

auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sie sich scharf in zwei Schichten: die untere ist eine zähe, rothe, ölige Masse; darüber steht das Wasser. So lange es warm ist, enthält es das Lupinin als röthliche Trübung suspendirt, die beim Erkalten verschwindet, indem sie sich auflöst (vergleiche die Eigenschaften des Lupinins). Die wässrige Lupininlösung wird abgehoben und der Rückstand noch einige Male in der gleichen Weise mit Wasser behandelt. Die vereinigten, nöthigenfalls filtrirten, wässrigen Auszüge werden mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Der Rückstand wird wiederholentlich durch Auflösen in absolutem Alkohol und Verdampfen von Wasser befreit, bis ein Krystallmehl resultirt, welches mit einem fast schwarzen Syrup imprägnirt ist. Derselbe ist durch Pressen zwischen Fliesspapier leicht zu entfernen. Der nun noch wenig gefärbte Pressrückstand wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, wobei man das salzsaure Lupinin in den früher beschriebenen, prachtvollen Krystallen erhielt.

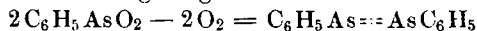
Chem. Universitätslaboratorium zu Halle a/S., im Juli 1882.

392. A. Michaelis und C. Schulte: Ueber Arsenobenzol, Arsenonaphtalin und Phenylkakodyl¹⁾.

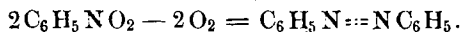
[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 12. August.)

Bei weiterer Untersuchung des Arsenobenzols haben wir unserer früheren Mittheilung²⁾ über diesen Körper noch folgendes hinzuzufügen: Das Arsenobenzol bildet sich statt durch Reduktion von Monophenylarsenoxyd auch durch Reduktion von Monophenylarsinsäure, doch geht die Bildung desselben so viel langsamer vor sich. Es ist hier nöthig die Lösung der Säure mit phosphoriger Säure einige Stunden lang auf 180° zu erhitzen. Diese Bildung des Arsenobenzols entspricht völlig der des Azobenzols und wird, wenn wir von dem Anhydrid der Monophenylarsinsäure ausgehen (das sich so leicht aus dieser erhalten lässt), durch die Gleichung ausgedrückt:



entsprechend der des Azobenzols:



Die chemischen Eigenschaften des Arsenobenzols sind jedoch von denen des Azobenzols völlig verschieden. In vieler Beziehung verhält

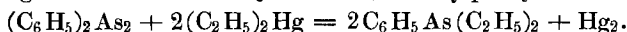
¹⁾ Diese und die folgende Abhandlung bilden einen Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Hrn. Schulte, Tübingen 1881.

²⁾ Diese Berichte XIV, 912.

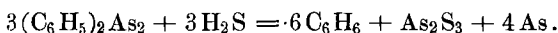
es sich analog dem metallischen Arsen. So verbindet es sich (wie schon früher angegeben) direkt mit den Halogenen und wird durch oxydirende Substanzen in Monophenylarsinsäure übergeführt. Mit Schwefel erhält man leicht Phenylarsensulfide: beim Erhitzen von 2 Atomen Schwefel mit 1 Molekül Arsenobenzol entsteht ein Mono-sulfid C_6H_5AsS , das in Benzol leicht löslich ist und aus dieser Lösung in weissen, verfilzten Nadeln krystallisirt (siehe die folgende Mittheilung). Beim Zusammenschmelzen des Arsenobenzols mit mehr Schwefel entsteht kein höheres Sulfid, sondern es wird unter Abspaltung des Phenyls Schwefelarsen gebildet:



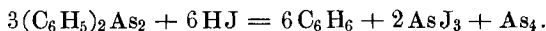
Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr 1 Molekül Arsenobenzol mit 2 Atomen Schwefel unter Zusatz einer frisch bereiteten Lösung von Schwefelammonium, so wird nur ein Theil des Arsenobenzols in Sulfid übergeführt und zwar entsteht ein Sesquisulfid $(C_6H_5)_2As_2S_3$, das in der folgenden Mittheilung näher beschrieben wird. Mit Quecksilberdiäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt entsteht, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, Diäthylphenylarsin:



Eine Reduktion des Arsenobenzols zu Phenylarsin $C_6H_5AsH_2$ ist uns bis jetzt in keiner Weise gelungen. Eine wässrige Lösung von Schwefelammonium ist auf Arsenobenzol auch beim Erhitzen auf 180° ohne Einwirkung, nur ein kleiner Theil der Verbindung wird durch die hohe Temperatur in Arsen und Triphenylarsin übergeführt. Eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium zersetzt das Arsenobenzol beim Erhitzen völlig unter Bildung von Benzol, Schwefelarsen und metallischem Arsen:



Auch durch Jodwasserstoff konnte kein Phenylarsin erhalten werden. In der Kälte wirkt die Säure nicht auf das Arsenobenzol ein, beim Erhitzen tritt völlige Zersetzung unter Bildung von Benzol, Arsenjodür und metallischem Arsen ein:



Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass Arsenobenzol mit Jodphosphor, der mit wenigen Tropfen Wasser befeuchtet war, in einem zugeschmolzenen Rohr vier Stunden auf 100° erhitzt wurde.

Das Jodarsenobenzol $(C_6H_5AsJ)_2$ ist, wie schon früher angegeben, eine sehr unbeständige Verbindung, die in schön gelbrothen Nadeln durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von Phenylarsenjodür mit phosphoriger Säure erhalten wird. Beim Aufbewahren der Verbindung zersetzt sie sich, indem ein öliger Körper entsteht, der von einem festen, nadelförmigen durchsetzt ist. Die Untersuchung ergab, dass ersterer Phenylarsenjodür, letzterer Phenylarsinsäure war,

die durch wiederholtes Behandeln mit Aether von einander getrennt werden konnten. Die Zersetzung erfolgt also unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser:



Durch Salpetersäure wird das Jodarsenobenzol unter Abscheidung von Jod zu Phenylarsinsäure oxydirt. Beim Erhitzen zerfällt es in Arsenjodür und Triphenylarsin, welche überdestilliren, und in zurückbleibendes metallisches Arsen:



Ein Arsenonaphtalin, $(C_{10}H_7)_2As_2$, wird in ganz ähnlicher Weise aus Naphtylarsenoxyd erhalten wie das Arsenobenzol aus Monophenylarsenoxyd. Das Naphtylarsenchlorid, $C_{10}H_7AsCl_2$, ist zuerst von W. Kelbe dargestellt, aber nicht näher beschrieben worden. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das bei 63° schmilzt, in Alkohol, Benzol u. a. leicht löslich, in Wasser unlöslich ist und von diesem auch nicht beim Erhitzen zersetzt wird. Durch Einwirkung von Alkalien oder kohle-sauren Alkalien wird daraus das Naphtylarsenoxyd $C_{10}H_7AsO$ erhalten, ein weisses, bei 245° schmelzendes Pulver, das in Wasser, Benzol und Aether unlöslich und auch in siedendem Alkohol schwer löslich ist. Bei der trockenen Destillation zersetzt sich dasselbe, indem nicht Trinaphtylarsin, sondern Naphtalin, freies Arsen und Kohle entstehen. Zur Darstellung des Arsenonaphtalins wird eine alkoholische Lösung des Oxyds mit fester phosphoriger Säure am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit und nimmt anfangs eine hellgelbe, später eine tiefgelbe Farbe an und beim Erkalten scheidet sich Arsenonaphtalin in gelben Nadeln aus. Nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure ergab die Analyse:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	59.41	59.11	59.33 pCt.
H	3.47	3.76	3.69 »

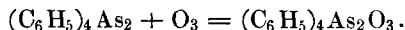
Das Arsenonaphtalin bildet ein aus feinen, gelben Nadeln bestehendes Pulver, schmilzt bei 221° und ist in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform schwer, in Wasser und in Aether unlöslich. Mit Chlor verbindet es sich direkt zu Naphtylarsenchlorür, mit Schwefel zu Naphtylarsensulfid und durch Salpetersäure wird es zu Naphtylarsinsäure oxydirt. Bei der trockenen Destillation zersetzt es sich unter Bildung von Naphtalin, freiem Arsen und viel Kohle.

Durch Reduktion von Diphenylarsenoxyd, $(C_6H_5)_4As_2O$, haben wir eine Verbindung $(C_6H_5)_4As_2$, ein Phenylkakodyl, erhalten, zu welchem in der Phosphor- und auch in der Stickstoffreihe noch kein Analogon bekannt ist. Das Diphenylarsenoxyd, nach der von La Coste und

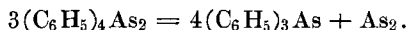
dem einen von uns¹⁾ angegebenen Methode dargestellt, wird in Alkohol gelöst, phosphorige Säure im Ueberschuss hinzugefügt und das Ganze am Rückflusskühler gekocht. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich das Phenylkakodyl als farbloses Oel aus, welches nach einigen Stunden krystallinisch erstarrt. Mitunter wird es auch direkt im festen Zustand abgeschieden. Nach dem möglichst vollständigen Abgiessen des Alkohols wird das Phenylkakodyl wiederholt mit kleinen Mengen von Aether gewaschen und dann im Kohlen säurestrom auf dem Wasserbade getrocknet. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	62.84	62.82 pCt.
H	4.37	4.59 »

Das Phenylkakodyl bildet eine weisse, krystallinische Masse und ist in Alkohol etwas, weniger leicht in Aether löslich. Es schmilzt bei 135^o und oxydirt sich an der Luft schnell zu dem Anhydrid der Diphenylarsinsäure:



Mit Chlor bildet es Diphenylarsen trichlorid $(C_6H_5)_2AsCl_3$, bei der trocknen Destillation zersetzt es sich, indem freies Arsen und Triphenylarsin entstehen:



Aachen, im August 1882.

393. C. Schulte: Ueber Phenylarsensulfide.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 12. August.)

Die Bildung der in der vorhergehenden Abhandlung erwähnten Phenylarsensulfide aus Arsenbenzol veranlasste mich zu näherem Studium derselben und im Anschluss daran zur Untersuchung des Verhaltens von Schwefelwasserstoff zu Monophenylarsenoxyd und Monophenylarsenchlorür einerseits, zu Monophenylarsinsäure andererseits. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung der beiden ersten Substanzen entsteht, wie zu erwarten war, Phenylarsenmonosulfid, C_6H_5AsS , entsprechend den Gleichungen:



Es verläuft also hier die Reaktion genau in der gleichen Weise wie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsentrioxyd oder

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 229.