

wasserstoffärmeren, ungesättigte Bruchstücke statt. Diese radikalartigen Bruchstücke kondensieren zu cyclischen Körpern, je nach den Reaktionsbedingungen höheren oder niederen Molekulargewichtes. Die Existenz solcher Verbindungen, welche besonders Bonhoeffer und Haber<sup>4)</sup> sowie Henry<sup>5)</sup> sichergestellt haben, hat in letzter Zeit erneute Bestätigung durch die Untersuchungen von Eisenhut<sup>6)</sup> erfahren, welcher den Zerfall der Kohlenwasserstoffe unter dem Einfluß von Kanalstrahlen eingehend erforscht hat.

Wheeler und seine Mitarbeiter<sup>7)</sup> stellen für den Zerfall der normalen Paraffine ein Schema auf, in dem das Äthylen und das Butadien als Zwischenprodukte einer jeden Spaltung eine bevorzugte Stellung einnehmen. Zwischen 700 bis 750° besteht bei allen Paraffinkohlenwasserstoffen außer Methan die Tendenz, das in diesem Temperaturbereich noch beständige Äthylen zu bilden.

Die Art dieses primären Zerfalles und die Natur der in erster Reaktion entstehenden Spaltstücke sind in hohem Maße von den Reaktionsbedingungen abhängig. Von Haber<sup>8)</sup> ist festgestellt worden, daß bei Temperaturen um 700° eine Spaltung in kleine gesättigte und große ungesättigte Bruchstücke bevorzugt wird. Demgegenüber tritt die Abspaltung von Wasserstoff zurück. In den Temperaturbereichen von 400 bis 500° tritt unter

<sup>4)</sup> Bonhoeffer u. Haber, Ztschr. physikal. Chem. (A) 137, 763 [1928].

<sup>5)</sup> Henry, s. u. a. Journ. Physique Radium Zürich 10, 81 [1929].

<sup>6)</sup> Eisenhut, Ztschr. Elektrochem. 36, 654 [1930].

<sup>7)</sup> Wheeler, Journ. chem. Soc. London 1929, 378; 1930, 1819.

<sup>8)</sup> Haber, Habilitationsschrift München 1896.

gleichzeitiger Anwendung von Druck, wie es für eine große Zahl der technischen Crackverfahren in Frage kommt, eine Aufspaltung ungefähr in der Mitte der Kohlenwasserstoffketten in Erscheinung. Bei Anwendung von Temperaturen über 800° ist die Beständigkeitsgrenze derartiger Kohlenwasserstoffe mit mehreren Kohlenstoffatomen überschritten. Das Auftreten von cyclischen Körpern mit ungerader Kohlenstoffzahl spricht dafür, daß unter diesen Bedingungen ein vollkommener Zerfall in kleinste Bruchstücke, wie CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, der Bildung flüssiger Kondensationsprodukte vorausgegangen ist.

Durch Anwendung höherer Temperaturen, als sie in den technischen Crackverfahren üblich sind — 800° bis 900° —, ist es möglich, auf die Entstehung von Crackprodukten hinzuarbeiten, welche wegen ihres überwiegend aromatischen Charakters die bisherigen Crackbenzine hinsichtlich ihrer Eignung zu klopfesten Motorbetriebsstoffen übertreffen.

#### Zusammenfassung.

Bei der Spaltung aliphatischer Kohlenwasserstoffgemische, wie Paraffinöl, Hartparaffin und Leuchtpetroleum, entstehen Kondensationsprodukte aromatischen Charakters. Die Hauptbestandteile sind Benzol, Naphthalin und Anthracen. Cyclische Körper mit Seitenketten treten demgegenüber in den Hintergrund.

Die Tatsache, daß diese Spaltungsreaktion die gleichen Reaktionsprodukte liefert wie die Kondensation von Acetylen und Äthylen und ähnliche Zusammensetzung hat wie der Steinkohlenteer, führt zu der Annahme, daß bei allen diesen Vorgängen aus primär entstehenden radikalartigen Bruchstücken die Kondensation zu aromatischen Körpern erfolgt. [A. 150.]

## Über N-substituierte Pyridon-arsinsäuren.

Von A. BINZ, H. MAIER-BODE und A. ROST.

(XVI. Mitteilung<sup>1)</sup> zur Kenntnis der Derivate des Pyridins von A. Binz und C. Räth),

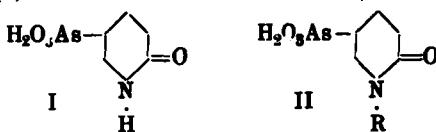
Chemisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 4. September 1931.)

Nachdem Ehrlich den Weg vom Atoxyl zum Salvarsan gefunden hatte, galten die Arsenoverbindungen als chemotherapeutisch den Arsinsäuren überlegen. Indessen traten die letzteren wieder in den Vordergrund, als sich die Verwendbarkeit von Verbindungen wie 3-Acetamino-4-oxy-phenyl-arsinsäure (Stovarsol, Spirocid) gegen Syphilis und des Amids des p-Phenylglycin-arsinates (Tryparsamid) gegen Schlafkrankheit herausgestellt hatte. Man nimmt heute an, daß die Neigung der Benzolarsinsäuren und ihrer Natriumsalze, mit dem Blutserum Kolloide zu bilden, geringer ist als die der Arsenoverbindungen, und daß deshalb Verbindungen mit fünfwertigem Arsen zu solchen Stellen hindiffundieren und an ihnen ihre Parasitotropie entwickeln, zu denen Arsenoverbindungen weit weniger gut gelangen, insbesondere ins Gehirn und ins Rückenmark<sup>2)</sup>. Was in dieser Beziehung mit Arsinsäuren praktisch bisher erreicht wurde, bedeutet aber erst einen Anfang, und darum ist die Darstellung möglichst vieler neuer Arsinsäuren und ihre biochemische Durchprüfung eine Notwendigkeit.

Wir haben deshalb die Reihe der in den früheren Mitteilungen beschriebenen Pyridon-arsinsäuren in folgender Weise erweitert:

1. Durch Überführung der durch Ungiftigkeit und Heilwirkung ausgezeichneten 2-Pyridon-5-arsinsäure (I)<sup>3)</sup> in Substitutionsprodukte vom Typus II:



Die Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylverbindungen sind schon beschrieben worden<sup>4)</sup>. Neu hinzugefügt wurden Verbindungen, welche die Isobutyl- (III), Isoamyl- (IV), Allyl- (V) Radikale, ferner die Gruppen CH<sub>2</sub>COOH (VI), CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> (VII), CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VIII), CH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (IX) enthielten. Die Umsetzungen erfolgten mit Hilfe von Monohalogeniden in methanolisch- oder wässrig-alkalischer Lösung. Ferner wurde in VI Brom eingeführt (X) und N-Methyl-3-acetylarnino-2-pyridon-5-arsinsäure (XI) hergestellt.

Bei der Darstellung dieser Verbindungen leitete uns die Erwägung, daß die obengenannten wertvollen

<sup>1)</sup> Siehe die Literaturangaben in der 5. Mitteilung, LIEBIGS Ann. 475, 136 [1929], und Ztschr. angew. Chem. 40, 1437 [1927]; 43, 452 [1930]. Die Darstellung der Säure siehe in der 2. Mitteilung von Binz u. Räth, LIEBIGS Ann. 455, 127 [1927].

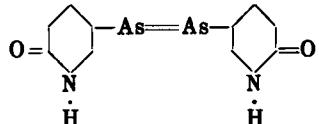
<sup>2)</sup> Binz, Räth u. Maier-Bode, ebenda 478, 22 [1930].

<sup>3)</sup> XV. Mitteilung, s. LIEBIGS Ann. 489, 107 [1931].

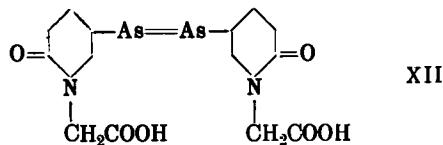
<sup>4)</sup> Vgl. G. Giemsa, Ztschr. Immunitätsforsch. exp. Therapie 69, 86 [1930]. Siehe ferner die neuartige Versuchsanordnung von H. Schlossberger zum Nachweis von Spirochäten im Gehirn der Versuchstiere, Ztbl. Bakter., Parasitenk. 102, 329 [1931].

Benzolarsinsäuren (Spirocid usw.) durch Substitution eines Wasserstoffatoms an der Aminogruppe entstehen, und daß eine ähnliche Wertsteigerung auch bei Arsinsäure I als Ausgangsmaterial im Bereich des Möglichen zu liegen schien.

2. Die guten chemotherapeutischen Eigenschaften der 2-Pyridon-5-arsinsäure machten es erwünscht, auch die Arsenoverbindungen dieser Reihe kennenzulernen, um so mehr als das Reduktionsprodukt der genannten Arsinsäure

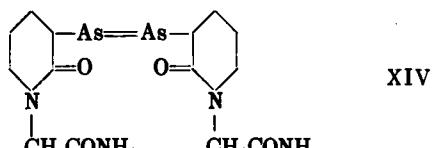
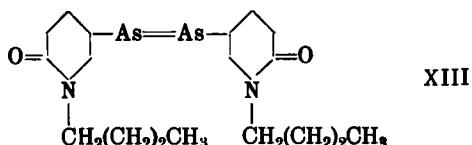


strukturelle Ähnlichkeit mit dem 3,3'-Diamino-4,4'-Dioxy-arsenobenzol hat. Indessen läßt sich, wie schon mitgeteilt<sup>8)</sup>, das 5,5'-Arseno-2,2'-pyridon nicht so wie das Salvarsan in verdünnter Natronlauge lösen, ist also zur Injektion wenig geeignet. Wir stellten deshalb das Natriumsalz von 5,5'-Arseno-N,N'-essigsäure-2,2'-pyridon (XII)<sup>9)</sup>



dar.

Bei Gelegenheit der Durchprüfung anderer zu unserer Reihe gehörenden Arsenoverbindungen wurde die Beobachtung gemacht, daß zwei derselben (XIII,



XIV) kristallin erhalten wurden. Es ist das auf dem Gebiete der Arsenoverbindungen eine Seltenheit<sup>10)</sup>. Der kristalline Zustand wurde nach dem Verfahren von Debey-Scherrer bestätigt, das bisher auf Arsenoverbindungen noch nicht angewandt worden ist. Wir sind Herrn Prof. Dr. Herrmann (Mineralogisches Institut der Technischen Hochschule Berlin) für die Anfertigung der Röntgenaufnahmen und für sein Interesse an unserer Arbeit zu großem Danke verpflichtet. Da Verbindung XVI sich in geschmolzenem Campher löst, so wurde eine Bestimmung nach Rast<sup>8)</sup> gemacht, deren Resultat dem doppelten Molekulargewicht entsprach. Das gleiche fanden Palmer und Scott für Arsenobenzol in Naphthalin<sup>9)</sup>.

3. Die mit Arsinsäure I isomere 2-Pyridon-3-arsinsäure (XV) ist bereits beschrieben worden<sup>10)</sup>. Es war

<sup>8)</sup> Binz u. Räth, LIEBIGS Ann. 455, 131 [1927].

<sup>9)</sup> Verbindungen X, XI und die damit zusammenhängenden, insbesondere auch XII, wurden vor längerer Zeit auf Veranlassung von A. Binz von E. Urbschat dargestellt. Herr Dr. Urbschat konnte sich wegen seines Übertritts in die Technik an den weiteren Versuchen nicht mehr beteiligen.

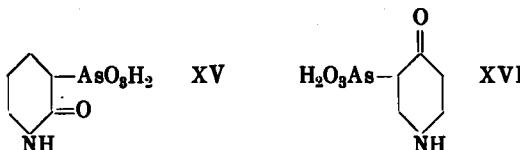
<sup>10)</sup> Michaelis u. Schulte, Ber. Dtsch. chem. Ges. 14, 912 [1881]. Albert, Chem. Ztbl. 1928, I, 2306.

<sup>11)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1053 [1922].

<sup>12)</sup> Chem. Ztbl. 1928, I, 1852.

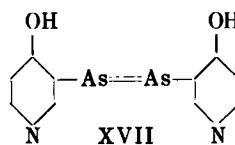
<sup>13)</sup> Binz u. Maier-Bode, LIEBIGS Ann. 487, 119 [1931].

von Interesse, die dritte isomere Verbindung (XVI) und



ihre Arsenoverbindung zu gewinnen, N-Substitutionsprodukte auch von XV und XVI darzustellen und die biochemische Untersuchung durchzuführen.

Die 4-Pyridon-5-arsinsäure (XVI) erhielten wir, ausgehend von der Chelidamsäure, durch Überführen in 4-Pyridon, Nitrieren<sup>11)</sup>, Reduzieren und Arsenieren auf dem Diazoweg. Die zugehörige Arsenoverbindung liefert ein wohlcharakterisiertes Dichlorhydrat, das aber in Wasser leicht hydrolytisch zerfällt. Die Verbindung ist auch in Natronlauge löslich, allerdings tritt hier ebenfalls leicht Hydrolyse ein, so daß die biochemische Prüfung nicht möglich war. Dem amphoteren Charakter dieser Verbindung dürfte die Formel des 4,4'-Dioxy-5,5'-arseno-pyridins (XVII)

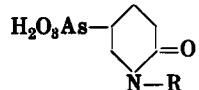


am besten entsprechen.

4. Die Prüfung der N-substituierten Pyridonarsinsäuren an der gesunden und an der mit Trypanosomen (Nagana Brucei, Stamm Prowazek) infizierten Maus führte zu den in den Tabellen angegebenen Zahlen.

#### Ergebnisse der Prüfung an gesunden und an mit Trypanosomen infizierten Mäusen.

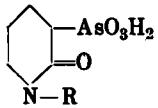
##### Derivate der 2-Pyridon-5-arsinsäure.



Milligramm Substanz pro Gramm Maus, subcutan.

R	Dos. tox.	Dos. tol.	Dos. cur.	Index
-H <sup>12)</sup>	(M) <sup>13)</sup>	7,14	6,25	1
-CH <sub>3</sub> <sup>12)</sup>	(D)	5	4,17	0,71
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> <sup>12)</sup>	(D)	4	3	1
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> <sup>12)</sup>	(D)	2,5	2	1,5
-CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> <sup>12)</sup>	(D)	1	0,8	—
-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(M)	1,67	1	—
-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(M)	0,71	0,5	—
-CH <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(M)	2	1	—
-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	(M)	4,17	3,33	1,67
-CH <sub>2</sub> -COOH	(D)	7,14	5	—
-CH <sub>2</sub> -CO-NH <sub>2</sub>	(M)	8,83	7,14	—
-CH <sub>2</sub> -CO-NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(M)	1	0,71	—
-CH <sub>3</sub> , mit einem 2. Substituenten, -NHCOCH <sub>3</sub> , in 3-Stellung	(D)	3	2	—

##### Derivate der 2-Pyridon-3-arsinsäure.



<sup>11)</sup> Koenigs u. Freter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1187 [1924].

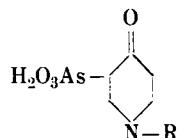
<sup>12)</sup> Binz, Räth u. Wilke, Biochem. Ztschr. 223, 176 [1930].

<sup>13)</sup> (M) und (D) bedeuten, daß die Substanz, entweder als Mono- oder als Dinatriumsalz gelöst, injiziert wurde.

Milligramm Substanz pro Gramm Maus, subcutan.

R	Dos. tox.	Dos. tol.	Dos. cur.	Index
-H	(M)	0,5	0,33	—
-CH <sub>3</sub>	(D)	4,17	3,33	0,71
-CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	(M)	0,33	0,1	—
-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	(M)	1,67	1	—
-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(M)	0,33	0,25	—
-CH <sub>2</sub> -CO-NH <sub>2</sub>	(M)	8,33	7,14	—

Derivate der 4-Pyridon-5-arsinsäure.



Milligramm Substanz pro Gramm Maus, subcutan.

R	Dos. tox.	Dos. tol.	Dos. cur.	Index
-H	(M)	6,25	5	—
-CH <sub>3</sub>	(M)	3,33	2,5	—
-CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	(M)	2,5	1,67	—
-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(M)	4,17	3,57	—
-CH <sub>2</sub> -CONH <sub>2</sub>	(M)	10	8,33	—

Die Zahlen der Tabellen zeigen folgendes:

1. Unter den isomeren Pyridonarsinsäuren (als Natriumsalze) ist die 2-Pyridon-5-arsinsäure (I) die verträglichste. Die 4-Pyridon-5-arsinsäure (XVI) steht ihr in der Verträglichkeit nahe. Dagegen steigt die Giftigkeit außerordentlich bei der 2-Pyridon-3-arsinsäure (XV). Im Gegensatz zu I zeigen XV und XVI keine trypanozide Wirkung, was ebenfalls für die 2-Pyridon-5-jod-3-arsinsäure gilt<sup>14)</sup>.

2. Die Verträglichkeit der 2-Pyridon-5-arsinsäure sinkt bei Einführung der Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Isoamylgruppe am Stickstoff ungefähr mit der Länge der Alkylketten. Auch der Benzyl- und der Acetanilinorest setzen die Verträglichkeit stark herab.

Bei den isomeren Pyridonarsinsäuren haben diese Substituenten, soweit die betreffenden Verbindungen untersucht sind, eine wechselnde Wirkung.

3. Die Einführung der Acetaminogruppe am Stickstoff steigert die Verträglichkeit, und zwar bei der 2-Pyridon-3-arsinsäure um das 16fache (Dos. tox.) bis zum 21fachen (Dos. tol.). Die Steigerung der Verträglichkeit durch Einführung des Acetaminorestes am Stickstoff ist also noch größer als in der Benzolreihe, wo sich die Verträglichkeit des Atoxyls durch Überführung in Tryparsamid um das 7fache erhöht<sup>15)</sup>.

4. Die Ersetzung des Iminowasserstoffs in der trypanoziden 2-Pyridon-5-arsinsäure durch die verschiedensten Gruppen wirkt dystherapeutisch. Auch Arsenoverbindung XII ist unwirksam. Ebenso verschwindet die trypanozide Wirkung, wenn Sauerstoff und Arsen sich in Orthostellung zueinander befinden, wie es in der 2-Pyridon-3-arsinsäure und der 4-Pyridon-5-arsinsäure der Fall ist. Auch deren N-Substitutionsprodukte sind ohne Heilwirkung, nur macht die N-Methyl-2-pyridon-3-arsinsäure eine günstige und bemerkenswerte Ausnahme.

Im übrigen lehrt die Erfahrung, daß Versuche wie die hier beschriebenen nur für einen bestimmten Wirtsorganismus (in diesem Falle Maus) und einen bestimmten Parasiten (*Trypanosoma, Nagana Brucei, Stamm Pro-*

<sup>14)</sup> Binz u. Räth, Biochem. Ztschr. 203, 222 [1928].<sup>15)</sup> Die betreffenden Zahlen sind in der Arbeit von Binz, Räth und Rost, Biochem. Ztschr. 223, 249 [1930] referiert.

wazek) gelten. Unter anderen biologischen Verhältnissen können die chemotherapeutischen Wirkungen ganz andere sein. A. Schloßberger, der, wie aus seiner Publikation (a. a. O.) ersichtlich, unter anderem auch unsere Arsinsäuren in den Kreis seiner Untersuchungen einbezogen hat, konnte bisher tatsächlich feststellen, daß allem Anschein nach einige unserer N-substituierten Pyridonarsinsäuren bei Syphilis der Maus im Frühstadium sterilisierend wirken<sup>16)</sup>). Die betreffenden Versuche, insbesondere solche an Mäusen mit Syphilis im Spätstadium, sind noch im Gange.

Dem Ministerium für Landwirtschaft, Domänen und Forsten, dem Reichsministerium des Innern, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft (Deutsche Forschungsgemeinschaft) danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

### Experimenteller Teil<sup>17)</sup>.

#### 1. Derivate der 2-Pyridon-5-arsinsäure.

##### N-Isobutyl-2-pyridon-5-arsinsäure (III).

22 g 2-Pyridon-5-arsinsäure, 16,8 g KOH, 100 cm<sup>3</sup> abs. Methanol, 27,6 g Isobutyljodid gaben nach sechsständigem Kochen, Abfiltrieren vom KJ, Nachwaschen mit Methanol, Eindampfen des Filtrats zur Trockne, Aufnehmen in 100 cm<sup>3</sup> abs. Methanol, Behandeln<sup>18)</sup> mit 20 g AgCl und 40%iger methanolischer HCl, Abfiltrieren, Entfärben mit Tierkohle, Einengen bis zur Kristallisation 11 g Arsinsäure und nach deren Abscheidung noch weitere 5 g durch Reduktion des Filtrates mit 5 g unterphosphoriger Säure und etwas JH und Reoxydation der ausgeschiedenen Arsenoverbindung mit verdünntem Wasserstoff-superoxyd. Schmelzpunkt nach dem Umlösen aus wenig Wasser unscharf bei 213°. Löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NAS}$ . Ber.: As 27,25; N 5,09  
Gef.: As 27,85; N 5,13.

##### N,N'-Di-n-butyl-5,5'-arseno-2,2'-pyridon (XIII).

Durch Reduktion der N-n-Butyl-2-pyridon-5-arsinsäure (deren Schmelzpunkt zu 154 bis 155° gefunden wurde, statt wie bei der früheren Darstellung<sup>19)</sup> 146 bis 147°) mit unterphosphoriger Säure in wässriger Lösung war eine kanariengelbe, amorphe Arsenoverbindung vom Schmp. 209° erhalten worden. Anders in alkoholischer Lösung: Zu der siedenden Lösung von 5 g N-n-Butyl-2-pyridon-5-arsinsäure in 100 cm<sup>3</sup> 50%igem Methanol fügt man 6 g 50%iger unterphosphoriger Säure mit etwas Jodwasserstoff und nach dem Abkühlen unter Röhren 15 cm<sup>3</sup> 40%ige methanolische Salzsäure und 5 cm<sup>3</sup> Äther, worauf sich die Arsenoverbindung in schwachgelblichen Kristallblättchen ausscheidet. Nach dem Umlösen aus Äthanol Schmp. 250 bis 251°. Unlöslich in Wasser, löslich in heißen Alkoholen. Die gleichen Kristalle werden aus der heißen alkoholischen Lösung der amorphen Arsenoverbindung erhalten.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2$ . Ber.: As 33,31; C 47,99; H 5,37.  
Gef.: As 32,17; C 47,00; H 5,65.

Daraus berechnet sich ein Gehalt von 96,6% reiner Arsenoverbindung.

0,1387 g, entsprechend 0,1340 g reiner Subst. in Wasser aufgeschlämmt, verbrauchten 22,8 cm<sup>3</sup> n/10-Jodlösung. Ber.

<sup>16)</sup> Privatmitteilung, noch unveröffentlicht.<sup>17)</sup> Ausführlichere Angaben siehe in der Dissertation von Otto Bremer, eingereicht bei der Univ. Berlin, 1931.<sup>18)</sup> Nach Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 3872 [1907].<sup>19)</sup> Binz, Räth u. Maier-Bode, LIEBIGS Ann. 478, 41 [1930].

23,81 cm<sup>3</sup>. — 0,0738 g, entspr. 0,0713 g reiner Subst., verbr. 12,10 cm<sup>3</sup> n/10-Jodlösung. Ber. 12,67 cm<sup>3</sup>.

Der geringe Minderverbrauch entspricht dem sich einstellenden Gleichgewichtszustand, wie er aus der Chemie des Salvarsans bekannt ist.

Die röntgenologische Prüfung nach Debye-Scherrer ergab für die kristalline Arsenoverbindung deutliche Kreise, entsprechend den makroskopisch sichtbaren, wohl ausgeprägten Kristallen. Aber auch die oben genannte scheinbar amorphe Verbindung erwies sich als kristallin, wenn auch das Röntgendiagramm nur auf sehr kleine Kristalle von der Größenordnung einiger Gitterbreiten schließen ließ.

Um festzustellen, ob für die Bestimmung des Molekulargewichtes das Verfahren von Rast<sup>20)</sup> anwendbar sei, wurde dieses zunächst an kristallinem Arsenobenzol erprobt, das durch Lösen von 2 g Phenylarsinsäure in 25 cm<sup>3</sup> 96%igem Äthanol und zweistündigem Kochen mit 0,5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>H (50%ig) mit etwas JH in Form farbloser Nadelchen vom Schmp. 206—207° erhalten wurde.

Schmelzpunkt des Camphers 178°. In je 0,5 g Campher gelöst gaben 0,0310 g Subst. Δ 4°, 0,0620 g Subst. Δ 8°, 0,1240 g Subst. Δ 32°.

(C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>As<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. M Ber.: 620. Gef.: 620, 620, 620.

Die Zahlen stimmen auf ein dimeres Arsenobenzol, wie es schon von Palmer und Scott<sup>21)</sup> kryoskopisch in Naphthalin gefunden wurde. Das Verfahren von Rast scheint also für Arsenoverbindungen, sofern sie sich in Campher lösen, brauchbar zu sein und wurde nunmehr auch auf das N,N'-Dibutyl-5,5'-arseno-2,2'-pyridon angewandt.

In je 0,5 g Campher gelöst gaben:  
von der hellgelben, scheinbar amorphen Modifikation:

0,0450 g Subst.: Δ 8°, 0,0675 g Subst.: Δ 11,5°.  
C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. M Ber.: 450. Gef.: 450, 469.

von der farblosen, kristallinen Modifikation:

0,0450 g Subst.: Δ 4°, 0,0675 g Subst.: Δ 5°.  
[C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As<sub>2</sub>]<sub>2</sub>. M Ber.: 900. Gef.: 900, 1080.

In Campher gelöst ist demnach die gelbe, sehr kleinkristalline Verbindung monomolekular, die farblose, großkristalline hat das doppelte Molekulargewicht.

#### N-Isoamyl-2-pyridon-5-arsinsäure (IV).

22 g 2-Pyridon-5-arsinsäure, 16 g KOH, 100 cm<sup>3</sup> abs. Methanol, 29,7 g Isoamyljodid, wie oben in Reaktion gebracht und aufgearbeitet, gaben nach Lösen des Eindampfrückstandes in 100 cm<sup>3</sup> Wasser eine Arsinsäure, die beim Reiben fest wurde. Aus Wasser mit Tierkohle 16 g, Schmp. unscharf bei 154 bis 155°. In der Wärme in Wasser und in Alkohol leicht löslich.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>NAs. Ber.: As 25,89; N 4,85.  
Gef.: As 26,03; N 4,68.

#### N-Allyl-2-pyridon-5-arsinsäure (V).

25 g Pyridon-5-arsinsäure, 19,1 g KOH, 100 cm<sup>3</sup> abs. Methanol und 20,5 g Allylbromid gaben nach fünfständigem Kochen, Abfiltrieren vom KBr, Nachwaschen mit wenig Methanol, Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen mit 100 cm<sup>3</sup> heißem Methanol, Zusatz von 20 g 40%iger methanolischer Salzsäure, Abfiltrieren vom ausgeschiedenen KCl, Entfärbung des Filtrates mit Tierkohle, Einengen bis zur Kristallisation und Umlösen aus wenig abs. Äthanol 15 g drusenförmig kristallisierende Arsinsäure. Schmp. unscharf bei 154—155°. Leicht löslich in kaltem Wasser und in warmen Alkoholen.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NAs. Ber.: C 37,06; H 3,89; As 28,94.  
Gef.: C 37,16; H 3,96; As 28,78.

#### 2-Pyridon-N-essigsäure-5-arsinsäure (VI).

22 g 2-Pyridon-5-arsinsäure, mit 17,9 g NaOH, 200 cm<sup>3</sup> Wasser und 18,8 g Monochloressigsäure 3 h unter Rückfluß gekocht, mit 25 cm<sup>3</sup> 50%iger H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>H und etwas

<sup>20)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 55, 1053 [1922].

<sup>21)</sup> Chem. Ztbl. 1928, I, 1852.

JH reduziert, gaben nach Reoxydation der abfiltrierten Arsenoverbindung mit verdünntem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter Kühlung, Einengen im Vakuum bis zur Dickflüssigkeit, beim Verreiben mit Methanol die Arsinsäure als farblos hygroscopische Masse, die keinen Schmelzpunkt zeigte.

0,2649 g Subst. (Kjeldahl): 9,15 cm<sup>3</sup> n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0,2029 g Subst.: 0,1098 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>NAs½H<sub>2</sub>O. Ber.: N 4,20; As 26,20.  
Gef.: N 4,84; As 26,13.

Die Arsinsäure lässt sich wegen ihrer großen Löslichkeit in Wasser auf diesem Wege nicht leicht isolieren. Wir wählten einen Umweg über die leicht abscheidbare arsinige Säure.

#### 2-pyridon-N-essigsäure-5-arsinige Säure.

22 g 2-Pyridon-5-arsinsäure, 17,9 g NaOH, 18,8 g Monochloressigsäure in 200 cm<sup>3</sup> Wasser 3 h unter Rückfluß gekocht, gaben nach Ansäuren mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Reduktion mit SO<sub>2</sub> und wenig JK die arsinige Säure in farblosen kurzen Nadeln. Ausbeute 70% der Theorie. Zersetzung unscharf bei 191°. Schwer löslich in Wasser.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>NAs. Ber.: C 32,21; H 3,09; N 5,37; As 28,73.  
Gef.: C 32,31; H 3,07; N 5,51; As 28,75.

Zur Überführung in das 2-Pyridon-N-essigsäure-5-arsinoxid wurden 5,0662 g der arsinigen Säure im Schwefelsäurebad bei 150—160° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Wasserverlust 0,3209 g.

Ber. H<sub>2</sub>O 6,89%. Gef. H<sub>2</sub>O 6,33%.

Das Arsinoxid schmilzt bei 230—234° unter Zersetzung.

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>NAs. Ber.: C 34,58; H 2,49; N 5,75; As 30,86.  
Gef.: C 34,44; H 2,65; N 5,55; As 30,04.

Auch analog dem Verfahren von Rosenmund<sup>22)</sup> wurde die arsinige Säure gewonnen durch zehnständiges Kochen von 15 g 5-jod-2-pyridon-N-essigsäurem Natrium, 5 g Arsenik, 8,5 g KOH, 25 cm<sup>3</sup> Wasser, 0,5 g Kupfervitriol am Rückfluß, Entfärbung mit Tierkohle, Reduzieren mit SO<sub>2</sub> und etwas JK. Ausbeute 2,8 g. Gef. N 5,61; As 28,52.

Durch einständiges Turbinieren von 12,2 g 2-pyridon-N-essigsäure-5-arsiniger Säure in 500 cm<sup>3</sup> kaltem Wasser mit 11 g Thiophenol entstanden 13,5 g 2-Pyridon-N-essigsäure-5-di-[phenylmercaptol]-arsin. Aus Methanol glänzende Blättchen. Schmp. 176°.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NS<sub>2</sub>As. Ber.: N 3,15; S 14,41.  
Gef.: N 3,16; S 14,56.

Die wässrige Lösung des Natriumsalzes trübt sich an der Luft.

12 g 2-pyridon-N-essigsäure-5-arsinige Säure, in 30 cm<sup>3</sup> Wasser aufgeschlämmt, unter Kühlung mit verd. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bis zur Lösung oxydiert, wurden mit 14,3 g krist. Soda neutralisiert und in 600 cm<sup>3</sup> Aceton eingegossen. Das Dinatriumsalz der 2-pyridon-N-essigsäure-5-arsinsäure kristallisierte nach einigen Tagen und mehrmaligem Digerieren mit Aceton.

N Ber.: 4,36. Gef.: 4,33.

#### 5,5-Arseno-N,N'-essigsäure-2,2'-pyridon (XII).

10 g 2-pyridon-N-essigsäure-5-arsinsäure, in 1 l Wasser und 10 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure bei etwa 40° mit 40 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>H und etwas JH reduziert, gaben die hellgelbe Arsenoverbindung, die unter CO<sub>2</sub> abgesaugt, mit sehr verdünnter Essigsäure gewaschen (reines Wasser verursacht Quellung) und bei 100° im Vakuum getrocknet wurde. Schmp. 210 bis 215°. Löslich in Soda.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. Ber.: N 6,17; As 33,02.  
Gef.: N 5,42; As 29,83. N : As = 1 : 1.

#### N-Acetamino-2-pyridon-5-arsinsäure (VII).

22 g 2-Pyridon-5-arsinsäure, 16,8 g KOH, 100 cm<sup>3</sup> abs. Methanol, mit 19 g Chloracetamid in 50 cm<sup>3</sup> abs. Methanol 6 h

<sup>22)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 438 [1921].

gekocht, gaben nach dem Filtrieren, Eindampfen des Filtrates, Aufnehmen in wenig Wasser und Zusatz von 13 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure bei 12stündigem Stehen auf Eis 9,5 g kristalline Roh-Arsinsäure und weitere 5,5 g aus dem Filtrat durch Reduktion zur Arsenoverbindung und Reoxydation. Beim Umlösen aus einem Gemisch von ½ Methanol und ¾ Äthanol entstehen drusenförmige Nadeln. Ausbeute 14 g. Zersetzung von 222° ab, ohne Schmelzen. Löslich in kaltem Wasser, schwerer in Methanol, noch schwerer in Äthanol.

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>As. Ber.: As 26,21; N 9,79.  
Gef.: As 26,14; N 10,00.

#### N-Benzyl-2-pyridon-5-arsinsäure (VIII).

22 g 2-Pyridon-5-arsinsäure, 22,4 g KOH, 100 cm<sup>3</sup> abs. Methanol, 25,2 g Benzylchlorid, 6 h gekocht, geben nach Abfiltrieren vom KCl, Eindampfen des Filtrates, Lösen in Wasser, Zusetzen von Salzsäure 18 g Arsinsäure. Aus Wasser Nadeln vom Schmp. 227—228°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißen Alkoholen.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>NAs. Ber.: C 46,59; H 3,91; As 24,25; N 4,53.  
Gef.: C 46,56; H 3,71; As 24,35; N 4,55.

#### N-Acetanilino-2-pyridon-5-arsinsäure (IX).

22 g 2-Pyridon-5-arsinsäure, 16,8 g KOH, 100 cm<sup>3</sup> abs. Methanol, mit 17 g Chloracetanilid in 70 cm<sup>3</sup> abs. Methanol 6 h gekocht, geben, abfiltriert, zur Trockne gedampft, mit 250 cm<sup>3</sup> Wasser aufgenommen und mit 25 cm<sup>3</sup> konz. HCl versetzt, die kristalline Arsinsäure. Mit Tierkohle aus 2,5 l Wasser umgelöst 22 g Ausbeute. Nadelchen, die sich von 240° ab zersetzen, ohne zu schmelzen. In heißem Wasser und heißen Alkoholen schwer löslich.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>As. Ber.: As 21,29; N 7,96.  
Gef.: As 21,54; N 7,80.

#### 3-Brom-2-pyridon-N-essigsäure-5-arsinsäure (X).

13,1 g 2-pyridon-N-essigsäure-5-arsinige Säure, in 50 cm<sup>3</sup> Wasser und 50 cm<sup>3</sup> Eisessig mit verd. Wasserstoffsuperoxyd unter Kühlung oxydiert und bei etwa 30° tropfenweise mit 8 g Brom digeriert, geben nach dem Einengen auf etwa 30 cm<sup>3</sup>, Abkühlen und Umlösen des ausgeschiedenen aus Wasser mit Tierkohle zunächst 1,2 g Nadelchen von 3,5-Dibrom-2-pyridon-N-essigsäure<sup>23)</sup>. Schmp. 240—241°.

Br. Ber.: 51,41. Gef.: 51,32.

Aus dem Filtrat kristallisierten nach weiterem Einengen 10 g weiße, hygrokopische Nadeln, die oberhalb 125° Wasser verlieren und sich bei etwa 250° zersetzen. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>NBrAs. ½ H<sub>2</sub>O. Ber.: Br 21,90; As 20,54.  
Gef.: Br 22,24; As 20,86.

Die gleiche Substanz ergab sich durch dreistündigtes Kochen von 29,8 g 3-Brom-2-pyridon-5-arsinsäure<sup>24)</sup>, 20 g Monochlор-essigsäure, 44 cm<sup>3</sup> 40%iger Natronlauge und 160 cm<sup>3</sup> Wasser am Rückfluß, Ansäuren mit Salzsäure, Zusatz von etwas JH, Sättigen mit SO<sub>2</sub> in der Kälte, Absaugen der ausgefallenen farblosen Kristalle, Oxydieren mit verd. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unter gelindem Erwärmen. Die mit Tierkohle entfärbte Lösung gab beim Einengen 26 g farblose Nadeln von den oben beschriebenen Eigenschaften. Gef.: Br 21,85; As 20,49.

#### N-Methyl-2-pyridon-3-nitro-5-arsinsäure.

5 g N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure, in 10 g konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gelöst, mit 6 g roter rauch. HNO<sub>3</sub> versetzt, bis zum Verschwinden der Stickoxide erwärmt, nach Zusatz von 50 cm<sup>3</sup> Wasser mit H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>H und etwas JH reduziert, geben nach Reoxydation der ausgefallenen Arsenoverbindung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Entfärbten mit Tierkohle, Umlösen aus wenig Wasser gelbbraune Blättchen in 60%iger Ausbeute. Bis 250° noch nicht geschmolzen.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As. Ber.: As 26,90; C 25,90; H 2,51; N 10,07.  
Gef.: As 26,45; C 26,16; H 2,78; N 10,40.

#### N-Methyl-3-acetylamino-2-pyridon-5-arsinsäure (XI).

37 g N-Methyl-3-nitro-2-pyridon-5-arsinsäure, in 600 cm<sup>3</sup> Methanol warm gelöst, mit 1 kg 4%igem Na-Amalgam portionen-

weise auf dem Wasserbade erwärmt, geben nach zwölfständigem Stehen, Abdunsten der Hauptmenge Methanol, Aufnehmen mit 500 cm<sup>3</sup> Wasser, Abtrennen des Quecksilbers, Zusatz von verd. HCl bis zur kongosauren Reaktion, Entfärbten mit Tierkohle, einstündigem Schütteln mit 30 g Essigsäureanhydrid die kristalline Acetylverbindung. Aus Wasser farblose Nadeln, die bei 270° noch unverändert bleiben. Ausbeute 60% der Theorie.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>As. Ber.: N 9,65; C 33,11; H 3,73; As 25,86.  
Gef.: N 9,77; C 33,43; H 3,38; As 25,25.

## 2. Derivate der 2-Pyridon-3-arsinsäure<sup>25)</sup>.

#### 2-Pyridon-N-essigsäure-3-arsinsäure.

Wir gingen aus von dem 2-Pyridon-N-essigsäure-3-arsinoxid, dargestellt durch dreistündiges Kochen von 11 g 2-Pyridon-3-arsinsäure, 10 g Monochlор-essigsäure, 22 cm<sup>3</sup> 40%iger Natronlauge, 80 cm<sup>3</sup> Wasser, Ansäuern mit HCl, Reduzieren mit SO<sub>2</sub> und wenig JH, Lösen des ausgeschiedenen Arsinoxydes in wenig verdünntem Ammoniak, Einengen im Vakuum, Ansäuern mit HCl. Ausbeute 10 g. Farblose Kristalle. Zersetzung bei 231°. Schwer löslich in Wasser.

0,3620 g Subst. (Kjeldahl): 15 cm<sup>3</sup> n/10-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0,1924 g Subst.: 0,1175 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>NAs. Ber.: N 5,77; As 30,85.  
Gef.: N 5,81; As 29,48.

3 g 2-Pyridon-N-essigsäure-3-arsinoxid, in wenig Wasser aufgeschlämmt und bis zur Lösung mit verdünntem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt, mit Tierkohle entfärbt, im Vakuum eingeeckt, in wenig absolutem Methanol gelöst, geben die 2-Pyridon-N-essigsäure-3-arsinsäure in Form rosettenartiger Nadelchen. Ausbeute 2,8 g. Bei 270° noch nicht geschmolzen. Sehr leicht in Wasser löslich.

5,793 mg Subst.: 0,272 cm<sup>3</sup> N (22°, 765 mm). — 0,2046 g Subst.: 0,1124 mg Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>NAs. Ber.: N 5,17; As 27,06.  
Gef.: N 5,47; As 26,52.

#### N-n-Butyl-2-pyridon-3-arsinsäure<sup>26)</sup>.

11 g 2-Pyridon-3-arsinsäure, 8,4 g KOH, 50 cm<sup>3</sup> abs. Methanol. 13,8 g n-Butyljodid geben nach fünfständigem Kochen, Abfiltrieren vom JK, Eindampfen, Aufnehmen in 75 cm<sup>3</sup> abs. Methanol, Schütteln mit 12 g AgCl und 40%iger methanolischer Salzsäure, Eindampfen des Filtrates zur Trockne, Aufnehmen mit heißem Wasser die anfangs ölige, beim Reiben kristalline Arsinsäure. Man reinigt durch Umlösen aus wenig Wasser mit Tierkohle. Ausbeute 7,5 g. Büschelförmige Nadeln. Schmp. 188—189°. Leicht löslich in Alkoholen und in heißem Wasser.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>NAs. Ber.: N 5,09; As 27,25.  
Gef.: N 5,23; As 27,00.

#### N-Allyl-2-pyridon-3-arsinsäure.

10 g 2-Pyridon-3-arsinsäure, 7,7 g KOH, 50 cm<sup>3</sup> Methanol, 8,2 g Allylbromid, 5 h gekocht, geben nach Abfiltrieren vom KBr, Aufnehmen des Eingedampften in 50 cm<sup>3</sup> abs. Methanol, Zugabe von 6,5 g 40%iger methanolischer HCl, Abfiltrieren vom KCl, Eindampfen bis zur Sirupkonsistenz, Ausfällen der Arsinsäure mit Aceton, mehrmaligem Umkristallisieren aus 96%igem Äthanol 6,8 g Arsinsäure. Leicht löslich in kaltem Wasser und in heißem Alkohol. Schmp. unscharf bei 178—179°.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NAs. Ber.: C 37,06; H 3,89; N 5,53; As 28,94.  
Gef.: C 37,20; H 4,01; N 5,56; As 28,72.

#### N-Benzyl-2-pyridon-3-arsinsäure.

6 g 2-Pyridon-3-arsinsäure, 4,6 g KOH, 30 cm<sup>3</sup> abs. Methanol, 5,2 g Benzylchlorid, 6 h gekocht, vom KCl abfiltriert, geben nach Eindampfen zur Trockne, Aufnehmen mit 75 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, Ausfällen der Arsinsäure mit 6 cm<sup>3</sup> konz. HCl, Waschen mit

<sup>23)</sup> C. Räth, Chem. Ztrbl. 1930, II, 2576.

<sup>24)</sup> Binz u. Räth, LIEBIGS Ann. 455, 136 [1927].

Aceton, Umlösen aus Wasser mit Tierkohle 4,1 g Ausbeute. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißen Alkoholen. Schmp. unscharf bei 237—238°.

$C_{12}H_{12}O_4NAs$ . Ber.: C 46,59; H 3,91; As 24,25.  
Gef.: C 46,50; H 3,89; As 24,58.

Die auf dem Diazewege aus 2-Oxy-3-aminopyridin-chlorhydrat und die nach dem Schmelzverfahren aus 2-Pyridon und Arsensäure erhaltene 2-Pyridon-3-arsinsäure gaben analytisch das gleiche Benzylierungsprodukt und keine Depression in der Mischschmelze. Diese Feststellung war nicht unwesentlich, da die Konstitutionsbestimmung bei der nach dem Schmelzverfahren erhaltenen Säure Schwierigkeiten gemacht hatte<sup>27).</sup>

#### N-Acetamino-2-pyridon-3-arsinsäure.

11 g 2-Pyridon-3-arsinsäure, 8,4 g KOH, 50 cm<sup>3</sup> abs. Methanol, 9,5 g Chloracetamid, 50 cm<sup>3</sup> abs. Methanol, 6 h gekocht, gaben nach dem Erkalten, Abfiltrieren des ausgeschiedenen Dikaliumsalzes der neuen Arsinsäure (nebst KCl), Nachwaschen mit wenig Methanol, Lösen in 30 cm<sup>3</sup> heißem Wasser, Fällen mit 8,4 cm<sup>3</sup> konz. HCl, Umlösen aus wenig Wasser mit Tierkohle 6,6 g farblose Nadeln, die in Alkoholen schwer, in heißem Wasser leicht löslich sind. Zersetzung unscharf bei 262—263°.

$C_7H_9O_5N_2As$ . Ber.: N 9,79; As 26,21.  
Gef.: N 10,15; As 26,31.

#### N,N'-Diacetamino-3,3'-arseno-2,2'-pyridon (XIV)

erhielten wir aus 2 g der Arsinsäure in 50 cm<sup>3</sup> heißem Wasser mit 5 cm<sup>3</sup> konzentriertem HCl und 1 cm<sup>3</sup>  $H_2PO_2H$  (50%ig) in Form farbloser Nadelchen, die beim Trocknen hellgelb wurden. Ausbeute 1 g. Zersetzung unscharf bei 267°.

$C_{14}H_{14}O_4N_4As_2$ . Ber.: N 12,39; As 33,16.  
Gef.: N 11,95; As 32,50.

Das Röntgendiagramm zeigte deutliche Kreise, aus denen sich das Vorhandensein wohl ausgesprochter Kristalle ergibt.

Die Molekularbestimmung war nicht ausführbar, da die Substanz, ungleich XIII, sich nicht in Campher löste.

### 3. 4-Pyridon-5-arsinsäure und ihre Derivate.

#### 4-Pyridon-5-arsinsäure (XVI).

25 g 3-Amino-4-pyridon-chlorhydrat in 25 cm<sup>3</sup> konzentrierter Salzsäure und 150 cm<sup>3</sup> Wasser mit 10,5 g  $NaNO_2$  in 100 cm<sup>3</sup> Wasser diazotiert, wurden eingerührt in 16,5 g Arsenik in 300 cm<sup>3</sup> 5%iger eiskalter Natronlauge, mit 50 cm<sup>3</sup> 40%iger Natronlauge 1 h weiterverröhrt, mit HCl schwach angesäuert, mit Tierkohle entfärbt und auf ein Drittel eingeeengt. Die mit 25 cm<sup>3</sup> 50%iger unterphosphoriger Säure und etwas JH in 2 h auf dem Wasserbad ausgeschiedene Arsenoverbindung gab, abfiltriert und mit verdünntem Perhydrol kalt oxydiert, 15 g der in kaltem Wasser schwer löslichen Arsinsäure. Aus heißem Wasser mit Tierkohle umgelöst. Kristalle ohne Schmelzpunkt.

0,1803 g Subst.: 0,1807 g  $CO_2$ , 0,0406 g  $H_2O$ . — 0,1884 g Subst.: 0,1325 g  $Mg_2As_2O_7$ . — 7,038 mg Subst.: 0,397 cm<sup>3</sup> N (24°, 761 mm).

$C_5H_6O_4NAs$ . Ber.: C 27,40; H 2,76; As 34,22; N 6,40.  
Gef.: C 27,33; H 2,52; As 33,95; N 6,49.

#### 4,4'-Dioxy-5,5'-arseno-pyridin-dichlorhydrat (XVII).

5 g 4-Pyridon-3-arsinsäure in Wasser heiß gelöst und 10 min mit 4 cm<sup>3</sup>  $H_2PO_2H$  (50%ig) und etwas JH erwärmt, gaben nach Alkalisieren mit wenig Ammoniak die gelblich-weiße Arsenoverbindung, die nach dem Waschen

mit Wasser, Aceton und Äther, Lösen in 10 cm<sup>3</sup> 20%iger Salzsäure unter Erwärmung mit 40%iger methanolischer Salzsäure im Überschuss in Form farbloser Nadeln ausfiel. Mit Methanol und Äther gewaschen. 3,9 g Ausbeute.

0,2091 g Subst.: 0,1431 g  $AgCl$ . — 0,2664 g Subst.: 0,2005 g  $Mg_2As_2O_7$ .

$C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2As_2$ . Ber.: Cl 17,26; As 36,48.  
Gef.: Cl 16,93; As 36,33.

Das Dichlorhydrat löst sich in wenig Wasser, scheidet aber bald durch Hydrolyse die Base ab. Auch in konzentrierter Natronlauge ist das Dichlorhydrat löslich, bei Wasserzusatz scheidet sich ebenfalls Arsено-pyridon aus.

#### N-Methyl-4-pyridon-5-arsinsäure.

8 g 4-Pyridon-5-arsinsäure, 6,7 g KOH, 45 cm<sup>3</sup> abs. Methanol, 7 g Methyljodid, 6 h unter Rückfluß gekocht, gaben nach Abfiltrieren vom JK, Eindampfen, Aufnehmen mit 50 cm<sup>3</sup> heißem absolutem Methanol, Mischen mit 15 g trockenem, frischem Silberchlorid und Durchschütteln mit 40%iger methanolischer Salzsäure bis zum Aufhören der Braunfärbung, Abfiltrieren, Eindampfen des Filtrates und Umlösen aus wenig Wasser 4,2 g der nadelförmigen Arsinsäure. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkoholen. Bei 273° Verfärbung, bei 285° Zersetzung.

0,2006 g Subst.: 0,1342 g  $Mg_2As_2O_7$ . — 3,121 mg Subst.: 3,571 mg  $CO_2$ , 0,918 mg  $H_2O$ .

$C_6H_8O_4NAs$ . Ber.: C 30,90; H 3,46; As 32,17.  
Gef.: C 31,21; H 3,29; As 32,29.

#### N-n-Butyl-4-pyridon-5-arsinsäure.

5,5 g 4-Pyridon-5-arsinsäure, in 30 cm<sup>3</sup> abs. Methanol mit 4,6 g KOH heiß gelöst, werden mit 7 g n-Butyljodid 6 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren der Hauptmenge Methanol, Abkühlen, Abtrennen vom ausgeschiedenen JK, Nachwaschen mit wenig absol. Methanol wird mit 7 g  $AgCl$  und methanolischer HCl wie oben behandelt. Nach Auswaschen des anorganischen Rückstandes mit absol. Methanol, Eindampfen des Filtrates zur Trockne, Aufnehmen mit 15 cm<sup>3</sup> warmem Wasser fällt auf Zusatz von 120 cm<sup>3</sup> Aceton die Arsinsäure ölförmig aus und wird im Kältegemisch fest. Aus 5 Teilen Aceton und 1 Teil Wasser farblose Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkoholen. Ausbeute 3,7 g. Schmp. 107—108°.

$C_9H_{14}O_4NAs$ . Ber.: N 5,09; As 27,25.  
Gef.: N 5,11; As 26,89.

#### N-Acetamino-4-pyridon-5-arsinsäure.

5,5 g 4-Pyridon-5-arsinsäure, 4,6 g KOH, 30 cm<sup>3</sup> abs. Methanol, 4,8 g Chloracetamid, 15 cm<sup>3</sup> Methanol 6 h gekocht, scheiden beim Erkalten das Kaliumsalz der neuen Arsinsäure gemischt mit Kaliumchlorid aus, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit wenig Methanol in 20 cm<sup>3</sup> heißem Wasser gelöst werden. Man fällt die Arsinsäure mit 3,7 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure und Aceton und kristallisiert aus 60%igem Äthanol um. Nadeln, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkoholen. Ausbeute 3,5 g. Bei etwa 232° Zersetzung.

$C_7H_9O_5N_2As$ . Ber.: As 26,21; N 9,79.  
Gef.: As 25,99; N 9,71.

#### N-Benzyl-4-pyridon-5-arsinsäure.

5,5 g 4-Pyridon-5-arsinsäure, 4,6 g KOH, 30 cm<sup>3</sup> abs. Methanol, 5,2 g Benzylchlorid 6 h gekocht, geben nach dem Filtrieren, Eindampfen, Aufnehmen mit 75 cm<sup>3</sup> Wasser, Fällen mit 6 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure. Umlösen aus Wasser mit Tierkohle 4,7 g kristalline Arsinsäure. In Wasser und Alkoholen beim Erwärmen leicht löslich. Schmp. unscharf bei 221—222°.

$C_{12}H_{12}O_4NAs$ . Ber.: N 4,53; As 24,25.  
Gef.: N 4,70; As 23,90.

[A. 154.]

<sup>27)</sup> Binz u. Maier-Bode, LIEBIGS Ann. 487, 119 [1931].