

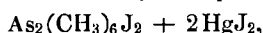
112. A. Partheil und E. Amort: Hexaalkyldiarsoniumverbindungen.

(Eingegangen am 23. März.)

Das durch erschöpfende Behandlung einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung mit Arsenwasserstoff (vergl. die vorstehende Abhandlung) erhaltene Arsenquecksilber wurde mit dem doppelten Gewicht Alkyljodid im Rohr auf 180° erhitzt. Die hierbei stattfindende Reaction ist noch nicht in allen Einzelheiten erforscht, das Hauptproduct ist indessen das Quecksilberjodiddoppelsalz des betreffenden Hexaalkyldiarsoniumjodids. Chlorsilber führt diese Verbindungen in die Quecksilberchloriddoppelsalze der Hexaalkyldiarsoniumjodide über. Feuchtes Silberoxyd scheidet aus der Quecksilberjodiddoppelverbindung das freie Hexaalkyldiarsoniumhydroxyd ab. Man erhält so eine stark alkalisch reagirende Lösung der Base, welche durch ihre Salze charakterisirt werden konnte. Die Base ist noch nicht in reinem Zustande isolirt worden. Bei der Destillation der Propylbase im Vacuum tritt Zersetzung ein. Das Destillat reagirt neutral und scheidet Krystalle ab, die als Propylkakodylsäure erkannt wurden.

Wir haben die Reaction mit Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Butyl-Jodid durchgeführt.

Hexamethyldiarsoniumjodidquecksilberjodid,



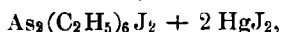
bildet gelbe Krystallblättchen, welche bei 184° schmelzen.

Das Jodid selbst, $\text{As}_2(\text{CH}_3)_6\text{J}_2$, bildet weisse, in Wasser leicht lösliche Krystalle und schmilzt unter Zersetzung bei 171°.

Das Quecksilberchloriddoppelsalz, $\text{As}_2(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_2 + 2\text{HgCl}_2$, krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmp. 211°.

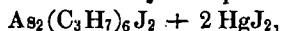
Das Platinsalz, $\text{As}_2(\text{CH}_3)_6\text{Cl}_2 + \text{PtCl}_4$, bildet gelbe Krystalle, welche sich bei 245° schwärzen, aber bei 255° noch nicht schmolzen.

Hexaäthyldiarsoniumjodidquecksilberjodid,



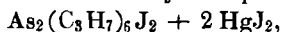
krystallisirt in gelben, unregelmässig ausgebildeten Nadeln. Schmp. 112°. Das Chlorid, $\text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Cl}_2$, bildet zerfliessliche Nadeln. Das Jodid, $\text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{J}_2$, erhielten wir in weissen Nadeln, welche bei 162° unter Zersetzung schmolzen. Das Quecksilbersalz, $\text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{Cl}_2 + 2\text{HgCl}_2$, bildet bei 137° schmelzende weisse Nadeln, das Platinsalz, $\text{As}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{PtCl}_6$, gelbe, bei 237° schmelzende Krystalle.

Hexapropyldiarsoniumjodidquecksilberjodid,



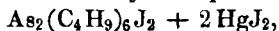
bildet schöne, lange, gelbgefärbte Nadeln, die häufig zu federbartähnlichen Büscheln gruppiert sind und bei 120° schmelzen. Chlorsilber führt dieses Salz in die Quecksilberchloridverbindung des Hexapropyldiarsoniumjodids, $\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{J}_2 + 2\text{HgCl}_2$, über, welches in weissen, atlasglänzenden Nadeln krystallisirt. Durch Silberoxyd wird die Diarsoniumbase abgeschieden. Die aus 0.143 g Substanz abgeschiedene Lösung der Base, $\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6(\text{OH})_2$, gebrauchte zur Sättigung 3.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure, während die Theorie 3.595 ccm verlangt. Das Jodid, $\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{J}_2$, bildet weisse, bei 150° unter Zersetzung schmelzende, hygroskopische Krystalle. Auch das Oxalat und das Chlorid konnten als krystallinische Massen gewonnen werden, wurden aber ihrer Leichtlöslichkeit, bezüglich Hygroskopicität halber nicht analysenrein erhalten. Das Chlorid lieferte mit Quecksilberchlorid ein Doppelsalz, $\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{Cl}_2 + 2\text{HgCl}_2$, in schönen, langen, bei 169° schmelzenden Krystallnadeln, sowie ein Platinsalz, $\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{PtCl}_6$, welches aus heisser concentrirter Lösung in gelben Blättchen, beim langsamen Verdunsten verdünnter Lösungen im Vacuum in rothgelben Säulen krystallisirte, die bei 189° schmolzen. Die Platinbestimmung dieses Salzes konnte nicht direct ausgeführt werden, da das Salz beim Erhitzen sehr stark kletterte. Das Salz wurde deshalb durch Glühen mit Natriumcarbonat im Rohr analysirt.

Hexaisopropyldiarsoniumjodidquecksilberjodid,



krystallisirt in gelblich weissen, bei 114° schmelzenden Nadeln. Das Jodid, $\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{J}_2$, bildet nadelförmige, weisse Krystalle, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösen und bei 150° unter Bräunung schmelzen. Das Chlorid ist sehr hygroskopisch; es bildet ein in weissen Nadeln krystallisirendes Quecksilbersalz, $\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{Cl}_2 + 2\text{HgCl}_2$, welches in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer löslich ist und bei 171° schmilzt. Das Platinsalz, $\text{As}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_6\text{PtCl}_6$, bildet gelbe Krystalle. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Schmp. 211° .

Hexabutyldiarsoniumjodidquecksilberjodid,



bildet gelbe nadelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 109° . Das Jodid, $\text{As}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_6\text{J}_2$, bildet farblose, sehr leicht lösliche Nadeln, welche bei 145° unter Zersetzung schmelzen.

Das Chlorid bildet farblose, hygroskopische Krystalle. Auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu seiner Lösung scheidet sich die Doppelverbindung in öligen Tropfen ab, die weder aus Wasser, noch aus Al-

kohol krystallisirt erhalten werden konnten. Das Platindoppelsalz, $\text{As}_2(\text{C}_4\text{H}_9)_6\text{PtCl}_6$, bildet gelbe Krystalle. Es ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und schmilzt bei 147° .

Wir gedenken demnächst an anderen Orten ausführlicher unsere Untersuchungen über die Hexaalkyldiarsoniumverbindungen zu veröffentlichen und beabsichtigen uns auch weiterhin mit dem Studium derselben zu beschäftigen.

Bonn, den 21. März 1898.

113. Julius Hesse:

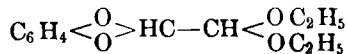
Ueber einige Abkömmlinge des Brenzcatechins.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

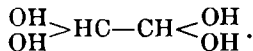
(Eingegangen am 23. März.)

Nachdem durch Einwirkung von Monochloracetal auf Alkaliverbindungen der Phenole bzw. durch Behandlung der dabei entstehenden Producte zahlreiche interessante Körper der Cumaronreihe¹⁾ zugänglich gemacht waren, lag es nahe, die Einwirkung des zweifach chlorirten Acetals auf Phenole zu untersuchen. Während diese Versuche bei Phenol, Resorcin, Hydrochinon, Oxyhydrochinon und Pyrogallol erfolglos blieben, gelang es bei Anwendung von Brenzcatechin zu Furanderivaten zu kommen.

Lässt man auf Brenzcatechindinatrium, in Aethylalkohol suspendirt, Dichloracetal unter 16-stündigem Erhitzen auf ca. 200° im geschlossenen Rohr einwirken, so lässt sich aus dem schwarzgrünen Reactionsproduct, ausser unverändertem Ausgangsmaterial und viel Harz, ein alkaliumlösliches Oel gewinnen, welchem die Formel



zukommt. Es ist demnach ein substituirtes Orthoglyoxal,



1,2-Phenylen-diäthyl-Orthoglyoxal,

eine wasserhelle dicke Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1.1252 bei 14° . Beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck zersetzlich, siedet dieselbe bei einem Barometerstand von 22 mm bei 150° (unc.); concen-

¹⁾ Hesse, diese Berichte 30, S. 1438. Stoermer, diese Berichte 30, S. 1700 ff.