

95. W. Ipatiew, G. Rasuwajew und W. Stromski: Die Einwirkung von Ammoniak auf halogen-substituierte Arsine.

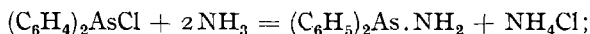
[Aus d. Laborat. für organ. Synthese Leningrad.]

(Eingegangen am 5. Mai 1928.)

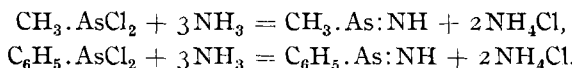
Obleich die Literatur auf dem Gebiete der Arsine umfangreich ist, gibt es bis jetzt nur verhältnismäßig wenige Arbeiten, die das zerstreut vorhandene Material systematisieren.

Im speziellen ist die Frage über die Reaktion zwischen Ammoniak und Arsenrichlorid bzw. seinen Alkyl- und Arylderivaten sehr wenig bearbeitet. Es gibt allerdings eine ganze Reihe Veröffentlichungen über die Einwirkung von NH_3 auf AsCl_3 ¹⁾, aber erst Hugot²⁾ ist es gelungen, die Reaktionsprodukte zu trennen, das entstehende Arsenamid $\text{As}(\text{NH}_2)_3$ zu isolieren und ein vollständiges Bild seiner Zersetzung bei Temperaturerhöhung zu liefern. Was dagegen die Einwirkung von NH_3 auf solche Derivate des AsCl_3 betrifft, bei denen ein Teil der Halogen-Atome durch Kohlenwasserstoff-Reste substituiert ist, so sind hier, obgleich die Ausgangsmaterialien einfach und leicht zugänglich sind, nur zwei Arbeiten bekannt: die von Michaelis³⁾ über $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{AsCl}_2$ und die von Wieland⁴⁾ über $\text{NH}\left\langle\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}\right\rangle\text{As}\cdot\text{Cl}$, wobei das Produkt von Michaelis nach seinen eigenen Worten nicht völlig rein war, sondern stets Beimengungen von Phenyl-arsenoxyd enthält. Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, die erwähnte Lücke wenigstens zum Teil auszufüllen.

Es wurden Versuche ausgeführt mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$, $\text{CH}_3\cdot\text{AsCl}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{AsCl}_2$, wobei die Reaktion bewirkt wurde durch Einleiten trocknen Ammoniak-Gases in wasser-freie Lösungen des betreffenden Halogen-arsins in Benzol unter sorgfältiger Isolierung von der Luft-Feuchtigkeit. Die schwach exothermische Reaktion verläuft glatt bis zu Ende. Das Halogen wird in allen Fällen quantitativ abgespalten unter Bildung von NH_4Cl ; an die freigewordenen Valenzen des As-Atoms werden Ammoniak-Reste gebunden. Dabei liefert das mit einem Halogen-Atom ausgestattete Arsin ein primäres Amin (Amid) vom Typus $\text{R}_2\text{As}\cdot\text{NH}_2$:



Arsine mit zwei Halogen-Atomen liefern sekundäre Amine (Imide) vom Typus $\text{R}\cdot\text{As}\cdot\text{NH}$:



Das Molekül $\text{R}\cdot\text{As}\cdot\text{NH}$ ist polymerisiert: $[\text{R}\cdot\text{As}\cdot\text{NH}]_n$, wobei $n = 4-6$ ist. Hierauf deuten schon die überaus hohen Schmelztemperaturen, und unmittelbare Bestimmungen des Molekulargewichts bestätigen es.

1) Persor, Ann. Chim. Phys. [2] **44**, 315 [1830]; Rose, Pogg. Ann. **52**, 62 [1841]; Pasteur, A. **68**, 307 [1848]; Landau, Inaug.-Dissertat., Berlin 1888; Besson, Compt. rend. Acad. Sciences **110**, 1258 [1890].

2) Compt. rend. Acad. Sciences **139**, 54 [1904].

3) A. **320**, 291 [1902].

4) A. **423**, 15 [1921].

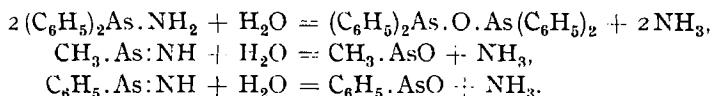
Die Struktur der erhaltenen Verbindungen wurde durch hydrolytische Abspaltung von NH_3 , sowie durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd zu den entsprechenden Arsinsäuren bewiesen.

Diphenyl-arsenamid $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}\cdot\text{NH}_2$ ist eine farblose, krystallinische, schwach aromatisch riechende Substanz. In zerstäubtem Zustande oder in den Dämpfen flüchtiger Lösungsmittel wirkt es reizend auf die Haut und die Schleimhäute, analog dem Diphenyl-chlor-arsin. Aus Benzol krystallisiert es in kleinen Prismen vom Schmp. 53° . Ist leicht löslich in Benzol, Äther, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther. Von den Säuren lösen es am leichtesten Eisessig und konz. Schwefelsäure.

Methyl-arsenimid, $\text{CH}_3\cdot\text{As}\cdot\text{NH}$, ist eine farblose, krystallinische, schwach, aber unangenehm riechende Substanz, die die Schleimhäute leicht reizt. Durch künstliche Züchtung können aus verd. Lösungen (Benzol, Petroläther) ziemlich große, gut ausgebildete Tetraeder erhalten werden. Schmp. 205° . Methyl-arsenimid löst sich leicht in Benzol, Äther, Chloroform; schwerer in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Petroläther. Der Eisessig löst es leicht schon in der Kälte, konz. Schwefelsäure schwer beim Erhitzen.

Phenyl-arsenimid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{As}\cdot\text{NH}$, ist eine farblose, krystallinische, schwach riechende Substanz, die in zerstäubtem Zustande oder in den Dämpfen flüchtiger Lösungsmittel, sowie in Lösung, auf die Haut und die Schleimhäute eine stark reizende Wirkung ausübt. Schmp. ungefähr 265° . Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, schwer, selbst beim Erhitzen, in Alkohol, schwer auch in Äther, fast unlöslich ist es in Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Der Eisessig löst in der Kälte nicht so gut, konz. Schwefelsäure löst nur beim Erhitzen.

Die in den Arsenaminen bestehende Bindung zwischen so verwandten Elementen wie N und As bedingt eine außerordentlich geringe Haftfestigkeit der Amid-(Imid-)Gruppe. Schon unter Einwirkung der Luft-Feuchtigkeit wird sie als NH_3 abgespalten unter gleichzeitiger Bildung des entsprechenden Oxyds:



Wie die Beobachtungen gezeigt haben, ist das primäre Amin $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}\cdot\text{NH}_2$ gegen Feuchtigkeit am empfindlichsten⁵⁾; von den sekundären Aminen sind die aliphatischen empfindlicher als die aromatischen⁶⁾.

Die an der Luft stattfindende Hydrolyse der Arsenamine bewirkt eine

⁵⁾ In Übereinstimmung hiermit steht auch die Angabe von Hugot, Compt. rend. Acad. Sciences **139**, 54 [1904], daß das von ihm erhaltene Arsenamid, $\text{As}(\text{NH}_2)_3$ gegen Feuchtigkeit empfindlicher ist als die Imide $\text{As}_2(\text{NH})_3$.

⁶⁾ Von allen bekannten Verbindungen dieser Art hat sich das Tris-9.10-dihydrophenarsazin-amin I als das gegen Feuchtigkeit unempfindlichste erwiesen. Das von Wieland, A. **423**, 15 [1921], durch Einwirkung von NH_3 auf das Chlorid II dargestellte tertiäre Amin ist sogar gegen heißes Wasser beständig.



ziemlich rasch eintretende Änderung ihrer Schmelztemperaturen; dies gilt besonders für gelöste Arsenamine.

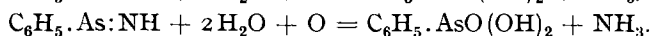
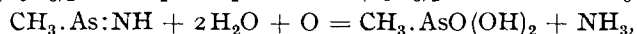
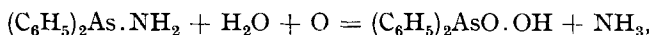
Aus demselben Grunde ist es zur Darstellung der oben besprochenen Produkte in reinem Zustande unumgänglich notwendig, die bei der Einwirkung von NH_3 auf die Halogen-arsine angewandten Ausgangsmaterialien und Lösungsmittel sorgfältigst zu trocknen und bei allen weiteren Operationen vor Luft-Feuchtigkeit zu schützen.

Bei jeglicher Abweichung von dieser Vorschrift entsteht jedesmal eine Beimengung des Oxyds oder gar reines Oxyd. Dadurch, so muß man wohl annehmen, wird die Differenz des Stickstoff-Gehaltes in dem Produkt der Einwirkung von NH_3 auf $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{AsCl}_2$ bedingt, den wir, ebenso wie Michaelis, gefunden haben:

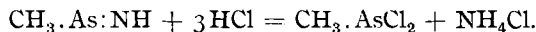
Berechnet für	Werte von	Unsere Analysen:
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{As:NH}$	Michaelis:	
N 8.38	N 6.87, 7.05, 7.11, 7.69, 7.07	N 8.49, 8.42

Aus demselben Grunde dürfte wohl auch die von Michaelis erwähnte starke Selbsterhitzung bei der Reaktion erfolgt sein, die das Benzol zum Sieden brachte; bei unseren Versuchen erreichte die Selbsterhitzung nur $20-25^\circ$.

Bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Arsenamine wird die Amino-Gruppe als NH_3 abgespalten und die entsprechende Arsinsäure gebildet:



Durch konz. Salpetersäure werden sie so energisch oxydiert, daß ein völliger Zerfall, oft unter Verpuffung, stattfindet. Ebenso stürmisch verläuft die Zersetzung der Arsenamine, wenn man sie mit metallischem Natrium erhitzt. Infolge der geringen Haftfestigkeit der Amino-Gruppe findet auch beim Versuch, das salzsaure Salz des Amins durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff-Gas oder durch Zutropfen einer titrierten ätherischen Lösung von HCl zu einer ätherischen Lösung des Arsenamins darzustellen, keine Addition von HCl statt, sondern die Amino(Imino)-Gruppe wird abgespalten, NH_4Cl gebildet und anscheinend das ursprüngliche Halogen-arsin regeneriert:



Beschreibung der Versuche.

Allgemeine Methodik: Die Reaktion wurde bewirkt durch Einleiten von Ammoniak-Gas in eine benzolische Lösung des Halogen-arsins.

Das NH_3 wurde einer Stahlflasche entnommen und durch eine Trockenanlage geleitet; diese bestand aus 3 Kolonnen mit festem Ätzalkali, Natronkalk und einem Kontrollröhrchen mit P_2O_5 ; am Ende des Apparates befanden sich wieder eine Trockenkolonne und ein Röhrchen mit P_2O_5 zum Abschluß der Luft-Feuchtigkeit.

Die Lösungsmittel, Benzol und Petroläther, wurden durch 5—6-stg. Kochen über Natrium-Draht oder über flüssiger Kalium-Natrium-Legierung (2:1) getrocknet.

Flüssige Halogen-arsine wurden durch gekörntes CaCl_2 , feste im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 in 1—3 Wochen getrocknet.

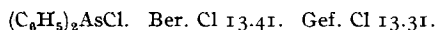
Der Apparat war zum Schutz vor Luft-Feuchtigkeit so zusammengestellt, daß möglichst alle Operationen (Durchleiten von NH_3 , Filtrieren und Waschen des Niederschlags, Abdstillieren des Lösungsmittels) durchgeführt werden konnten, ohne daß er auseinandergenommen werden mußte.

Analysiert wurden die Reaktionsprodukte folgendermaßen: C und H wurden nach Liebig durch Verbrennen mit grobkörnigem PbCrO_4 (zwecks Bindung des Arsens) bestimmt; auch im Schiffchen war die Substanz mit gepulvertem PbCrO_4 gemengt; N nach Dumas durch Verbrennen bei gleicher Beschickung des Verbrennungsrohres; As nach Robertson⁷⁾. Das abgespaltene Halogen wurde durch Titrieren nach Volhard bestimmt.

Diphenyl-arsenamid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}\cdot\text{NH}_2$.

Das fast farblose Ausgangsmaterial $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}\cdot\text{Cl}$, im Vakuum destilliert, aus absol. Alkohol umkrystallisiert, nach 3 Wochen im Vakuum-Exsiccator über P_2O_5 unter 20—30 mm getrocknet, hatte den Schmp. 39° .

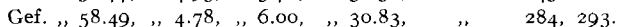
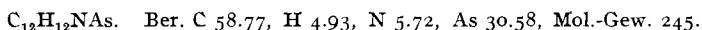
Durch eine Lösung von 6.0470 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}\cdot\text{Cl}$ in 120 ccm wasser-freiem Benzol wurde 35 Min. lang ein Strom sorgfältig getrockneten NH_3 geleitet. Unter kaum merklicher Selbsterwärmung setzte sich ein Niederschlag von NH_4Cl ab; dieser wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen, dann getrocknet, in einem 500-ccm-Meßkolben gelöst und in einzelnen Proben nach Volhard titriert. Hierbei waren auf 50 ccm Lösung 22.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung erforderlich, woraus die Menge des abgespaltenen Chlors in Bezug auf die Ausgangsverbindung sich berechnet.



Aus dem benzolischen Filtrat, das im Vakuum-Exsiccator zur Trockne verdampft wurde, schieden sich farblose Krystall-Drusen ab, die mit Petroläther gewaschen, getrocknet und analysiert wurden.

Das Molekulargewicht wurde ebullioskopisch in Benzol bestimmt.

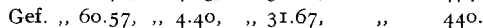
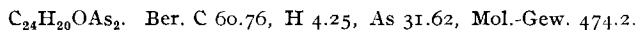
0.2932 g Sbst.: 0.6288 g CO_2 , 0.1257 g H_2O . — 0.2540 g Sbst.: 13.4 ccm N (15.5° , 731 mm). — 0.1945 g Sbst.: 16.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung.



Der Schmp. 53° erhöht sich allmählich beim Stehen der Substanz an der Luft; nach 12 Std.: 69 — 73° ; nach freiwilligem Verdunsten der benzolischen Lösung an der Luft schmilzt der krystallinische Rückstand bei 93° (= Schmp. des Diphenyl-arsenoxyds). Eine Substanz vom gleichen Schmp. und denselben Eigenschaften wird auch erhalten bei der Einwirkung von NH_3 auf $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}\cdot\text{Cl}$, wenn die Ausgangsmaterialien, insbesondere das Lösungsmittel, nicht sorgfältig genug getrocknet wurden. Ihre Analyse lieferte Werte, die mit der Formel des Diphenyl-arsenoxyds gut übereinstimmen.

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt.

0.1806 g Sbst.: 0.4012 g CO_2 , 0.0710 g H_2O . — 0.1840 g Sbst.: 15.55 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung.



⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 182 [1921].

Wasserstoffsperoxyd oxydiert das Amid leicht zu Diphenylarsinsäure. Hierzu wurden etwa 1 g Substanz mit 150 ccm Wasser, 10 ccm 30-proz. Natronlauge und 20 ccm 30-proz. Wasserstoffsperoxyd-Lösung in einem Kolben mit Kjeldahl-Aufsatz und Kühler erhitzt, wobei die Substanz gleichzeitig hydrolysiert und oxydiert wurde. NH_3 wurde mit den Wasserdämpfen abdestilliert, die Substanz ging allmählich unter Übergang in das diphenylarsinsäure Natrium in Lösung. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert, dann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit siedendem absol. Alkohol extrahiert und, nachdem dieser abdestilliert war, zweimal umkrystallisiert; farblose Täfelchen aus heißem Wasser, die bei 170° schmolzen und sauer reagierten.

0.1824 g Sbst.: 13.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung.

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{As}$. Ber. As 28.61. Gef. As (nach Robertson) 28.36.

Beim Leiten von trockenem Chlorwasserstoff-Gas durch eine ätherische Lösung des Diphenylarsenamids (oder beim Zutropfen einer ätherischen HCl -Lösung aus einer Bürette) beginnt sogleich die Abscheidung von NH_4Cl .

Methylarsenimid, $\text{CH}_3\text{As:NH}$.

Das CH_3AsCl_2 wurde einen Monat lang über CaCl_2 getrocknet, dann 2-mal unter gewöhnlichem Druck destilliert und die Fraktion vom Sdp. $130-132^\circ$ verwendet. Beim Leiten von trockenem Ammoniak durch eine Lösung von 18.4590 g CH_3AsCl_2 in 300 ccm wasserfreiem Benzol ist zu Beginn ein weißer Rauch sichtbar, der aber bald (nach 2-3 Min.) wieder verschwindet; im weiteren Verlauf der Reaktion fiel unter schwacher Erwärmung ein Niederschlag von NH_4Cl aus. In 1 Stde. war die Reaktion beendet.

Das NH_4Cl wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen, getrocknet und in einem 1-Liter-Meßkolben in Wasser gelöst; beim Titrieren nach Volhard erforderten 20 ccm dieser Lösung 45.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung, woraus sich die Menge des abgespaltenen Chlors zu 43.27% ergibt, während sich für CH_3AsCl_2 44.09% Cl berechnen. Der Niederschlag enthält, wie qualitative Versuche zeigten, außer Cl und NH_3 noch As. Jedoch ist dies nur beim Absetzen des NH_4Cl -Niederschlags mitabsorbiertes und festgehaltenes Imid; durch ergiebiges Waschen mit Benzol läßt es sich völlig entfernen: beim Lösen von 2.4898 g des Niederschlags in 1 l Wasser erforderten 100 ccm 46.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung, was einem Gehalt von 99.97% NH_4Cl im Niederschlag entspricht.

Aus der benzolischen Lösung des Methylarsenamids fielen, als der überschüssige Teil des Lösungsmittels abdestilliert war, beim Erkalten (oder beim völligen Verdunsten des Benzols im Vakuum-Exsiccator) große, farblose Krystalle aus; mit Petroläther gewaschen und über P_2O_5 getrocknet, gaben sie bei der Analyse folgende Werte:

0.3036 g Sbst.: 0.1286 g CO_2 , 0.1090 g H_2O . — 0.1934 g Sbst.: 0.0826 g CO_2 , 0.0674 g H_2O . — 0.1639 g Sbst.: 19.1 ccm N (18° , 749.6 mm). — 0.1780 g Sbst.: 20.6 ccm N (18° , 756 mm). — 0.1230 g Sbst.: 2.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. — 0.0896 g Sbst.: 17.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung.

CH_4NAs . Ber. C 11.43,

H 3.84,

N 13.34,

As 71.39.

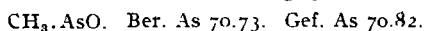
Gef. „ 11.55, 11.65, „ 4.02, 3.90, „ 13.49, 13.54, „ 71.53, 71.01.

Versuche mit NH_3 und CH_3AsCl_2 bei anderen Temperatur-Bedingungen (Erhitzen des Benzols zum Sieden, Schneekühlung) führten zu denselben Resultaten.

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt: CH_4NAs . Ber. Mol.-Gew. 105. Gef. Mol.-Gew. 647, 648,5, d. h. etwa 6-fach.

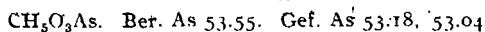
Beim Lösen in Wasser zeigt das Methyl-arsenimid infolge Abspaltung von NH_3 bei der Hydrolyse eine deutliche alkalische Reaktion.

Der Schmp. 205° sinkt beim Liegen der Substanz an der Luft: nach 1 Stde. beträgt er 190° , nach 24 Stdn. 140° , nach mehreren Tagen sinkt er bis zu $85-90^{\circ}$ ⁸⁾; in der Substanz war qualitativ kein Stickstoff mehr nachzuweisen, auch der As-Gehalt war ein wenig gesunken.



Wasserstoffsperoxyd oxydiert das Imid zu Methyl-arsinsäure. Der analog wie beim Diphenyl-arsenamid durchgeführte Versuch ergab farblose Täfelchen vom Schmp. $160-161^{\circ}$, die sich in Wasser mit schwach saurer Reaktion lösten.

0.0934 g Sbst. erforderten nach Robertson 13.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. — 0.1286 g Sbst. erforderten nach Robertson 18.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung.



Als trockner Chlorwasserstoff in eine ätherische Lösung von Methyl-arsenimid eingeleitet wurde, fiel NH_4Cl als lockerer Niederschlag aus. Die As-haltige Substanz bleibt in der ätherischen Lösung. Um eine örtliche Überhitzung beim Einleiten des gasförmigen HCl , sowie das Eintreten sekundärer Reaktionen zu vermeiden, wurde der Versuch abgeändert: Eine titrierte Lösung von HCl in Äther (0.9938-n.) wurde aus einer vor Luft-Feuchtigkeit geschützten Bürette zu einer ätherischen Imid-Lösung (1.0460 g in 70 ccm Äther) zugefügt, und zwar in etwas geringerer Menge, als zur Bildung des Imid-Salzes erforderlich gewesen wäre (9.6 ccm): $\text{CH}_3\cdot\text{As}\cdot\text{NH} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\cdot\text{As}\cdot\text{NH}\cdot\text{HCl}$. Der sich absetzende Niederschlag wurde filtriert, mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Zum Filtrat wurde dann weitere ätherische HCl -Lösung (noch 21.75 ccm) zugefügt, nunmehr in einer Menge, die etwas größer war als die Formel $\text{CH}_3\cdot\text{As}\cdot\text{NH} + 3\text{HCl} = \text{CH}_3\cdot\text{AsCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ erfordert; der Niederschlag wurde wieder abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Das ätherische Filtrat wurde im Glycerin-Bade fraktioniert; nachdem der Äther bei 35° abdestilliert war, begann die nächste Fraktion erst bei etwa 128° zu destillieren. Infolge sehr geringer Substanzmenge waren wir gezwungen, das Rohprodukt zu analysieren, um wenigstens das Verhältnis von Cl zu As zu bestimmen; es erwies sich, daß auf 1 Atom As genau 2 Atome Cl vorhanden waren, was in Verbindung mit anderen Merkmalen (Geruch, Sdp. annähernd $130-132^{\circ}$ usw.) das erhaltene Produkt als $\text{CH}_3\cdot\text{AsCl}_2$ zu identifizieren erlaubte.

Phenyl-arsenimid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{As}\cdot\text{NH}$.

Beim Einleiten von trockenem NH_3 in eine Lösung von 8.9908 g $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{AsCl}_2$ (das eine Woche lang über CaCl_2 getrocknet und dann im Vakuum destilliert war) in 150 ccm wasser-freiem Benzol fällt unter geringer Erwärmung ein Niederschlag von NH_4Cl aus. Die Reaktion war nach 45 Min. beendet.

⁸⁾ Ein weniger reines, Methyl-arsenoxyd enthaltendes Produkt vom Schmp. $182-183^{\circ}$ zeigte bereits nach 1-stdg. Liegen an der Luft den auf $85-90^{\circ}$ erniedrigten Schmelzpunkt. Anscheinend wird hier die Hydrolyse durch das vorhandene Oxyd katalytisch beschleunigt.

Das NH_4Cl wurde abfiltriert, mit Benzol gewaschen, getrocknet und in einem Meßkolben von 500 ccm Inhalt in Wasser gelöst. Beim Titrieren nach Volhard erforderten 15 ccm dieser Lösung 24.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_2\text{As}$. Ber. Cl 31.81. Gef. Cl 31.61.

Das benzolische Filtrat wurde durch Verdunsten im Vakuum-Exsiccator mäßig konzentriert⁹⁾ (auf $\frac{1}{2}$ – $\frac{1}{3}$ seines Volumens). Nach 1-tägigem Stehen setzten sich gut ausgebildete, farblose Krystalle ab, die von der Mutterlauge getrennt, mit absol. Äther gewaschen, im Exsiccator getrocknet und dann analysiert wurden.

0.2106 g Sbst.: 0.3315 g CO_2 , 0.0662 g H_2O . — 0.1687 g Sbst.: 12.2 ccm N (14.5°, 751 mm). — 0.1724 g Sbst.: 12.7 ccm N (15°, 750.6 mm). — 0.1732 g Sbst.: 20.65 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{NAs}$. Ber. C 43.12, H 3.62, N 8.38, As 44.88.

Gef. „ 42.92, „ 3.51, „ 8.49, 8.42, „ 44.70.

Zahlen von Michaelis: „ 42.87, „ 3.63, „ 6.87, 7.05, 7.11, 7.69, 7.07, As 44.75.

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Benzol bestimmt.

$\text{C}_6\text{H}_6\text{NAs}$. Ber. Mol.-Gew. 167. Gef. Mol.-Gew. 642, also etwa 4-fach.

Schmp. ungefähr 265°; jedoch sintert die Substanz bereits bei viel niedrigerer Temperatur. Beim Liegen an der Luft sinkt der Schmp. langsam (in 1 Monat um 20°) infolge Hydrolyse durch die Luft-Feuchtigkeit.

Durch Wasserstoffsuperoxyd wird die Substanz leicht zu Phenylarsinsäure oxydiert. Die nach dem gleichen Verfahren wie beim $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As} \cdot \text{NH}_2$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{As} : \text{NH}$ erhaltene, farblose, krystallinische Substanz schmolz bei 157° und löste sich in heißem Wasser gut mit saurer Reaktion.

0.1546 g Sbst.: 15.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung (nach Robertson).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{As}$. Ber. As 37.10. Gef. As 36.97.

Beim Einleiten von trockenem HCl in eine Aceton-Lösung von Phenylarsenimid (oder beim Zugießen einer ätherischen HCl -Lösung) bildet sich nicht das salzsaure Imid-Salz, sondern es fällt NH_4Cl aus. Niederschlagsproben, die in gewissen Zwischenräumen entnommen wurden, zeigten, daß es sich dauernd nur um diese Verbindung handelte.

Leningrad, 15. März 1928.

⁹⁾ Wird die benzolische Lösung zu weit konzentriert, so fallen nur sehr wenig Krystalle aus; dagegen wird die ganze Masse dickflüssig, so daß sie die Konsistenz eines zähen Leimes annimmt; die weitere Krystall-Abscheidung unterbleibt dann vermutlich infolge bedeutender innerer Reibung. Durch Äther-Zusatz kann jedoch auch in diesem Fall die Krystallisation hervorgerufen werden.