

217. A. Michaelis und Arthur Schäfer:
Zur Kenntnis der Arseno-Verbindungen.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]
 (Eingegangen am 16. Mai 1913.)

Das dem Azobenzol entsprechende Arseno-benzol wurde von dem einen von uns in Verbindung mit C. Schulte¹⁾ im Jahre 1881 dargestellt und später wurden auch die höheren Homologen, das Arseno-toluol und Arseno-xylol²⁾ usw. erhalten. Diese Klasse von Verbindungen ist neuerdings durch die Entdeckung des Dihydroxy-diamino-arsenobenzols und dessen spezifischer Wirkungen von Ehrlich-Hata von besonderer Wichtigkeit geworden. Es erschien uns von Interesse, die Molekulargröße dieser Körper zu bestimmen, da Arsenverbindungen zuweilen ein höheres Molekulargewicht besitzen als die entsprechenden Stickstoffverbindungen.

Wir stellten das Arseno-benzol nach der ursprünglichen Vorschrift durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Phenylarsenoxyd mit fester phosphoriger Säure dar.

Die in feinen weißen Nadeln ausgeschiedene Verbindung wurde mit heißem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Aus der Mutterlauge kann man durch nochmaliges Erhitzen mit phosphoriger Säure weitere Mengen des Arsenobenzols erhalten, die dann aber meistens eine gelbliche Farbe haben. Man krystallisiert die trockne Verbindung am besten aus völlig wasserfreiem (über Natrium und dann noch über Phosphorsäure-anhydrid destilliertem) Benzol um, indem man das Arsenobenzol mit dem Lösungsmittel in einem fast ganz mit letzterem gefüllten Kolben (also mit möglichst kleinem Luftraum) am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt und die Lösung heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet sich das Arsenobenzol in völlig weißen, feinen Nadeln aus, die mit trockenem Äther gewaschen und sofort in den Vakuumexsiccator über Schwefelsäure gebracht und im luftverdunnten Raum getrocknet werden.

Das so erhaltene Arsenobenzol schmilzt konstant (auch nach wiederholtem Umkristallisieren) bei 212°, also erheblich höher als früher angegeben (196°). Es oxydiert sich namentlich in Lösung außerordentlich leicht zu dem anfänglich immer harzigen Phenylarsenoxyd, das auch in kleinen Mengen anhaftend, den Schmelzpunkt sehr herunterdrückt. Von der Mutterlauge muß das Benzol im Kohlensäurestrom abdestilliert werden. Läßt man die Lösung an der Luft verdunsten, so hinterbleibt nur harziges Phenylarsenoxyd.

0.2178 g Sbst.: 0.3983 g CO₂, 0.0596 g H₂O.

Ber. C 47.36, H 3.20.

Gef. » 47.37, » 3.06.

¹⁾ B. 14, 912 [1881].

²⁾ A. 320, 301, 327, 337 [1901].

Die Bestimmung der Molekulargröße durch Gefrierpunktserniedrigung war weder in Eisessig noch in Benzollösung möglich, da die Löslichkeit des Arsenobenzols in diesen Flüssigkeiten in der Kälte zu gering ist. Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Feststellung der Siedepunkts-Erhöhung einer Benzollösung nach Landsberger ergab:

0.3183 g Sbst. in 35.44 g Benzol gelöst gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.06°. $M = 399.8$, während sich für die Formel $C_6H_5 \cdot As \cdot As \cdot C_6H_5$ die Molekulargröße zu 304 berechnet.

Das *p*-Arseno-toluol wurde in gleicher Weise unter Anwendung des *p*-Tolyl-arsenoxydes erhalten. Es ist in heißem Benzol viel leichter löslich als die Phenylverbindung und krystallisiert daraus beim Erkalten sehr schön in kleinen Tafeln, die bei 202° schmelzen. Es wurde also auch hier der Schmelzpunkt erheblich höher als früher gefunden (184°). Damals wurde es aus Chloroform umkrystallisiert, aus dem es in Nadeln herauskommt. Auch das Arseno-toluol oxydiert sich namentlich in Lösung leicht zu dem *p*-Tolyl-arsenoxyd.

0.2453 g Sbst.: 0.4542 g CO_2 , 0.0858 g H_2O .

Ber. C 50.60, H 4.21.

Gef. » 50.50, » 3.91.

Die Löslichkeit des *p*-Arseno-toluols in kaltem Benzol und in Eisessig war ebenso wie die des Arseno-benzols zu gering, um eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ausführen zu können. Dagegen war die Löslichkeit in Phenol auch in der Kälte so groß, daß unter Anwendung dieses Körpers als Lösungsmittel eine solche Bestimmung möglich war. Man muß dazu ganz trocknes Phenol, wie man es nach Zugabe von Natrium durch Abdestillieren erhält anwenden, da, wenn auch nur Spuren von Feuchtigkeit vorhanden sind, keine konstante Zahl für den Erstarrungspunkt der Lösung erhalten wird.

I. 0.3320 g Sbst. in 40.0 g Phenol gelöst ergaben eine Depression von 0.19°.

II. 0.4960 g Sbst. in 40.0 g Phenol gelöst ergaben eine Depression von 0.24°.

Mol.-Gew. Ber. 332. Gef. I. 305.9, II. 357.

Aus diesen Bestimmungen geht also mit Sicherheit hervor, daß dem Arseno-benzol in der Tat die Formel $C_6H_5 \cdot As \cdot As \cdot C_6H_5$, dem Arseno-toluol die Formel $C_7H_7 \cdot As \cdot As \cdot C_7H_7$ zukommt und die Arsenoverbindungen daher die wahren Analoga der Azoverbindungen darstellen.

Rostock, 14. Mai 1913.