

Die Quecksilberalkyle verhalten sich, wie aus vorstehendem hervorgeht, ganz anders als die Zinkalkyle gegen anorganische Chloride; während durch diese stets alle Chloratome eines anorganischen Chlorides durch Alkylreste ersetzt werden, hat man in den Quecksilberalkylen ein Mittel, diese Substitution stufenweise auszuführen.

Die Alkylphosphorchlorüre werden die Darstellung einer Reihe noch nicht bekannter Verbindungen ermöglichen, so die Darstellung der phosphinigen Säuren, die der gemischten Phosphine und der Phosphoverbindungen ($C_2H_5P = PC_2H_5$). Auch die von A. W. Hofmann dargestellten primären Phosphine und die Phosphinsäuren werden sich nach den von mir in der aromatischen Reihe ausgebildeten Methoden erhalten lassen.

Da, wie Panek und ich früher mitgeteilt haben, durch die Chloraluminium-Reaktion auch die Toly- und Xylylreste in das Phosphorchlorür eingeführt werden können, so ist jetzt die Darstellung aller organischen Phosphorverbindungen dieser Art ermöglicht.

Zum Schluss sage ich Hrn. Cl. Panek für seine werthvolle Hülfe bei Ausführung vorliegender Untersuchung meinen besten Dank.

Aachen, November 1880.

515. W. La Coste: Ueber Arsinobenzoësäure.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 26. November.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ über Tolyarsenverbindungen wurde die Vermuthung ausgesprochen, dass sich die Tolyarsinsäure durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure unter Oxydation der Methylgruppe in eine Arsinobenzoësäure würden überführen lassen; beim Verfolgen dieser Reaktion stellte sich jedoch heraus, dass mässig verdünnte Salpetersäure selbst bei lange fortgesetztem Kochen am Rückflussekühler fast gar nicht, concentrirte dagegen nitrirend auf die Säure einwirkt. Auch durch Chromsäure versuchte ich die Oxydation der in Eisessig gelösten Säure zu bewerkstelligen, jedoch ohne den gewünschten Erfolg; es tritt zwar beim Zusammenbringen beider unter schwacher Erwärmung freiwillig eine Reaktion ein, doch wird dabei die Tolyarsinsäure unter Abspaltung des Arsensäurerestes vollständig oxydirt, denn aus der resultirenden Lösung vermochte ich keine Spur einer Arsinobenzoësäure zu isoliren. Leicht führt dagegen

¹⁾ Ann. Chem. 201, 257.

die Oxydation mit Kaliumpermanganat zum Ziele. Zur Darstellung der (Para-) Arsinobenzoësäure versetzt man die Lösung von 10 g (Para-) Tolyarsinsäure und 6 g Kalihydrat in etwa $\frac{1}{4}$ L Wasser nach und nach mit einer Lösung von 14 g Kaliumpermanganat in $\frac{3}{4}$ L Wasser; wenn nach mehrtägigem Stehen bei etwa 60° völlige Entfärbung eingetreten ist, filtrirt man die farblose Lösung vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab, engt dieselbe auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volum ein und fügt dann Eisessig bei, wodurch die Lösung unter Entwicklung von etwas Kohlensäure zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch Erhitzen entfernt man sodann die überschüssige Essigsäure und kocht den Rückstand mehrmals mit Alkohol aus, der nur das Kaliumacetat löst, während ein übersaures Kaliumsalz der Arsinobenzoësäure hinterbleibt; aus 10 g (Para-) Tolyarsinsäure erhielt ich etwa das gleiche Gewicht von Kaliumsalz. Wird dieses Salz in heisser, concentrirter Salzsäure, die es in grosser Menge aufzunehmen vermag, gelöst, und die Lösung bei etwa 60° der freiwilligen Verdunstung überlassen, so erhält man die

(Para-) Benzarsinsäure, oder Dihydroxylarsinobenzoë-
säure, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO.OH} \\ \text{AsO(OH)}_2 \end{matrix}$

in grossen, farblosen, durchsichtigen Tafeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind; aus einer nicht sehr concentrirten Lösung in verdünnter Salzsäure scheidet sich die Säure in feinen, verfilzten Nadeln aus. Die Analyse der feingepulverten, lufttrockenen Krystalle ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	34.11 pCt.	34.15 pCt.
H	3.05 -	2.84 -

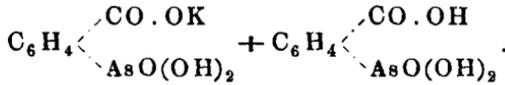
In Alkohol ist die Säure kaum löslich, ebenso in Eisessig; in kohlensauern und ätzenden Alkalien löst sie sich leicht zu neutral reagirenden Salzen, aus denen sie durch Salzsäure wieder abgeschieden wird. Durch Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Säure Phenol, das ich aus der in Salzsäure gelösten Schmelze durch Brom ausfällte; aus Alkohol umkrystallisirt zeigte das Tribromphenol den Schmelzpunkt 94°.

Diese Bildung von Phenol hat ihren Grund in der Ersetzung des Arsensäurerestes durch die Hydroxylgruppe, denn ich konnte ein ähnliches Verhalten auch für die Phenylarsinsäure constatiren, jedoch erhält man aus derselben nur etwa $\frac{1}{4}$ der berechneten Menge an Tribromphenol, weil dabei ein grosser Theil der Säure in Arsensäure und Benzol gespalten wird.

Beim Erhitzen werden die Krystalle der Benzarsinsäure weiss, undurchsichtig und zerfallen unter Abgabe von 1 Molekül Wasser,

dessen letzte Antheile erst bei ziemlich hoher Temperatur sich entfernen lassen, zu einem schwach gelb gefärbten Pulver, welches das Anhydrid der Benzarsinsäure, also die der Nitrobenzoësäure entsprechende Arsinobenzoësäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO.OH \\ \diagdown AsO_2 \end{matrix}$, darstellt.

Uebersaures (Para-) Benzarsinsaures Kalium,



Löst man das in der angegebenen Weise als krystallinisches Pulver erhaltene Kaliumsalz in heissem Wasser und lässt die filtrirte Lösung bei etwa 50—60° stehen, so krystallisirt das Salz in schönen durchsichtigen Tafeln des triklinen Systems, die beim Erhitzen auf 160—170° 6.76 pCt. Wasser abgaben; berechnet für 2 Moleküle H_2O 6.79 pCt. Beim stärkeren Erhitzen färbt sich das Salz dunkel, ohne zu schmelzen, bläht sich stark auf und verbrennt. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

	Gefunden			Berechnet
C	31.78	31.75	—	31.69
H	3.01	3.07	—	2.47
K	—	—	7.46	7.37.

Benzarsinsaures Silber, $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup CO.OAg \\ \diagdown AsO(OAg)_2 \end{matrix}$.

Versetzt man eine neutrale Lösung der Säure in reinem Natronhydrat mit salpetersaurem Silber, so scheidet sich das Silbersalz als weisser, amorpher Niederschlag aus, der in Wasser unlöslich, in Salpetersäure vollständig löslich ist. Die Bestimmung des Silbergehaltes ergab:

	Gefunden	Berechnet
Ag	56.91	57.14 pCt.

Aachen, November 1880.

516. James H. Stebbins: Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf sulfurirte Phenole, welche nicht die Methylgruppe enthalten.

(Eingegangen am 26. November.)

Die vor einiger Zeit veröffentlichte Abhandlung des Hrn. Raphael Meldola (diese Berichte XII, 2065) über die Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Phenole veranlasste mich einige Experimente in dieser Richtung zu machen, indem ich Meldola's