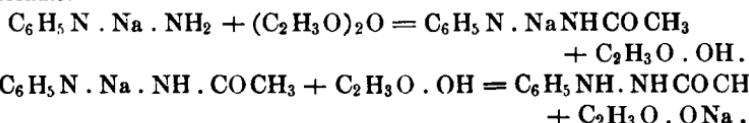


	Berechnet	Gefunden
C	62.50	62.50 pCt.
H	5.25	5.56 »

Das Diacetylphenylhydrazin schmilzt bei 106° ist in Wasser, Alkohol, Chloroform sehr leicht, in Aether ist es sehr schwer löslich, reducirt Fehling's Lösung und wird von Quecksilberoxyd in Chloroformlösung nicht verändert.

Ein Diacetylphenylhydrazin ist früher noch nicht erhalten worden. Emil Fischer vermutete dasselbe in dem ölichen Product, welches man durch Kochen von Monacetylphenylhydrazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhält, isolirte dasselbe jedoch nicht. Es bildet sich auch in der That hierbei eine der beschriebenen sehr ähnliche Verbindung, wenn man das Kochen nicht zu lange andauern lässt, darauf mit Wasser versetzt, eindampft und den Rückstand mit Aether behandelt; bei langem Kochen entstehen ölige Producte, die auch auf diese Weise nicht fest werden. Lässt man Essigsäureanhydrid auf Natriumphenylhydrazin, das mit Aether übergossen und durch Eis und Kochsalz abgekühlt ist, einwirken, so entsteht neben essigsaurem Natrium nur das bei 128° schmelzende symmetrische Monocetylphenylhydrazin, wahrscheinlich indem die Reaction in den zwei Phasen verläuft:



Es geht daraus hervor, dass die Säurereste ausserordentlich leicht in die Amidogruppe des Hydrazins eintreten.

Aachen, im December 1886.

6. A. Michaelis und L. Weitz: Ueber Trianisylarsin und einige Derivate desselben.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem von Reese, Paetow, Polis und dem Einen von uns gezeigt war, dass sich durch Wechselwirkung der Chloride der Metalloide mit denjenigen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Natrium leicht vollständig substituirte aromatische Verbindungen dieser Metalloide erhalten lassen, schien es uns nicht uninteressant zu sein, zu

untersuchen, ob auch solche aromatische Chloride oder Bromide, die neben dem Halogen eine Seitenkette enthalten, bei der genannten Reaction in gleicher Weise reagiren. Wir haben zunächst mit *p*-Bromanisol gearbeitet und gefunden, dass dies besonders leicht mit Arsenchlorür reagirt unter Bildung von schön krystallisirendem Trianisylarsin, $(C_6H_4OCH_3)_3As$.

Das *p*-Bromanisol wurde durch Bromiren von Anisol, das stark mit Schwefelkohlenstoff verdünnt war, erhalten. Dazu wurden 200 g Anisol in etwa 500 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, die Lösung mit Wasser übergossen, um die sich bildende Bromwasserstoffsäure aufzunehmen und unter guter Kühlung und häufigem Umschütteln die berechnete Menge Brom hinzugefügt. Durch fractionirte Destillation der gewaschenen und getrockneten Schwefelkohlenstofflösung erhält man dann leicht das reine Monobromanisol, das constant bei 217° siedet. Der corrigirte Siedepunkt der reinen Para-Verbindung ist nach Körner 223° .

Trianisylarsin, $(C_6H_4OCH_3)_3As$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 50 g Bromanisol mit 30 g Arsenchlorür gemischt (fast das Doppelte der theoretischen Menge) mit dem vierfachen Volum Aether verdünnt und 20 g in feine Scheiben geschnittenen Natriums hinzugefügt. Nach Zusatz von etwas Essigester beginnt nach kurzer Zeit eine lebhafte Reaction, die den Aether über eine Stunde lang in lebhaftem Sieden erhält. Das gebildete Trianisylarsin ist in Aether schwer löslich und scheidet sich daher zum grössten Theil neben dem Chlornatrium und neben metallischem Arsen meistens in schönen, glänzenden Krystallen aus. Nach beendeter Reaction wird filtrirt, der Rückstand einmal mit trockenem Aether gewaschen und darauf auf ein Sieb gebracht, auf welchem der anhängende Aether rasch verdunstet. Man trennt nun durch Zerreissen des Rückstandes mit dem Pistill und Absieben alles Pulvriges von nicht angegriffenem Natrium, das auf dem Siebe zurückbleibt und trägt das Pulver in kleinen Anteilen in Wasser ein. Das Ungelöste wird abfiltrirt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und zuletzt mit Aether gewaschen, getrocknet und darauf mit heissem Benzol ausgezogen. Dieses löst das Trianisylarsin leicht, während das abgeschiedene Arsen zurückbleibt. Aus der Benzollösung krystallisiert das Arsin beim Verdampfen in schönen, harten Krystallen aus, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Alkohol völlig weiss und rein erhalten werden. Das oben angeführte ätherische Filtrat liefert beim Abdestillieren noch etwas Arsin, neben viel eines dickflüssigen harzartigen Körpers. Dieser lässt sich, wenn man den Destillationsrückstand einige Zeit stehen lässt, von dem in harten

Krusten ausgeschiedenen Arsin durch Abgiessen trennen. Letzteres wird durch Abwaschen mit Aether und Umkristallisiren, wie oben angegeben, gereinigt. Die Ausbeute an reinem Arsin lässt viel zu wünschen übrig; 50 g Bromanisol liefern höchstens 15 g reines Arsin.

Die Analyse desselben ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	68.63	63.68 pCt.
H	5.30	5.48 »
As	18.93	18.83 »

Die Arsenbestimmung kann hier durch Erhitzen des Arsins mit Brom und Wasser auf 150° ausgeführt werden. Alles Arsen wird dadurch in Arsensäure übergeführt, die in bekannter Weise bestimmt wird. Eine solche Abspaltung des Arsens ist bei Triphenylarsin nicht ausführbar.

Das Trianisylarsin bildet farblose, durchsichtige, würfelähnliche, jedoch nicht reguläre Krystalle, die bei 156° schmelzen und in Alkohol und in Aether schwer, in Benzol leicht löslich sind. Es nimmt viel schwerer als Triphenylarsin Chlor und Brom auf und auch das Oxyd ($C_6H_4OCH_3)_3AsO$ lässt sich nur schwer rein erhalten. Dagegen führte der Abbau desselben zu wohl charakterisierten Verbindungen.

Dianisylarsenchlorür, $(C_6H_4OCH_3)_2AsCl$.

Erwärmst man Trianisylarsin mit Jodwasserstoffsäure von 1.56 spec. Gew., so zerfliesst dasselbe in kurzer Zeit zu einem rothen Oel, das anfangs oben schwimmt, bei weiterem Erhitzen aber untersinkt. Unterbricht man nun die Einwirkung, übersättigt mit Natronlauge und erwärmt mit dieser so lange bis das Oel farblos geworden, so erhält man beim Ausschütteln mit Benzol und Abdestilliren desselben neben Anisol einen festen Körper, der aus Alkohol oder Benzol umkristallisiert sich als Dianisylarsenoxyd $[(C_6H_4OCH_3)_2As]_2O$ erwies. Beim Uebergieissen desselben mit concentrirter Salzsäure zerfliesst diese Verbindung zu einem Oel, das nach kurzer Zeit erstarrt und aus Dianisylarsenchlorür $(C_6H_4OCH_3)_2AsCl$ besteht. Nach dem Umkristallisiren aus Aether ergab dasselbe bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden
Cl	10.94	10.73 pCt.

Die Verbindung schmilzt bei 79—80°, ist in Aether sehr leicht, etwas schwerer in Alkohol löslich und krystallisiert am besten aus ersteren Lösungsmitteln in langen, dünnen, schwach gelb gefärbten Nadeln. Durch Behandeln mit Natronlauge geht es wieder in das oben genannte Dianisylarsenoxyd über, das bei 130° schmilzt.

Die Jodwasserstoffsäure führt das Trianisylarsin also nicht, wie wir anfangs erwarteten, in die entsprechende Phenolverbindung über,

sondern spaltet unter Bildung von Dianisylarsenjodür einen Anisylrest ab:

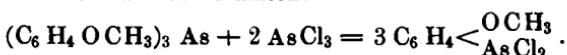


Bei längerem und höherem Erhitzen des Trianisylarsins mit Jodwasserstoffsäure schreitet diese Abspaltung noch weiter fort, so dass als Endproduct Anisol und Arsenjodür erhalten werden.

Monoanisylarsenchlorür,



Diese Verbindung wird durch 24 stündiges Erhitzen von Trianisylarsin mit einem grossen Ueberschuss von Arsenchlorür im zugeschmolzenen Rohr auf 200° erhalten:



Man destilliert alsdann das überschüssige Arsenchlorür ab, das bis etwa 200° fast vollständig übergeht und fractionirt den Rückstand im luftverdünnten Raum. Das Anisylarsenchlorür geht dann unter einem Druck von 117 mm bei 230° constant über. Unter gewöhnlichem Druck erleidet die Verbindung bei der Destillation unter Abscheidung von Arsen theilweise Zersetzung. Die Analyse desselben ergab:

Berechnet	Gefunden
Cl 28.06	28.30 pCt.

Es bildet eine farblose, auch beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit, die von kohlensaurem Natron oder von Natronlauge leicht in Monoanisylarsenoxyd $C_6 H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ AsO \end{matrix}$ übergeführt wird. Letzteres bildet eine farblose krystallinische Masse, die sich dem Monophenylarsenoxyd ganz ähnlich verhält.

Leitet man zu dem Monoanisylarsenchlorür unter Abkühlen mit Eiswasser Chlorgas, so entsteht leicht das Monoanisylarsentetrachlorid $C_6 H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ AsCl_4 \end{matrix}$ als dicke gelbe Flüssigkeit. Diese löst sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser, aus dem sich nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von Monoanisylarsinsäure $C_6 H_4 < \begin{matrix} OCH_3 \\ AsO(OH)_2 \end{matrix}$ ausscheidet. Abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkristallisiert, lieferte diese bei der Analyse folgende Zahlen:

Berechnet	Gefunden
C 36.2	36.02 pCt.
H 3.7	3.82 >

Die Monoanisylarsinsäure bildet farblose harte Krystallkrusten, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter und in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Sie schmilzt rasch erhitzt bei 159—160°, langsam

erhitzt verliert sie Wasser, indem sie in unschmelzbares Anhydrid übergeht. Letzteres, das Arsinoanisol $C_6H_4<^{OCH_3}_{AsO_2}$ wird dargestellt, indem man die Säure einige Stunden auf 190—200° erhitzt, wobei sie die berechnete Menge von Wasser verliert:

Berechnet	Gefunden
H ₂ O 7.76	8.00 pCt.

Dasselbe nimmt beim Kochen mit Wasser von diesem auf und geht wieder in die Säure über. Das monoanisylarsinsaure Silber $C_6H_4<^{OCH_3}_{AsO(OAg)_2}$ wird als weisser Niederschlag aus einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure durch Silbernitrat gefällt.

In gleicher Weise wie das Trianisylarin lässt sich auch das Triphenetylarsin ($C_6H_4OC_6H_5)_3As$ aus Bromphenetol, Arsenchlorür und Natrium erhalten. Es ist jedoch in Aether leicht löslich, so dass es in der ätherischen Flüssigkeit enthalten ist. Der Schmelzpunkt desselben liegt viel niedriger als der der Anisylverbindung, nämlich bei 88—89°. Die Analyse ergab:

Berechnet	Gefunden
C 65.75	65.89 pCt.
H 6.16	6.02 "

Da die Ausbeute sehr gering ist, so wurde diese Verbindung nicht näher untersucht.

Auch Phosphorchlorür und Antimonchlorür reagiren mit Bromanisol und Natrium, wir haben auch die Triverbindungen im kry stallisierten Zustande erhalten, doch war die Ausbeute so gering, dass wir von einer Analyse und näheren Charakterisirung derselben vorläufig Abstand genommen haben.

Aachen, im December 1886.

7. A. Michaelis: Ueber organische Wismuthverbindungen und über die Valenz des Wismuths.

[Mittheilung aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 6. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei den Untersuchungen der organischen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe hat sich im Allgemeinen herausgestellt, dass bei denjenigen dieser Verbindungen, in denen diese Elemente dreiwertig erscheinen, die Intensität der beiden noch freien Valenzen verstärkt wird. Das Arsenchlorür z. B. nimmt kein Chlor mehr auf,