

**535. Arthur W. Palmer und William M. Dehn:
Ueber primäre Arsine.**

(Eingegangen am 11. October 1901.)

Die Angabe, dass das Arsen sich vom Stickstoff und Phosphor dadurch unterscheidet, dass es keine primären und secundären Arsine liefert, obwohl im Uebrigen die Analogie zwischen diesen drei Elementen eine so grosse ist, scheint zu einer festen Tradition geworden zu sein, welche in den meisten bekannteren Handbüchern der Chemie noch immer wiederholt wird, trotzdem der Eine von uns¹⁾ schon vor mehr als 7 Jahren mitgetheilt hat, dass das Dimethylarsin durch Reduction von Dimethylchlorarsin leicht dargestellt werden kann. Im hiesigen Laboratorium ist die Untersuchung der organischen Arsenverbindungen seitdem mehrere Jahre hindurch fortgesetzt worden, und, obwohl unsere Arbeiten in Folge der Zerstörung von vielem Material und wichtigen Aufzeichnungen durch Feuer stark verzögert wurden, sehen wir uns jetzt in der Lage, die Darstellung der primären Arsine beschreiben zu können.

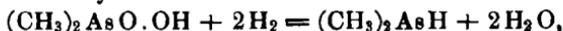
Monomethylarsin.

Versuche, das primäre Methylarsin durch Reduction von Methylchlorarsin, $\text{CH}_3\cdot\text{AsCl}_2$, zu gewinnen, überzeugten uns von der Existenz des freien Arsins $\text{CH}_3\cdot\text{AsH}_2$; denn trotz des bedeutenden Ueberschusses an freiem Wasserstoff, welcher in dem bei unseren ersten Versuchen erhaltenen Gasgemisch vorhanden war und die Condensation dieser äusserst flüchtigen Substanz sehr schwierig machte, versprach doch die Thatsache, dass das Gasgemisch an der Luft rauchte, Silbernitratlösung reducirte, in den Gefässen, in welchen es aufbewahrt wurde, ein röthlich gefärbtes Condensationsproduct abschied und beim Verbrennen die charakteristische Arsenflamme zeigte, einen späteren Erfolg.

Bei einem Versuch (20. April 1898) liessen sich in dem durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether abgekühlten Recipienten wenige Tropfen einer Flüssigkeit auffangen. Als der Apparat aus dem Kältegemisch herausgenommen wurde, entwickelte sich in dem Condensationsrohr starker Druck, und beim Oeffnen der Hähne verdampfte die Flüssigkeit schon bei Zimmertemperatur sehr schnell. Der aus dem Gefäss ausströmende Dampf rauchte stark an der Luft, entzündete sich aber nicht von selbst, wie dies beim Dimethylarsin der Fall ist.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1378 [1894].

Die Herstellung des Methylchlorarsins ist ziemlich mühsam und theuer; da wir jedoch gefunden hatten, dass die Kakodylsäure sich leicht zum Dimethylarsin reduciren lässt:



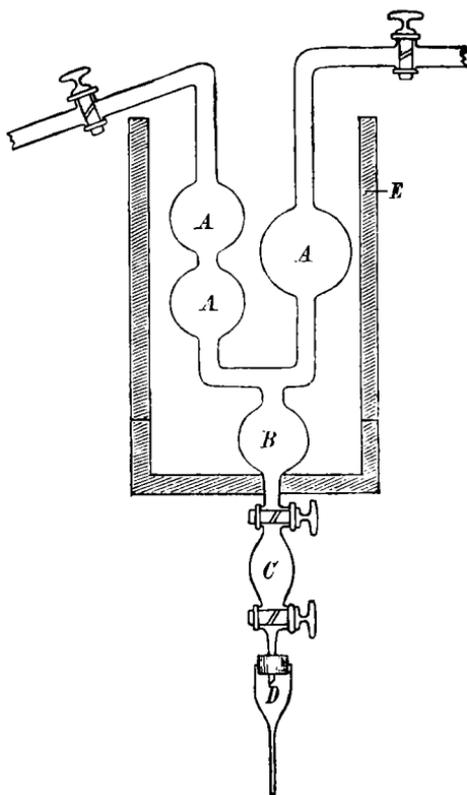
so versuchten wir die Reduction der Methylarsensäure, $\text{CH}_3\text{.AsO(OH)}_2$, und bemerkten, dass wir auf diesem Wege leicht zu dem gewünschten Ziel kamen.

Darstellung des Monomethylarsins.

Als Ausgangsmaterial diente methylarsensaures Natrium, welches nach dem Verfahren von Klinger und Kreuz¹⁾ dargestellt wurde. Als Reduktionsmittel verwendeten wir amalgamirten Zinkstaub und Salzsäure in Mischung mit Alkohol.

Der amalgamirte Zinkstaub und das methylarsensaure Natrium wurden in einen ziemlich geräumigen Kolben gebracht, dann wurde eine der zur Umsetzung mit dem Natriumsalz und dem Zink erforderlichen Menge Salzsäure gleiche Quantität gewöhnlichen Alkohols hinzugegeben und umgeschüttelt. Der Kolben stand in Verbindung mit Waschflaschen, die mit Wasser gefüllt waren, das zur Absorption der mit den gasförmigen Producten mitgerissenen Salzsäure- und Alkohol-Dämpfe diente. An die Waschflaschen schloss sich ein langes, mit Natronkalk gefülltes Trockenrohr, welches seinerseits mit einem Condensationsgefäß verbunden war. Letzteres besass die aus nebenstehender Abbildung ersichtliche Form und erwies sich auch als besonders geeignet zum Ablassen des verflüssigten Productes in Einschmelzröhren.

Da Monomethyl- und Dimethyl-Arsin Kautschuk sehr schnell angreifen, ist es nothwendig, alle Verbindungen im Apparat durch Verschmelzen der Glastheile herzustellen. An das Gasableitungs-



¹⁾ Ann. d. Chem. 249, 147.

rohr des Condensationsgefässes *A* schliesst sich eine mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gefüllte Waschflasche an. Sobald der Apparat zusammengestellt ist, wird er mit reinem trockenem Wasserstoff gefüllt. Hierauf lässt man die Salzsäure zu der Mischung im Gasentwicklungskolben zutropfen, und zwar so schnell, dass ungefähr 10 Tropfen in der Minute einfließen. Im allgemeinen hat es sich als vortheilhafter erwiesen, an Stelle eines grossen Gasentwicklungskolbens zwei oder drei Gefässe von mittlerer Capacität zu verwenden.

Der Condensationsapparat bleibt während der ganzen Dauer der Reaction in dem Holzkasten *E* von festem Kohlendioxyd umgeben. Das zuerst entwickelte Gas ist, wie volumetrisch durch Absorption in einem gebogenen, mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gefüllten Eudiometer festgestellt wurde, am reichsten an Monomethylarsin, aber die Entwicklung dieses Gases dauerte einige Stunden an.

Das Product condensirt sich in *A* und sammelt sich in der unteren Kugel *B* an; von Zeit zu Zeit lässt man es durch Oeffnen des Hahnes in *C* einfließen, schliesst dann den oberen Hahn wieder und öffnet nunmehr den unteren Hahn, worauf die Flüssigkeit durch den mit Capillare versehenen Vorstoss *D* in Röhren oder andere geeignete Gefässe einlaufen kann. Das Einfüllen in Einschmelzröhren wird beispielsweise wie folgt ausgeführt: Die Röhren werden nach dem Trocknen und Wägen mit trockenem Wasserstoff gefüllt, dann mit festem Kohlendioxyd umgeben und nunmehr die Capillare des Vorstosses *D* durch den ausgezogenen Theil des Rohres eingeführt. Beim Oeffnen des unteren Hahnes *C* wird die in diesem Gefäss vorhandene Flüssigkeit durch den Druck ihres eigenen Dampfes in das Rohr hineingepresst. Letzteres muss bis nach dem Zuschmelzen der Capillare durch flüssiges Kohlendioxyd kalt erhalten werden, weil anderenfalls die Flüssigkeit schnell aus dem Rohr fortkocht. Während der Reduction der Methylarsensäure, sowie während der ganzen Dauer des Versuches muss die Luft sorgfältig aus allen Theilen des Apparates fern gehalten werden, weil sich das Arsin sonst momentan zu einem glänzend rothen Körper oxydirt, dessen chemische Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Für die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde ein mit der Flüssigkeit gefülltes Kügelchen etwa in die Mitte eines langen Verbrennungsrohrs gebracht, welches mit einer gesinterten Mischung von gepulvertem Bleichromat und Kupferoxyd gefüllt war. Das Rohr wurde an beiden Enden erhitzt, während der mittlere Theil kalt erhalten wurde bis zu dem Augenblick, in welchem das Kügelchen mit Hilfe eines starken Metalldrahtes, welcher durch den Stopfen am hinteren Ende des Rohres geführt war, zerbrochen wurde. Hierauf wurde auch der mittlere Theil des Rohres auf Rothglut erhitzt und Sauerstoff eingeleitet, um die Verbrennung zu einer vollständigen zu machen. Für die Bestimmung des Arsens wurde die Verbrennung

in gleicher Weise ausgeführt, jedoch an Stelle der Mischung von Bleichromat und Kupferoxyd reines Zinkoxyd verwendet. Nach Beendigung der Verbrennung wurde der ganze Rohriehalt in Säure gelöst und das Arsen in der gebräuchlichen Weise durch Abscheidung als Sulfid, Oxydation zu Arsensäure und Fällung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt.

0.1085 g Sbst.: 0.0514 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.1072 g Sbst.: 0.0522 g CO₂, 0.0501 g H₂O. — 0.0823 g Sbst.: 0.0397 g CO₂, 0.0354 g H₂O. — 0.1154 g Sbst.: 0.1943 g Mg₂As₂O₇. — 0.1723 g Sbst.: 0.2918 g Mg₂As₂O₇.

Dampfdichte, nach der Hofmann'schen Methode bestimmt:

0.0862 g Sbst.: 20.75 ccm Gas. — 0.0753 g Sbst.: 18.37 ccm Gas.

CH₅As. Ber. C 13.09, H 5.43, As 81.53.
 Gef. » 12.92, 13.28, 13.15, » 6.15, 5.19, 4.61, » 81.46, 81.94.
 Mol.-Gew.: Ber. 92. Gef. 93.75, 91.72.

Monomethylarsin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche unter 755 mm Druck bei + 2° und unter einem Druck von 1½ Atmosphären bei 17° siedet. Es besitzt den durchdringenden, widerwärtigen Geruch des Kakodyls. Beim Zutritt der Luft bildet es dicke, weisse Nebel, entzündet sich aber — zum Unterschiede von Dimethylarsin — nicht von selbst.

Behandelt man gasförmiges, über Quecksilber aufgefangenes Monomethylarsin mit reinem, trockenem Sauerstoff, so tritt unter Abscheidung einer weissen Substanz augenblicklich Reaction ein. Das Product wurde durch seinen Schmelzpunkt 95° mit dem festen Methylarsinoxyd identificirt. Bei der Condensation verschwanden 1 Vol. des Arsins und 1 Vol. Sauerstoff; war überschüssiger Sauerstoff vorhanden, so ging die weitere Absorption nur sehr langsam vor sich. Nach 2 Wochen betrug die Gesamtaborption 1.414 Vol. Sauerstoff auf 1 Vol. Arsin. Wurde jedoch das bei der ursprünglichen, momentan erfolgten Reaction gebildete Wasser mit Hülfe von geschmolzenem Chlorcalcium entfernt, so fand überhaupt keine weitere Absorption von Sauerstoff statt.

Diese Vorgänge werden durch die beiden folgenden Gleichungen veranschaulicht:

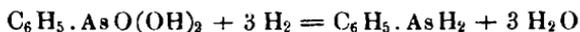


Das bei der zweiten Reaction entstehende Product erwies sich als stark sauer und entsprach in seinen Eigenschaften der bekannten Methylarsensäure. Bei einem der Versuche erfolgte beim Zuführen des Sauerstoffs zu dem Arsin eine leichte Explosion, welche von Flammerscheinung und Abscheidung des gesammten Arsens in metallischer Form begleitet war.

Als das primäre Arsin in gasförmigem Zustande durch concentrirte Salpetersäure geleitet wurde, trat Oxydation ein, und bald schieden sich kleine weisse Krystalle von arseniger Säure aus. Dieselben wurden abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die Lösung freiwillig an der Luft eindunsten gelassen. Nach mehrtägigem Stehen schied sich aus derselben eine gewisse Menge schöner, durchsichtiger Täfelchen ab, welche mit Monomethylarsinsäure vom Schmp. 161° identisch waren. Wurde das Arsin durch eine Lösung von Jod in absolutem Alkohol geleitet, die Flüssigkeit dann entfärbt und eingedampft, so hinterblieben gelbe Nadeln von Arsinmethyljodid¹⁾.

Monophenylarsin.

Dieses Analogon des Anilins wurde aus dem Calciumsalz der Monophenylarsinsäure gewonnen, welches nach La Coste und Michaelis²⁾, oder besser nach Michaelis und Loesner³⁾, bereitet wurde. Eine bestimmte Menge des reinen Salzes wurde mit überschüssigem, amalgamirtem Zinkstaub vermischt und zunächst mit Wasser und dann mit einer Schicht Aether überdeckt. Der Kolben stand in Verbindung mit einem Rückflusskühler; Letzterer war durch einen Kork verschlossen, durch welchen ein Tropftrichter und ein gebogenes Rohr geführt waren. Dieses Rohr tauchte in Quecksilber ein und ermöglichte das Entweichen des überschüssigen Wasserstoffs. Der Salzsäurezufluss wurde so geregelt, dass 5–10 Tropfen in der Minute zur Einwirkung kamen. Innerhalb einiger Stunden war die Reaction im Sinne der Gleichung



beendet, entgegen den folgenden Angaben von La Coste und Michaelis:

»Die Monophenylarsinsäure zeichnet sich in ihrem Verhalten gegen Oxydations- und Reductions-Mittel durch ungewöhliche Beständigkeit aus. Durch Zink findet weder in alkalischer noch in saurer Lösung eine nennenswerthe Reduction statt; es hört zwar bei dem Zufügen der Säure zu dem Reductionsgemisch für einige Zeit die Wasserstoffentwicklung auf, und gleichzeitig macht sich ein unangenehmer, knoblauchartiger Geruch bemerklich, aber auch nach längerer Einwirkung lässt sich der grösste Theil der Säure unverändert wieder abscheiden. Es geschieht dies am einfachsten, indem man die, im Falle eine alkoholische Lösung benutzt war, mit Schwefelsäure angesäuerte, etwas erwärmte Flüssigkeit mit Aether ausschüttelt.

¹⁾ Baeyer, Ann. d. Chem. 107, 285; Klinger u. Kreutz, Ann. d. Chem. 249, 152.

²⁾ Ann. d. Chem. 201, 203, 209. ³⁾ Diese Berichte 27, 264 [1894].

Beim längeren Stehen oder beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich die Säure in feinen Nadeln ab; eigentümlich ist, dass dieselbe aus stark saurer Lösung in den Aether übergeht, während sie sich, direct damit behandelt, nur spurenweise in demselben löst.

Das Arsin war in dem Aether enthalten, welcher abgegossen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann abdestillirt wurde. Diese Destillation wurde im Vacuum mit Hilfe eines Brühl'schen Apparates ausgeführt, wobei man durch die Capillare trocknes Kohlendioxyd in den Apparat eintreten liess. Die Temperatur erhob sich (unter 70 mm Druck) rasch auf 93°. Nach Beendigung der Destillation füllte man den Brühl'schen Apparat mit Kohlendioxyd und goss das aufgesammelte Product in Röhren ein, die vorher ebenfalls mit Kohlendioxyd gefüllt waren.

0.1780 g Sbst. (mit Bleichromat + Kupferoxyd verbrannt): 0.3056 g CO₂, 0.0718 g H₂O. — 0.2851 g Sbst. (mit Zinkoxyd verbrannt): 0.2833 g Mg₂As₂O₇. — Dampfdichte-Bestimmung (nach V. Meyer in einem mit Stickstoff gefüllten Apparat): 0.1009 g Sbst.: 18 ccm Gas (31°, 744 mm).

C₆H₇As. Ber. C 46.75, H 4.54, As 48.70, Mol.-Gew. 154.

Gef. » 46.82, » 4.43, • 48.08, Mol.-Gew. 150.5.

Monophenylarsin ist ein durchsichtiges, sehr stark lichtbrechendes Oel, welches unter gewöhnlichem Druck bei 148° siedet. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. In concentrirtem Zustand besitzt es einen etwas an Phenylisonitril erinnernden Geruch, in der Verdünnung riecht es sehr angenehm nach Hyacinthen.

An der Luft oxydirt sich das Monophenylarsin zu einem gelben, festen Körper. Kocht man denselben mit Chloroform aus, so scheidet das Lösungsmittel beim Abkühlen eine bei 195—208° schmelzende Substanz ab, welche wahrscheinlich Arsenobenzol ist. Beim Behandeln des Oeles mit concentrirter Salpetersäure findet eine lebhaft Stickstoffperoxyd-Entwicklung statt, und beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade bis auf ein geringes Volumen setzen sich beim Abkühlen, neben geringen Mengen eines gelben Oeles, weisse compacte Krystalle ob, welche mit Monophenylarsinsäure identificirt werden konnten. Das gelbe Oel, welches im Gegensatz zu dieser Säure in Chloroform sehr leicht löslich ist, soll noch näher untersucht werden.

Das weitere Studium der primären und secundären Arsine ist im hiesigen Laboratorium jetzt in lebhaftem Gange, und auch unsere Versuche über die Reduction der Phosphin- und Stibin-Säuren versprechen erfolgreich zu werden, wenn es uns zur Zeit auch noch nicht gelungen ist, die Producte dieser Reductionen zu isoliren.

Chem. Laborat. der Universität von Illinois. Urbana (Ill., U. S. A.)