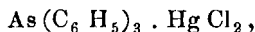


Triphenylarsindichlorid  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{Cl}_2$ , ein weisses Pulver, das aus heissem Benzol in farblosen Tafeln krystallisirt, die bei  $171^\circ$  schmelzen und sich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf  $280^\circ$  in Chlorbenzol und Diphenylarsenchlorür spalten. Kocht man dieses Chlorid längere Zeit mit Wasser, oder besser mit verdünntem Ammoniak, so werden beide Chloratome durch Hydroxylgruppen ersetzt, und es entsteht Triphenylarsinhydroxyd  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot (\text{OH})_2$ ; die Verbindung krystallisirt aus Wasser in rhombischen (?) Tafeln oder, wenn die Lösung concentrirt war, in farblosen Nadeln, die bei  $108^\circ$  schmelzen. Beim Erhitzen auf  $105$ — $110^\circ$  verliert das Triphenylarsinhydroxyd 5.35 pCt. Wasser (berechnet 5.28 pCt.) und verwandelt sich dabei in Triphenylarsinoxyd  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{O}$ , das bei  $189^\circ$  schmilzt; eine Verbrennung dieses Oxydes ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \text{O}$
Wasserstoff	4.63 pCt.	4.65 pCt.
Kohlenstoff	66.78 -	66.77 -

Mit Quecksilberchlorid bildet das Triphenylarsin eine in Alkohol ziemlich schwer, in Wasser fast unlösliche Verbindung



die sich aus Lösung des Triphenylarsins in verdünntem Alkohol auf Zusatz einer wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid als krystallinischer Niederschlag ausscheidet. Durch Kalilauge wird die Verbindung in der Kälte nicht verändert, beim Kochen damit wird der grösste Theil des Quecksilbers reducirt und Triphenylarsinhydroxyd geht in Lösung. Wendet man zur Zersetzung alkoholisches Kali an, so wird, wenn man alles Erwärmen vermeidet, Quecksilberoxyd abgeschieden, und Triphenylarsin geht in die alkoholische Lösung über auch durch Schwefelwasserstoff wird das Triphenylarsinquecksilberchlorid in Triphenylarsin, Quecksilbersulfid und Salzsäure zersetzt.

#### 497. W. La Coste und A. Michaelis: Ueber Monotolylarsenverbindungen.

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

Das zur Darstellung der Tolyarsenverbindungen nöthige Quecksilberditolyl stellten wir aus dem beim Bromiren von Toluol entstehenden Gemisch von Para- und Ortobromtoluol dar, durch Kochen mit  $1\frac{1}{2}$  procentigem Natriumamalgam unter Zusatz von Petroleum und etwas Essigäther, und trennten die entstehenden beiden Quecksilberditolyle in der von Ladenburg angegebenen <sup>1)</sup> Weise durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol.

<sup>1)</sup> Ann. Ch. Ph. Bd. 173, S. 162.

(Orto-) Monotolylarsenchlorür  $\text{AsCl}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ . Kocht man das bei  $107^\circ$  schmelzende (Orto-) Quecksilberditolyl mit einem Ueberschuss von Arsenchlorür, so erhält man beim Fraktioniren einen bei  $264$ — $265^\circ$  siedenden Antheil, der sich als Monotolylarsenchlorür erwies; dasselbe bildet eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, die beim Abkühlen nicht erstarrt und im Kohlensäurestrom unzersetzt destillirbar ist. Lässt man unter guter Abkühlung trockenes Chlor darauf einwirken, so wird dieses rasch absorbirt und man erhält Monotolylarsentetrachlorid  $\text{AsCl}_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_7$  als gelbe Flüssigkeit von Honigconsistenz, die sich mit Wasser unter Zischen in Salzsäure und (Orto-) Monotolylarsensäure umsetzt.

Behandelt man in gleicher Weise das bei  $235^\circ$  schmelzende (Para-) Quecksilberditolyl mit überschüssigem Arsenchlorür, so resultirt ein zwischen  $260$  und  $270^\circ$  destillirender Antheil, aus welchem sich beim längeren Stehen, sowie beim Abkühlen

(Para-) Monotolylarsenchlorür in farblosen, tafelförmigen Krystallen abscheidet, die bei  $31^\circ$  schmelzen und im Kohlensäurestrom bei  $267^\circ$  unzersetzt destillirbar sind. Die beiden Verbindungen sind in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Das durch Einwirkung von Chlor entstehende Additionsprodukt bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine halbflüssige, krystallinische Masse, die schon bei schwacher Abkühlung völlig erstarrt; von Wasser wird dieses (Para-) Monotolylarsentetrachlorid ebenfalls unter starker Erwärmung in die entsprechende (Para-) Monotolylarsensäure umgewandelt.

Beide Monotolylarsenchlorüre lassen sich leicht durch Kochen mit einer wässerigen Lösung von Natriumcarbonat in die entsprechenden

Monotolylarsenoxyde  $\text{AsO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$  überführen; wenn man die im Anfang harzartige Masse nach dem Auswaschen mit Wasser in heissem Alkohol löst, das Filtrat eintrocknet und den gewöhnlich mehr oder weniger zähen Rückstand mit Aether auswäscht, so hinterbleibt die Verbindung als weisses, der arsenigen Säure ähnliches Pulver, das in heissem Alkohol leicht, in Aether fast unlöslich ist. Bei vorsichtigem Erhitzen schmelzen beide Oxyde zu einer zähen trüben Flüssigkeit, die beim Erkalten nur langsam wieder erstarrt. Das Schmelzen beginnt bei dem (Orto) Monotolylarsenoxyd bei  $145^\circ$  bis  $146^\circ$ , bei der (Para-) Verbindung erst bei  $156^\circ$ ; steigert man die Temperatur über den Schmelzpunkt, so tritt eine Abspaltung von arseniger Säure ein. Wird die hierbei entstehende, dunkelgefärbte Masse mit Aether ausgekocht, so resultirt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels aus der (Orto-) Verbindung eine gelbe, schmierige, harzige Masse — wahrscheinlich ein Tritolylarsin — aus der (Para-) Verbindung dagegen ein in feinen Blättchen krystallisirender Körper, der bei  $129$ — $130^\circ$  schmilzt und sich als (Para-) Tritolylarsin erwies.

Monotolylarsinsäuren  $C_7H_7 \cdot AsO \cdot (OH)_2$ . Die beiden isomeren Säuren wurden aus den Tetrachloriden durch Zersetzen mit Wasser dargestellt; beide sind ziemlich leicht in heissem, namentlich Salzsäurehaltigem Wasser, sowie sehr leicht in Alkohol löslich, und lassen sich daraus leicht in farblosen Krystallen erhalten.

Die (Orto-) Monotolylarsinsäure bildet aus Wasser krystallisiert feine, verfilzte Nadeln, die auf  $152^\circ$  erhitzt zu erweichen beginnen und bei  $159-160^\circ$  völlig zu einer durchsichtigen, farblosen Flüssigkeit schmelzen. Die Analyse der Säure und ihres Silbersalzes, das man durch Fällen einer, mit reinem Aetznatron neutralisirten Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber als weissen, amorphen Niederschlag erhält, ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7 \cdot AsO(OH)_2$
Wasserstoff	4.22 pCt.	4.17 pCt.
Kohlenstoff	38.84 -	38.88 -

im Silbersalz:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7 \cdot AsO(OAg)_2$
Silber	50.23 pCt.	50.23 pCt.

Die (Para-) Monotolylarsinsäure krystallisiert aus Wasser in farblosen, etwa 2 cm langen, dünnen Nadeln, die beim Erhitzen weder schmelzen noch erweichen; steigert man die Temperatur bis gegen  $300^\circ$ , so färbt sich die Säure unter Zersetzung allmählig braun. Eine Verbrennung lieferte folgendes Ergebniss:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7 \cdot AsO(OH)_2$
Wasserstoff	4.47 pCt.	4.17 pCt.
Kohlenstoff	38.81 -	38.88 -

Das durch Wechselersetzung erhaltene Silbersalz bildet einen amorphen, weissen Niederschlag, der beim Kochen mit Alkohol krystallinisch wird, sich aber dabei stets etwas braun färbt; eine Silberbestimmung ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7 \cdot AsO(OAg)_2$
Silber	50.18 pCt.	50.23 pCt.

Carlsruhe, October 1878.

#### 498. Alb. Fitz: Ueber Spaltpilzgährungen.

##### IV. Mittheilung.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 28. October; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

##### Erythrit.

Ein früherer Versuch mit Erythrit<sup>1)</sup> war durch das Auftreten des  $SH_2$ -Spaltpilzes gestört worden; wiederholte Versuche verliefen dagegen ganz glatt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 45.