

bei sich ziemlich viel Joddampf entwickelte. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkte  $103^0$  aus. Die Analyse zeigte es als Dibromdijodbenzol  $C_6H_2Br_2J_2$ .

Hier will ich nur noch erwähnen, dass die aromatischen Kohlenwasserstoffe und viele anderen Verbindungen auf diese Weise durch die Halogene im Status nascendi sehr leicht halogenesirt werden können. Es ist vielleicht möglich, auf diese Weise die erschöpfende Halogenisirung auszuführen.

Die Arbeit von Brunner und Krämer<sup>1)</sup> steht in Verbindung mit dieser meiner Arbeit.

Chem. Laboratorium an der Königl. Hochschule zu Belgrad.

#### 6. A. Michaelis und U. Paetow: Ueber Benzylarsenverbindungen.

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

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In früheren Mittheilungen hat der Eine von uns in Verbindung mit Gleichmann,<sup>2)</sup> Reese,<sup>3)</sup> Gentzken<sup>4)</sup> und v. Soden<sup>5)</sup> gezeigt, dass durch Einwirkung von Natrium auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Brom- oder Chlorbenzol resp. -toluol und Phosphor-, Arsen- oder Antimontrichlorid die Triphenyl- oder Tritolylverbindungen obiger Elemente der Stickstoffgruppe in glatter Weise erhalten werden. Wir haben nun untersucht wie diese Reaktion verläuft, wenn man das Chlorbenzol durch Benzylchlorid ersetzt und zwar indem wir als Trichlorid zunächst Arsenchlorür anwandten. Da in dem Benzylchlorid das Chlor im Allgemeinen loser gebunden ist, wie im Chlorbenzol, so war zu vermuthen, dass hier die Reaktion noch schneller und glatter verlief; es ist jedoch gerade das Umgekehrte der Fall. Gemische

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1872.

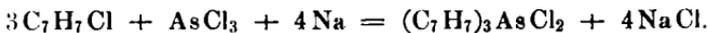
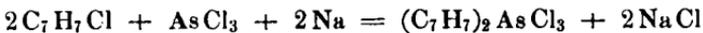
<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 802.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XV, 2876.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XVII, 924.

<sup>5)</sup> Diese Berichte XVII, 921.

von Arsenchlorür, Benzylchlorid und Aether werden von Natrium nur sehr langsam angegriffen; ist das Arsenchlorür vorwaltend, so findet so gut wie gar keine Einwirkung statt, ist das Benzylchlorid im Ueberschuss vorhanden, so wird zwar das Natrium angegriffen, es entsteht aber viel Dibenzyl. Bei einem Gemisch im Verhältniss von 1 Mol. Arsenchlorür und 2 Mol. Benzylchlorid (das mit dem 4fachen Volum wasserfreien Aethers verdünnt ist) und der entsprechenden Menge von Natrium tritt nach einiger Zeit Reaktion ein, die sich nach mehreren Tagen bis zum Sieden des Aethers steigern kann und es bilden sich dann Dibenzylarsintrichlorid  $(C_7H_7)_2AsCl_3$  und Tribenzylarsindichlorid  $(C_7H_7)_3AsCl_2$  neben arsenhaltigen, harzartigen Substanzen. Die Reaktion verläuft daher im Wesentlichen nach den Gleichungen:



Der ersteren Gleichung zufolge addiren sich also die durch Einwirkung von Natrium auf Benzylchlorid frei gewordenen Benzylreste  $C_6H_5CH_2$  einfach zu dem Arsen-trichlorid hinzu.

Es ist bekannt, dass viele langsam verlaufende chemische Reaktionen durch Zusatz geringer Mengen von Essigester wesentlich befördert werden. Das gleiche ist auch bei dieser Reaktion der Fall. Setzt man zu dem obigen Gemisch von Arsenchlorür (1 Mol.), Benzylchlorid (2 Mol.) und Aether nach dem Eintragen des Natriums etwas reinen Essigester, so findet momentan oder nach kurzer Zeit eine äusserst heftige Reaktion statt, so dass man für unausgesetzte Abkühlung des am Rückflusskühler befindlichen Gefässes Sorge tragen muss. Unter diesen Bedingungen entsteht keine Spur Dibenzyl und es bildet sich neben den oben genannten Benzylarsenchloriden noch Tribenzylarsin  $(C_6H_5CH_2)_3As$ , und zwar in um so grösserer Menge, je weniger stürmisch die Reaktion verlaufen ist.<sup>1)</sup> Wir beschreiben im Folgenden kurz die genannten bis jetzt erhaltenen Verbindungen.

#### Dibenzylarsinsäure, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2AsO \cdot OH$ .

100 g Benzylchlorid und 72 g Arsenchlorür wurden mit dem vierfachen Volum wasserfreien Aethers verdünnt, 60 g in feine Scheiben geschnittenen Natriums hinzugefügt und das Ganze längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach etwa sieben-tägigem Stehen wurde das Gemisch von selbst warm, so dass der Aether längere Zeit im Sieden erhalten wurde. Nach Beendigung der

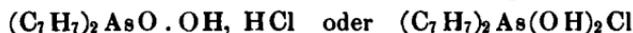
<sup>1)</sup> Es ist also die diese Berichte XVII, 921, Anmerkung, gemachte ganz vorläufige Angabe dahin zu berichtigen, dass unter den bei dieser Reaktion gebildeten Produkten Tetrabenzylarsoniumchlorid sich nicht befindet.

**Reaktion** wurde filtrirt, abdestillirt und der dickflüssige Rückstand mit gewöhnlichen (nicht trockenen) Aether behandelt. Dadurch werden die oben genannten Benzylarsenchloride in Oxychloride verwandelt, die in Aether nicht mehr löslich sind und daher als pulvrige Niederschläge ausgeschieden werden, während alle harzartigen Substanzen in Lösung gehen. Das Filtrat, nochmals abdestillirt und der Rückstand in der eben angegebenen Weise behandelt, liefert noch weitere Mengen von Oxychlorid. Diese nach dem Auswaschen mit Aether und Trocknen ein gelblich weisses Pulver darstellend, werden mit verdünnter Natronlauge gekocht, wodurch Dibenzylarsinsäure in Lösung geht, während das Oxychlorid des Tribenzylarsins in Tribenzylarsin-oxyd  $(C_7H_7)_3AsO$  übergeführt wird, das in der kalten Flüssigkeit sehr schwer löslich ist. Es wird daher nach völligem Erkalten filtrirt und aus dem Filtrat durch Neutralisation mit Salzsäure die Dibenzylarsinsäure ausgefällt, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol leicht völlig rein erhalten wird. Das auf dem Filter zurückbleibende unlösliche Tribenzylarsin-oxyd wird durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von 2 Theilen Wasser und 1 Theil Alkohol gereinigt. Nicht unbedeutende Mengen von Dibenzylarsinsäure lassen sich noch erhalten, indem man die Natriumrückstände absiebt, das feine Pulver unter sehr gut ziehendem Abzug in Wasser wirft und die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisirt.

Die Dibenzylarsinsäure bildet feine weisse Blättchen, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leichter löslich sind. Auch in kaltem Alkohol löst sie sich schwer, wird jedoch von siedendem leicht aufgenommen. In Aether und Benzol ist sie schwer löslich. Sie schmilzt bei  $210.5^\circ$ . Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	57.96	57.89	57.78 pCt.
H	5.17	5.24	5.36 »
As	25.86	25.62	25.70 »

Löst man die Säure in heisser verdünnter Salzsäure, so krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung mit Salzsäure oder ein Oxychlorid in feinen Nadeln aus, welche die Zusammensetzung



besitzen:

	Berechnet	Gefunden
C	51.45	51.35 pCt.
H	4.90	4.90 »
Cl	10.87	10.84 »

Das Oxychlorid schmilzt bei  $128^\circ$  und geht beim Behandeln mit Wasser wieder in die Säure über. Aehnliche Verbindungen liefern

Brom- und Jodwasserstoffsäure, auch Salpetersäure. Von concentrirter Salzsäure wird die Dibenzylarsinsäure zersetzt unter Bildung von arseniger Säure (quantitativ), Benzylchlorid und wahrscheinlich Toluol, entsprechend der Gleichung:



Die Dibenzylarsinsäure verhält sich also ganz entsprechend der Kakodylsäure, die auch die Salzsäureverbindung  $(CH_3)_2AsO.OH$ ,  $HCl$  liefert und sich in ähnlicher Weise mit concentrirter Salzsäure zersetzt. Sie ist das Phenylderivat der Kakodylsäure, verhält sich also zu dieser wie die Phenyllessigsäure zur Essigsäure. Man könnte sie daher auch als Phenylkakodylsäure bezeichnen, ein Name der jedoch schon von dem einen von uns der Diphenylarsinsäure  $(C_6H_5)_2AsO.OH$  gegeben worden ist, da diese eine Kakodylsäure darstellt in der die beiden Methylene durch Phenyle ersetzt sind. Sie ist ferner isomer mit der bei  $167^{\circ}$  schmelzenden von La Coste dargestellten *p*-Ditolylarsinsäure  $(CH_3.C_6H_4)_2AsO.OH$ , die in ihren Eigenschaften von der Benzylverbindung gänzlich verschieden ist.

Von den Salzen der Dibenzylarsinsäure sind die Alkalisalze in Wasser und Alkohol leicht löslich. Auch die Erdalkalisalze sind löslich in Alkohol und krystallisiren aus diesem Lösungsmittel sehr schön. Das Silbersalz durch Fällen des Kaliumsalzes mit Silbernitrat erhalten ist ein weisses in Wasser nicht lösliches Pulver. Es ergab 27.02 pCt. Silber, während die Formel  $(C_7H_7)_2AsO.OAg$  27.20 pCt. Silber verlangt.

#### Tribenzylarsinoxyd, $(C_6H_5.CH_2)_3AsO$ .

Diese wie oben angegeben dargestellte Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser oder besser aus einem Gemisch von 2 Theilen Wasser und 1 Theil Alkohol in glänzenden Nadeln, die bei  $219.5^{\circ}$  schmelzen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	69.23	69.23	69.29 pCt.
H	5.76	5.73	5.79 »

Es ist in kaltem Wasser etwas, leichter in heissem löslich, ganz unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser. In Alkohol auch in kaltem ist es sehr leicht löslich, nicht löslich in wässerigen Alkalilösungen. Versetzt man die wässerige Lösung mit Salzsäure, oder erwärmt man die feste Substanz mit salzsäurehaltigem Wasser, so erhält man wie bei der Dibenzylarsinsäure ein Oxychlorid,  $(C_7H_7)_3AsO.HCl$  oder  $(C_7H_7)_3As(OH)Cl$ , das bei  $162-163^{\circ}$  schmilzt, in Alkohol leicht löslich ist und durch Alkalien in das Oxyd zurückverwandelt wird. Von concentrirter Salzsäure wird es nicht zersetzt.

Tribenzylarsin,  $(C_6H_5CH_2)_3As$ .

Diese Verbindung wird wie oben angegeben erhalten, wenn man ein Gemisch von 2 Molekülen Benzylchlorid und 1 Molekül Arsenchlorür, das mit Aether verdünnt ist, mit Natrium versetzt und dann etwas Essigäther hinzufügt. Nach beendeter Reaktion wird filtrirt, das Filtrat abdestillirt und der Rückstand mit gewöhnlichem Aether ausgezogen. Es bleiben dann die beschriebenen Oxychloride zurück, während Tribenzylarsin in Lösung geht. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, die beim Stehen allmählich mehr oder weniger krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse mit der Pumpe abgesogen, mit kaltem Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, liefert sogleich reines Arsin, wie folgende Analysen zeigen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	72.42	72.37	72.25 pCt.
H	6.04	6.25	6.23 »

Das Tribenzylarsin ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt aus letzterer Lösung in sehr schönen, langen, breiten, farblosen Nadeln. In Aether ist es leicht löslich. Es schmilzt bei  $104^{\circ}$ . Das Tribenzylarsin hat noch wie die Arsine der Fettreihe die Eigenschaft sich mit Alkyljodiden, wie wohl schwieriger, zu verbinden. Es ist in Jodäthyl leicht löslich; die Lösung in zugeschmolzenem Rohr auf  $100^{\circ}$  erhitzt, scheidet noch nichts festes aus. Verdünnt man jedoch mit Aether, so fällt ein dickes röthlich gefärbtes Oel nieder, das nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkrystallisirt erhält man hieraus reines Tribenzyläthylarsoniumjodid,  $(C_7H_7)_3C_2H_5AsJ$ , in weissen Blättchen, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Mit Benzylchlorid vereinigt sich das Tribenzylarsin nur sehr langsam, selbst bei längerem Erhitzen auf  $200^{\circ}$ .

Das Tribenzylarsin ist isomer mit dem von La Coste und dem Einen von uns dargestellten *p*-Tritolylarsin, das bei  $145^{\circ}$  schmilzt und sich ebenso wie das Triphenylarsin nicht mehr mit Alkyljodiden zu vereinigen vermag.

Aachen, im Januar 1885.