

0.1983 g Substanz gaben 22.6 ccm Stickstoff bei 19° und 749 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
N	12.96	13.21	12.91 pCt.

Sie bildet farblose Krystalle, die bei 159° schmelzen und in Alkohol und Aether unlöslich, in heissem Eisessig ziemlich leicht löslich sind, und ist vielleicht mit der oben angeführten Verbindung von Strakosch identisch, deren Schmelzpunkt dieser zu 163° angiebt. Die als Hauptproduct bei der Nitrirung gebildete, in Alkohol leicht lösliche, harzartige Nitroverbindung konnte nicht in zur Analyse geeigneter Form erhalten werden. Sie wird in Eisessiglösung durch Zinn und Salzsäure leicht reducirt, aber auch die so entstandene Base hat nur unerquickliche Eigenschaften.

### 218. B. Philips: Zur Kenntniss des Triphenylarsins.

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

(Eingegangen am 19. April.)

Da das Triphenylarsin,  $(C_6H_5)_3As$ , das sich so leicht nach der Reaction von Michaelis und Reese<sup>1)</sup> erhalten lässt, noch wenig untersucht ist, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Michaelis einige Derivate desselben näher studirt. Das Arsin wurde in der früher beschriebenen Weise durch Einwirkung von 50 g Natrium auf ein Gemisch von 54 g Arsenchlorür und 101 g Chlorbenzol, verdünnt mit dem vierfachen Volum wasserfreien Aethers erhalten. Die Reaction verläuft in der Regel ziemlich schnell und wird durch Zusatz von einigen Tropfen Essigesters noch beschleunigt. Jedoch empfiehlt es sich, dieselbe langsam vor sich gehen zu lassen eventuell durch Abkühlen zu mässigen, da dann stets ein reineres Arsin resp. eine bessere Ausbeute erhalten wird.

Während das Triphenylphosphin monoklin krystallisirt, bildet das Triphenylarsin, wie schon an anderer Stelle<sup>2)</sup> angegeben, trikline Krystalle, die mit denen des Triphenylstibins isomorph sind und den-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 229, 296.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 233, 40.

selben zum Verwechselln gleichen. In grossen durchsichtigen Krystallen wird es am besten durch Verdunsten seiner Benzollösung neben Schwefelsäure unter einer Glasglocke erhalten. Das spec. Gewicht ergab sich zu 1.306.

Triphenylarsinhydroxyd,  $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ . Diese schon früher von Michaelis und La Coste erhaltene Verbindung wird am einfachsten nach derselben Methode erhalten, die Michaelis und v. Soden <sup>1)</sup> zur Darstellung der entsprechenden Phosphorverbindung benutzt haben und zwar in folgender Ausführung: 20 g Arsin werden in etwas überschüssigem Eisessig gelöst. 14 g Brom nach und nach unter Abkühlen eingefügt und die erhaltene Lösung von Triphenylarsinbromid in concentrirte Natronlauge eingegossen. Nach längerem Kochen lässt man erkalten und erhält dann das Hydroxyd in Form eines braun gefärbten krystallinischen Kuchens, der noch bromhaltig ist. Zur Reinigung löst man in Alkohol, versetzt die Lösung mit etwas Natronlauge und verdampft auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols. Die zurückbleibende Flüssigkeit, in Wasser gegossen, liefert reines, bromfreies Triphenylarsinhydroxyd, wenn das angewandte Arsin rein war. Durch Umkrystallisiren lässt sich das Hydroxyd, falls es gefärbt sein sollte, schlecht reinigen, so dass es sich stets empfiehlt, zur Darstellung desselben ganz reines Arsin anzuwenden. Die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung ergaben sich mit den früheren Angaben von Michaelis und La Coste <sup>2)</sup> übereinstimmend. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung des Hydroxyds wird dasselbe glatt in Sulfid übergeführt, gleichgültig ob man eine neutrale oder ammoniakalische Lösung anwendet. Es ist dies zugleich die beste Methode zur Darstellung des Sulfids. Es unterscheidet sich hierdurch das Triphenylarsin vom Triphenylstibin, dessen Hydroxyd durch Schwefelwasserstoff zu freiem Stibin reducirt wird. Durch nascirenden Wasserstoff wird das Triphenylarsinhydroxyd leicht zu Triphenylarsin reducirt. Man bringt in die alkoholische Lösung des Hydroxyds Zinn und versetzt allmählich mit der entsprechenden Menge von Salzsäure. Beim gelinden Erwärmen erfolgt dann die Reduction unter Ausscheidung des Triphenylarsins als beim Erkalten allmählich erstarrendes Oel. Daneben erhält man eine pulverförmige Doppelverbindung von Triphenylarsin und Zinnchlorür, die in heissem Eisessig unter Zersetzung löslich ist, indem aus derselben beim Stehen Triphenylarsin krystallisirt.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 229, 306.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 201, 240. Mit Ausnahme der Krystallform, die die genannten Chemiker früher für »anscheinend rhombisch« hielten.

Triphenylarsinoxydnitrat,  $(C_6H_5)_3As \begin{smallmatrix} OH \\ \diagdown \\ NO_2 \end{smallmatrix}$ . Diese Verbindung wird leicht erhalten, wenn man die Lösung des Triphenylarsinhydroxyds in viel Wasser mit Salzsäure versetzt und scheidet sich nach einiger Zeit in Form langer, glänzender Nadeln aus. Das bei der oben angegebenen Darstellung des Hydroxyds zuletzt erhaltene wässrige Filtrat giebt beim Zusatz von Salpetersäure reichliche Mengen dieser Verbindung. Eine Stickstoffbestimmung ergab 3.62 pCt. Stickstoff, während obige Formel 3.63 pCt. verlangt. Die Verbindung kann aus salpetersäurehaltigem Wasser unverändert umkrystallisirt werden, ist leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 84°. Auch auf Zusatz von Salzsäure entsteht in der wässrigen Lösung des Hydroxyds ein Niederschlag, der jedoch ölförmig ist und nicht erstarrt. Es ist vielleicht ein dem Nitrat entsprechendes Oxychlorid, das beim Tribenzylarsin sich leicht bildet und viel beständiger ist.

#### Trinitrotriphenylarsinhydroxyd, $(C_6H_4NO_2)_3AsO$ .

Das Triphenylarsinhydroxyd lässt sich ganz ebenso wie die entsprechende Phosphorverbindung unter Anwendung von Salpeterschwefelsäure nitriren. Je 10 g des Hydroxyds<sup>1)</sup> wurden allmählich und unter guter Abkühlung mit Eis in ein Gemisch von 20 g rauchender Salpetersäure und 50 g concentrirter reiner Schwefelsäure eingetragen und die erhaltene Lösung in Eiswasser oder am besten auf Schnee gegossen. Es scheidet sich dann ein hellrother Niederschlag aus, der in der Kälte hart, bei gewöhnlicher Temperatur leicht klebrig und harzig erscheint und aus zwei isomeren Nitroverbindungen besteht, die sich durch Behandeln mit siedendem Alkohol trennen lassen. In diesem ist die harzige, intensiv roth gefärbte Verbindung löslich, während die isomere als krystallinisches, hellroth oder orangegefärbtes Pulver zurückbleibt. Die letztere wird in wenig heissem Eisessig gelöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und mit Alkohol versetzt. Die Nitroverbindung scheidet sich dann in noch schwach roth oder orange gefärbten, ziemlich grossen Krystallen aus, die, wenn man sie noch einmal in gleicher Weise behandelt, fast farblos erhalten werden. Die Analyse führte zu der Formel  $(C_6H_4NO_2)_3AsO$ :

	Berechnet	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	47.26	47.58	—	
H	2.62	2.79	—	»
N	9.19	—	9.36	»

<sup>1)</sup> Es empfiehlt sich, stets ganz reines Hydroxyd anzuwenden, da ein unreines, gefärbtes Hydroxyd eine viel schlechtere Ausbeute an krystallisirter Nitroverbindung liefert.

Das Trinitrotriphenylarsinoxyd ist eine schön krystallisierende, recht beständige Verbindung, die in ganz reinem Zustande farblos ist, gewöhnlich aber eine schwach rothe Farbe besitzt. Sie schmilzt bei 254°, ist in Alkohol und in Aether nicht, in Eisessig leicht löslich, viel leichter als das Trinitrotriphenylphosphinoxyd. Beim Erhitzen im Röhren verpufft es mit Feuererscheinung unter Abscheidung von Kohle und von Arsen.

Die isomere Verbindung ist intensiv roth gefärbt und noch nicht in analysenreiner Form erhalten worden. Es ist bemerkenswerth, dass die Arsenverbindungen grössere Neigung zeigen, gefärbte Derivate zu liefern, als die Phosphorverbindungen; sie stehen auch in dieser Beziehung den Stickstoffverbindungen näher, als denen des Phosphors.

#### Triamidotriphenylarsin, $(C_6H_4NH_2)_3As$ .

Es ist schon oben angeführt worden, dass das Triphenylarsinhydroxyd bei der Behandlung mit nascirendem Wasserstoff zu Triphenylarsin reducirt wird. Danach war es vorauszusehen, dass bei der Reduction des Trinitrotriphenylarsinoxydes ein Triamidotriphenylarsin und nicht das Oxyd desselben erhalten werden würde. Die nachfolgenden Versuche, die jedoch noch nicht abgeschlossen sind und daher nur als vorläufig betrachtet werden können, haben dies bestätigt. Man führt die Reduction am besten in einer Eisessiglösung aus, indem man zu einer solchen Lösung der Nitroverbindung Zinn hinzufügt und dann allmählich concentrirte Salzsäure zusetzt. Die Reaction erfolgt unter lebhafter Wärmeentwicklung, die zuweilen ein lebhaftes Sieden der Flüssigkeit bewirkt. Es entsteht dabei zuerst ein bräunlicher, harzartiger oder pulvriger Niederschlag, der aber bei weiterem Fortschreiten der Reaction wieder verschwindet. Zuweilen scheidet sich auch ein nicht verschwindender Niederschlag aus, der aus einem Zindoppelsalz des entstehenden Amids zu bestehen scheint. Das Ende der Reaction giebt sich dadurch zu erkennen, dass eine Probe der Flüssigkeit, in Wasser gegossen, keinen Niederschlag mehr liefert. Die gesammte Flüssigkeit wird dann in Wasser gegossen und ein Ueberschuss von concentrirter Natronlauge hinzugefügt. Dadurch wird das gebildete Amid, noch etwas zinnhaltig, als weisser, käsiger Niederschlag ausgefällt, den man gut auswäscht und dann auf dem Filter in stark verdünnter Salzsäure löst. Die Lösung wird nun durch Schwefelwasserstoff vollständig von Zinn befreit, filtrirt und auf's Neue mit Natronlauge gefällt. Der weisse Niederschlag ist das fast reine Reductionsproduct. Da sich derselbe an der Luft unter Braunfärbung leicht verändert, wird er, nach dem Auswaschen, im Vacuum neben Schwefelsäure getrocknet, in heissem Alkohol gelöst und eventuell die durch Abdestilliren stark concentrirte Lösung heiss mit Wasser ver-

setzt. Es scheidet sich dann die Base als farblose, krystallinische Masse aus. Eine Verbrennung derselben ergab die der Formel  $(C_6H_4NH_2)_3As$  entsprechenden Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	61.68	62.0 pCt.
H	5.12	5.7 »

Das Triamidotriphenylarsin bildet eine farblose, krystallinische, leicht, namentlich in Lösung sich unter Braunfärbung verändernde Substanz, die bei etwa  $176^{\circ}$  schmilzt und in Wasser nicht, in Alkohol ziemlich leicht und in allen verdünnten Säuren sehr leicht löslich ist. Das salzsaure Salz,  $(C_6H_4NH_2 \cdot HCl)_3As$ , hinterbleibt beim Verdunsten der wässrigen Lösung als schwach rothgefärbte, krystallinische Masse, die in Wasser sowie in Alkohol leicht löslich ist:

	Berechnet	Gefunden
Cl	23.1	22.74 pCt.

Versetzt man die wässrige Lösung mit Platinchlorid, so erhält man einen gelben, in kaltem Wasser nicht, in heissem etwas löslichen Niederschlag des Platindoppelsalzes,  $[(C_6H_4NH_2, HCl)_3As]_2(PtCl_4)_3$ , das nach abwechselndem Glühen im Wasserstoff und Sauerstoffstrom die entsprechende Menge von Platin hinterliess:

	Berechnet	Gefunden
Pt	30.31	30.54 pCt.

Die Acetylverbindung des Triamidotriphenylarsins,



wird leicht durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid erhalten. In letzterem löst sich die Amidoverbindung im ersten Augenblick auf, gleich darauf scheidet sich aber die Acetylverbindung aus, die sich dann auch beim Kochen nicht mehr löst. Dieselbe ist in Alkohol sehr schwer, leichter in Eisessig löslich und schmilzt bei etwa  $230^{\circ}$ . Ein Bromderivat der Base, wahrscheinlich  $(C_6H_2Br_2NH_2)_3As$  wird durch Zusatz von Bromwasser zu der Lösung des salzsauren Salzes als weisser, pulveriger Niederschlag erhalten.

Aachen, im April 1886.