

47. A. Michaelis und H. Loesner: Ueber nitrirte Phenylarsenverbindungen <sup>1)</sup>).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Von der schön krystallisirenden und sehr beständigen Phenylarsinsäure,  $C_6H_5AsO(OH)_2$ , sind bis jetzt keine Substitutionsproducte erhalten worden, während von der entsprechenden Phenylphosphinsäure eine Nitro- und Amidoverbindung bekannt ist <sup>2)</sup>. Die Nitrirung der Phenylarsinsäure liess sich nicht so leicht bewirken. Es ist uns jedoch vermitteltst 100 procentiger Salpetersäure gelungen, dieselbe glatt auszuführen, während rothe rauchende Salpetersäure ganz ohne Wirkung war. Die erhaltene Nitrophenylarsinsäure,  $NO_2.C_6H_4.AsO(OH)_2$ , ist eine sehr beständige durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Substanz, die Amidophenylarsinsäure dagegen sehr unbeständig und wie es scheint, kaum isolirbar. Die meisten Reductionsmittel wirken entweder zuerst auf den Arsen-äurerest oder zugleich auf diesen und die Nitrogruppe ein. Schwefelwasserstoff bewirkt die Bildung von Nitrophenylarsensesquisulfid ( $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \text{As} \end{smallmatrix} )_2S_3$ , Schwefelammonium, die von amidophenylsulfarsinsaurem Ammonium,  $NH_2.C_6H_4.AsS(SNH_4)_2$ , das durch Säure in Schwefelwasserstoff, Schwefel und Amidophenylarsensulfid,  $NH_2.C_6H_4.AsS$  zerfällt. Erhitzt man die Nitrophenylarsinsäure in concentrirter wässriger Lösung mit phosphoriger Säure, am besten im zugeschmolzenen Rohr, so erfolgt glatte Reduction zu der Nitroverbindung des von Michaelis und Schulte <sup>3)</sup> zuerst dargestellten Arsenobenzols,  $C_6H_5As : AsC_6H_5$ . Das so erhaltene Dinitroarsenobenzol,  $NO_2C_6H_4As : AsC_6H_4NO_2$ , nimmt leicht Chlor auf und geht in das Nitrophenylchlorarsin,  $NO_2.C_6H_4.AsCl_2$  über, aus dem sich durch Ersatz der Chloratome durch andere Radicale weitere Derivate erhalten lassen.

Es ist dieser leicht gangbare Weg eine allgemeine Methode, um von den nitrirten aromatischen Arsinsäuren aus alle anderen nitrirten aromatischen Arsenverbindungen zu erhalten.

Nitrophenylarsinsäure,  $NO_2.C_6H_4.AsO(OH)_2$ .

Zur Darstellung dieser Verbindung war zunächst eine grössere Menge Phenylarsinsäure bezw. Phenylchlorarsin nöthig. Letzteres war nach zwei Methoden zu erhalten; entweder nach der älteren, welche von Michaelis <sup>4)</sup> gefunden und von Lacoste und Michaelis <sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Hrn. Loesner: Ueber die Nitrophenylarsinsäure. Rostock 1893.

<sup>2)</sup> Michaelis und Benzinger, Ann. d. Chem. 188, 275.

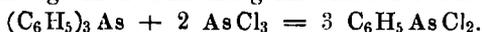
<sup>3)</sup> Diese Berichte 15, 1952.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 8, 1316.

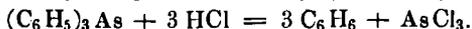
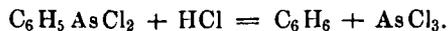
<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 201, 191.

weiter ausgearbeitet wurde: Einwirkung von Arsenrichlorid auf Quecksilberdiphenyl, oder nach der neueren Methode: Erhitzen von Triphenylarsin mit Arsenrichlorid im zugeschmolzenen Rohr. Wir haben beide Methoden verglichen und der letzteren den Vorzug gegeben, weil sie nicht allein das Phenylchlorarsin relativ leicht, sondern auch von grosser Reinheit ergiebt, während dem mittels Quecksilberdiphenyl erhaltenen hartnäckig geringe Mengen von Sublimat anhaften<sup>1)</sup>. Man verfährt nach unseren Erfahrungen am besten in folgender Weise.

In einem 1 L-Rundkolben, der in kaltem Wasser steht und mit Rückflusskühler verbunden ist, bringt man 80 g fein zerschnittenes Natrium und 400 ccm völlig trocknen Aether und fügt dann unter beständigem Umschütteln ein Gemisch von 101 g Chlorbenzol und 54 g Arsenchlorür hinzu. Nach einiger Zeit tritt lebhaftere Reaction ein, so dass man gut kühlen und öfter umschütteln muss. Nach circa 2 Stunden ist die Reaction der Hauptsache nach beendet. Man lässt den Apparat noch 6—8 Stunden stehen, filtrirt und destillirt den Aether ab. Das zurückbleibende Triphenylarsin, das zunächst ein Oel bildet, wird auf dem Wasserbade noch von den letzten Mengen Aether befreit und ohne das bald eintretende Erstarren abzuwarten und ohne jede weitere Reinigung in der 4—5-fachen Menge Arsenrichlorid gelöst. Diese Lösung wird in Glasröhren eingeschmolzen, die bis zu  $\frac{3}{4}$  damit gefüllt sein können und 30 Stunden lang auf 250° erhitzt. Es erfolgt dann Umsetzung im Sinne der Gleichung:



Der Rohrinhalt, der gewöhnlich durch etwas ausgeschiedenes metallisches Arsen trüb erscheint, wird der fractionirten Destillation unterworfen. Von 90—135° geht wenig eines Gemisches von Benzol und Arsenchlorür über, dann folgt reines Arsenrichlorid und von 250—252° destillirt das reine Phenylchlorarsin. Das höher siedende ist ein Gemisch von Mono- und Diphenylchlorarsin und wird zweckmässig wieder mit Arsenrichlorid eingeschlossen und weiter erhitzt. Das gebildete Benzol rührt von der Einwirkung durch secundäre Reaction gebildeter Salzsäure auf Phenylchlorarsin oder Triphenylarsin her:



Durch wiederholte Destillation erhält man das Phenylchlorarsin leicht vollkommen rein und wasserhell. Die Ausbeute desselben beträgt 28 pCt. des angewandten Chlorbenzols.

<sup>1)</sup> Das Quecksilberdiphenyl wurde unter Anwendung von 8 procentigem Natriumamalgam dargestellt, indem 750 g desselben mit 400 g Brombenzol, 500 g Xylol und 50 g Essigester in einem 2 L-Rundkolben 36 Stunden lang im Oelbad von der Temperatur 157° erhitzt wurden. Die Ausbeute beträgt 50 pCt. der Theorie auf Brombenzol berechnet.

Die Phenylarsinsäure wird durch Ueberführung des Phenylchlorarsins in das Tetrachlorid,  $C_6H_5AsCl_4$ , und Zersetzung desselben mit Wasser erhalten. Es ist jedoch nicht nöthig, das Tetrachlorid zu isoliren, sondern es genügt, das Phenylchlorarsin bei Gegenwart von Wasser mit Chlor zu behandeln. 25 g Phenylchlorarsin werden in einem Kolben mit 100 ccm Wasser übergossen und ein kräftiger Chlorstrom so lange eingeleitet, bis keine öligen Tropfen des Chlorarsins mehr zu sehen sind. Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei so stark, dass alle entstehende Säure in Lösung geht. Sollte sich etwa bei sehr niedriger Aussentemperatur davon ausscheiden, so erwärmt man bis zur völligen Lösung. Zuletzt wird auf dem Wasserbad, zur Entfernung der Salzsäure, wiederholt zur Trockne verdampft, die Phenylarsinsäure durch Umkrystallisiren gereinigt und schliesslich, um die letzten Spuren von Salzsäure zu entfernen, über Natronkalk getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ.

Erhitzt man die Phenylarsinsäure mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure, so wird sie von dieser gar nicht verändert, ebenso wenig von rother rauchender Salpetersäure, auch wenn sie mit dieser im zugeschmolzenen Rohr auf  $100^\circ$  (im Wasserbad) erhitzt wird. Die Nitrirung der Phenylarsinsäure erfolgt also viel schwerer wie die der Phenylphosphinsäure, die durch Erhitzen mit der letztgenannten Salpetersäure glatt in die Nitroverbindung übergeht. Erst beim Erhitzen der Phenylarsinsäure mit rother rauchender Salpetersäure auf  $125^\circ$  trat theilweise Nitrirung ein, doch war die Ausbeute gering und es sprangen die Röhren leicht. Eine ganz vollständige Nitrirung erfolgte jedoch, und zwar sehr leicht, unter Anwendung von 100procentiger Salpetersäure, wie solche seit einiger Zeit von der Firma Valentiner & Schwarz in Leipzig in den Handel kommt <sup>1)</sup>.

Man verfährt am besten in folgender Weise: 10 g Phenylarsinsäure werden in einem Kolben von 100 ccm Inhalt in 80 g der genannten Salpetersäure gelöst, auf einer Asbestplatte zum Sieden erhitzt, bis ca.  $\frac{2}{3}$  der Salpetersäure abdestillirt ist und der Kolbeninhalt in 75 ccm Wasser gegossen. Beim Erkalten scheidet sich die Nitrosäure in kleinen Blättchen aus, welche abgesaugt und mit Wasser gewaschen werden. Die Mutterlaugen werden stark eingeeengt und liefern ebenfalls noch eine reichliche Menge Substanz. Die beiden ersten Krystallfractionen sind fast reine Nitrosäure, die Mutterlange, welche eingedampft eine gelbe, ölige, schwer erstarrende Masse hinterlässt, enthält wahrscheinlich ein Gemisch von Phenylarsinsäurenitrat,  $C_6H_5 \cdot As(OH)_3ONO_2$  [=  $C_6H_5AsO(OH) + HNO_3$ ], und nitrirter

<sup>1)</sup> D. R.-P. No. 63207. Nach neueren, auf meine Veranlassung von Hrn. Weber ausgeführten Versuchen lässt sich die Nitrirung auch leicht vermittelst Salpeterschwefelsäure ausführen. Michaelis.

Säure, und wird am besten nochmals nitriert oder bei weiteren Nitrierungen mit zugesetzt.

Alle Krystallfractionen erwiesen sich völlig einheitlich, isomere Verbindungen konnten nicht nachgewiesen werden. 250 g Phenylarsinsäure lieferten 235 g Nitrosäure oder 80 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. Procente:	C 29.15,	H 2.43,	N 5.67.
Gef. »	» 29.27, 29.35,	» 2.29, 2.63,	» 6.01, 5.75.
	Ber. Procente: As 30.36.		
Gef. »	» 31.00.		

Die Nitrophenylarsinsäure,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ , krystallisirt aus wässriger Lösung sehr leicht in dünnen Blättchen des rhombischen Systems und lässt sich dadurch leicht von der Phenylarsinsäure unterscheiden, welche in feinen Nadeln krystallisirt, die dem monoklinen System angehören. Die Säure schmilzt nicht beim Erwärmen; im Reagenrohr erhitzt, spaltet sie erst Wasser ab und verpufft dann unter Hinterlassung von voluminöser Kohle. Sie ist sehr leicht löslich in heissem Wasser, viel schwerer in kaltem; 100 Th. Wasser von  $18^\circ$  lösen nur 2 Th. Säure. Sie ist ferner löslich in Alkohol, wenig löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether und Petroläther.

Die wässrige Lösung der Nitrophenylarsinsäure giebt mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid keinen Niederschlag, mit Bleiacetat einen weissen, mit Kupfersulfat einen blauen krystallinischen Niederschlag, der in der Wärme unlöslich ist. Diese Reaction tritt in der Kälte erst nach einiger Zeit, beim Erwärmen sofort ein. Die mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung zeigt folgende Reactionen:

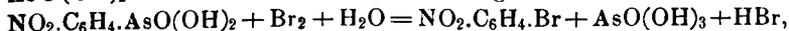
Sie giebt mit Quecksilberchlorid, Silbernitrat, Bleinitrat, Nickelsulfat einen weissen Niederschlag, einen röthlichen mit Kobaltnitrat, einen blauen mit Kupfersulfat. Baryumchlorid, Calciumchlorid und Magnesiumsulfat scheiden erst beim Erwärmen Niederschläge aus. Mit molybdänsaurem Ammoniak tritt keine Reaction ein.

Ein Anhydrid der Nitrophenylarsinsäure,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_2$  lässt sich nicht rein erhalten. Die Säure zeigt beim Erhitzen auf  $140^\circ$  keinen Gewichtsverlust, bei  $180^\circ$  spaltet sie einen Theil Wasser ab, etwas mehr bei  $230^\circ$ , wenige Grade höher tritt Zersetzung ein. Der Gewichtsverlust bei  $230^\circ$  betrug 6.18 pCt., während sich für 1 Mol. Wasser 7.28 pCt. berechnen.

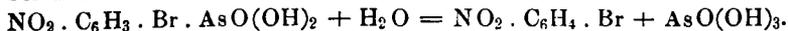
Die Stellung der Nitrogruppe zu dem Arsensäurerest ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt.

Erhitzt man die Säure mit Brom und Wasser, so erfolgt erst bei  $200^\circ$  Einwirkung. Es entsteht dabei neben anderen Substanzen eine aus Aether krystallisirende Verbindung von den Eigenschaften eines Nitrobrombenzols, die bei  $40^\circ$  schmilzt und danach Orthonitro-

**brombenzol** sein musste. Bildet sich diese Verbindung durch Ersatz von  $\text{AsO}(\text{OH})_2$  durch Brom nach der Gleichung:



so würde die *o*-Nitrophenylarsinsäure vorliegen; es ist aber auch möglich, dass zuerst eine Bromnitrophenylarsinsäure entsteht und diese bei dem hohen Druck in Bromnitrobenzol und Arsensäure zerfällt:



Der Versuch lieferte also kein eindeutiges Resultat.

#### Salze der Nitrophenylarsinsäure.

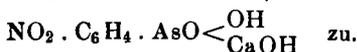
Alkalisalze der Nitrophenylarsinsäure lassen sich nicht im krystallisirten Zustande erhalten. Versetzt man 1 Mol. der Säure mit 2 Mol. Ammoniak und dampft ein, so entweicht die Hälfte des Ammoniaks und es hinterbleibt das saure Salz.

Nitrophenylarsinsaures Calcium,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$  wird erhalten, indem man Calciumcarbonat mit der wässrigen Nitrophenylarsinsäure behandelt, filtrirt und zum Sieden erhitzt. Es scheidet sich dann in äusserst feinen, stark glänzenden Blättchen aus, die bei  $110^\circ$  getrocknet auf obige Formel stimmten.

Analyse: Ber. Procente: Ca 13.20.

Gef. » » 12.99.

Das Salz ist in kaltem Wasser leicht löslich und scheidet sich in der Hitze wie beschrieben aus. Da es beim Erhitzen für sich das 1 Mol. Wasser nicht verliert, so kommt ihm vielleicht die Constitution



Nitrophenylarsinsaures Baryum. Das saure Salz  $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array})_2\text{Ba}$  entsteht durch Auflösen von Nitrophenylarsinsäure in überschüssigem Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure, Filtriren und Eindampfen. Es scheidet sich dabei in krystallinischen Krusten aus.

Analyse: Ber. Procente: Ba 21.78.

Gef. » » 21.89.

Nitrophenylarsinsaures Kupfer,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ . Das Salz scheidet sich in reichlicher Menge als krystallinischer Niederschlag aus, wenn man ein Gemisch der Lösungen der Nitrosäure und Kupfersulfat zum Sieden erhitzt.

Analyse: Ber. Procente: Cu 19.32.

Gef. » » 18.70, 19.32.

Das wasserfreie Salz würde 20.45 pCt. Kupfer verlangen. Da das Salz beim Erhitzen kein Wasser abgibt, so hat es wahrscheinlich eine ähnliche Zusammensetzung wie das Calciumsalz



Versetzt man das neutrale Ammoniumsalz der Nitrophenylarsinsäure mit Kupfersulfat, so entsteht ein Niederschlag, der 1—2 pCt. Kupfer mehr enthält wie das neutrale wasserfreie Salz.

Nitrophenylarsinsäures Silber,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OAg})_2$  fällt beim Versetzen des neutralen Ammoniumsalzes mit Silbernitrat als weisses amorphes Pulver, das beim Erhitzen sehr leicht verpufft und in wässrigem Ammoniak sowie in Salpetersäure leicht löslich ist.

Analyse: Ber. Procente: Ag 46.85.

Gef. » » 46.54.

Eine Reduction der Nitrophenylarsinsäure zur Amidoverbindung gelang nicht; mit Zinn und Salzsäure gab die Säure eine dunkel gefärbte amorphe zinnhaltige Masse, aus der kein einheitlicher Körper isolirt werden konnte. Die Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure lieferte nur einmal eine geringe Menge von Krystallen, deren Chlorgehalt einem Zinndoppelsalz  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{SnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  entsprach.

Durch phosphorige Säure wird dagegen leicht und fast quantitativ die Nitroverbindung des Arsenobenzols erhalten.

Dinitroarsenobenzol,  $\text{NO}_2 \text{C}_6\text{H}_4 \text{As} : \text{AsC}_6\text{H}_4 \text{NO}_2$ .

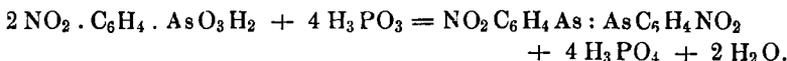
Diese Verbindung scheidet sich als gelber Niederschlag aus, wenn man eine wässrige Lösung von Nitrophenylarsinsäure mit phosphoriger Säure eine Zeit lang kocht. Die Reaction verläuft jedoch so nicht quantitativ und wird deshalb zweckmässiger im zugeschmolzenen Rohr ausgeführt. 10 g Nitrophenylarsinsäure wurden mit Wasser und 40 g krystallisirter phosphoriger Säure 12 Stunden lang auf  $115^\circ$  erhitzt, der abgeschiedene gelbe Körper abfiltrirt, mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Phosphorsäurereaction gewaschen und der Rückstand auf Thontellern oder auf Papier getrocknet.

Die so erhaltene Verbindung ist das reine Dinitroarsenobenzol.

Analyse: Ber. Procente: C 36.55, H 2.01, N 7.10.

Gef. » » 35.54, 35.79, » 2.00, 2.31, » 7.14.

Es entsteht nach der Gleichung:

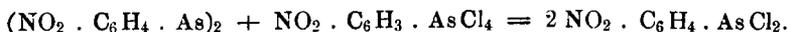


Aus je 10 g Säure wurden 6.5 g des Dinitroarsenobenzols oder 80 pCt. der Theorie erhalten.

Das Dinitroarsenobenzol ist ein gelbes schweres Pulver, das in fast allen Lösungsmitteln, wie z. B. Chloroform, Aether, Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Phenol u. s. w. völlig unlöslich ist. Beim Erhitzen verpufft es ohne vorher zu schmelzen und hinterlässt dabei eine sehr voluminöse Kohle. Oxydationsmittel, wie z. B. Salpetersäure, führen es in Nitrophenylarsinsäure über, mit Chlor, Brom, Schwefel verbindet es sich direct.

Nitrophenylchlorarsin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsCl}_2$ 

Suspendirt man das Dinitroarsenobenzol in Chloroform und leitet Chlor ein, so wird dieses unter lebhafter Erwärmung aufgenommen, indem das Dinitroarsenobenzol völlig verschwindet. Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheidet sich Nitrophenyltetrachlorarsin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsCl}_4$  in langen Nadeln aus, die an der Luft durch Feuchtigkeitsanziehung rasch in Nitrophenylarsinsäure übergehen. Das Dichlorarsin wird erhalten, indem man die Lösung des Tetrachlorids mit überschüssigem Dinitroarsenobenzol behandelt und filtrirt:



Nach dem Abdestilliren des Chloroforms aus dem Wasserbade bleibt das Chlorarsin als ölige Masse zurück, die im Exsiccator krystallinisch erstarrt. Beim freiwilligen Verdunsten scheidet es sich in kleinen weissen Krystallen aus.

Analyse: Ber. Procente: Cl 26.49.

Gef. » » 26.04.

Das Nitrophenylchlorarsin schmilzt bei  $46-47^\circ$  und wird von Wasser nicht verändert.

Nitrophenylbromarsin,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsBr}_3$ .

Brom wird von Dinitroarsenobenzol unter schwacher Erwärmung aufgenommen. Zur Darstellung der obigen Verbindung suspendirt man am besten das Nitroarsenobenzol in unter  $50^\circ$  siedendem Petroläther, giebt Brom zu, bis die Braunfärbung auch beim Umschütteln nicht mehr verschwindet, dann noch etwas der Arsenverbindung, um den Ueberschuss von Brom zu entfernen, filtrirt und verdunstet das Lösungsmittel im Vacuum. Das Nitrophenylbromarsin fällt so in kleinen weissen Krystallen aus.

Analyse: Ber. Procente: Br. 44.82.

Gef. » » 44.83.

Das Nitrophenylbromarsin ist in Petroleumäther schwer, in Chloroform leicht löslich und wird von Wasser nicht verändert.

Ein Nitrophenyljodarsin konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Nitrophenylarsinige Säure,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}(\text{OH})_2$ 

Nitrophenylchlor- oder -bromarsin lösen sich glatt in Alkalien. Beim Einleiten von Kohlensäure oder besser vorsichtigem Zusatz von Salzsäure (unter Vermeidung von Erwärmung) scheidet sich die arsenige Säure in weissen Flocken aus. Die Analysen ergaben, dass in der That die Dihydroxyverbindung vorlag, während die Chlorarsine der Kohlenwasserstoffe stets nur Oxyde wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{AsO}$ ,  $\text{C}_7\text{H}_7\text{AsO}$  bilden.

Analyse: Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}$ .

Procente: C 33.80, H 1.88, N 6.57,

Gef. » » 31.06, » 2.44, » 6.34.

Ber. für  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}(\text{OH})_2$

Procente: C 31.17, H 2.59, N 6.06

Gef. » » 31.06, » 2.44, » 6.34.

Durch den Eintritt der Nitrogruppe in das Phenyl ist augenscheinlich die Affinität des Arsens zum Hydroxyl gewachsen. Es stimmt dies mit der Thatsache überein, dass auch bei den Carboxylderivaten der Phenylarsenverbindungen eine benzarsinige Säure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As}(\text{OH})_2$ , von La Coste<sup>1)</sup> erhalten wurde.

Die nitrophenylarsinige Säure ist leicht löslich in Alkalien, schwer, aber doch merklich, in kohlenurem Alkali, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Beim Erhitzen bräunt sie sich und verpufft später ohne zu schmelzen.

#### Nitrophenylarsendisulfid, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsS}_2$

Wird Dinitroarsenobenzol in Wasser suspendirt mit Schwefelblumen gekocht, so addirt es glatt 4 Atome Schwefel. Man erhält die Mischung etwa eine Stunde im Sieden, versetzt mit Ammoniak, filtrirt und fällt mit Salzsäure. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: S 24.44.

Gef. » » 24.08.

Das Nitrophenylarsendisulfid bildet ein weisses Pulver, das wenig löslich in Alkohol und in Benzol, unlöslich in Aether, Chloroform und Wasser, leicht löslich in Ammoniak, sowie überhaupt in wässrigem Alkali ist. Es schmilzt gegen  $80^\circ$  und verpufft bei höherer Temperatur.

#### Nitrophenylarsensesquisulfid, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{As})_2\text{S}_3$ .

Es ist früher von Schulte<sup>2)</sup> gezeigt, dass durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Phenylarsinsäure und Fällen mit Säuren ein schön krystallisirendes Phenylarsensesquisulfid,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}_2\text{S}_3$ , entsteht, also ein Derivat des noch nicht bekannten Arsendisulfids,  $\text{AsS}_2$ . In ähnlicher Weise wird aus der Nitrophenylarsinsäure ein Nitrophenylarsensesquisulfid erhalten, nur dass hier Schwefelwasserstoff statt Schwefelammonium angewandt wird. Man löst zweckmässig 10 g Säure in 200 g warmem Wasser von  $50$ — $60^\circ$ , lässt 12 Stunden stehen, erwärmt, leitet längere Zeit Schwefelwasserstoff ein und wiederholt diese Operation im Ganzen viermal. Die trübe Flüssigkeit wird alsdann mit Ammoniak versetzt, in welchem sich das Sulfid leicht löst und vom freien Schwefel abfiltrirt. Im Filtrat wird das Sulfid als gelber,

1) Ann. d. Chem. 238, 14.

2) Diese Berichte 15, 1955.

flockiger Niederschlag gefällt, nach dem Trocknen in Benzol gelöst und mit 90 pCt. Alkohol ausgefällt. Man erhält es so in kleinen gelblichen Krystallen. Den in Lösung gebliebenen Rest kann man durch Zusatz von sehr wenig Wasser abscheiden.

Analyse: Ber. Proc.: C 29.39, H 1.64, N 5.71, As 30.61, S 19.59

Gef. » » 29.71, » 1.72, » 5.88, » 30.88, » 19.14, 19.37.

Das Nitrophenylarsensulfid schmilzt bei  $119^{\circ}$ , auch unter kochendem Wasser, und verpufft bei höherer Temperatur. Es ist unlöslich in Wasser, Petroläther und Aether, leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; von Alkalien wird es leicht gelöst und aus den Lösungen durch Säuren unverändert gefällt. Durch Oxydationsmittel wird es leicht in Nitrophenylarsinsäure übergeführt.

#### Amidophenylarsensulfid, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsS}$ .

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine ammoniakalische Lösung der Nitrophenylarsinsäure wird nicht allein der Arsensäurerest in einen solchen des Schwefelarsens verwandelt, sondern auch zugleich die Nitrogruppe zur Amidogruppe reducirt. 20 g der Säure wurden in ganz conc. Ammoniakflüssigkeit gelöst, ein kräftiger Strom Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, das verdunstete Ammoniak durch frisches ersetzt und die ganze Operation nochmals wiederholt. Zuletzt wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und in der Kälte mit sehr verdünnter Salzsäure übersättigt. In der vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit wird das Amidophenylarsensulfid durch Ammoniak als weisser, sehr voluminöser Niederschlag gefällt. Derselbe wurde mit Wasser wiederholt gewaschen und auf Thontellern getrocknet. 20 g Säure lieferten 11 g des Sulfids, also 69 pCt. der theoretischen Ausbeute. Da die Verbindung sich nicht umkrystallisiren lässt, gaben die Analysen keine sehr genauen Zahlen.

Analyse: Ber. Procente: S 16.06,

Gef. » » 16.63, 16.13.

Das Amidophenylarsensulfid bildet sich wahrscheinlich in der Weise, dass durch Einwirkung des Schwefelammoniums auf die Nitrophenylarsinsäure zuerst amidophenylsulfarsinsaures Ammonium,  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsS}(\text{SNH}_4)_2$ , entsteht und dieses durch Säure in Amidophenylarsensulfid, Schwefel, Schwefelwasserstoff und Ammoniumsalz zerfällt.

Das Amidophenylarsensulfid bildet ein weisses Pulver, das bei  $182^{\circ}$  erweicht und bei  $188^{\circ}$  zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt. Es löst sich in verdünnter Salzsäure leicht, in conc. Salzsäure schwer, indem das entstehende, salzsaure Salz, das einer Chlorbestimmung

nach, die Zusammensetzung  $3 \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{AsS}$ ,  $2 \text{HCl}$  besitzt (ber. Proc.  $\text{HCl}$  11.06, gef. Proc. 11.37) in Salzsäure schwer löslich ist. Durch Kochen mit Salzsäure wird Schwefelwasserstoff entwickelt, indem das Amidophenylarsenchlorür,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsCl}_2$ , entsteht, das sich jedoch nicht isoliren liess. Versetzt man die salzsaure Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so fällt das in Wasser ganz unlösliche Sulfat,  $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsS})_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als weisser, amorpher Niederschlag (ber. Proc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  14.10, gef. Proc. 14.49). In Wasser, verdünntem Ammoniak und den meisten organischen Lösungsmitteln ist das Amidophenylarsensulfid ganz unlöslich. Von verdünnten Alkalien wird es sehr schwer, von concentrirten sehr leicht gelöst.

Die so glatt verlaufende Nitrirung aromatischer Arsenverbindungen soll auch auf andere aromatische Arsinsäuren ausgedehnt werden.

Rostock, im Januar 1894.

#### 48. A. Michaelis und H. v. Gimborn: Ueber das Betaïn und Cholin des Triphenylphosphins<sup>1)</sup>.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 16. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

In der aliphatischen Reihe sind zwei Phosphorbetaïne bekannt, das von A. H. Meyer<sup>2)</sup> dargestellte Trimethylphosphorbetaïn,  $(\text{CH}_3)_3\text{P} < \text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array}$ , und das Hofmann'sche<sup>3)</sup> Triäthylphosphorbetaïn.

In der aromatischen Reihe kennt man ein von L. Czimatis und dem Einen von uns<sup>4)</sup> dargestelltes Trimethylphosphorbenzbetaïn,  $(\text{CH}_3)_3\text{P} < \text{O} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \end{array}$ , während ein Betaïn mit drei aromatischen Radicalen bis jetzt nicht erhalten worden ist. Nachdem durch v. Soden und den Einen von uns<sup>5)</sup> die grosse Reactionsfähigkeit des Triphenylphosphins (im Gegensatz zu dem ganz indifferenten Verhalten des Triphenylamins) festgestellt war, liess sich diese Lücke leicht ausfüllen, wie wir im Nachfolgenden zeigen werden.

<sup>1)</sup> Auszug aus einem Theil der Inauguraldissertation des Hrn. v. Gimborn: Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Phosphine, Arsine, Stibine und über Triphenylphosphorbetaïn. Rostock 1891.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 4, 734.

<sup>3)</sup> Jahresber. f. Chem. 1862, 333.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 15, 2018.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 229, 295.