien sind nach der Formel $C_6H_5AsO \cdot O_2HM$, beziehungsweise $(C_6H_5AsO \cdot OH)_2O_2M$ zusammengesetzt; nur die Schwermetalle geben normale Salze. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich und konnten, mit Ausnahme des Ammoniumsalses, welches jedoch rasch verwittert und leicht Ammoniak verliert, nicht krystallisirt erhalten werden. Das Calciumsalz ist ziemlich schwer löslich und bildet, durch Fällung hergestellt, perlmutterglänzende, fettig sich anfühlende Blättchen. Das Bariumsalz ist in kaltem Wasser leicht, etwas schwerer in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Verdunsten seiner Lösung über Schwefelsäure in strahlig gruppirten, kurzen Nadeln; beide Salze enthalten kein Krystallwasser. Die Salze mit Schwermetallen erhält man in Form amorpher Niederschläge.

Monophenyltriäthylarsoniumjodid $C_6H_5 \cdot As(C_2H_5)_3J$. Diese Verbindung²⁾ lässt sich sehr leicht aus dem Gemisch von Diphenyl und Monophenylarsenchlorür erhalten, wenn man zu einer Lösung derselben in Benzol Zinkäthyl zutropfen lässt, das mit dem dreifachen Volum Benzol verdünnt ist. Nach dem Abdestilliren des Benzols scheidet man durch Kalihydrat das entstandene Monophenyl-diäthylarsin, in welchem alles Diphenyl gelöst ist, ab, trennt es mittelst eines Scheidetrichters von der alkalischen Lauge und führt es durch Erhitzen mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre in das Arsonium-

¹⁾ Diese Berichte IX, 1568.

²⁾ Ebendasselbst X, 626.

jodid über, das dann durch Umkrystallisiren aus Wasser von dem anhängenden Diphenyl befreit wird; eine Jodbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot As(C_2H_5)_3 J$
J	34.56 pCt.	34.69 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 112 bis 113⁰; erhitzt man sie im Kohlensäurestrom vorsichtig stärker, so spaltet sie sich in Jodäthyl und Monophenyldiäthylarsin. Wird das Monophenyltriäthylarsoniumjodid längere Zeit mit frisch gefälltem Chlorsilber gekocht, so erhält man das entsprechende Jodid; 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 110⁰ erhitzt. Aus der stark alkalischen 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 krystallisirt nicht, sondern hinterbleibt beim Verdampfen auf dem Wasserbade, zuletzt über Schwefelsäure 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 leicht umkrystallisirt werden kann. Eine Platinbestimmung ergab die Formel des Monophenyltriäthylarsoniumplatinchlorids:

	Gefunden	Ber. f. $As[C_6H_5(C_2H_5)_3]_2 PtCl_6$
Pt	20.10 pCt.	20.18 pCt.

Diphenylarsenchlorür $As(C_6H_5)_2 Cl$. Bei der Darstellung des Monophenylarsenchlorürs durch Kochen von Quecksilberdiphenyl mit einem Ueberschuss von Arsenchlorür erhielt der eine von uns¹⁾ stets geringe Mengen eines hochsiedenden Produktes, das sich als Diphenylarsenchlorür erwies. In grösserer Menge lässt sich diese Verbindung am leichtesten erhalten, wenn man Quecksilberdiphenyl mit mindestens der dreifachen Menge Monophenylarsenchlorür am Rückflusskühler mehrere Stunden auf 270⁰ erhitzt; dabei bildet sich neben Diphenylarsenchlorür hauptsächlich Quecksilbermonophenylchlorid, eine geringe Menge Quecksilberchlorid und ausserdem stets noch etwas Triphenylarsin, dessen Menge zunimmt, wenn man die Mischung nicht rasch über 254⁰, den Siedepunkt des Monophenylarsenchlorürs erhitzt. Reines Diphenylarsenchlorür bildet eine ölartige, gelbliche Flüssigkeit von schwachem Geruch, deren sp. Gew. bei 15⁰ C. 1.42231 beträgt; im Kohlensäurestrom destillirt es bei 333⁰ ohne Zersetzung. Mit Chlor bildet es festes Diphenylarsenrichlorid $As(C_6H_5)_2 Cl_3$, das aus Benzol in grossen, farblosen Tafeln krystallisirt; mit Brom bildet es

¹⁾ Diese Berichte VIII, 1568.

unter schwacher Erwärmung ein zähes, fleischroth gefärbtes Additionsprodukt von der Zusammensetzung $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}\cdot\text{Br}_2$; dieses Diphenylarsenchlorobromid löst sich erst bei längerem Kochen in Benzol oder Aether; dabei tritt jedoch eine theilweise Zersetzung ein, denn die beim Erkalten der Lösung sich abscheidenden gelben, krystallinischen Krusten gaben bei der Bestimmung ihres Chlor- und Bromgehaltes keine richtigen Zahlen.

Diphenylarsenoxyd $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2\text{O}$ entsteht beim Erhitzen einer Lösung von Diphenylarsenchlorür in Alkohol mit alkoholischer Kalilauge. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der Rückstand mit Wasser gut ausgewaschen und das als weisse, amorphe Masse hinterbleibende Oxyd aus heissem Aether umkrystallisirt; man erhält es auf diese Weise in warzenförmigen Krystallen, die bei 91 bis 92° schmelzen. Erhitzt man es mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so entsteht Diphenylarsenbromür $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Br}$, eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, die bei etwa 356° siedet, jedoch auch im Kohlensäurestrom nicht völlig ohne Zersetzung.

Mit trockenem Chlor behandelt, liefert das Oxyd Diphenylarsenoxydchlorid $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]_2\text{O}$, ein weisses Pulver, das bei 117° schmilzt und sich mit Wasser unter schwacher Erwärmung umsetzt in Salzsäure und Diphenylarsinsäure $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsO}\cdot\text{OH}$; dieselbe ist eine schwache Säure, deren Ammoniumsalz schon beim Stehen über Schwefelsäure alles Ammoniak verliert; ihre Salze mit den Alkalien und Erdalkalien sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich; das Bleisalz scheidet sich aus heisser, wässriger Lösung in kleinen, seideglänzenden Krystallen aus.

Diphenyläthylarsin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Die Verbindung entsteht, wenn man zu einer Lösung von Diphenylarsenchlorür in 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 Kohlensäurestrom als farblose Flüssigkeit von nicht unangenehm, obstartigen Geruch, die bei 305° siedet. Mit trockenem Chlor bildet sie festes Diphenyläthylarsindichlorid $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{Cl}_2$, das aus heissem Benzol in langen, farblosen Nadeln krystallisirt und sich in Wasser leicht unter Bildung von Salzsäure löst. Wird dieses Arsin im zugeschmolzenen Rohr mit Jodäthyl auf 100° erhitzt, so vereinigt es sich damit zu festem Diphenyldiäthylarsoniumjodid $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{J}$, das in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich ist, und aus der heissen gesättigten Lösung in weissen Nadeln krystallisirt.

Eine Jodbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot(\text{C}_2\text{H}_5)_2\cdot\text{J}$
J	30.67 pCt.	30.64 pCt.

Das Jodid schmilzt bei 184° und löst sich leicht in Alkohol. Das entsprechende Diphenyldiäthylarsoniumchlorid 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 die Lösung dieses Chlorids mit Platinchlorid, so entsteht ein gelber, anfangs amorpher, jedoch rasch krystallinisch werdender Niederschlag, der getrocknet goldgelbe Krystallblättchen bildet und in Wasser schwer löslich ist. Einer Platinbestimmung zu Folge ist die Verbindung Diphenyldiäthylarsoniumplatinchlorid $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2\text{PtCl}_6$.

	Berechnet	Gefunden
Pt	20.10 pCt.	20.02 pCt.

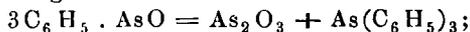
496. W. La Coste und A. Michaelis: Ueber Triphenylarsin und Derivate.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums in Karlsruhe.]
(Eingegangen am 26. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus den bei der Darstellung des Diphenylarsenchlorür's erhaltenen hochsiedenden Rückständen scheidet sich bei längerem Stehen ein in ziemlich grossen, rhombischen Tafeln krystallisirender Körper aus, der sich als Triphenylarsin erwies; die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$
Wasserstoff	5.20	5.13 pCt.	4.90 pCt.
Kohlenstoff	70.59	70.50 -	70.58 -

Versucht man das Triphenylarsin direkt aus Monophenylarsenchlorür und Quecksilberdiphenyl durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr darzustellen, so erhält man eine sehr geringe Ausbeute; am einfachsten lässt sich diese Verbindung aus Monophenylarsenoxyd durch längeres Erhitzen auf $180-200^{\circ}$ darstellen; dasselbe zerfällt hierbei nach der Gleichung:



wird das entstandene Triphenylarsin im Kohlensäurestrom abdestillirt, so geht stets etwas unverändertes Monophenylarsenoxyd mit über, welches sich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol entfernen lässt. Das in letzterer Weise dargestellte Triphenylarsin bildet sehr dünne, zerbrechliche, rhombische Tafeln, die bei $58-59^{\circ}$ schmelzen und im Kohlensäurestrom bei einer den Siedepunkt des Quecksilbers übersteigenden Temperatur unzersetzt destillirbar sind; es löst sich in Aether und Benzol ungemein leicht auf; in kaltem Alkohol ist es schwer, in concentrirter Chlor- und Jodwasserstoffsäure ist es unlöslich; mit Jodäthyl vereinigt es sich auch beim Erhitzen auf 100° nicht. Lässt man auf Triphenylarsin trockenes Chlor einwirken, so entsteht unter schwacher Erwärmung