

Als Resultate obiger Arbeit ergeben sich folgende:

Paranitrobenzoësäure wird von Brom nur unter Druck bei hoher Temperatur angegriffen, wobei die Nitrogruppe vollständig eliminiert, die Carboxylgruppe nur zum Theil abgespalten wird.

In grosser Menge bilden sich dabei Parabrombenzoësäure und Tetrabrombenzol, in geringerer Quantität Parametadibrombenzoësäure und Paradibrombenzol.

Aachen, 18. März 1881.

171. A. Michaelis und C. Schulte: Ueber Arsenobenzol.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

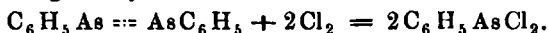
Unter den zahlreichen möglichen Derivaten des Phenylarsenchlorürs, $C_6H_5AsCl_2$, sind besonders diejenigen von Interesse, die durch Reduktion desselben entstehen können: das dem Azobenzol entsprechende Arsenobenzol und das primäre Phenylarsin. Bei Untersuchungen in dieser Richtung hat sich herausgestellt, dass ersteres sehr leicht zu erhalten ist, dass dagegen die Darstellung des zweiten Schwierigkeiten bietet, die wir bis jetzt noch nicht überwunden haben.

Das Arsenobenzol, $C_6H_5As = AsC_6H_5$, entsteht durch die Einwirkung der meisten Reduktionsmittel auf eine alkoholische Lösung von Phenylarsenoxyd, C_6H_5AsO , wie durch Zink oder Zinn und Salzsäure oder durch Natriumamalgam, am besten jedoch durch phosphorige Säure. Setzt man zu einer mässig concentrirten alkoholischen Lösung des Phenylarsenoxyds einen Ueberschuss von krystallisirter phosphoriger Säure, so tritt zunächst in der Kälte keine Veränderung ein. Sobald man jedoch bis nahe zum Sieden des Alkohols erhitzt, scheiden sich einzelne Nadeln aus und auf einmal erfolgt eine so massenhafte Ausscheidung, dass der Kolbeninhalt breiartig erstarrt. Man hat dann nur nöthig zu filtriren, mit heissem Alkohol gut auszuwaschen und die auf dem Filter befindlichen Krystalle im Vacuum über Schwefelsäure zu trocknen, um die Verbindung völlig rein zu erhalten. Die vollständige Analyse ergab:

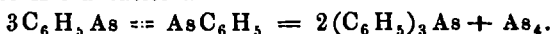
	Gefunden	Berechnet
As	49.29	49.34 pCt.
C	47.16	47.37 -
H	3.60	3.29 -
	<u>100.05</u>	<u>100.00 pCt.</u>

Das Arsenobenzol bildet schwach gelbgefärbte Nadeln und ist in Alkohol sehr schwer, in Wasser und in Aether unlöslich. In Chloro-

form, Schwefelkohlenstoff, Benzol ist es löslich, die Lösung verharzt jedoch sehr leicht. Sehr schön krystallisirt erhält man es aus einer Lösung in wenig siedendem Xylol, jedoch nur das, was direkt beim Erkalten auskrystallisirt, die Mutterlauge giebt nur noch verharzte Produkte. Mit Chlor bildet das Arsenobenzol direkt und unter starker Erwärmung Phenylarsenchlorür:



Beim Erhitzen schmilzt es bei 196° zu einer gelben Flüssigkeit, stärker erhitzt zersetzt es sich, indem geradeauf Triphenylarsin und metallisches Arsen entstehn:



Ein Jodarsenobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{As} \begin{array}{c} \cdots \text{As} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{J} \quad \text{J} \end{array}$, entsteht durch Re-

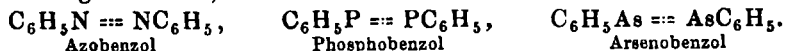
duktion einer alkoholischen Lösung von Phenylarsenjodür, $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsJ}_2$, durch phosphorige Säure. Das Phenylarsenjodür wird leicht durch Behandeln des Phenylarsenoxyds mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gew.) als rothe ölige Flüssigkeit erhalten. Versetzt man die heisse alkoholische Lösung desselben mit phosphoriger Säure, so scheidet sich das Jodarsenobenzol sogleich in lebhaft gelb gefärbten Nadeln aus. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
J	45.46	45.51 pCt.
C	25.82	25.80 -
H	2.22	1.79 -

Die Verbindung ist sehr unbeständig, sie zerfliesst beim Stehen an der Luft und im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure. Wir glaubten desshalb zuerst, dass sie wasserhaltig sei, z. B. die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsHJ}$ besitze; dies ist aber nicht der Fall, denn sie wird genau durch 1 Atom Jod in Phenylarsenjodür übergeführt, während falls sie ein Atom Wasserstoff enthielte, 2 Atome Jod dazu nöthig wären. Durch Kochen mit kohlensaurem Natrium verändert sich das Jodarsenobenzol nur langsam, von Salpetersäure wird es unter lebhafter Reaction und Ausscheidung von viel Jod zu Phenylarsinsäure oxydirt.

In ganz der nämlichen Weise wie das Arsenobenzol lässt sich durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Naphtylarsenoxyd, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{AsO}$, ein Arsenonaphtalin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{As} \equiv \text{AsC}_{10}\text{H}_7$, erhalten.

Da ein Phosphobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P} \equiv \text{PC}_6\text{H}_5$, schon früher von H. Köhler und dem einen von uns dargestellt worden ist, so sind nunmehr von den meisten Elementen der Stickstoffreihe die Verbindungen, welche zwei Atome dieser Elemente durch doppelte Bindung vereinigt enthalten, bekannt:



Phosphobenzol und Arsenobenzol unterscheiden sich charakteristisch von dem Azobenzol dadurch, dass sie entsprechend dem Charakter von Phosphor und Arsen leicht Chlor unter Bildung der entsprechenden Chloride aufnehmen. Das Arsenobenzol steht dem Azobenzol insofern näher als es wie dieses durch Reduktion einer entsprechenden Sauerstoffverbindung erhalten wird.

Aachen, den 2. April 1881.

172. A. Michaelis und P. Becker: Versuche zur Darstellung von Boroxytrichlorid.

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

C. Counciler¹⁾ hat bei der Darstellung von Chlorbor zuweilen ein Oxychlorid BOCl_3 erhalten, das da es sich von einem pentavalenten Bor ableiten würde, ein besonders theoretisches Interesse besitzt. Da die Umstände, welche die Entstehung dieser Verbindung begünstigen noch nicht mit Sicherheit bekannt sind, so haben wir versucht, diese Verbindung synthetisch zu erhalten. Obgleich alle Versuche dazu ein negatives Resultat gaben, glauben wir dennoch, dass die Mittheilung derselben nicht überflüssig ist. Zunächst haben wir Ozon auf das Chlorbor einwirken lassen, mit Rücksicht darauf, dass Phosphorchlorür so leicht von diesem in Oxychlorid übergeführt wird²⁾. Das Chlorbor befand sich am Boden eines etwa 1 L fassenden Kolbens, der durch einen hohlen eingeschliffenen Glasstöpsel verschlossen war, welcher einerseits das Einleiten von Ozon, anderseits Verbindung mit einem U-förmigen, von Kältemischung umgebenen Rohr gestattete. Alle Verbindungen waren durch Glasschliffe bewirkt. Das Ozon wurde unter Anwendung eines sehr starken Inductionsapparates vermittelt eines Kolbe'schen Ozonapparates erhalten und etwa 10 Stunden lang eingeleitet, während das Chlorbor langsam zurücktropfte. Es hatte nach dieser Zeit gar keine Veränderung des Chlorbors stattgefunden, dasselbe verdampfte vollkommen ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wir leiteten nun ein Gemisch von Sauerstoff und dampfförmigem Chlorbor durch den ringförmigen Raum des Ozonapparates und setzten es darin der dunklen Entladung eines sehr starken Inductionsstromes aus: es entstand dadurch nur ein nicht sehr erheblicher Absatz von Borsäureanhydrid, wahrscheinlich durch Zerfall des Chlorbors gebildet. Boroxychlorid entstand so auch nicht spurenweise.

¹⁾ J. pr. Chem. (2) 18, 399.

²⁾ J. Remsen Sill. Amer. J. (3) 11, 865.