

dünnten Alkohol um, so erhält man leicht das tertiäre Phosphinoyd $(C_6H_4ClNH)_3PO$ in kleinen weissen Blättchen.

Analyse: Ber. Procente: C 50.64, H 3.51, P 7.26.
Gef. » » 50.68, » 3.84, » 6.90.

Es schmilzt bei 230° und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf die Eisessiglösung dieses *n*-Phosphinoydes erhält man die Nitroverbindung $(C_6H_4ClNO_2NH)_3PO$ in uringelben Nadeln, die bei 249° schmelzen.

Analyse: Ber. Proc.: N 14.95.
Gef. » » 15.21.

Versetzt man die Eisessiglösung des *p*-Chloranilin-*n*-phosphinoydes mit 3 Mol. Brom und erwärmt im Wasserbad, so krystallisirt beim Erkalten die Tribromverbindung, welche nach dem Absaugen und Umkrystallisiren aus Eisessig rein ist. Die Analyse führte zu der Formel $(C_6H_3ClBr.NH)_3PO$.

Analyse: Ber. Procente: Cl 16.08, Br 36.02.
Gef. » » 15.64, » 36.29.

Die Verbindung bildet feine, weisse, verfilzte Nadeln, die bei 236° schmelzen und in Chloroform und Eisessig leicht, etwas schwerer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Aether löslich sind.

Gemischte tertiäre *n*-Phosphinoyde des *p*-Chloranilins lassen sich leicht durch Einwirkung verschiedener aromatischer Amine auf das *p*-Chloranilin-*n*-oxychlorphosphin erhalten. Die Anilinverbindung, $C_6H_4Cl.NH.PO(NHC_6H_5)_2$, bildet weisse Blättchen, die bei 115° schmelzen, die *o*-Toluidinverbindung bei 150° schmelzende Nadeln und das Piperidid, $C_6H_4Cl.NH.PO(NC_5H_{10})_2$, weisse glänzende, bei 175° schmelzende Blättchen.

Rostock, im März 1895.

138. P. Fromm: Ueber einige Arsenigsäureester der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingang. am 18. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Von den Estern der hypothetischen orthoarsenigen Säure $As(OH)_3$ sind bis jetzt der Methyl-, Aethyl- und Isoamylester, $As(OCH_3)_3$ u. s. w. von Kraffts ¹⁾ dargestellt worden. Sie können nur durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Arsentrichlorid erhalten werden, da wie Kraffts gezeigt hat, die Alkohole selbst weder beim Erhitzen am Rückflusskühler noch im zugescholzenen Rohr mit Arsentrichlorid

¹⁾ Bull. soc. chim. 14, 99.

reagiren, während Phosphortrichlorid leicht auf die Alkohole einwirkt. Ausserdem ist noch ein Arsenigsäure-Glycerinester $\text{AsO}_3\text{C}_3\text{H}_5$ von Jackson ¹⁾ beschrieben.

Mit der Untersuchung von Phenolestern des primären und secundären Phenylchlorarsins beschäftigt, habe ich auch die entsprechenden noch nicht bekannten aromatischen Ester der arsenigen Säure dargestellt, über die ich im Nachfolgenden berichten möchte.

Arsenigsäuretriphenylester, $\text{As}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$.

Dieser Ester wird leicht erhalten indem man 11 g reines mit Aether verdünntes Arsenrichlorid in trockenem Aether suspendirtem Natriumphenolat hinzutropfen lässt, das durch Erhitzen von 18 g wasserfreien Phenols mit 4.5 g Natrium in Drahtform und 100 ccm trockenem Aether erhalten worden ist. Die Einwirkung erfolgt anfangs unter lebhafter Erwärmung und wird zuletzt durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Da das gebildete, durch etwas abgeschiedenes freies Arsen grau gefärbte Chlornatrium ausserordentlich fein vertheilt und schwer durch Filtriren zu entfernen ist, so trennt man nach dem Absetzen die klare ätherische Flüssigkeit von dem Niederschlage durch Decantiren, wäscht in derselben Weise mit trockenem Aether und entfernt schliesslich letzteren durch Destillation aus dem Wasserbade.

Die zurückbleibende dicke Flüssigkeit wird dann der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen, wobei anfangs noch etwas Phenol, dann constant der Ester übergeht.

Analyse: Ber. für $\text{As}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$.

Procente: C 61.01, H 4.23, As 21.18.

Gef. » » 60.95, » 4.54, » 21.16.

Der Arsenigsäuretriphenylester bildet eine farblose oder schwach gelblich gefärbte dicke Flüssigkeit, die nach Phenol riecht und unter einem Druck von 57 mm bei 275° siedet. Das spec. Gew. derselben ist bei 20° = 1.354.

Der Ester ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich und wird von Wasser sofort in Arsenitrioxyd und Phenol zerlegt. Er addirt weder Halogene noch Methyljodid, sondern wird durch erstere bezw. durch Chlor und Brom in Arsenrichlorid oder -bromid und in Trichloroder Tribromphenol übergeführt, von letzteren nicht verändert. Die Einwirkung der Halogene erfolgt unter Wärmeentwicklung und verläuft z. B. bei Chlor nach der Gleichung:



Arsenigsäuretri-*p*-kresylester, $\text{As}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$.

Der *p*-Kresylester wird in ähnlicher Weise wie der Phenylester dargestellt, jedoch unter Anwendung von gewöhnlichem Steinkohlen-

¹⁾ Jahresber. d. Chem. 1884, 931.

theerxylol als Verdünnungsmittel, sowohl bei der Darstellung des Natriumkresylats als auch bei der weiteren Einwirkung des Arsen-trichlorids auf dasselbe. Auch hier muss die Xylollösung von dem gebildeten Chlornatrium durch Decantiren getrennt werden. Der Ester wurde dann durch Destillation unter vermindertem Druck rein erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 63.63, H 5.30, As 18.93.
Gef. » » 63.58, » 5.39, » 19.09.

Der Arsenigsäuretri-*p*-kresylester bildet eine farblose ölige Flüssigkeit, die bei 290° unter 20 mm Druck siedet und bei 13° ein spec. Gew. von 1.2794 besitzt. Der Ester wird durch Feuchtigkeit ebenso leicht wie der Phenylester in *p*-Kresol und Arsenigsäureanhydrid zersetzt.

Arsenigsäuretri- β -naphthylester, $\text{As}(\text{OC}_{10}\text{H}_7)_3$.

Diese Verbindung wird ebenfalls durch Einwirkung von Arsen-trichlorid auf die Natriumverbindung des betreffenden Hydroxyds erhalten. Das β -Naphtholnatrium wurde unter Anwendung von trockenem Aether als Verdünnungsmittel dargestellt und unterscheidet sich von dem Phenol- und Kresolnatrium dadurch, dass es in Aether vollkommen klar löslich ist. Die Einwirkung des Arsen-trichlorides ist deshalb auch eine sehr energische.

Der Naphtolester krystallisirt aus der durch Decantiren vom Chlornatrium getrennten Aetherlösung in zu Büscheln vereinigten farblosen Krystallen, die im Vacuumexsiccator über Phosphor-pent-oxyd getrocknet wurden.

Analyse: Ber. Procente: C 71.43, H 4.14, As 14.88.
Gef. » » 71.32, » 4.00, » 14.62.

Der Arsenigsäuretri- β -naphthylester bildet lange farblose oder schwach gelbe Krystallnadeln, die bei 113—114° schmelzen und in Aether, Benzol und Alkohol leicht, in Petroläther schwer löslich sind. Von Wasser wird der Ester ebenfalls leicht zersetzt; in siedendem Wasser ist er unter völliger Zersetzung in β -Naphthol und Arsen-trioxyd klar löslich.

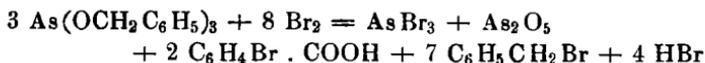
Arsenigsäuretribenzylester, $\text{As}(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Der Benzylester wurde analog dem Kresylester unter Anwendung von Xylol als Verdünnungsmittel erhalten. Er lässt sich im Gegensatz zu dem Phenyl- und Kresylester auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destilliren, wird aber nahezu rein durch Erhitzen im Oelbad auf 200° unter 20 mm Druck erhalten. Die Analyse ergab, dass dem Ester noch geringe Mengen von Benzylalkohol anhafteten:

Analyse: Ber. Procente: C 63.63, H 5.30, As 18.93.
Gef. » » 64.82, H 5.50, As 17.50.

Der Arsenigsäuretribenzylester bildet eine gelbe dicke Flüssigkeit, die den Geruch des Benzylalkohols besitzt und mit Wasser in diesen Alkohol und Arsentrioxyd zerfällt.

Brom wirkt auf den Ester energisch ein, indem sich zum Theil feste, zum Theil flüssige Reactionsproducte bilden, deren nähere Untersuchung ergab, dass sie aus Brombenzoësäure, Benzylbromid, Arsensäure und Arsentribromid bestanden. Die Einwirkung lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken.

Auf die Natriumverbindung des Brenzcatechins wirkt Arsentrichlorid ebenfalls lebhaft ein, indem eine feste, wie es scheint noch chlorhaltige Verbindung entsteht. Mit der Untersuchung derselben bin ich noch beschäftigt.

Rostock, im März 1895.

139. Friedrich Stolz: Zur Kenntniss der Antipyrinsynthese.

(Eingegangen am 28. März.)

Unter diesem Titel bringt von Rothenburg in seiner Abhandlung über »Isomeriefälle in der Pyrazolreihe« (Journ. f. prakt. Chem. 51, 159) neue durch nichts begründete Behauptungen ohne experimentelle Belege. Er erklärt auch jetzt noch das 1-Phenyl-3-pyrazolon vom Schmp. 154° für 1-Phenyl-5-pyrazolon und bestreitet auch jetzt noch, dass das Phenylpyrazolon vom Schmp. 118°, das ich aus Oxalessigätherhydrazon, bezw. aus 1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol dargestellt habe, das 1-Phenyl-5-pyrazolon sei, *da die Gewinnung auf einem Wege geschehe, der keinen Schluss auf die Constitution zulasse.* Die Frage v. Rothenburg's: »Warum schliesslich hat Stolz aus Oxalessigäther und Phenylhydrazin nicht 1-Phenylpyrazolon auf demselben Wege dargestellt, auf dem ich (v. Rothenburg) das Pyrazolon selbst mittels Hydrazinhydrat gewann?« ist durch die Abhandlung von Claisen und Haase¹⁾ beantwortet und zwar zu Ungunsten der Auffassung v. Rothenburg's. Diese beiden Forscher haben meine mehrfach begründete Auffassung des Phenylpyrazolons vom Schmp. 118° als der eines 1-Phenyl-5-pyrazolon bestätigt.

Wenn v. Rothenburg die beiden 1-Phenylpyrazolone vom Schmp. 118° und 154° in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure,

¹⁾ Diese Berichte 28, 35.