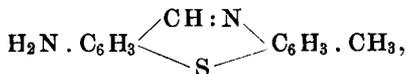


gruppe und einer Methylgruppe stattgefunden hat. Die einzige Formel, welche diesen Bedingungen Rechnung trägt, ist die folgende:



und ich bin daher der Ansicht, dass sie die Constitution der Verbindung darstellt.

#### Primulinbase.

Gattermann nimmt an, dass diese Verbindung, welche sich gleichzeitig mit Dehydrothiolumidin bildet, von diesem letzteren sich ableitet durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch Schwefel. Meine Versuche über die Constitution dieser Base sind noch nicht genügend vollständig, um mich in den Stand zu setzen, irgend welche definitiven Ansichten in Betreff ihrer Constitution auszusprechen, ich will mich daher gegenwärtig damit begnügen, zu constatiren, dass eine Reihe von Betrachtungen und insbesondere die alkalimetrische Titration der Monosulfosäure deutlich zeigen, dass das Primulin mindestens 28 Kohlenstoffatome im Molekül enthält.

Zum Schluss spreche ich Hrn. F. Evershed für seine Hülfe bei dieser Arbeit meinen besten Dank aus.

Atlas Works, Hackney Wick, London.

#### 193. O. Pohl: Ueber die Einwirkung der Säurechloride auf Arsentrioxyd.

(Eingegangen am 29. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. v. Dechend.)

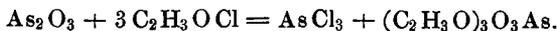
Auf Anregung von Dr. Rayman, welcher seiner Zeit eine Arbeit über die Wechselwirkung des Arsentrisulfids mit Benzoylchlorid veröffentlichte, stellte ich Versuche an, ob auch das Arsentrioxyd auf Acetyl- und Benzoylchlorid reagirt und in welcher Weise.

Das Arsentrioxyd löst sich im Acetylchlorid beim Erwärmen auf.

In dem bei 130—135° übergegangenen Antheile ist das Verhältniss As : Cl = 1 : 3,6; daraus folgt, dass in jener Fraction, wenigstens zum Theil, eine Verbindung von Arsenchlorür mit Acetylchlorid vorhanden war, analog jenen Verbindungen, die Casselmann<sup>1)</sup> und

<sup>1)</sup> Casselmann, Ann Chem Pharm. 98, 235.

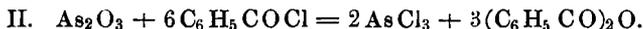
Bertrand<sup>1)</sup> beschrieben haben, und dass wirklich eine Reaction erfolgte, wahrscheinlich nach der Formel:



Die letztere Verbindung konnte aber nicht isolirt werden, weil bei dem weiteren Erhitzen, behufs vollständiger Verjagung des Arsenchlorürs, eine heftige Zersetzung unter Arsenabscheidung stattfand. Der ganze über 135° siedende Antheil wurde nun mit Wasser zersetzt. Die Titration der gebildeten Säuren ergab aber nicht übereinstimmende Zahlen. Etwas besser liess sich die Reaction mit Benzoylchlorid verfolgen.

Beim Erhitzen von Arsentrioxyd mit Benzoylchlorid in der mit Vorlage verbundenen Retorte ging zuerst etwas Arsenchlorür über, dann folgte eine sich schon im Retortenhalse zu einer gelblich weissen, festen, krystallinischen Masse verdichtende Flüssigkeit, die sich aber als äusserst unbeständig erwies.

Die Reaction konnte auf zweierlei Weise vor sich gegangen sein:



Das Anhydrid der Benzoësäure wurde jedoch nicht nachgewiesen, es verlief die Reaction also wahrscheinlich nach der ersten Gleichung. Die weiteren Versuche wurden in zugeschmolzenen Röhren ausgeführt.

Je 4.6 g Arsentrioxyd und 10 g Benzoylchlorid wurden durch zwei Stunden bei etwa 200° erhitzt. Es resultirte eine syrupartige Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigen Tagen reichliche Mengen von aus feinen Nadeln bestehenden Krystallhäufchen abschieden. Dieselben wurden so rasch und so vollständig als möglich von der sie durchtränkenden dickflüssigen Mutterlauge durch Pressen zwischen Filtrirpapier befreit und eine gewogene Menge derselben mit Wasser zersetzt.

0.6968 g der Substanz gab 0.4967 g Benzoësäure (= 0.4275 Benzoyl), 0.074 g Chlor und 0.1778 g Arsentrioxyd (= 0.1343 Arsen); aus der Differenz entfällt 0.0609 g auf Sauerstoff.

Rechnet man nun auf die verschiedenste Weise nach diesen Resultaten, so kommt man zu dem Schlusse, dass Arsenchlorür mit Benzoylchlorid vielleicht als eine Verbindung vorhanden war, ähnlich jener, die Bertrand l. c. mit Titanchlorid beschrieb.

0.0741 g Chlor	}	bilden 0.1680 g der Verbindung $\text{AsCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}.$
0.0547 g Benzoyl		
0.0391 g Arsen		

<sup>1)</sup> Bertrand, Bull. sc. Paris **33**, 603; **34**, 631.

## Die zurückbleibenden Mengen

	in pCt.	das Verhältniss also
0.3727 Benzoyl	70.5	0.7 oder 3
0.0952 Arsen	18 0	0.24 » 1
<u>0.0609 Sauerstoff</u>	11.5	0.72 » 3
0.5288		

entsprechen so genau, als es bei einer so hygroskopischen Substanz möglich ist, der Zusammensetzung  $\text{AsO}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3$ .

Bei einem weiteren Versuche wurden die genauen Mengen (3.736) Arsentrioxyd und (7.95) Benzoylchlorid in zugeschmolzenen Röhren 2 Stunden bei  $210^\circ$  erhitzt, die nach 2 Tagen aus der syrupösen Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle wieder möglichst von der Mutterlauge befreit und mit warmem Wasser zersetzt.

0.7724 g der Krystalle gaben 0.5335 g Benzoësäure (= 4591 g Benzoyl), 0.1634 g Arsen und 0.0767 g Chlor.

Durch Berechnung wurde gefunden, dass nun bloß Arsenchlorür vorhanden sein konnte, welches mit denselben vielleicht in einer Verbindung vorhanden war <sup>1)</sup>.

0.0767 g Chlor erfordern 0.0540 g Arsen zur Bildung von 0.1307 g Arsenchlorür.

Es verbleibt also für die Zusammensetzung der Krystalle 0.1094 g Arsen, 0.4591 g Benzoyl und aus der Differenz 0.0732 g Sauerstoff in 0.6417 g der Substanz.

	Gefunden	Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3\text{O}_3\text{As}$
As	17.04	17.12 pCt.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$	71.54	71.91 »
O	11.40	10.95 »

Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde annähernd bei  $75^\circ$  gefunden; sie zerfallen leicht durch Feuchtigkeit der Luft in Arsentrioxyd und Benzoësäure. Die Reaction des Arsentrioxyds mit Benzoylchlorid verläuft also ähnlich jener des Arsentrisulfids mit Benzoylchlorid, nur ist die Schwefelverbindung viel beständiger, denn nach der oben erwähnten Arbeit wird  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3\text{S}_3\text{As}$  in der Kälte nicht einmal durch Ammoniak zersetzt.

Laboratorium für organ. Chemie der Böhmisches technischen Hochschule in Prag.

<sup>1)</sup> J. M. Craft's Bull. sc. Paris XIV, 103:  $\text{AsCl}_3$  und  $\text{AsBr}_3$  verbindet sich mit dem Aethyl- und Methylester der arsenigen Säure.