

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie**

in drei Bänden

**Kolbe, Hermann**

**1878**

Organische Arsenverbindungen

## Organische Arsenverbindungen.

Die hier abzuhandelnden Körper, an welche sich in einem folgenden Abschnitte die organischen Antimonverbindungen eng anschliessen, können den Stickstoff- und Phosphor-Verbindungen an die Seite gestellt werden, wenn auch erhebliche Verschiedenheiten sie von diesen trennen. Die gemeinsamen Züge, welche alle diese Verbindungen aufweisen, sind dadurch bedingt, dass die ihnen zu Grunde liegenden Elemente vorzugsweise drei- oder fünfwerthig fungiren.

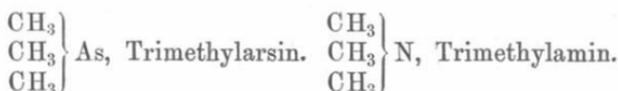
**Historisches.** Die Classe der organischen Arsenverbindungen ist verhältnissmässig genauer bekannt und erforscht, als die der Antimonverbindungen. Ueber die sogenannten Kakodylderivate liegen schon alte Angaben vor; das lange Zeit darüber ausgebreitete Dunkel wurde von Bunsen durch eine Reihe wahrhaft classischer Untersuchungen gründlich aufgehellt. Dieselben haben nicht nur für die metallorganischen Verbindungen, sondern für die Geschichte der Chemie eine fundamentale Bedeutung. Sie wurden zu einem Grundpfeiler der Radicaltheorie, und an ihnen hat sich im Laufe der folgenden Decennien die Idee und die Erkenntniss von der Valenz des Arsens und Antimons entwickelt. In der That hat Frankland<sup>1)</sup> im Jahre 1852 zuerst aus der Natur der organischen Verbindungen beider Elemente ihre Tendenz, sich mit drei oder fünf Aequivalenten anderer Elemente zu vereinigen, abgeleitet; er hat mit anderen Worten ausgesprochen, dass Arsen und Antimon drei- oder fünfwerthig fungiren. — Kolbe<sup>2)</sup> hat schon im Jahre 1848 zuerst das Radical Kakodyl als mit Methyl gepaartes Arsen,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ , bezeichnet, worin „das Arsen vorzugsweise den Angriffspunkt für die Affinität des Sauerstoffs, Chlors, Schwefels etc. ausmacht“.

Die Kenntnisse der Arsenverbindungen wurden bald durch Entdeckung der den Kakodylderivaten entsprechenden Diäthylarsenverbindungen erweitert (Landolt, Cahours u. Riche). Zu diesen kamen noch das

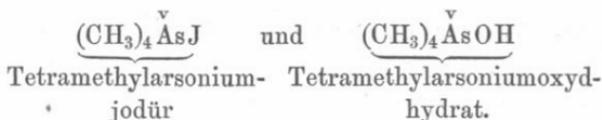
---

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 85, 368.    <sup>2)</sup> Handwörterbuch d. Chem. 3, 442 und 4, 222 und Ann. Chem. Pharm. 75, 211 u. 76, 1.

Trimethyl- und das Triäthylarsin, welche ihrer Zusammensetzung nach dem Trimethylamin etc. entsprechen:



Aus diesen tertiären Arsinen wurden durch directe Vereinigung mit Jodmethyl, resp. Jodäthyl Arsoniumverbindungen gewonnen, welche vollkommen dem Tetramethylammoniumjodür etc. correspondiren, wie dieses, mit feuchtem Silberoxyd starke Basen liefern u. s. w.:



entsprechend dem Tetramethylammoniumjodür,  $(\text{CH}_3)_4 \text{NJ}$ , und dem Tetramethylammoniumoxydhydrat,  $(\text{CH}_3)_4 \text{NOH}$ .

In anderer Richtung zeigen die genannten tertiären Arsine beträchtliche Abweichungen von den tertiären Aminen. Diese sind starke Basen, jene ohne basische Eigenschaften, dagegen fähig, sich mit 1 Atom Sauerstoff, Schwefel oder 2 Atomen Chlor, Brom und Jod zu Verbindungen des fünfwerthigen Arsens zu vereinigen. Sie sind gewissermaassen einem zweiwerthigen Elemente, z. B. Quecksilber, vergleichbar. Wie dieses, nur noch leichter, treten sie mit den obigen elektronegativen Elementen zu gesättigten Verbindungen zusammen, z. B.:



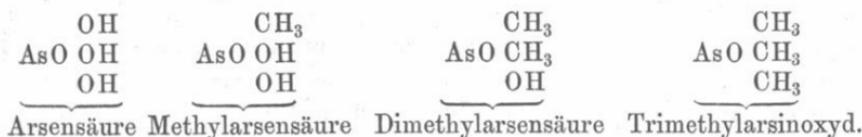
Die von Baeyer entdeckten und in mancher Hinsicht interessanten Monomethylarsenverbindungen, sowie einige Arsine mit dem Radical Phenyl, welche unlängst von Michaëlis dargestellt sind, haben die Kenntniss über diese Körperklasse mehr und mehr erweitert.

Wie sich aus obigen Bemerkungen ergibt, kann man einige Arsenverbindungen von dem Arsenwasserstoff ableiten z. B.:



Die einfacher zusammengesetzten Arsine, welche durch Substitution eines oder zweier Wasserstoffatome aus Arsenwasserstoff entstehen, z. B.  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{As}$  und  $\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{As}$ , welche also dem Methyl- und Dimethyl-Amin entsprechen würden, konnten bislang nicht dargestellt werden; wohl aber sind die correspondirenden Chlorverbindungen  $\left. \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{Cl}_2 \end{array} \right\} \text{As}^{\text{III}}$  und  $\left. \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{Cl} \end{array} \right\} \text{As}^{\text{III}}$ , genau bekannt, welche sich in ungezwungener Weise von dem Dreifach-Chlorarsen ableiten lassen. — Das Chlor kann in diesen Verbindungen sehr leicht durch andere elektronegative Atome ersetzt werden, z. B. durch Brom, Jod, Cyan, Sauerstoff etc.

Alle die Verbindungen, welche das dreiwertige Arsen enthalten, werden leicht in solche des fünfwerthigen Arsens übergeführt, welche letztere in engstem Anschluss an jene abzuhandeln sind. Man kann viele der Körper, in welchen das fünfwerthige Arsen anzunehmen ist, mit der dreibasischen Arsensäure vergleichen, aus welcher durch Ersatz der Hydroxyle mittelst organischer Radicale Derivate entstehen, z. B.:



Diese Art der Ableitung erläutert sehr gut die Abhängigkeit der Basicität der Säuren von der Anzahl der, in die Arsensäure eingetretenen Radicale; man erkennt sofort, warum die Methylarsensäure zweibasisch, die Dimethylarsensäure einbasisch, das Trimethylarsinoxyd indifferenten Natur ist.

Die oben (vor. S.) erwähnten Arsoniumverbindungen, welche ebenfalls fünfwerthiges Arsen enthalten, lassen sich nicht direct mit einer anorganischen Arsen-Verbindung vergleichen, ebenso wenig das Kakodyl,  $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ ; man kennt weder ein Arsoniumjodür,  $\text{H}_4\text{AsJ}$ , noch einen Arsenwasserstoff von der Zusammensetzung  $\text{As}_2\text{H}_4$ ; ein Analogon des letzteren ist wahrscheinlich der flüssige Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_2\text{H}_4$ .

Ueber die Bildungsweisen aller Arsenverbindungen ist das Nähere bei ihrer Specialbeschreibung mitgetheilt.

## Methylhaltige Arsenverbindungen.

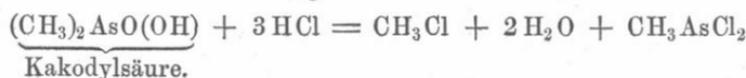
Von den hierher gehörenden Körpern sind die Dimethylarsenverbindungen am längsten bekannt und am sorgfältigsten untersucht. Die Monomethylarsenverbindungen werden aus jenen dargestellt.

### Methylarsenchlorid <sup>1)</sup>, $\text{CH}_3\text{AsCl}_2$ .

Dasselbe ist eine farblose, stark das Licht brechende, schwere und doch leicht bewegliche Flüssigkeit, in Wasser ziemlich löslich, ohne zersetzt zu werden; es siedet bei  $133^\circ$ . Sein Dampf greift die Schleimhäute furchtbar an, verursacht starke Anschwellungen des Gesichts und wirkt sehr giftig.

<sup>1)</sup> Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 105, 265 u. 107, 272.

Zur Darstellung des Methylarsenchlorids dient die Kakodylsäure oder Dimethylarsensäure (s. weiter unten). Dieselbe wird längere Zeit mit Salzsäuregas erwärmt und liefert so neben Chlormethyl und Wasser das Chlorid nach der Gleichung:



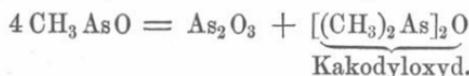
Das über Kalk destillirte Product wird, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, rectificirt. — Auch aus dem Kakodyltrichlorid (dem Chlorid der Kakodylsäure) kann das Methylarsenchlorid leicht dargestellt werden; jenes Trichlorid zerfällt beim Erwärmen auf 40° bis 50° gerade auf in Chlormethyl und Methylarsenchlorid:



Das Methylarsenchlorid vermag sich mit einem Molecül Chlor in der Kälte zu vereinigen; jedoch ist das, bei — 10° entstehende Methylarsentetrachlorid,  $\text{CH}_3\text{AsCl}_4$ , so unbeständig, dass es schon bei 0° in Chlormethyl und Arsenchlorid zerfällt:



Wird Schwefelwasserstoff zu Methylarsenchlorid unter Wasser geleitet, so bildet sich Methylarsensulfid (s. unten). — Durch Behandeln mit kohlensaurem Kali entsteht Methylarsenoxyd,  $\text{CH}_3\text{AsO}$ ; bei Destillation mit Kalihydrat Kakodyloxyd, jedenfalls aus dem zuerst gebildeten Methylarsenoxyd nach der Gleichung:



Ein dem Methylarsenchlorid entsprechendes Methylarsenchlorobromid,  $\text{CH}_3\text{AsClBr}$ , hat nicht in reinem Zustande dargestellt werden können; es entsteht ohne Zweifel durch Spaltung des Dimethylarsenchloridbromids (s. weiter unten) neben Brommethyl nach folgender Gleichung:



#### Methylarsenjodid <sup>1)</sup>, $\text{CH}_3\text{AsJ}_2$ .

Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen, gelben Nadeln, welche bei 25° schmelzen und beim Erhitzen über 200° unzersetzt verflüchtigt werden; in Wasser ist es kaum, in Alkohol, Aether und in Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Zur Darstellung des Methylarsenjodids wird eine wässrige Lösung des Methylarsenoxyds,  $\text{CH}_3\text{AsO}$ , mit Jodwasserstoff behandelt:



<sup>1)</sup> Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 107, 285. Cahours, daselbst, 116, 366.

Der gelbe Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Aus dem weiter unten beschriebenen Kakodyljodür entsteht das Methylarsenjodid durch Erwärmen mit Jod, indem Jodmethyl abgespalten wird:



Dass ferner Methylarsenjodid durch Einwirkung von Jod auf Kakodyl selbst entsteht, beruht auf der primären Bildung von Kakodyljodür. — Concentrirte Salzsäure führt das Methylarsenjodid in das entsprechende Chlorid (vor. S.) über.

### Methylarsenoxyd<sup>1)</sup>, $\text{CH}_3\text{AsO}$ .

Das Methylarsenoxyd, das Anhydrid der für sich unbekanntem methylarsenigen Säure,  $\text{CH}_3\text{As}(\text{OH})_2$ , setzt sich aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in grossen Würfeln ab, welche bald matt, porcellanartig werden; es schmilzt bei  $95^\circ$  und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. In Wasser löst es sich ziemlich reichlich, in Alkohol, sowie in Aether sehr leicht; sein Geruch erinnert an den von *Asa foetida*.

Zu seiner Darstellung zersetzt man Methylarsenchlorid (S. 730), welches sich unter Wasser befindet, mit kohlen-saurem Kali; da mit der Kohlensäure Dämpfe des giftigen Chlorids entweichen, so muss man mit grösster Vorsicht operiren. Die eingedunstete Masse wird mit absolutem Alkohol extrahirt, die Lösung im Kohlensäurestrom zur Trockne gebracht, und der Rückstand aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Die Bildung des Oxyds ergibt sich aus der Gleichung:



Concentrirte Salzsäure regenerirt sofort das Chlorid:



Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, leicht reducirbare Metalloxyde etc. führen das Methylarsenoxyd in Methylarsensäure über (s. diese). — Mit Chlor, welches auf die Oberfläche der Lösung des Oxyds in Schwefelkohlenstoff geleitet wird, vereinigt sich dasselbe zu einer amorphen Masse, welche sich sofort zersetzt und nach ihren Spaltungsproducten, Chlormethyl und Arsenoxychlorid, als Methylarsenoxychlorid,  $\text{CH}_3\text{AsOCl}_2$ , aufzufassen ist:



Brom und Jod verhalten sich dem Chlor entsprechend; die entstehenden Niederschläge erleiden augenblicklich Zersetzung.

Dass bei der Destillation des Methylarsenoxyds mit Kali neben arseniger Säure Kakodyloxyd entsteht, ist schon oben S. 731 angegeben.

<sup>1)</sup> Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 107, 281.

Methylarsensulfid<sup>1)</sup>,  $\text{CH}_3\text{AsS}$ , die dem Methylarsenoxyd correspondirende Verbindung, setzt sich aus einem Gemisch von Alkohol und Schwefelkohlenstoff in glänzenden Blättchen oder Säulen ab; es löst sich gar nicht in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei  $110^\circ$ , erstarrt jedoch erst bei viel niedrigerer Temperatur; sein Geruch erinnert an *Asa foetida*.

Das Methylarsensulfid wird durch Zuleiten von Schwefelwasserstoff zu Methylarsenchlorid, welches sich unter Wasser befindet, leicht dargestellt; die resultirende, halb flüssige, bald erstarrende Masse wird durch Umkrystallisiren gereinigt.

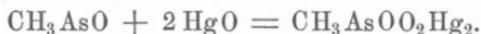
Auch das Methylarsenoxyd wird in wässriger Lösung durch längere Behandlung mit Schwefelwasserstoff in das Sulfid übergeführt. Beide Bildungsweisen werden durch folgende Gleichungen erläutert:



Die alkoholische Lösung des Methylarsensulfids fällt aus Metallsalzlösungen die betreffenden Schwefelmetalle.

#### Methylarsensäure<sup>2)</sup>, $\text{CH}_3\text{AsOO}_2\text{H}_2$ .

Diese zweibasische Säure krystallisirt in grossen Blättern, welche aus verzweigten Nadeln bestehen; sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. — Zu ihrer Darstellung digerirt man die wässrige Lösung des Methylarsenoxyds mit Quecksilberoxyd in der Wärme; es entsteht methylarsensaures Quecksilberoxydul:



Dasselbe wird durch Barytwasser zerlegt, und, nach Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, aus dem gebildeten Barytsalze durch vorsichtigen Zusatz der nöthigen Menge Schwefelsäure die Methylarsensäure frei gemacht. — Auch aus dem Methylarsenchlorid oder -jodid kann man mittelst Silberoxyds das Silbersalz der Methylarsensäure gewinnen.

Die Salze der letzteren krystallisiren gut. Methylarsensaurer Baryt,  $\text{CH}_3\text{AsOO}_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$ , wird in farblosen Nadeln aus der verdünnten wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt; das wasserfreie Salz wird durch Eindunsten der wässrigen Lösung als Krystallmehl erhalten, welches leicht durch Aufnahme von Wasser in Krystallnadeln übergeht. — Methylarsensaures Silber,  $\text{CH}_3\text{AsOO}_2\text{Ag}_2$ , bildet kleine, beim Erhitzen verpuffende Krystalle.

Als Chloride der Methylarsensäure sind das Methylarsenoxychlorid,  $\text{CH}_3\text{AsOCl}_2$ , und das Methylarsentetrachlorid,  $\text{CH}_3\text{AsCl}_4$ , zu betrachten; beide sind ausserordentlich unbeständig: sie zerfallen leicht in Chlormethyl und Arsenoxychlorid resp. Arsenchlorid (vergl. S. 731 u. 732).

<sup>1)</sup> Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 107, 279.

<sup>2)</sup> Derselbe, daselbst S. 289.

## Dimethylarsen- oder Kakodyl-Verbindungen.

Von allen methylhaltigen Arsenverbindungen sind die Körper mit dem Radical Kakodyl oder Dimethylarsen,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ , am vollständigsten untersucht. Das letztere fungirt, je nachdem Arsen drei- oder fünfwerthig ist, als ein- oder dreiwerthiges Radical.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Dimethylarsenverbindungen dient das durch Destillation eines Gemisches von arseniger Säure und essigsauerm Kali dargestellte Dimethylarsenoxyd oder Kakodyloxyd,  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$  (s. weiter unten).

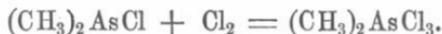
### Dimethylarsenchlorid<sup>1)</sup>, Kakodylchlorür, $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ .

Dasselbe ist eine schwere farblose Flüssigkeit von betäubendem Geruch, deren Dampf stark corrodirend auf die Schleimhäute wirkt; in Wasser ist es nicht, in Alkohol ziemlich löslich. Sein Siedepunkt liegt etwas über  $100^\circ$ ; die Dampfdichte entspricht der oben gegebenen Formel.

Das Dimethylarsenchlorid wird am zweckmässigsten durch Destillation des Dimethylarsenoxyd-Quecksilberchlorids,  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O} \cdot 2\text{HgCl}_2$ , mit rauchender Salzsäure dargestellt und zwar so, dass man Dimethylarsenoxyd (s. d.) mit der mehrfachen Menge Salzsäure mischt, einen Ueberschuss von gepulvertem Quecksilberchlorid zusetzt und dann destillirt. Das übergegangene Oel wird mit Aetzkalk behandelt und nach nochmaliger Destillation mittelst Chlorcalciums getrocknet.

Wird Dimethylarsenoxyd für sich mit Salzsäure erhitzt, so bildet sich neben dem Chlorid immer Dimethylarsenoxychlorid (s. dieses) in grosser Menge.

Durch langsame Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf Dimethylarsenchlorid bilden sich Krystalle, deren Zusammensetzung nicht bekannt ist; vielleicht entsteht das Oxychlorid,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsOCl}$ . Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Dimethylarsenchlorid mit fahler Flamme; im Sauerstoff erwärmt, explodirt dasselbe. — Ebenso heftig wirkt Chlor darauf ein; wird die Reaction dadurch gemässigt, dass auf die Oberfläche einer Schwefelkohlenstofflösung des Chlorids Chlor geleitet wird, so entsteht das weiter unten beschriebene Dimethylarsentrichlorid:



Wird Brom zu der Schwefelkohlenstofflösung gesetzt, so entsteht das höchst unbeständige Dimethylarsenchlorbromid  $(\text{CH}_3)_2\text{AsClBr}_2$ .

<sup>1)</sup> Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 37, 31 u. Baeyer, daselbst, 107, 262.

Durch Kochen mit Wasser wird das Dimethylarsenchlorid zersetzt unter Bildung des sogenannten Dimethylarsenoxychlorids:



(s. weiter unten).

Das Chloratom des Dimethylarsenchlorids kann durch verschiedene Agentien leicht entzogen werden. Durch Erhitzen mit Zink auf  $100^\circ$  entsteht das Dimethylarsen, Kakodyl,  $[(\text{CH}_3)_2 \text{As}]_2$ , neben Chlorzink. Durch Behandeln mit Kalilauge wird Dimethylarsenoxyd,  $[(\text{CH}_3)_2 \text{As}]_2 \text{O}$ , neben Chlorkalium erzeugt.

Das Dimethylarsenchlorid bildet mit einigen Metallchloriden Doppelsalze und verhält sich darin ähnlich dem Chlorammonium.

Dimethylarsen-Kupferchlorür <sup>1)</sup>,  $[(\text{CH}_3)_2 \text{AsCl}]_2 \cdot \text{Cu}_2 \text{Cl}_2$ , bildet körnige Krystalle, welche an der Luft, sowie durch Kochen mit Wasser zersetzt werden; es entsteht durch Vermischen der alkoholischen Lösung von Dimethylarsenoxyd mit stark salzsaurem Kupferchlorür als voluminöser Niederschlag, welcher nach dem Auswaschen mit Salzsäure und mit Wasser im Vacuum getrocknet wird.

Dimethylarsen-Platinchlorid <sup>2)</sup>,  $[(\text{CH}_3)_2 \text{AsCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , wird beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Platinchlorid und von Dimethylarsenchlorid als rother Niederschlag erhalten.

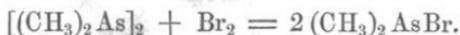
Diese Verbindung erleidet in heisser wässriger Lösung eine bemerkenswerthe Umwandlung; aus der gelben Lösung scheiden sich Nadeln ab, welche die Zusammensetzung  $\text{C}_4 \text{H}_{14} \text{As}_2 \text{PtCl}_2 \text{O}_2$  besitzen, und ein Mol. Wasser enthalten, welches erst bei  $164^\circ$  entweicht. Die wasserfreie Verbindung kann bis auf  $284^\circ$  erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; sie verhält sich, wie das Chlorid einer Platinbase, man hat die Verbindung Kakoplatylchlorür genannt. Jedoch besitzt der Körper eher saure Eigenschaften. Die beiden Chloratome sind leicht durch andere elektronegative Atome oder Radicale zu ersetzen. So entsteht durch Erwärmen mit Bromnatriumlösung das Bromür,  $\text{C}_4 \text{H}_{12} \text{As}_2 \text{PtBr}_2 \text{O} \cdot \text{H}_2 \text{O}$ , welches glänzende, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln bildet. Das durch Jodkaliumlösung erzeugte Kakoplatyljodür fällt in gelben, feinen Schuppen nieder; es ist in Wasser schwer löslich.

Durch Zersetzung des Kakoplatylchlorürs mit schwefelsaurem resp. salpetersaurem Silber entstehen neben Chlorsilber die entsprechenden Verbindungen, welche in Nadeln krystallisiren. — Die überaus grosse Beständigkeit aller dieser Körper schliesst die Annahme aus, dass dieselben, wie z. B. das wasserfreie Kakoplatylchlorür,  $[(\text{CH}_3)_2 \text{As}]_2 \text{O} \cdot \text{PtCl}_2$ , Doppelsalze sind; vielmehr kann man sich vorstellen, dass Platin in

<sup>1)</sup> Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 42, 22. <sup>2)</sup> Derselbe, daselbst S. 24 und Berzelius' Jahresber. 21, 501 ff.

die nähere Zusammensetzung eingetreten ist, was durch die Formel (PtO)  $\begin{cases} \text{As}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{As}(\text{CH}_3)_2 \end{cases} \text{Cl}_2$  erklärt wird.

Dimethylarsenbromid<sup>1)</sup>, Kakodylbromür,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsBr}$ , ist ein gelbes Oel, dem Chlorid (S. 734) sehr ähnlich. Zu seiner Darstellung destillirt man Dimethylarsenoxyd-Quecksilberchlorid mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. Auch durch directe Einwirkung von Brom auf Dimethylarsen kann dasselbe gewonnen werden:



Das Verhalten des Dimethylarsenbromids ist dem des Chlorids analog; durch kochendes Wasser entsteht Dimethylarsenoxybromid:



durch Erhitzen mit Quecksilber auf 200 bis 300<sup>o</sup> gewinnt man Dimethylarsen neben Quecksilberbromür.

Dimethylarsenjodid<sup>2)</sup>, Kakodyljodür,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$ , ist ein leicht bewegliches Oel von hohem specif. Gewicht, in Wasser nicht, in Alkohol, auch in Aether leicht löslich; es siedet bei 160<sup>o</sup>, geht aber leicht mit Wasserdämpfen über und besitzt einen ekelregenden Geruch. — Zu seiner Darstellung destillirt man Dimethylarsenoxyd mit concentrirter Jodwasserstoffsäure:



Das übergegangene Oel, welches wegen seines Gehaltes an krystallinischem Dimethylarsenoxyjodid leicht erstarrt, wird zur Zerstörung des letzteren noch einmal mit Jodwasserstoff destillirt, dann mittelst Aetzkalks von Säure befreit und nach dem Trocknen mit Chlorcalcium im Kohlensäurestrom rectificirt.

Dimethylarsenjodid entsteht auch durch directe Vereinigung von Arsendimethyl mit Jod, sowie durch Behandeln des ersteren mit Jodäthyl oder Jodmethyl neben Arsoniumverbindungen (s. S. 738 und weiter unten).

In seinem Verhalten zeigt das Jodid sich ganz dem Chlorid und Bromid analog. Mit Quecksilberchloridlösung behandelt, geht dasselbe in Dimethylarsenoxyd-Quecksilberchlorid über.

Dimethylarsenfluorid<sup>3)</sup>, Kakodylfluorür,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsF}$ , welches durch Destillation von Dimethylarsenoxyd-Quecksilberchlorid mit concentrirter Flusssäure erzeugt wird, geht dabei als eine schwere, in Wasser unlösliche, aber durch dieses zersetzliche Flüssigkeit über, welche widerlich riecht und Glas corrodirt.

<sup>1)</sup> Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 37, 38; auch 42, 26. daselbst 37, 35.

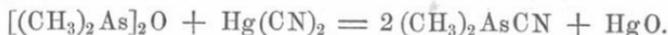
<sup>2)</sup> Derselbe, <sup>3)</sup> Derselbe, daselbst S. 38.

Dimethylarsencyanid<sup>1)</sup>, Kakodylcyanür,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCN}$ , bildet grosse, glänzende und sublimirbare Prismen, welche bei  $33^\circ$  schmelzen; es siedet bei  $140^\circ$  und besitzt die normale Dampfdichte 4,63 (berechnet 4,55). In Wasser ist das Cyanid kaum, in Alkohol, sowie in Aether, leicht löslich. Seine höchst giftigen Eigenschaften erschweren das Arbeiten mit dieser Verbindung ausserordentlich, da geringe Mengen seines Dampfes schon Bewusstlosigkeit bewirken können.

Das Dimethylarsencyanid wird durch Destillation von Dimethylarsenoxyd mit concentrirter Blausäure dargestellt; das mit den Wasserdämpfen übergehende, bald erstarrende Oel wird nach dem Trocknen durch Rectification im Kohlensäurestrom und durch Umkrystallisiren gereinigt. — Auch durch Erwärmen von unreinem, kakodylhaltigem Dimethylarsenoxyd mit einer concentrirten Cyanquecksilberlösung wird unter Abscheidung von Quecksilber Dimethylarsencyanid gebildet:



Gleichzeitig wird auch das Dimethylarsenoxyd zersetzt im Sinne der Gleichung:



Das entstehende Quecksilberoxyd führt einen Theil des Dimethylarsenoxyds in Kakodylsäure über (s. diese S. 742). Bemerkenswerth ist, dass reines Kakodyloxyd mit Cyanquecksilber kein Dimethylarsencyanid liefert.

### Dimethylarsen<sup>2)</sup>, Kakodyl, $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2$ .

Dasselbe ist in der rauchenden Flüssigkeit Cadet's (s. folg. S.) enthalten; von Bunsen wurde es zuerst in reinem Zustande dargestellt. — Das Dimethylarsen ist bei gewöhnlicher Temperatur eine klare, stark das Licht brechende Flüssigkeit, welche bei  $170^\circ$  siedet; bei  $-6^\circ$  erstarrt es zu rechteckigen Prismen. In Wasser ist dasselbe nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Die obige Molecularformel ist durch seine Dampfdichte erhärtet. — Wegen seiner ausserordentlich grossen Oxydirbarkeit müssen alle Operationen bei vollkommenem Luftabschlusse vorgenommen werden.

Zur Darstellung des Dimethylarsens, welche wegen der leichten Zersetzbarkeit desselben recht schwierig ist, digerirt man dünne, blanke Zinkblechschnitzel mit trockenem Dimethylarsenchlorid bei etwa  $100^\circ$  in einem kleinen, mit Kohlensäure gefüllten Apparat (über dessen Construction s. Bunsen's Abhandlung S. 29). Das Zink löst sich auf; das Product ist eine weisse, feste Salzmasse, aus welcher durch ausgekochtes Wasser das entstandene Chlorzink entfernt wird, während Dimethylarsen zurückbleibt. Dasselbe wird sorgfältig getrocknet, wiederholt mit Zink

<sup>1)</sup> Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 37, 23 ff.    <sup>2)</sup> Derselbe, daselbst 42, 25 ff.  
Kolbe, organ. Chemie. III. 1.

digerirt und dann mit Wasser behandelt; schliesslich wird es im Kohlen säurestrom rectificirt. Das Dimethylarsen kann endlich durch Krystallisiren bei niederer Temperatur rein gewonnen werden.

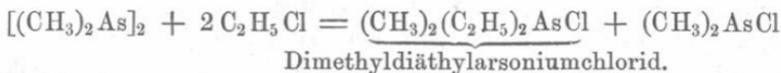
Statt des Zinks können auch andere Metalle, wie Zinn, Eisen und Quecksilber, jedoch mit weniger gutem Erfolg, angewandt werden.

In geringen Mengen entsteht ferner das Dimethylarsen bei der Einwirkung <sup>1)</sup> von Jodmethyl auf Arsennatrium neben Trimethylarsin (s. dieses). Endlich ist dasselbe immer in dem rohen Alkarsin (s. unten) enthalten.

Das Dimethylarsen ist durch ausserordentlich grosse Reactionsfähigkeit ausgezeichnet. Bei sehr spärlichem Luftzutritt entsteht durch Oxydation Dimethylarsenoxyd und Dimethylarsensäure; bei reichlichem Zutreten von Luft entzündet es sich und liefert arsenige Säure, Kohlensäure und Wasser als Verbrennungsproducte. — Eine eigenthümliche Verbindung, Erytharsin <sup>2)</sup>, entsteht, wenn Sauerstoff zu Dimethylarsen so langsam geleitet wird, dass keine Entzündung eintritt.

Das Erytharsin, welches auch durch Zerlegen von Dimethylarsenoxyd in glühenden Röhren erzeugt wird, ist ein rothes amorphes Pulver mit Stahlglanz, gewöhnlich mit Arsen verunreinigt; seiner muthmaasslichen Zusammensetzung entspricht die Formel  $As_6(CH_3)_4O_3$ . — Wie mit Sauerstoff, so vereinigt sich das Dimethylarsen auch mit Schwefel zu Dimethylarsensulfid resp. -disulfid (s. diese). — Chlor wirkt sehr heftig ein, bei gemässiger Reaction entsteht Dimethylarsenchlorid, resp. -trichlorid; analog verhalten sich Brom und Jod. — Salpetersäure führt das Dimethylarsen in salpetersaures Dimethylarsenoxyd über.

Mit den Chlorüren, Bromüren oder Jodüren von Alkoholradicalen tritt Dimethylarsen derart in Wirkung, dass neben den Chloriden, Bromiden etc. der Arsoniumverbindungen (s. diese) die Chloride etc. von Dimethylarsen entstehen, z. B:



Wird Dimethylarsen in einem Gefäss über Quecksilber stark, auf 400° bis 500°, erhitzt, so zerfällt es in Arsen und ein Gemenge von 2 Vol. Grubengas und 1 Vol. Aethylen nach der Gleichung:



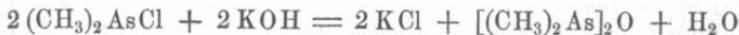
Dimethylarsenoxyd <sup>3)</sup>, Kakodyloxyd, Alkarsin,  $[(CH_3)_2As]_2O$ .

Dasselbe wurde in unreinem Zustande von Cadet 1760, von Bunsen als „Parakakodyloxyd“ rein dargestellt und untersucht; es ist als Ausgangsmaterial zur Darstellung aller Dimethylarsenverbindungen von besonderer Wichtigkeit.

<sup>1)</sup> Cahours u. Riche, Ann. Chem. Pharm. 92, 361. <sup>2)</sup> Derselbe, daselbst 42, 41. <sup>3)</sup> Derselbe, daselbst 37 6. ff. u. 42, 15. Bunsen unterschied zwei isomere Kakodyloxyde.

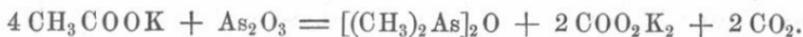
Das Dimethylarsenoxyd ist ein helles, in Wasser nicht, in Alkohol sowie in Aether leicht lösliches Oel von widrigem Geruch; bei — 25° erstarrt es krystallinisch, gegen 150° siedet es unverändert; seine Dampfdichte entspricht der obigen Formel. Sein specif. Gewicht bei 15° ist 1,462. Die Dämpfe der Verbindung besitzen keine nachhaltige giftige Wirkung, wenn sie auch in hohem Grade Uebelkeit erregen.

Zur Darstellung des Dimethylarsenoxyds unterwirft man ein Gemenge gleicher Theile arseniger Säure und entwässerten essigsauren Kalis (am besten in Portionen von 1,5 Kg) der Destillation; man erhitzt die Retorte im Sandbade und leitet die Dämpfe durch ein Kühlrohr in eine Vorlage unter Wasser; die dabei auftretenden giftigen Gase müssen dann durch ein Abzugsrohr ins Freie geleitet werden. Das Product, ein an der Luft rauchendes und entzündliches Oel, welches früher als „rauchende Flüssigkeit Cadet's“ bezeichnet wurde, muss unter Vermeidung von Luftzutritt von dem aufschwimmenden Wasser getrennt werden, und wird sodann in der früher S. 734 beschriebenen Weise mit Salzsäure und Quecksilberchlorid in Dimethylarsenchlorid übergeführt. Aus diesem wird das reine <sup>1)</sup> Dimethylarsenoxyd dargestellt und zwar so, dass man zu dem, unter Wasser befindlichen Chlorid Kalilauge setzt und gelinde erwärmt; das nach der Gleichung



entstandene Dimethylarsenoxyd wird mit Wasserdämpfen überdestillirt.

Die Entstehung desselben durch Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure wird durch folgende Gleichung erläutert:



Das Rohproduct enthält immer wechselnde Mengen Dimethylarsen, daher es an der Luft stark raucht, ja sogar sich entzünden kann. Das reine Oxyd, identisch mit Bunsen's Parakakodyloxyd, raucht nicht, wird aber bei Zutritt von Luft allmählig in Kakodylsäure übergeführt; die gleiche Umwandlung bewirkten leicht reducirbare Metalloxyde, z. B. Quecksilberoxyd, sowie auch Salpetersäure. — Die Haloide wirken heftig auf das Dimethylarsenoxyd ein, durch Chlor und Brom erfolgt Entzündung; Jod löst sich darin auf unter Bildung einer krystallisirenden Verbindung.

Durch Destillation mit concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure entsteht neben dem Dimethylarsenchlorid oder -bromid vorwiegend Dimethylarsenoxychlorid resp. -bromid (s. unten), durch Erhitzen mit Jodwasserstoff dagegen Dimethylarsenjodid (S. 736).

Wird trockne Salzsäure in das Oxyd eingeleitet, so entstehen unter starker Wärmeentwicklung zwei Schichten, von denen die obere Chlorkakodyl, die untere vermuthlich ein wasserhaltiges Dimethylarsenchlorid ist.

<sup>1)</sup> Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 107, 282, Anmerkung.

Anderen Säuren gegenüber verhält sich das Dimethylarsen wie eine schwache Base, indem es salzartige Verbindungen bildet; die Zusammensetzung derselben ist noch nicht ermittelt. Das durch Behandeln mit Schwefelsäure entstehende schwefelsaure Dimethylarsenoxyd krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln, reagirt sauer und riecht widerlich. Durch verdünnte Salpetersäure gewinnt man ein dickflüssiges Oel, welches durch Erwärmen in Kakodylsäure umgewandelt wird. Die Salpetersäure ist darin nur lose gebunden, denn durch Zusatz von salpetersaurem Silber <sup>1)</sup> erhält man die Doppelverbindung



als körnigen, aus mikroskopischen Octaëdern bestehenden Niederschlag.

Die Verbindung des Dimethylarsenoxyds mit Quecksilberchlorid <sup>2)</sup>,  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O} \cdot 2 \text{HgCl}_2$ , ist besonders charakteristisch; sie krystallisirt in glänzenden Schuppen oder bei langsamer Abscheidung in rhombischen Tafeln, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer (1 Thl. erfordert 476 Thle.), in heissem leicht löslich, bei längerem Kochen tritt jedoch Zersetzung ein; auch in heissem Alkohol löst sich die Verbindung leicht. — Zur Darstellung derselben vermischt man die alkoholischen Lösungen von Dimethylarsenoxyd und Quecksilberchlorid. Da auch das Dimethylarsenchlorid beim Behandeln mit Quecksilberchlorid die obige Verbindung liefert, so kann man zweckmässig die „rauchende Flüssigkeit Cadet's“ mit concentrirter Salzsäure und Sublimat digeriren; die sich ausscheidenden Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Dass durch Erhitzen der Doppelverbindung mit concentrirter Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure Dimethylarsenchlorid resp. -bromid entsteht, ist schon oben angegeben. — Durch Behandeln der Verbindung mit Kalilauge bildet sich zuerst Quecksilberoxyd, welches auf Dimethylarsenoxyd unter Bildung von Kakodylsäure einwirkt; das hierbei durch Reduction erzeugte Quecksilber führt sodann den noch vorhandenen Sublimat in Calomel über.

Das der obigen Doppelverbindung correspondirende Dimethylarsenoxyd-Quecksilberbromid,  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O} \cdot 2 \text{HgBr}_2$ , wird, wie jene, dargestellt und als krystallinisches Pulver erhalten.

Als Doppelverbindungen des Kakodyloxyds sind das schon früher erwähnte Oxychlorid resp. Oxybromid und Oxyjodid zu betrachten:

Dimethylarsenoxychlorid <sup>3)</sup>,  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O} \cdot 6 (\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ , ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 109° siedet. Die Dampfdichte, welche 5,46 beträgt, liefert den Beweis, dass die Verbindung nicht als solche im Dampfzustand existirt, sondern in ihre Componenten zerfällt. — Sie entsteht durch wiederholte Destillation von Dimethylarsen-

<sup>1)</sup> Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 42, 19.

<sup>2)</sup> Derselbe, daselbst 37, 41.

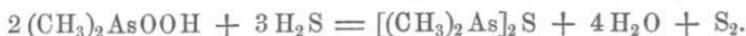
<sup>3)</sup> Derselbe, daselbst 37, 49; als „basisches Chlorkakodyl“ beschrieben.

oxyd mit mässig concentrirter Salzsäure, sowie auch durch längeres Kochen des Dimethylarsenchlorids mit Wasser. Das über Kreide destillirte Product wird nach dem Trocknen mit Chlorcalcium noch im Kohlensäurestrom rectificirt. — Das entsprechende Dimethylarsenoxybromid wird auf dieselbe Weise dargestellt; es ist eine gelbliche, rauchende Flüssigkeit. — Dimethylarsenoxyjodid<sup>1)</sup>,  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O} \cdot 6 (\text{CH}_3)_2\text{AsJ}$ , bildet rhombische, unter  $100^\circ$  schmelzende Tafeln, welche im Wasser gar nicht, in heissem Alkohol leicht löslich sind; dasselbe raucht stark an der Luft, entzündet sich sogar zuweilen. — Das Oxyjodid kann durch Zusammenbringen von Dimethylarsenoxyd und -jodid und nachherigen Zusatz von Wasser gewonnen werden; es entsteht auch neben Dimethylarsenjodid (s. S. 736) durch Destillation von Kakodyloxyd mit Jodwasserstoff; die in dem Oel enthaltenen Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt oder können auch in einer Kohlensäureatmosphäre rectificirt werden.

#### Dimethylarsensulfid<sup>2)</sup>, Kakodylsulfür, $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{S}$ .

Diese dem Dimethylarsenoxyd entsprechende Schwefelverbindung ist eine schwere, farblose, in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether sehr leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei  $-40^\circ$  noch nicht erstarrt und im Kohlensäurestrom unzersetzt zu destilliren ist; an der Luft erwärmt, entzündet sie sich. Der Geruch derselben erinnert an Mercaptan und zugleich an Kakodyl.

Das Dimethylarsensulfid wird durch mehrmalige Destillation von Dimethylarsenchlorid oder -oxyd mit einer Lösung von Bariumsulfhydrat als Oel gewonnen, welches, von anhaftendem Schwefelwasserstoff durch Digeriren mit kohlensaurem Blei befreit, nach dem Trocknen mittelst Chlorcalciums in einer Kohlensäureatmosphäre rectificirt wird. Bei allen diesen Operationen hat man den Zutritt von Luft sorgfältig zu vermeiden. — Das Sulfid entsteht auch unter Abscheidung von Schwefel durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von Kakodylsäure:



Das Dimethylarsensulfid wird durch den Sauerstoff der Luft in Kakodylsäure unter gleichzeitiger Bildung von Dimethylarsendisulfid (s. folg.S.) übergeführt. Letzteres wird durch directe Vereinigung des Sulfids mit Schwefel erzeugt; Selen wird ebenfalls von dem Dimethylarsensulfid aufgenommen.

Durch Einwirkung von Salzsäure wird aus dem Sulfid Dimethylarsenchlorid regenerirt, durch Schwefelsäure entsteht schwefelsaures Kakodyloxyd. — Beim Zusammenbringen der alkoholischen Lösung von Dimethylarsensulfid mit salpetersaurem Kupferoxyd krystallisirt die Verbindung  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{S} \cdot 3 \text{CuS}$  in glänzenden Octaëdern aus.

1) Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 37. 54. 2) Derselbe, daselbst 37, 16.

Dimethylarsendisulfid<sup>1)</sup>, Kakodylsulfid,  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{S}_2$ , krystallisirt aus Alkohol in grossen, wasserhellen, rhombischen Tafeln von widrigem Geruch, welche bei  $50^\circ$  schmelzen und, höher erhitzt, Zersetzung erleiden. In Wasser ist dasselbe gar nicht, in Aether kaum, in Alkohol, auch in Salzsäure, leicht löslich. — Zu seiner Darstellung wird das Dimethylarsensulfid mit der berechneten Menge Schwefelblumen erwärmt; beim Erkalten der entstehenden Lösung scheidet sich das Disulfid in Schuppen aus, und wird aus Alkohol umkrystallisirt. — Dasselbe wird auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Kakodylsäurelösung gewonnen; bei Anwendung einer wässerigen Lösung entsteht das Monosulfid (s. vor. S.), welches, in Alkohol gelöst, durch Aufnahme von Schwefel in Disulfid übergeht. — Dass letzteres aus jenem auch durch Oxydation gebildet wird, ist oben erwähnt.

Das eine Schwefelatom wird dem Disulfid leicht entzogen; Quecksilber führt die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur in Dimethylarsensulfid, bei  $200^\circ$  in Dimethylarsen über. — Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, Bleisuperoxyd, wandeln das Disulfid in Kakodylsäure um. — Durch Vermischen desselben mit alkoholischen Metallsalzlösungen erhält man Fällungen von thiokakodylsauren Salzen (s. Thiokakodylsäure).

Ein drittes Sulfid<sup>2)</sup>, vielleicht Dimethylarsentrisulfid, scheint noch zu bestehen; man gewinnt nämlich durch Auflösen eines Mol. Schwefel in 1 Mol. Dimethylarsensulfid Krystalle, welche jedoch leicht unter Abspaltung von Schwefel zerlegt werden.

Dimethylarsenselenid<sup>3)</sup>,  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{Se}$ , dem Sulfid correspondirend, ist eine gelbliche, penetrant riechende Flüssigkeit von hohem Siedepunkte, mit Wasserdämpfen destillirbar; in Wasser ist sie nicht, in Alkohol leicht löslich. — Die Darstellung der Verbindung ist analog der des Sulfids; sie gelingt durch wiederholte Destillation von Dimethylarsenchlorid mit einer wässerigen Lösung von Selenatrium. Die Reinigung des, vor Luftzutritt zu schützenden Products geschieht genau so, wie die des Sulfids (vor. S.).

Dimethylarsensäure<sup>4)</sup>, Kakodylsäure (Alkargen),  $(\text{CH}_3)_2\overset{\vee}{\text{As}}\text{OOH}$ .

Diese einbasische Säure, auf deren Entstehung wiederholt hingewiesen ist, krystallisirt aus Alkohol in schiefen, rhombischen, zerfliesslichen Säulen, welche in Wasser sehr leicht mit saurer Reaction löslich sind; sie ist geruchlos, nicht giftig. Bei  $200^\circ$  schmilzt sie; die flüssige Masse erstarrt aber erst gegen  $90^\circ$ ; über  $200^\circ$  erhitzt, erleidet sie Zersetzung.

<sup>1)</sup> Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 46, 16; nach Bunsen als Doppelverbindung:  $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{S} + [(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{S}_3$  zu betrachten. <sup>2)</sup> Derselbe, daselbst 46, 22. <sup>3)</sup> Daselbst 37, 21. <sup>4)</sup> Daselbst 46, 2 ff.

Zur Darstellung der Kakodylsäure trägt man allmählig zu Dimethylarsenoxyd, welches sich unter Wasser befindet, Quecksilberoxyd unter Vermeidung eines Ueberschusses ein. Dasselbe wird zu Quecksilber reducirt; etwa entstandenes dimethylarsensaures Quecksilberoxydul kann durch Zusatz von Kakodyloxyd zersetzt werden. Die Reaction wird durch folgende Gleichung erläutert:



Die, durch Eindunsten der vom Quecksilber abgegossenen Lösung, erhaltenen Krystalle werden aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Auch andere leicht reducirbare Metalloxyde, wie Silber- und Goldoxyd bewirken die Umwandlung des Kakodyloxyds in die Säure. (Ueber die anderen Entstehungsweisen der letzteren vergl. S. 738, 739 u. ff.)

Die Dimethylarsensäure ist Oxydationsmitteln gegenüber durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet; sie wird von rauchender Salpetersäure, sowie von Königswasser nicht verändert. Beim Erhitzen mit trockner Chromsäure erfolgt jedoch Zersetzung unter Explosion.

Starke Reductionsmittel führen dieselbe in Verbindungen des dreiwertigen Arsens über; durch Erhitzen mit phosphoriger Säure wird Kakodyloxyd gebildet, welches auch beim Kochen der wässrigen Säurelösung mit Zink neben dimethylarsensaurem Zink erzeugt wird. Zinnchlorür führt die Säure in Dimethylarsenchlorid über. — Fünffach-Chlorphosphor<sup>1)</sup> wirkt sehr heftig auf Dimethylarsensäure ein; glatter verläuft die Reaction, wenn die Säure zuvor in absolutem Aether gelöst wird. Das Product derselben, Dimethylarsentrichlorid, scheidet sich in höchst unbeständigen Blättchen ab; es wird nach folgender Gleichung gebildet:



Demnach ist das Trichlorid als Dimethylarsensäurechlorid zu betrachten (über seine Eigenschaften etc. s. unten).

Wird Dimethylarsensäure in concentrirter Salzsäure gelöst und über Schwefelsäure und Aetzkalk eingedunstet, so erhält man die von Bunsen „basisches Kakodylsuperchlorid“ genannte Verbindung, der die wahrscheinliche Zusammensetzung,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$ , zukommt (s. weiter unten). Wirkt Salzsäuregas in der Wärme auf Kakodylsäure ein, so bildet sich, neben Chlormethyl, Methylarsenchlorid (s. S. 731). Concentrirte wässrige Brom- resp. Fluorwasserstoffsäure verhalten sich genau der Salzsäure entsprechend.

Salze der Dimethylarsensäure<sup>2)</sup>. Dieselben sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren meistens schwierig. Schwefelwasserstoff führt sie in thiokakodylsaure Salze über. — Die Alkalisalze werden in zerfliesslichen Nadelaggregaten erhalten. Dimethylarsensaures Silber,

<sup>1)</sup> Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 107, 263.

<sup>2)</sup> Bunsen, das. 46, 12 ff.

$(\text{CH}_3)_2\text{AsOOAg}$ , wird durch Eindampfen der wässerigen Säurelösung mit überschüssigem Silberoxyd und Behandeln des Rückstandes mit heissem Alkohol aus letzterem in concentrisch gruppirten Nadeln gewonnen. Eine Doppelverbindung dieses Salzes mit salpetersaurem Silber entsteht beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Kakodylsäure und salpetersaurem Silber; sie bildet glänzende Blättchen von der Zusammensetzung:



entsteht durch Eindampfen der wässerigen Säurelösung mit kohlenstoffsaurem Silber; aus dem Rückstande erhält man dasselbe in Nadeln.

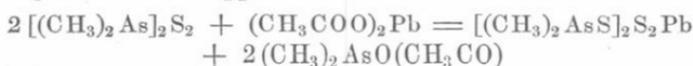
Dimethylarsensaures Quecksilberoxyd, durch Auflösen von Quecksilberoxyd in wässriger Säure darzustellen, bildet wollige Nadeln; beim Eindampfen seiner Lösung entstehen leicht basische Salze. —

Eine Verbindung von der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH} \cdot \text{HgCl}_2$  wird beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Kakodylsäure und Sublimat in glänzenden Schuppen gewonnen; in Alkohol ist dieselbe schwer, in Wasser leicht löslich.

Thiodimethylarsensäure <sup>1)</sup>, Thiokakodylsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsSSH}$ .

Von dieser der Dimethylarsensäure entsprechenden Thiosäure, welche in freiem Zustande nicht bekannt ist, sind mehrere Metallsalze dargestellt. Dieselben entstehen, wie oben schon erwähnt, durch Zusammenbringen von Dimethylarsendisulfid mit Metallsalzen oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in kakodylsaure Salze.

Thiokakodylsaures Blei,  $[(\text{CH}_3)_2\text{AsS}]_2\text{S}_2\text{Pb}$ , wird beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von essigsäurem Blei und Dimethylarsendisulfid in glänzenden Schuppen erhalten wahrscheinlich nach der Gleichung:



Essigsäures Kakodyloxyd.

Thiokakodylsaures Gold,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsSSAu}$ , und das Kupferoxydsalz,  $[(\text{CH}_3)_2\text{AsS}]_2\text{S}_2\text{Cu}_2$ , werden auf analoge Weise bei Anwendung von Goldchlorid, resp. salpetersaurem Kupferoxyd, als amorphe unlösliche gelbliche Pulver gewonnen. Das Wismuth- und Antimonsalz der Thiokakodylsäure sind krystallinisch.

Dimethylarsentrichlorid <sup>2)</sup>, Kakodylsuperchlorid,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_3$ .

Diese Verbindung, das Chlorid der Dimethylarsensäure, (vergl. vor. S.) krystallisirt aus absolutem Aether in durchsichtigen Säulen, welche durch

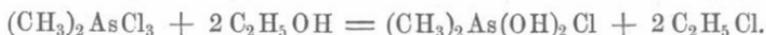
<sup>1)</sup> Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 46, 23 ff. <sup>2)</sup> Bunsen, daselbst 46, 29 u. Baeyer, 107, 263 u. 266.

Alkohol und Wasser zersetzt werden. Zur Darstellung desselben leitet man am zweckmässigsten Chlor auf die Oberfläche einer Lösung von Dimethylarsenchlorid in Schwefelkohlenstoff (vergl. S. 734). — Aus Kakodylsäure erhält man das Trichlorid durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor. Die nach der ersteren Methode gewonnenen Krystalle scheinen beständiger zu sein.

Das Dimethylarsentrichlorid zerfällt schon durch Erwärmen auf 40° in Chlormethyl und Methylarsenchlorid (S. 731). Wasser, im Ueberschuss zugesetzt, bildet Kakodylsäure; an feuchter Luft wird das Trichlorid in die Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$  übergeführt:



Derselbe Körper entsteht durch die Einwirkung absoluten Alkohols neben Chloräthyl:



Dieses Chlorid, welches auch durch Behandeln der Kakodylsäure mit Salzsäure entsteht (S. 743), ist von Bunsen<sup>1)</sup> als basisches Kakodylsuperchlorid von der Zusammensetzung:



beschrieben worden.

Es bildet blättrige, höchst zerfliessliche Krystalle, welche durch Wasser sofort in Kakodylsäure umgewandelt werden:



Schon unterhalb 100° zerfällt dieses Chlorid in Chlormethyl, arsenige Säure, Dimethylarsenoxyd und Methylarsenchlorid.

Die Brom- und Fluor-Verbindungen<sup>2)</sup>, welche dem obigen Chlorid entsprechen,  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{Br}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{As}(\text{OH})_2\text{F}$ , sind aus Dimethylarsensäure mit Brom- resp. Fluorwasserstoffsäure dargestellt. Beide gleichen in ihrem Verhalten dem Chlorid vollständig. Das Bromid ist ein neutral reagirender Syrup, das Fluorid krystallisirt in Prismen.

Das dem Dimethylarsentrichlorid entsprechende Chlordibromid,  $(\text{CH}_3)_2\text{AsClBr}_2$ , wird durch Zusatz von Brom zu einer Schwefelkohlenstofflösung des Dimethylarsenchlorids als gelber krystallinischer Niederschlag erhalten. Die Verbindung ist sehr unbeständig und zerfällt leicht in Chlormethyl und ein Oel, dessen Siedepunkt nicht constant ist, wahrscheinlich Methylarsenchlorobromid (s. S. 731).

Das Dimethylarsentrijodid<sup>3)</sup>, welches durch Vereinigung von Dimethylarsenjodid mit einem Mol. Jod entsteht, ist nicht näher beschrieben; es zerfällt beim Erhitzen im Sinne folgender Gleichung:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 46, 30.

<sup>2)</sup> Bunsen, daselbst 46, 41 u. 45.

<sup>3)</sup> Cahours, daselbst 122, 217.



Diese Verbindung, welche dem Trimethylamin ihrer Zusammensetzung nach entspricht, sich jedoch in ihren Reactionen keineswegs gleich verhält, ist eine gegen 70° siedende Flüssigkeit. Zu ihrer Darstellung<sup>1)</sup> ist folgende Methode besonders geeignet: Die weiter unten beschriebenen Doppelsalze des Tetramethylarsoniumjodids mit Jodzink oder Jodcadmium, welche durch Erhitzen von Arsen-Zink oder Arsen-Cadmium mit Jodmethyl auf 180° zu gewinnen sind, werden mit Kalilauge eingedampft; beim stärkeren Erhitzen destillirt das Trimethylarsin über. — Dasselbe kann auch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Arsenchlorid<sup>2)</sup> oder auf Dimethylarsenjodid (S. 736) dargestellt werden; erstere Reaction wird durch folgende Gleichung erläutert:



Ferner entsteht Trimethylarsin<sup>3)</sup> bei Behandlung von Arsennatrium mit Jodmethyl neben anderen Producten (vergl. folg. S.).

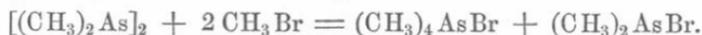
Das Trimethylarsin vermag nicht mit Säuren Salze zu bilden, dagegen vereinigt es sich direct mit Sauerstoff, Schwefel, Brom und Jod zu krystallisirenden Verbindungen, welche nicht näher untersucht sind. Sie sind analog den aus Triäthylarsin gewonnenen Körpern zusammengesetzt (s. weiter unten). Das Jodid,  $(\text{CH}_3)_3\text{AsJ}_2$ , zerfällt beim Erhitzen in Jodmethyl und Dimethylarsenjodid.

## Tetramethylarsoniumverbindungen.

Tetramethylarsoniumoxydhydrat<sup>4)</sup>,  $(\text{CH}_3)_4\text{AsOH}$ , auch Arsenmethyliumoxydhydrat genannt.

Dasselbe wird durch Eindunsten seiner wässerigen Lösung im Vacuum in zerfliesslichen Tafeln erhalten, reagirt stark alkalisch und bildet Salze, welche schwer krystallisiren. Gleich dem Tetramethylammoniumoxydhydrat (S. 18) wird die Arsoniumverbindung durch Zersetzen der wässerigen Lösung des unten beschriebenen Tetramethylarsoniumjodürs mit Silberoxyd dargestellt.

Tetramethylarsoniumbromür,  $(\text{CH}_3)_4\text{AsBr}$ , entsteht durch Einwirkung von Brommethyl auf Dimethylarsen neben Dimethylarsenbromid (S. 736) nach der Gleichung:



<sup>1)</sup> Cahours, Ann. Chem. Pharm. 122, 200. <sup>2)</sup> Cahours u. A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1855, 538. <sup>3)</sup> Cahours u. Riche, Ann. Chem. Pharm. 92, 361. <sup>4)</sup> Cahours u. Riche, daselbst 92, 361.

Das Bromür bildet zerfliessliche Krystalle. — Tetramethylarsoniumjodür,  $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}$ , krystallisirt am besten aus Jodmethyl in glänzenden Tafeln; es wird als Hauptproduct der Einwirkung von Jodmethyl auf Arsennatrium <sup>1)</sup> gewonnen, und bleibt, nachdem das gleichzeitig entstandene Dimethylarsen und Trimethylarsen im Kohlensäurestrom abdestillirt sind, als weisse Krystallmasse zurück. — Analog dem Bromür entsteht Tetramethylarsoniumjodür neben Dimethylarsenjodür durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylarsen. — Durch Erwärmen des Jodürs mit alkoholischer Jodlösung wird Tetramethylarsoniumtrijodid,  $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ} \cdot \text{J}_2$ , in braunen, metallglänzenden Prismen gewonnen.

Tetramethylarsoniumjodür-Arsenjodid <sup>2)</sup>,  $(\text{CH}_3)_4\text{AsJ} \cdot \text{AsJ}_3$ , krystallisirt aus heissem Alkohol in rothen glänzenden Nadeln; es entsteht durch Erhitzen von Arsen mit Jodmethyl auf 200°. Durch Erwärmen desselben mit Kalilauge wird Tetramethylarsoniumjodür gebildet, während andererseits arsenigsaures Kali und Jodkalium entstehen. Beim Erhitzen für sich zerfällt die Verbindung in Dimethylarsenjodid und einen damit isomeren Körper (?).

Tetramethylarsoniumjodür-Zinkjodid <sup>3)</sup>,  $[(\text{CH}_3)_4\text{AsJ}]_2 \cdot \text{ZnJ}_2$ , und die entsprechend zusammengesetzte Cadmium-Verbindung werden durch Erhitzen von Arsen-Zink, resp. Arsen-Cadmium mit Jodmethyl auf 180° dargestellt; aus den hierbei resultirenden grauen Massen werden die Doppelsalze durch heissen Alkohol ausgezogen; sie krystallisiren in weissen Nadeln. Durch Destillation derselben mit Kalihydrat entsteht Trimethylarsin (s. vor. S.).

#### Pentamethylarsen <sup>4)</sup>, $(\text{CH}_3)_5\text{As}$ .

Diese merkwürdige Verbindung, welche, abgesehen von dem unvollkommen beschriebenen Pentamethylantimon, einzig in ihrer Art ist, bedarf noch der näheren Untersuchung; ihre Eigenschaften sind kaum bekannt; sie ist durch Unbeständigkeit ausgezeichnet. — Zur Darstellung des Pentamethylarsens lässt man Zinkmethyl auf Tetramethylarsoniumjodür in einer Kohlensäureatmosphäre einwirken; bei der nachfolgenden Destillation gehen grosse Mengen Trimethylarsin über; die letzten Fractionen enthalten das Pentamethylarsen, welches nach folgender Gleichung entsteht:

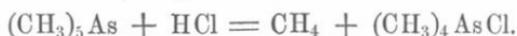


Jod spaltet das eine sehr lose gebundene Methyl leicht ab, und regenerirt Tetramethylarsoniumjodür:



<sup>1)</sup> Cahours u. Riche, Ann. Chem. Pharm. 92, 391. <sup>2)</sup> Cahours, daselbst 122, 198. <sup>3)</sup> Daselbst 122, 200. <sup>4)</sup> Cahours, daselbst 122, 338.

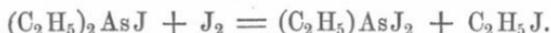
Salzsäure bewirkt eine ähnliche Zersetzung, indem Grubengas und Tetramethylarsoniumchlorür gebildet werden:



## Aethylhaltige Arsenverbindungen.

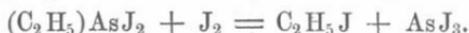
Nach ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten sind die hier abzuhandelnden Verbindungen den Methylarsinen etc. sehr ähnlich, jedoch nicht so eingehend, wie diese, untersucht.

Monoäthylarsenverbindungen sind kaum bekannt. Das Aethylarsenjodid<sup>1)</sup>,  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AsJ}_2$ , entsteht durch Einwirkung von Jod auf das unten beschriebene Diäthylarsenjodid unter Abspaltung von Jodäthyl:



Dasselbe bildet sich auch beim Behandeln des Diäthylarsens (s. unten) mit Jod. Eine nähere Beschreibung der Verbindung fehlt; nur soviel steht fest, dass dieselbe durch Silberoxyd in die zweibasische Aethylarsensäure,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsOO}_2\text{H}_2$ , übergeführt wird, welche vollkommen der Methylarsensäure entspricht.

Durch Destillation des Aethylarsenjodids mit überschüssigem Jod wird Jodäthyl abgespalten und Arsenjodid erzeugt:



## Diäthylarsen- oder Aethylkakodyl-Verbindungen.

Während Dimethylarsenverbindungen in grosser Zahl bekannt sind, hat man von den correspondirenden Diäthylverbindungen nur das Diäthylarsenjodid, das Diäthylarsen und die Diäthylarsensäure sorgfältig untersucht.

Diäthylarsenjodid<sup>2)</sup>,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsJ}$ , ist ein gelbes Oel, von furchtbarem Geruch, welches sich in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht löst; es siedet zwischen  $228^\circ$  und  $232^\circ$ . — Zu seiner Darstellung vermischt man gleiche Molecüle Diäthylarsen (s. unten) und Jod in ätherischer Lösung und lässt diese bei Abschluss der Luft verdunsten. — Das Jodid entsteht ferner neben Triäthylarsenjodid,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AsJ}_2$ , durch

<sup>1)</sup> Cahours, Ann. Chem. Pharm. **116**, 367.  
321. Cahours u. Riche, daselbst **92**, 365.

<sup>2)</sup> Landolt, daselbst **89**,

Destillation des weiter unten beschriebenen Teträthylarsoniumjodür-Arsen-jodids,  $(C_2H_5)_4AsJ \cdot AsJ_3$ .

Aus dem Diäthylarsenjodid wird durch Erhitzen mit Zinkamalgame wieder Diäthylarsen gewonnen. — Wirkt auf das Jodid überschüssiges Jod ein, so wird Aethylarsenjodid (s. vor. S.) gebildet. — Beim Behandeln mit Silberoxyd wird das Jodid in Diäthylarsensäure (s. unten) übergeführt.

### Diäthylarsen<sup>1)</sup>, Aethylkakodyl, $[(C_2H_5)_2As]_2$ .

Dasselbe ist eine das Licht stark brechende, schwere Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch, in Wasser gar nicht, in Alkohol, sowie in Aether leicht löslich; es siedet zwischen  $185^0$  und  $190^0$ .

Zur Darstellung des Diäthylarsens lässt man Jodäthyl auf Arsen-natrium einwirken; bei dieser Reaction entsteht jedoch als Hauptproduct Triäthylarsin. Um reines Diäthylarsen zu gewinnen, verfährt man in folgender Weise: Eine Reihe kleiner Kolben wird mit einem Gemische von 1 Thl. Arsennatrium und 5 Thln. Quarzsand beschickt, dies Gemenge mit Jodäthyl durchfeuchtet und nach Beendigung der heftigen Reaction am Rückflusskühler erwärmt; es ist zweckmässig, den Zusatz von Jodäthyl zu erneuern, damit das neben Diäthylarsen gebildete Triäthylarsin in Teträthylarsoniumjodür übergeführt wird im Sinne der Gleichung:



Das Product wird in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben mittelst Aethers extrahirt; zu der klar gewordenen ätherischen Lösung setzt man absoluten Alkohol, und destillirt dann den Aether ab; der Rückstand, in Alkohol gelöstes Diäthylarsen und Teträthylarsoniumjodür, wird vorsichtig mit luftfreiem Wasser versetzt. Das nun ausgeschiedene Oel ist wesentlich Diäthylarsen, welches im Kohlensäurestrom rectificirt wird, während das Jodür in Lösung bleibt.

Bei allen diesen Operationen ist auf das Sorgfältigste Luftzutritt zu vermeiden. Denn das Diäthylarsen ist ausserordentlich leicht oxydirbar, wenn es auch nicht, wie das Dimethylarsen, sich an der Luft von selbst entzündet. Bei langsamem Zutritt von Luft bildet sich zunächst Diäthylarsenoxyd, welches nicht näher untersucht ist; dasselbe geht allmählig in Diäthylarsensäure (s. unten) über. Beim Erwärmen an der Luft oder durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus dem Diäthylarsen ein rothbraunes, dem Erythrasin (S. 738) entsprechendes Pulver. Mit den Haloiden, Chlor, Brom und Jod, sowie mit Schwefel vereinigt sich Diäthylarsen leicht zu Verbindungen, welche nicht näher beschrieben sind, jedoch den aus Dimethylarsen gewonnenen vollkommen entsprechen.

<sup>1)</sup> Landolt, Ann. Chem. Pharm. 89, 306. 319.

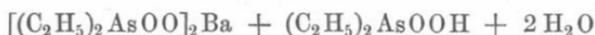
Diäthylarsensäure<sup>1)</sup>, Aethylkakodylsäure,  $(C_2H_5)_2AsOOH$ .

Diese einbasische, der Kakodylsäure (S. 742) correspondirende Säure, deren Entstehung oben erwähnt ist, bildet glänzende Blättchen, besitzt saure Reaction und bitteren Geschmack, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether schwer löslich; sie schmilzt bei  $190^{\circ}$ ; höher erhitzt, wird sie unter Bildung von arseniger Säure und organischen Arsenverbindungen zersetzt. Gegen Oxydationsmittel ist die Diäthylarsensäure ausserordentlich beständig; sie wird weder von concentrirter Salpetersäure, noch von Königswasser angegriffen.

Die Darstellung der Diäthylarsensäure ist der von Kakodylsäure analog. Am zweckmässigsten wird Diäthylarsen unter Wasser mit Quecksilberoxyd geschüttelt, bis der Geruch desselben verschwunden ist. Die, von dem bei der Reaction gebildeten Quecksilber abgessene Lösung, welche die freie Diäthylarsensäure und ihr Quecksilbersalz enthält, wird mit Barytwasser versetzt, dadurch Quecksilberoxyd abgeschieden. Nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wird das Filtrat genau mit Schwefelsäure zersetzt; die so erhaltene Lösung liefert beim Eindunsten die Diäthylarsensäure. — Dieselbe kann auch, in besonders schönen Krystallen, durch wochenlanges Stehen von Diäthylarsen in mangelhaft verschlossenen Gefässen gewonnen werden. — Endlich bildet sie sich durch Behandeln des Diäthylarsenjodids (S. 748) mit Silberoxyd<sup>2)</sup>:

$$2(C_2H_5)_2AsJ + 3Ag_2O + H_2O = 2AgJ + Ag_4 + 2(C_2H_5)_2AsOOH.$$

Die Salze der Diäthylarsensäure sind zum Theil krystallinisch, dann zerfliesslich, zum Theil amorph und schwer löslich. Das bei der Darstellung entstehende Quecksilberoxydsalz bildet sehr leicht lösliche Krystalle, ebenso das durch Neutralisiren der Säurelösung mit Barythydrat entstehende saure Salz, welches die Zusammensetzung:



besitzt. Durch Versetzen der, die freie Säure enthaltenden Lösungen mit Blei-, Kupfer-, Silber-, und Quecksilberoxydul-Salzen werden amorphe Niederschläge erhalten, deren Zusammensetzung nicht festgestellt ist.

Als Diäthylarsentrichlorid-Quecksilberoxyd<sup>3)</sup>,



ist eine Verbindung beschrieben, welche durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Sublimat und Diäthylarsen als weisses krystallinisches Pulver gewonnen wird. Die Zusammensetzung dieses Körpers steht keineswegs fest; die obige Formel besitzt nur einen geringen Grad von Wahr-

<sup>1)</sup> Landolt, Ann. Chem. Pharm. 92, 368. <sup>2)</sup> Cahours, daselbst 116, 367.  
<sup>3)</sup> Landolt, daselbst 92, 369.

scheinlichkeit, wenn man bedenkt, wie unbeständig das Dimethylarsen-trichlorid (S. 745) ist, während die in Rede stehende Verbindung beständig ist.

### Triäthylarsenverbindungen.

Dieselben sind weit genauer untersucht, als die Trimethylarsen-derivate.



Dasselbe ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,151 specif. Gew. (bei 17°), welche unerträglich riecht; es ist in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether leicht löslich. Sein Siedepunkt liegt bei 140°; doch findet bei dieser Temperatur eine schwache partielle Zersetzung statt.

Das Triäthylarsin ist, wie schon S. 749 bemerkt, das Hauptproduct der Einwirkung von Jodäthyl auf Arsennatrium:



Man verfährt zur Gewinnung desselben, nachdem die Einwirkung bei Luftabschluss stattgefunden hat, so, dass man den Inhalt der Kolben direct, ohne weiteren Zusatz von Jodäthyl, im Kohlensäurestrom der Destillation unterwirft. Zwischen 60° und 140° gehen jodhaltige Flüssigkeiten über, von 140° bis 185° destillirt ziemlich reines Triäthylarsin, welches durch mehrfache Fractionirung von geringen Mengen Diäthylarsen zu trennen ist. Sorgfältiger Luftabschluss ist auch hierbei unerlässlich. — Zur Darstellung reinen Triäthylarsins wird es zu empfehlen sein, die unten beschriebene Doppelverbindung, Teträthylarsoniumjodür-Zinkjodid, mit Kalihydrat im Wasserstoffstrome zu destilliren. — Zu erwähnen ist noch die Entstehung von Triäthylarsin aus Arsenchlorid durch Einwirkung von Zinkäthyl<sup>2)</sup>.

Das Triäthylarsin ist ausserordentlich leicht oxydirbar; an der Luft raucht es und entzündet sich sogar leicht. Bei langsamem Zutritt von Sauerstoff entsteht eine in Tafeln krystallisirende Substanz von saurer Reaction, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist, deren Zusammensetzung jedoch nicht bekannt ist. Das Triäthylarsinoxyd (s. unten), dessen Entstehung man vermuthen sollte, besitzt ganz andere Eigenschaften. Dasselbe bildet sich unter anderen Bedingungen aus Sauerstoff und Triäthylarsin. Die durch directe Vereinigung des letzteren mit Brom, Jod und Schwefel erzeugten Verbindungen werden im Folgenden beschrieben:

<sup>1)</sup> Landolt, Ann. Chem. Pharm. 89, 322.    <sup>2)</sup> Cahours u. A. W. Hofmann, Jahresber. d. Chem. 1855, 538.

Triäthylarsinbromid<sup>1)</sup>,  $(C_2H_5)_3AsBr_2$ , wird durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Brom und Triäthylarsin und Verdunsten derselben in gelblichen Krystallen gewonnen; es ist leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich, schmeckt bitter und reizt zum Niesen. — Das Triäthylarsinchlorid ist noch nicht in reinem Zustande dargestellt; es scheint durch Zersetzung des Triäthylarsinoxyds mit concentrirter Salzsäure zu entstehen. Bei der Behandlung einer alkoholischen Lösung von Triäthylarsin mit Quecksilberchlorid bildet sich ein, in Nadeln krystallisirendes Salz, welches vielleicht als Doppelverbindung des Chlorids mit dem Oxyd und Quecksilberchlorür aufzufassen ist:



Freilich ist damit die leichte Löslichkeit des Salzes in Wasser und Alkohol nicht im Einklang.

Triäthylarsinjodid<sup>2)</sup>,  $(C_2H_5)_3AsJ_2$ , wird durch Eintragen von Jod in eine ätherische Lösung von Triäthylarsin als gelber flockiger Niederschlag erhalten, welcher in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Dasselbe ist ziemlich unbeständig, zersetzt sich schon an der Luft unter Abscheidung von Jod und zerfällt über seinen Schmelzpunkt,  $160^0$ , erhitzt unter Abspaltung von Jodäthyl, vielleicht nach der Gleichung:



Das Jod des Triäthylarsinjodids ist ziemlich lose gebunden: Silber- und Blei-Salze werden durch Zusatz des Jodids gefällt; Zinkamalgam führt es in Trimethylarsin über; durch Behandeln desselben mit Kalilauge wird Triäthylarsinoxyd erzeugt.

Das Triäthylarsinoxyd<sup>3)</sup>,  $(C_2H_5)_3AsO$ , ist ein unzersetzt flüchtiges Oel, in Wasser unlöslich, von starkem, zu Thränen reizendem Geruch. Man kann dasselbe auch aus Triäthylarsin gewinnen, indem man dieses, in Aether gelöst, verdunsten lässt und dann, ohne Luft abzuhalten, destillirt.

Das Triäthylarsinoxyd bildet mit Salpetersäure, in welcher es sich löst, eine Verbindung, welche nach dem Verdunsten im Exsiccator in sehr zerfliesslichen Krystallen zurückbleibt. Anderen Säuren (Salz- und Schwefelsäure) gegenüber verhält sich das Oxyd indifferent.

Triäthylarsinsulfid<sup>4)</sup>,  $(C_2H_5)_3AsS$ , krystallisirt aus heissem Aether in schönen Prismen, welche in Alkohol, auch in warmem Wasser löslich sind und nahe über  $100^0$  schmelzen. Dasselbe wird durch längeres Erwärmen einer ätherischen Triäthylarsinlösung mit Schwefelblumen dargestellt; die beim Erkalten anschliessenden Krystalle werden dann aus Aether umkrystallisirt. Das Sulfid kann auch durch Zersetzung des Triäthylarsinoxyds mit Fünffach-Schwefelkalium gewonnen werden.

<sup>1)</sup> Landolt, Ann. Chem. Pharm. 92, 370. <sup>2)</sup> Derselbe, daselbst 89, 328.

<sup>3)</sup> Daselbst S. 325 u. 329. <sup>4)</sup> Daselbst S. 326.

Das Triäthylarsinsulfid verhält sich in seinen Reactionen wie eine leicht zersetzbare Schwefelverbindung; durch Salzsäure wird Schwefelwasserstoff entwickelt; aus Silberlösung wird durch Zusatz des Sulfids Schwefelsilber gefällt etc. Dagegen werden Kupferoxyd- und Blei-Salze nicht gefällt.

### Teträthylarsoniumverbindungen<sup>1)</sup>.

Teträthylarsoniumoxydhydrat (Arsenäthylumoxydhydrat),  
 $(C_2H_5)_4AsOH$ .

Dasselbe wird durch Verdunsten seiner wässerigen Lösung im Vacuum als weisse Krystallmasse erhalten, welche sehr zerfliesslich und stark alkalisch ist; es wird durch Digeriren des Teträthylarsoniumjodürs in wässriger Lösung mit Silberoxyd dargestellt. Als starke Base treibt es Ammoniak aus seinen Salzen aus.

Teträthylarsoniumchlorür,  $(C_2H_5)_4AsCl + 4H_2O$ , durch Eindampfen der mit Salzsäure versetzten Lösung der freien Base gewonnen, bildet weisse, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle; mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid vereinigt sich dasselbe zu krystallinischen Doppelsalzen. Das Bromür,  $(C_2H_5)_4AsBr$ , wie die vorige Verbindung darzustellen, ist dieser sehr ähnlich.

Teträthylarsoniumjodür,  $(C_2H_5)_4AsJ$ , krystallisirt in langen weissen Nadeln, welche sich an der Luft braun färben; es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Zu seiner Darstellung erwärmt man Triäthylarsin gelinde mit Jodäthyl und reinigt das Product durch Umkrystallisiren. Umgekehrt zerfällt das Jodür bei der Destillation mit Kalihydrat in Jodäthyl und Triäthylarsin. Durch Behandeln des Salzes mit alkoholischer Jodlösung entsteht das Trijodid,  $(C_2H_5)_4AsJ \cdot J_2$ , welches in braunen, metallglänzenden Nadeln krystallisirt. Die Doppelverbindung mit Arsenjodid<sup>2)</sup>,  $(C_2H_5)_4AsJ \cdot AsJ_3$ , wird, wie die entsprechende Methylverbindung, durch Erhitzen von Arsen mit Jodäthyl auf  $180^0$  in rothen Nadeln gewonnen. Die Doppelsalze mit Zink- resp. Cadmium-Jodid krystallisiren aus Alkohol in Prismen; sie entstehen durch Einwirkung von Jodäthyl auf Arsen-Zink, resp. Arsen-Cadmium bei  $180^0$ ; sie verhalten sich den Methylverbindungen (S. 747) analog.

<sup>1)</sup> Landolt, Ann.Chem. Pharm. 89, 330 ff., auch 92, 371. <sup>2)</sup> Cahours, daselbst 122, 201.

Die Homologen der oben abgehandelten methyl- resp. äthylhaltigen Arsenverbindungen sind so gut wie unbekannt.

Durch Destillation von buttersaurem <sup>1)</sup>, sowie von valeriansaurem <sup>2)</sup> Kali mit arseniger Säure sind Producte gewonnen, welche nach ihrem, nur oberflächlich untersuchten Verhalten und nach ihrer Entstehungsweise als Dipropyl- resp. Dibutylarsenoxyd,



zu betrachten sind.

### Arsenverbindungen, welche verschiedene Alkoholradicale enthalten.

Zu den hier abzuhandelnden Körpern gehören zunächst zwei tertiäre Arsine, das Dimethyläthyl- und das Diäthylmethylarsin:

Dimethyläthylarsin <sup>3)</sup>,  $\left. \begin{matrix} (CH_3)_2 \\ (C_2H_5) \end{matrix} \right\} As$ , bildet eine farblose, leicht bewegliche, dem Trimethylarsin sehr ähnliche Flüssigkeit; es wird durch allmäligen Zusatz von Dimethylarsenjodid (S. 736) zu überschüssigem Zinkäthyl und durch kurzes Erhitzen dieses Gemisches im geschlossenen Rohr auf 100° gewonnen:



Das zuerst mit Essigsäure, dann mit Kalilauge geschüttelte Product ist nach dem Rectificiren im Kohlensäurestrom rein.

Diäthylmethylarsin <sup>4)</sup>,  $\left. \begin{matrix} (C_2H_5)_2 \\ CH_3 \end{matrix} \right\} As$ , in entsprechender Weise aus Methylarsenjodid (S. 731) und Zinkäthyl dargestellt:



ist ein schweres in Wasser unlösliches Oel; es vereinigt sich mit den Haloiden, sowie mit Schwefel zu krystallisirenden, nicht näher untersuchten Verbindungen.

### Dimethyldiäthylarsoniumsalze <sup>5)</sup>.

Zur Darstellung derselben dient das Dimethylarsen als Ausgangspunkt; dasselbe liefert beim Behandeln mit Chlor-, Brom- und Jodäthyl, schon in der Kälte die entsprechenden Salze neben einer Dimethyl-

<sup>1)</sup> Wöhler, Ann. Chem. Pharm. 68, 127.    <sup>2)</sup> Gibbs, daselbst 86, 222.

<sup>3)</sup> Cahours, daselbst 122, 219.    <sup>4)</sup> Daselbst S. 220.    <sup>5)</sup> Daselbst 122, 209 ff.

arsenverbindung. Das Chlorür,  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsCl}$ , welches leicht lösliche Krystalle bildet, wird am besten durch Erhitzen des Dimethylarsens mit Chloräthyl im geschlossenen Rohr auf  $180^\circ$  gewonnen nach der Gleichung:



Das dabei gleichzeitig gebildete Dimethylarsenchlorid kann durch Destillation entfernt werden. — Mit Platin-, Gold- und Quecksilberchlorid vereinigt sich das Dimethyldiäthylarsoniumchlorür zu normal zusammengesetzten, in Nadeln krystallisirenden Doppelsalzen. — Das Bromür,  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsBr}$ , wird auf analoge Weise durch Stehenlassen von Kakodyl mit Bromäthyl dargestellt; es ist ebenfalls krystallinisch. Dimethyldiäthylarsoniumjodür,  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AsJ}$ , durch längeres Digeriren von Dimethylarsen mit Jodäthyl entstehend, bildet schöne farblose Prismen, welche von dem anhaftenden Jodäthyl und Dimethylarsenjodid abgepresst und dann umkrystallisirt werden.

Die freie Base, welche aus obigen Salzen durch Silberoxyd leicht zu gewinnen sein wird, ist noch nicht beschrieben; aus dem Jodür hat man durch Zersetzung mit schwefelsaurem Silber das schwefelsaure Salz,  $[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{As}]_2\text{O}_2\text{SO}_2$ , in Octaëdern erhalten; das salpetersaure Salz bildet körnige Krystalle.

Dimethyldiamylarsoniumbromür <sup>1)</sup>,  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{AsBr}$ , sowie Dimethyldiamylarsoniumjodür, werden durch Erhitzen von Dimethylarsen mit Brom- resp. Jod-Amyl neben Dimethylarsenbromid resp. -jodid in wohl ausgebildeten Krystallen gewonnen. — Ebenso ist Dimethyldiallylarsoniumjodür <sup>2)</sup>,  $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{AsJ}$ , durch Einwirkung von Jodallyl auf Kakodyl dargestellt; es bildet schöne Krystalle. Die durch Silberoxyd daraus freigemachte Base wird nach dem Eindunsten im Vacuum als zerfliessliche Masse erhalten.

Den Bromäthyltriäthylammonium- und -phosphoniumverbindungen entsprechen vollständig die auf analoge Weise dargestellten Bromäthyltriäthylarsoniumsalze <sup>3)</sup>. Das Bromür,  $\left. \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}) \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{matrix} \right\} \text{AsBr}$ , entsteht durch Behandeln von Triäthylarsin (S. 751) mit überschüssigem Aethylenbromid bei etwa  $50^\circ$ . Aus dem Product wird durch anhaltendes Schütteln mit Wasser das Bromür extrahirt und durch Eindunsten der Lösung in Krystallen gewonnen. Dasselbe ist sehr leicht in Wasser und in heissem Alkohol löslich; aus letzterem krystallisirt es in Rhombendodekaëdern. — Von dem Chlorür, welches durch Behandeln der Bromürlösung mit Chlorsilber entsteht, ist das in prächtigen Nadeln krystallisirende Platindoppelsalz,  $[(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AsCl}]_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , beschrieben. — Durch Digeriren der

<sup>1)</sup> Cahours, Ann. Chem. Pharm 122, 212. <sup>2)</sup> Dasselbst S. 213. <sup>3)</sup> A. W. Hofmann, daselbst Suppl. I, 311.

Lösung des Bromürs mit Silberoxyd werden beide Bromatome eliminirt derart, dass Vinyltriäthylarsoniumoxydhydrat,

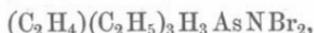


entsteht. Durch Neutralisiren dieser Base mit Salzsäure und Zusatz von Platin- oder Goldchlorid gewinnt man schön krystallisirende Doppelsalze.

Diarsoniumverbindungen mit dem Radical Aethylen<sup>1)</sup> können aus dem oben beschriebenen Bromäthyltriäthylarsoniumbromür gewonnen werden, und zwar entsteht durch Erhitzen desselben mit Triäthylarsin auf 150° im geschlossenen Rohr in Folge directer Vereinigung gleicher Molecüle das Aethylenhexäthylarsoniumbromür,  $(C_2H_4)(C_2H_5)_6As_2Br_2$ . Aus diesem nicht näher untersuchten Salze ist mittelst Silberoxyds die freie Base, aus dieser sind dann einige Salze dargestellt. Das Jodür bildet besonders schöne Krystalle. Das Chlorür vereinigt sich mit Platinchlorid und Goldchlorid zu krystallisirenden Doppelsalzen.

Analog diesen Diarsoniumverbindungen sind einige Salze gewonnen, welche an der Stelle eines Arsenatoms ein Atom Stickstoff oder Phosphor enthalten (vergl. S. 1):

Aethylentriäthylarsenammoniumbromür<sup>2)</sup>,

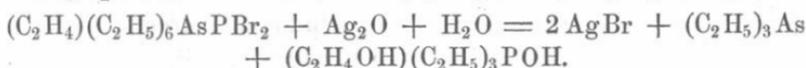


entsteht durch Vereinigung des Bromäthyltriäthylarsoniumbromürs mit Ammoniak; die Reaction erfolgt durch zweistündiges Erhitzen beider auf 100°. Die aus diesem Salze durch Digeriren mit Silberoxyd entstehende Base ist nicht näher beschrieben; ihre mit Salzsäure neutralisirte Lösung liefert mit Platin- resp. Goldchlorid ziemlich schwer lösliche, krystallinische Doppelsalze.

Aethylenhexäthylphospharsoniumbromür<sup>3)</sup>,



bildet sich durch Erwärmen von Bromäthyltriäthylphosphoniumbromür (S. 694) mit Triäthylarsin, indem beide sich direct vereinigen. Durch Behandeln des Salzes mit Silberoxyd in der Kälte erhält man die freie Base in Lösung, durch deren Neutralisation mit Salz- oder Jodwasserstoffsäure das in Nadeln krystallisirende Chlorür resp. Jodür gewonnen wird. — Werden die Lösungen dieser Salze mit Silberoxyd erhitzt, so tritt eine weitergehende Zersetzung ein: Triäthylarsin wird abgespalten, und Oxäthyltriäthylphosphoniumoxydhydrat gebildet:



<sup>1)</sup> A. W. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 316. ff.

<sup>2)</sup> Derselbe, daselbst S. 318. <sup>3)</sup> Daselbst S. 306.

## Arsenverbindungen mit dem Radical Phenyl.

Die wenigen aromatischen Verbindungen sind von Michaëlis entdeckt und beschrieben; sie sind in ihrem chemischen Verhalten den Methylverbindungen ähnlich.

Phenylarsenchlorid <sup>1)</sup>,  $C_6H_5AsCl_2$ .

Dasselbe ist eine stark lichtbrechende, farblose Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruch; es siedet zwischen  $252^0$  und  $255^0$ . — Zur Darstellung des Phenylarsenchlorids wird Arsenchlorid im Ueberschuss mit Quecksilberdiphenyl am Rückflusskühler erhitzt, und das Product der fractionirten Destillation unterworfen; auf diese Weise trennt man das entstandene Phenylarsenchlorid von Arsenchlorid und dem sehr hoch siedenden Diphenylarsenchlorid (s. unten). Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



Das Phenylarsenchlorid wird von Wasser nicht verändert; es löst sich leicht in Alkalien, vielleicht unter der Bildung des Salzes,  $C_6H_5AsO_2K_2$ . Aus der Lösung wird durch Zusatz von starker Salzsäure das Phenylarsenchlorid regenerirt. — Durch Einwirkung von Chlor entsteht Phenylarsentetrachlorid (s. folg. S.).

Brom erzeugt kein entsprechendes Bromid; möglicherweise entsteht dasselbe zuerst, zerfällt aber durch weitere Einwirkung von Brom so gleich in Paradibrombenzol, Bromwasserstoff und Arsendichlorbromür (?):



Phenylarsenbromid <sup>2)</sup>,  $C_6H_5AsBr_2$ , ist eine schwarzgelb gefärbte Flüssigkeit, welche bei  $285^0$  unter partieller Zersetzung siedet. — Dasselbe wird durch Behandeln des Phenylarsenoxyds (s. unten) mit concentrirter Bromwasserstoffsäure dargestellt. — Durch Einwirkung von Brom bildet sich vorübergehend Phenylarsentetrabromid, welches sofort in Arsenbromid und Brombenzol zerfällt:

Phenylarsenoxyd <sup>3)</sup>,  $C_6H_5AsO$ .

Dasselbe scheidet sich aus heissem Alkohol in krystallinischen Krusten ab; es ist in Wasser nicht, in kaltem Alkohol schwer löslich, schmilzt bei  $119^0$  und besitzt einen anisartigen Geruch. — Zu seiner Darstellung erwärmt man Phenylarsenchlorid mit Wasser und setzt dazu so lange

<sup>1)</sup> Michaëlis, Berl. chem. Ges. 8, 1316. 9, 1567.

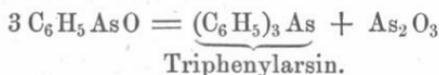
<sup>2)</sup> Daselbst 10, 622.

<sup>3)</sup> Daselbst 10, 623.

kohlensaures Natron in kleinen Portionen, als noch Kohlensäure entweicht. Die abgeschiedene Masse wird durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt.

Das Phenylarsenoxyd löst sich leicht in Alkalien, wahrscheinlich unter Bildung von Salzen der noch nicht dargestellten zweibasischen phenylarsenigen Säure,  $C_6H_5AsO_2H_2$ , als deren Anhydrid das Phenylarsenoxyd zu betrachten ist.

Durch concentrirte Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure wird Phenylarsenchlorid resp. Phenylarsenbromid erzeugt (s. vor. S.). Chlor oder Brom vereinigen sich mit dem Phenylarsenoxyd unter Bildung von Phenylarsenoxy-chlorid resp. bromid, welche unten beschrieben sind. — Beim Erhitzen erleidet das Phenylarsenoxyd Zersetzung, wahrscheinlich im Sinne folgender Gleichung:



Das hierbei entstehende Triphenylarsin ist nicht genauer untersucht.

#### Phenylarsentetrachlorid <sup>1)</sup>, $C_6H_5AsCl_4$ .

Die Verbindung bildet gelbe, bei  $45^0$  schmelzende Nadeln, welche, einmal geschmolzen, sehr schwierig wieder erstarren. — Das Phenylarsentetrachlorid wird durch Einleiten von Chlor in Phenylarsenchlorid dargestellt und als rothbraune Flüssigkeit erhalten, welche bei  $0^0$  erstarrt. Während Arsenchlorid,  $AsCl_3$ , nicht im Stande ist, zwei Atome Chlor aufzunehmen, vereinigt sich dagegen das analog zusammengesetzte Phenylarsenchlorid leicht mit Chlor:

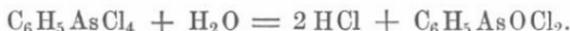


Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom oder im geschlossenen Rohr, auf  $150^0$ , erleidet das Tetrachlorid eine glatte Zersetzung in Chlorbenzol und Arsenchlorid:

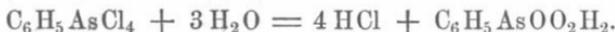


Durch Einwirkung von Wasser auf dasselbe entsteht zuerst Phenylarsenoxychlorid, bei Anwendung eines Ueberschusses von Wasser Phenylarsensäure nach folgenden Gleichungen:

I.



II.



Diese Umwandlungen des Phenylarsentetrachlorids entsprechen denen des Fünffach-Chlorphosphors. — Die Einwirkung des letzteren auf organische Säuren ist übrigens ganz verschieden von der des Phenylarsen-

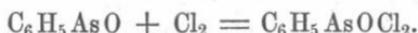
<sup>1)</sup> Berl. chem. Ges. 9, 1567. 10, 623.

tetrachlorids auf dieselben. Während jener z. B. Essigsäure in Acetylchlorid überführt, bewirkt dieses, gleich dem freien Chlor, die Bildung von Monochloressigsäure.

Ein dem Tetrachlorid analog zusammengesetztes Phenylarsentetrabromid scheint nicht bestehen zu können (vergl. S. 757).

#### Phenylarsenoxychlorid<sup>1)</sup>, $C_6H_5AsOCl_2$ .

Dasselbe bildet weisse, an der Luft schwach rauchende Krystalle. Seine Darstellung ist oben angedeutet. Am reinsten erhält man das Phenylarsenoxychlorid durch Einwirkung von Chlor auf Phenylarsenoxyd:



Auch durch Eintropfeln der berechneten Menge Wasser in Phenylarsentetrachlorid kann dasselbe dargestellt werden (vergl. vor. S.).

Das Phenylarsenoxychlorid wird an feuchter Luft allmähig, durch Zusammenbringen mit Wasser sofort, in Phenylarsensäure umgewandelt. — Durch Erhitzen desselben im geschlossenen Rohr auf  $120^\circ$  spaltet es sich in Chlorbenzol und Arsenoxychlorid:



Das dem Phenylarsenoxychlorid entsprechende Bromid,  $C_6H_5AsOBr_2$ , kann durch vorsichtiges Zusammenbringen gleicher Molecüle Phenylarsenoxyd und Brom dargestellt werden; dasselbe ist jedoch sehr unbeständig, es zerfällt leicht in Brombenzol und Arsenoxybromid.

#### Phenylarsensäure, $C_6H_5AsO_2H_2$ .

Diese zweibasische Säure, deren Entstehung oben angegeben ist, wird leicht durch Zersetzung des Phenylarsentetrachlorids mit Wasser in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt  $168^\circ$  erhalten; sie ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich. — Durch Erhitzen der Säure auf  $140^\circ$  verliert dieselbe 1 Mol. Wasser und geht in das Phenylarsensäureanhydrid,  $C_6H_5AsO_2$ , ein weisses amorphes Pulver, über. Nach seiner Zusammensetzung entspricht dasselbe dem Nitrobenzol,  $C_6H_5NO_2$ .

#### Diphenylarsenchlorid<sup>2)</sup>, $(C_6H_5)_2AsCl$ .

Dasselbe bildet sich in geringen Mengen neben Phenylarsenchlorid (S. 757) und wird als dickes Oel gewonnen; es ist fast geruchlos, in Wasser unlöslich, siedet über  $360^\circ$ .

Durch Einwirkung von Chlor entsteht Diphenylarsentrichlorid,  $(C_6H_5)_2AsCl_3$ , welches Krystalle vom Schmelzpunkt  $174^\circ$  bildet. Wasser

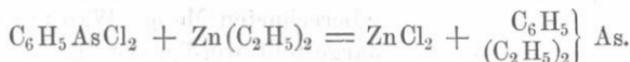
<sup>1)</sup> Berl. chem. Ges. 10, 624.

<sup>2)</sup> Dasselbst 9, 1568.

wirkt lebhaft auf dieses ein und erzeugt die einbasische Diphenylarsensäure (Phenylkakodylsäure),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsOOH}$ , welche feine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln bildet.



Dieses tertiäre Arsin ist eine farblose, schwach, aber unangenehm riechende Flüssigkeit; es siedet bei  $240^\circ$ . — Zu seiner Darstellung vermischt man allmählig Phenylarsenchlorid, welches zuvor mit Aether oder Benzol verdünnt ist, mit Zinkäthyl; aus dem dicken Syrup wird durch Zusatz überschüssiger Kalilauge das Phenyldiäthylarsin abgeschieden. Seine Entstehung ergibt sich leicht aus der Gleichung:



Das Phenyldiäthylarsin besitzt keine basischen Eigenschaften. Mit Chlor vereinigt es sich zu dem schön krystallisirenden Phenyldiäthylarsindichlorid,  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\} \text{AsCl}_2$ .

---

<sup>1)</sup> Berl. chem. Ges. 10, 626.