

etwas Alkali zugesetzt ist, zu erhitzen, denn es wäre ja denkbar, dass auch eine Spur Anilin als Base, wenn auch weniger energisch wie Ameisensäure als Säure, die Zersetzung einleiten könnte. Man müsste also durch öfteres Umkrystallisiren ein absolut reines Produkt zu erlangen suchen, eine Aufgabe, die gerade beim Formanilid keine ganz leichte sein wird.

Es bedarf aber vielleicht garnicht mehr eines solchen Versuches. Der Umstand, dass ameisensaures Anilin bei zunehmender Verdünnung mit Wasser immer noch Anilidbildung zeigte, eine 0.5 procentige Ameisensäure z. B. mit der äquivalenten Menge Anilin nach genügend langer Erwärmung eine erhebliche Säureabnahme ergab, lässt vermuthen, dass auch noch verdünntere Lösungen bei entsprechend langer Erwärmung dies thun werden. Eine durch die direkt zersetzende Wirkung des Wassers allein bedingte Grenze, die man doch in dieser Richtung zu suchen hätte, wird überhaupt garnicht existiren, d. h. reines Formanilid wird ebensowenig wie Acetanilid bei der Temperatur seiner Bildung durch reines Wasser zersetzt werden.

Berlin, im November 1882.

### 530. A. Michaelis und A. Reese: Ueber aromatische Antimonverbindungen und eine neue Bildungsweise aromatischer Arsenverbindungen.

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

(Eingegangen am 1. December.)

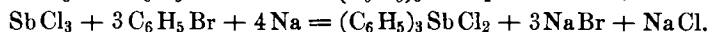
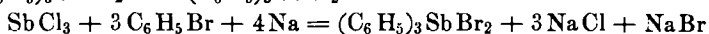
In einer früheren Mittheilung haben wir gezeigt, dass durch Einwirkung von Natrium auf ein durch Aether verdünntes Gemisch von Brombenzol und Phosphorchlorür, Triphenylphosphin in reichlicher Menge gebildet wird. In ähnlicher Weise lassen sich auch Triphenylarsin und Triphenylstibin erhalten. Trägt man Natrium in ein Gemisch von Arsenchlorür, Brombenzol und Aether ein, so erwärmt sich dieses sogleich, so dass man durch Einsetzen des Gefäßes in kaltes Wasser kühlen muss. Nach einiger Zeit zeigt sich das Natrium lebhaft angegriffen und beim Verdunsten des ätherischen Filtrats hinterbleibt eine ölige, bald krystallinisch erstarrende Masse, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reines Triphenylarsin liefert. Aus 19 g Arsenchlorür erhielten wir 23 g reines Arsin. Erhitzt man letzteres mit überschüssigem Arsenchlorür im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 250°, so erhält man glatt Monophenylarsenchlorür:  $(C_6H_5)_3As + 2AsCl_3 = 3C_6H_5AsCl_2$ .

Aus letzterem aber lassen sich die meisten der früher beschriebenen aromatischen Arsenverbindungen erhalten, so dass diese jetzt

leicht und nur unter Anwendung der gewöhnlich in chemischen Laboratorien vorhandenen Präparate dargestellt werden können.

Ebenso leicht gelingt die Darstellung aromatischer Antimonverbindungen. Antimonchlorür und Brombenzol werden im entsprechenden Verhältniss in Benzol gelöst, das Ganze mit einem Ueberschuss von Natrium versetzt und dann längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Beim Abdestilliren des Filtrats hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, die nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt und das nahezu reine Stibin darstellt. Es wird durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren aus viel Alkohol gereinigt und bildet dann farblose oder schwach gelbe Blättchen von nur schwachem unangenehmem Geruch. Diese schmelzen bei  $48^{\circ}$  und sind in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig leicht, in Alkohol schwer, in Wasser und auch in Salzsäure unlöslich. Voraussichtlich wird man aus dem Triphenylstibin durch Erhitzen mit Antimonchlorür leicht das Mono- und Diphenylantimonchlorür<sup>1)</sup> erhalten und damit die Darstellung aller aromatischen Antimonverbindungen ermöglicht werden.

Wendet man bei der Einwirkung von Natrium auf Brombenzol und Antimonchlorür ersteres nicht im Ueberschuss an, so erhält man ein Gemisch der Brom- und Chloradditionsprodukte des Stibins,  $(C_6H_5)_3SbBr_2$  und  $(C_6H_5)_3SbCl_2$ :



Diese Verbindungen besitzen ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und können auch leicht aus dem freien Stibin durch Einwirkung von Chlor oder Brom erhalten werden.

Der glatte Verlauf der beschriebenen Reaction eröffnet eine weite Perspective. Sehr wahrscheinlich wird man entsprechend derselben leicht ein Triphenylbismuthin, ein Triphenylborin, Siliciumtetraphenyl u. s. w. erhalten und auch die Darstellung einiger aromatischen Metallverbindungen steht in Aussicht. So haben wir schon festgestellt, dass durch Erhitzen von Quecksilberchlorid, Brombenzol und Natrium (unter Zusatz von Benzol) Quecksilberdiphenyl gebildet wird.

Wir sind damit beschäftigt das angedeutete Gebiet ausführlich zu untersuchen und möchten uns durch diese vorläufige Mittheilung die Bearbeitung desselben auf einige Zeit reserviren.

<sup>1)</sup> Ich habe früher vergeblich die Darstellung dieser Verbindungen durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Antimonchlorür versucht. Es bildet sich wohl Quecksilbermonophenylchlorid, aber ein Phenylantimonchlorür konnte ich nicht fassen. A. M.

Aachen, im November 1882.