

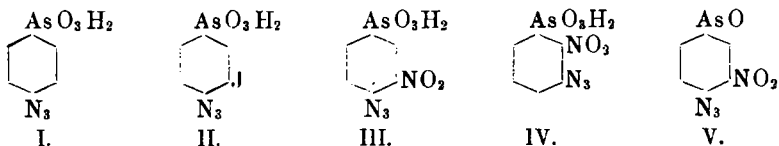
40. P. Karrer: Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. III.: Über Diazimid-aryllarsinsäuren und einige ihrer Derivate.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 16. Januar 1913.)

Nach P. Griess¹⁾, Friedländer und Zeitlin²⁾ u. a. lassen sich aromatische Diazimide beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Aminophenole umwandeln. Wir hielten es deshalb für angezeigt, einige Diazimid-aryllarsinsäuren herzustellen und auf ihr Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure zu prüfen, da man auf diese Weise eventuell zu den therapeutisch wertvollen Amino-oxy-arylarsinsäuren hätte gelangen sollen. Diese Hoffnung hat sich nun nicht erfüllt, dagegen sind einige andere chemisch interessante Verbindungen erhalten worden.

Die Amino-aryllarsinsäuren und ihre Derivate lassen sich ganz allgemein außerordentlich leicht und mit quantitativer Ausbeute in die entsprechenden Diazimide überführen, wenn man zu ihren Diazolösungen nach der Methode von Nölting³⁾ Natriumazid-Lösung zufügt. Hierbei scheiden sie sich in krystallinischer Form und meistens bereits praktisch rein ab. Nach dieser Methode wurden z. B. folgende Diazimide hergestellt:



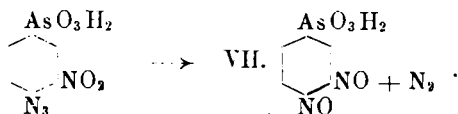
Die Körper sind alle sehr lichtempfindlich. Auch im diffusen Tageslicht färben sich die farblosen oder schwach gelben Substanzen nach kurzer Zeit rot bis rotbraun. Gegen verdünnte Schwefelsäure sind sie sehr beständig. So konnte beispielsweise die *p*-Diazimid-phenylarsinsäure (I) selbst nach dem Kochen mit 75-prozentiger Schwefelsäure zum größten Teil unverändert zurückgewonnen werden, und in der Lösung ließ sich keine Amino-phenylarsinsäure nachweisen. Da die Umwandlungstendenz der Diazimide in Aminophenole durch negative Substituenten meistens sehr gesteigert wird, so haben wir auch die Nitro- und Jod-Diazimid-arsinsäuren nach dieser Richtung untersucht, indessen ebenfalls ohne Erfolg.

¹⁾ P. Griess, B. **19**, 314 [1886].

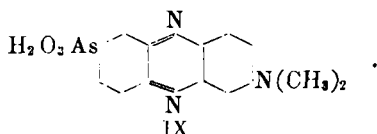
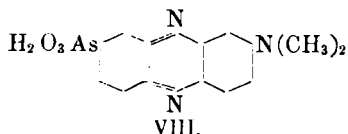
²⁾ Friedländer und Zeitlin, B. **27**, 195 [1894].

³⁾ Nölting und Michael, B. **26**, 86 [1893].

Die *ortho*-nitrierten Diazimide lagern sich nach Zincke und Schwarz¹⁾ beim Erwärmen unter Stickstoffabspaltung und einer eigentümlichen Wanderung des Sauerstoffs in *o*-Dinitrosoverbindungen um. Wir haben nun gefunden, daß sich die *o*-Nitro-diazimid-arsinsäuren ganz ähnlich verhalten. So entsteht aus der 3-Nitro-4-diazimid-phenyl-1-arsinsäure die 3,4-Dinitroso-phenyl-1-arsinsäure,

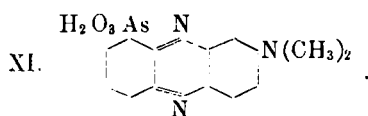
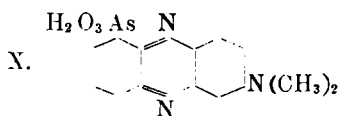


Diese zeigt interessante Kondensationsfähigkeit. Erhitzt man sie z. B. mit Dimethylanilin, so bildet sich in außerordentlich stürmischer Reaktion ein blauer, arsenierter Phenazin-Farbstoff, dessen Konstitution entweder Formel VIII oder IX entspricht:

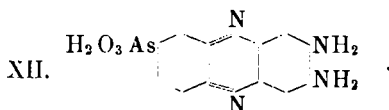


Hierbei ist es nicht einmal nötig, die *o*-Dinitrosoverbindung zur Kondensation zu benutzen, sondern man kann direkt von der 3-Nitro-4-diazimid-arsinsäure ausgehen, da sie sich schon unterhalb der zur Farbstoffbildung notwendigen Reaktionstemperatur in die Dinitrosoverbindung umlagert.

Aus der 2-Nitro-3-diazimid-phenyl-1-arsinsäure wurde ein anderer Phenazinfarbstoff von etwas rotstichigerem Blau erhalten, dem eine der folgenden Formeln zukommen muß:



Auch mit *o*-Phenylendiamin läßt sich die 3,4-Dinitro-phenyl-1-arsinsäure kondensieren, wenn man äquimolekulare Mengen beider Körper in Eisessig erhitzt. Es resultiert ein roter Farbstoff von der Konstitution XII, der durch die Diacetyl- und die Azimido-Verbindung weiter charakterisiert wurde.



¹⁾ Zincke und Schwarz, A. 307, 37.

Von den biologischen Eigenschaften der Diazimid-phenyl-arsinsäuren sei nur hervorgehoben, daß z. B. die 3-Nitro-4-diazimid-phenyl-1-arsinsäure erheblich weniger toxisch ist als die *p*-Diazimid-phenyl-1-arsinsäure. Das war a priori nicht zu erwarten gewesen, da sonst die Nitrogruppe die Toxizität ganz allgemein beträchtlich erhöht.

Experimenteller Teil.

p-Diazimid-phenyl-1-arsinsäure (Formel I).

108.5 g *p*-Amino-phenyl-1-arsinsäure wurden in 175 ccm 2-*n*. H₂SO₄ und 500 ccm Wasser in der Wärme gelöst, hernach noch 500 ccm 2-*n*. H₂SO₄ zugefügt und unter guter Kühlung mit 255 ccm 2-*n*. Natriumnitrit-Lösung diazotiert. Hierauf fügt man zu der klaren Lösung allmählich 35 g Natriumazid, gelöst in 100 ccm Wasser. Unter Stickstoffentwicklung fällt das Diazimid als körniger, krystallinischer, fast weißer Niederschlag aus. Man saugt ab, wäscht gut mit kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther nach und trocknet im dunkeln. Die Substanz ist praktisch rein.

0.1903 g Subst.: 0.2074 g CO₂, 0.0464 g H₂O. — 0.1744 g Subst.: 27.5 ccm N (18°, 743.5 mm). — 0.2707 g Subst.: 0.1750 g Mg₂As₂O₇.

C₆H₆O₃N₃As (243). Ber. C 29.62, H 2.47, N 17.28, As 30.87.

Gef. » 29.72, » 2.70, » 17.56, » 31.19.

Ausbeute 108 g. Die Substanz läßt sich aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Schwefelsäure gut umkrystallisieren und wird dabei in rein weißen, kurzen, derben Krystallen erhalten. Ein aus Alkohol umkrystallisiertes Präparat ergab:

0.1913 g Subst.: 0.2120 g CO₂, 0.0468 g H₂O. — 0.1870 g Subst.: 28.2 ccm N (16°, 740 mm).

C₆H₆O₃N₃As (243). Ber. C 29.62, H 2.47, N 17.28.

Gef. » 30.22, » 2.70, » 17.16.

Das Mononatriumsalz der *p*-Diazimid-phenyl-1-arsinsäure ist ein weißes, in Wasser leichtlösliches Pulver. Es entsteht, wenn man die heiße alkoholische Lösung der *p*-Diazimid-phenyl-1-arsinsäure mit einer Lösung von 1 Mol. Natriumäthylat in Alkohol versetzt und aufkocht. Hierbei scheidet sich das Natriumsalz in weißen Flocken ab.

3-Jod-4-diazimid-phenyl-1-arsinsäure (Formel II).

7.3 g 3-Jod-4-amino-phenyl-1-arsinsäure werden in 40 ccm *n*-NaOH gelöst, 40 ccm 1/2-*n*. Natriumnitrit-Lösung zugefügt und unter guter Kühlung in 120 ccm *n*-Salzsäure eingerührt. Die Diazolösung wird filtriert und hernach mit einer Lösung von 1.5 g Natriumazid in 15 ccm Wasser allmählich versetzt. Unter Stickstoffentwicklung fällt die Diazimid-Verbindung aus; man nutsch ab und wäscht mit

Wasser gut nach. Die Substanz ist noch schwach violett gefärbt. Zur Reinigung löst man sie in Methylalkohol, schüttelt die kalte Lösung mit Tierkohle gut durch und filtriert hierauf in Wasser ein. So erhält man den Körper vollständig weiß. Er ist leicht löslich in Alkalien, Methylalkohol, Äthylalkohol, schwer in kaltem Wasser.

0.3691 g Sbst.: 0.1510 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_6H_5O_3N_3JAs$ (369). Ber. As 20.32. Gef. As 20.08.

3-Nitro-4-diazimid-phenyl-1-arsinsäure (Formel III).

131 g 3-Nitro-4-amino-phenyl-1-arsinsäure wurden in 500 ccm 2-n. NaOH gelöst, 250 ccm 2-n. Natriumnitrit-Lösung zugefügt und die klare Lösung unter Kühlung in 400 ccm Salzsäure (1 = 1.12) und 650 ccm Wasser eingerührt. Die Diazolösung wird filtriert und allmählich mit 35 g Natriumazid, gelöst in 100 ccm Wasser, versetzt, wobei die 3-Nitro-4-diazimid-phenyl-1-arsinsäure als nadelig-krystallinisches, gelbliches Pulver ausfällt. Sie wird abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Aus verdünntem Alkohol läßt sie sich umkrystallisieren.

0.1864 g Sbst.: 23.0 ccm N (17°, 759.5 mm). — 0.2734 g Sbst.: 0.1508 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_6H_5O_3N_4As$ (288). Ber. N 14.58, As 26.04.

Gef. » 14.31, » 26.6.

Wird die 3-Nitro-4-diazimid-phenyl-1-arsinsäure in einem Reagensglas, das in Wasser taucht, erhitzt, so schmilzt und schäumt sie bei einer Wassertemperatur von 73—75° unter Stickstoffentwicklung plötzlich auf, um hernach sogleich wieder fest zu werden. Ihre Umwandlung in die 3.4-Dinitroso-phenyl-1-arsinsäure ist damit bereits vollzogen. Wird diese nun im Schmelzpunktsröhrchen weiter erhitzt, so bleibt sie bis gegen 230° vollständig unverändert. Erst oberhalb dieser Temperatur tritt vollständige Zersetzung ein.

2-Nitro-3-diazimid-phenyl-1-arsinsäure (Formel IV).

2.62 g 2-Nitro-3-amino-phenyl-1-arsinsäure wurden in 10 ccm 2-n. Natronlauge gelöst, 5 ccm 2-n. Natriumnitritlösung hinzugefügt und die klare Lösung unter guter Kühlung in 8 ccm Salzsäure (1 = 1.12) und 13 ccm Wasser eingerührt. Die Diazolösung wird filtriert und hierauf mit einer Lösung von 0.8 g Natriumazid in 10 ccm Wasser versetzt. Unter Stickstoffentwicklung fällt die Diazimid-Verbindung als körnig krystallinisches, gelbliches Pulver aus.

3-Nitro-4-diazimid-phenyl-1-arsenoxyd (Formel V).

Zur Darstellung dieser Verbindung ging man von dem 3-Nitro-4-amino-phenyl-1-arsendichlorid, $\text{H}_2\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array} \text{AsCl}_2$, aus, das

sich aus der 3-Nitro-4-amino-phenyl-1-arsinsäure mit Phosphortrichlorid leicht gewinnen läßt. 7 g dieser Verbindung wurden in 50 ccm *n*-Natronlauge gelöst, 13 ccm 2-*n*. Natriumnitritlösung zugefügt und die Mischung unter guter Kühlung in 75 ccm 2-*n*. Salzsäure eingerührt. Die filtrierte Diazolösung wurde hierauf mit einer Lösung von 3 g Natriumazid in 15 ccm Wasser allmählich versetzt. Hierbei scheidet sich das Azid als farbloses Pulver aus. Es ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Natronlauge, dagegen infolge des geschwächten sauren Charakters nur schwer und unvollständig in Soda.

0.1602 g Sbst.: 0.0990 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4\text{As}$ (254). Ber. As 29.45. Gef. As 29.80.

Die gleiche Verbindung durch Reduktion der 3-Nitro-4-diazimid-phenyl-1-arsinsäure mit Phosphortrichlorid herzustellen gelang nicht, da hierbei die Diazimidgruppe zur Aminogruppe reduziert wird.

3.4-Dinitroso-phenyl-1-arsinsäure (Formel VII).

5 g der 3-Nitro-4-diazimid-phenyl-1-arsinsäure werden in einer Glasschale während 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, wobei man durch öfteres Mischen dafür sorgt, daß die Erhitzung der Verbindung eine gleichmäßige ist. Oberhalb 75° erweicht die Substanz unter Stickstoffentwicklung, um nachher wieder fest zu werden. Die Farbe wird hierbei nicht geändert. Nach ca. 1 Stunde ist die Umwandlung in die Dinitrosoverbindung eine vollständige, und der Körper ist, wie die Analyse zeigt, bereits praktisch rein.

0.2652 g Sbst.: 0.1604 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. — 0.1854 g Sbst.: 16.9 ccm N (15°, 753 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2\text{As}$ (260). Ber. As 28.85, N 10.77.

Gef. » 29.18, » 10.65.

Zur weiteren Reinigung wurde der Körper in Soda gelöst und mit Salzsäure wieder ausgefällt und endlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Er ist sehr leicht löslich in Alkalien, Alkohol, Eisessig mit gelber Farbe. In kaltem Wasser löst er sich sehr schwer.

2- (oder 3-) Dimethylamino-phenazin-7-arsinsäure (Formel VIII oder IX).

5 g 3.4-Dinitroso-phenyl-1-arsinsäure werden mit 12 g Dimethylanilin übergossen und vorsichtig erwärmt. Die Substanz geht erst mit braunroter Farbe in Lösung. Man erhitzt nun sehr

vorsichtig weiter bis zum Eintreten der Reaktion, die unter Aufsieden der ganzen Masse außerordentlich stürmisch verläuft. Das blaue Kondensationsprodukt scheidet sich direkt ab. Man löst die Schmelze in 20 ccm heißem Eisessig und filtriert in Äther, wobei der Farbstoff in blauen Flocken ausfällt. Zur Reinigung wurde er nochmals in Eisessig gelöst und durch Äther gefällt. Er ist sehr leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Natronlauge, ziemlich schwer in Soda, sehr schwer in Wasser, Äther, Benzol.

0.1864 g Sbst.: 0.3331 g CO_2 , 0.0456 g H_2O . — 0.1871 g Sbst.: 18.6 ccm N (17°, 766 mm). — 0.2329 g Sbst.: 0.1032 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_3\text{As}$ (345). Ber. C 48.42, H 2.3, N 12.1, As 21.72.

Gef. » 48.78, » 2.71, » 11.64, » 21.40.

Der gleiche Farbstoff bildet sich auch, wenn man an Stelle der 3.4-Dinitroso-phenyl-1-arsinsäure die 3-Nitro-4-diazimid-phenyl-1-arsinsäure verwendet und im übrigen ganz gleich verfährt.

2- (oder 3-) Dimethylamino-phenazin-8-arsinsäure (Formel X oder XI).

Man geht von der 2-Nitro-3-diazimid-phenyl-1-arsinsäure aus und verfährt im übrigen genau wie bei der Darstellung der 2-Dimethylamino-phenazin-7-arsinsäure.

Dieser Farbstoff hat eine rotstichigere Nuance als der vorher beschriebene. Er ist auch leicht löslich in Eisessig und Alkohol, dagegen nicht löslich in Natronlauge, indem der orthoständige Arsen-säurerest durch die Basizität des Phenazinstickstoffes offenbar neutralisiert wird.

2.3-Diamino-phenazin-7-arsinsäure (Formel XII).

5.7 g 3-Nitro-4-diazimid-phenyl-1-arsinsäure und 2.1 g o-Phenylendiamin werden in 20 ccm Eisessig erwärmt. Die Reaktion tritt unter Stickstoffentwicklung ein und geht hierauf ohne weiteres Erhitzen zu Ende. Dabei gerät die ganze Flüssigkeit ins Sieden. Nach Beendigung der Reaktion filtriert man in Äther, wobei das Acetat des Farbstoffes als ziegelrotes Pulver ausfällt. Es ist leicht löslich in Eisessig, ziemlich löslich in verdünnter Salzsäure, schwer in Alkohol, unlöslich in Alkalien. Wird die saure Lösung mit Ammoniak versetzt, so fällt die Base als schmutziggelber Körper aus. Die Diamino-phenazin-arsinsäure läßt sich schwer reinigen, so daß die Analysen nicht sehr gut stimmten. Leicht erhält man dagegen die Diacetyl-Verbindung rein, wenn man die essigsäure Lösung der 2.3-Diamino-phenazin-7-arsinsäure mit Essigsäureanhydrid kocht. Hier-

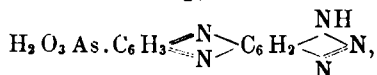
bei scheidet sich die Diacetylverbindung als gelbbraunes, in Alkalien lösliches Pulver ab.

0.1841 g Sbst.: 22.3 ccm N (17.5°, 748 mm). — 0.2672 g Sbst.: 0.1020 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{16}H_{13}O_5N_4As$ (416). Ber. N 13.44, As 18.02.

Gef. » 13.82, » 18.43.

Die Azoimido-Verbindung,



fällt als braunes, in Alkali nicht lösliches Pulver aus, wenn man eine Lösung von 2 g Diaminophenazin-arsinsäure in 20 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser mit 15 ccm 2-n. Natriumnitritlösung versetzt.

0.2480 g Sbst.: 0.1102 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{12}H_7O_3N_5As$ (344). Ber. As 21.80. Gef. As 21.44.

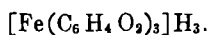
41. Karl Binder und R. F. Weinland:

Über eine neue scharfe Reaktion auf elementaren Sauerstoff.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

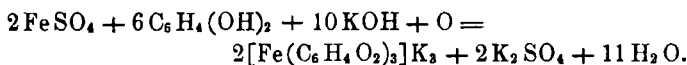
(Eingegangen am 10. Januar 1913.)

Wie wir früher feststellten¹⁾, enthält die tiefrote Lösung, welche auf Zusatz von Alkalien zu einer Lösung von Brenzcatechin und Ferrisalz entsteht, Alkalisalze einer dreibasischen intensiv roten Tribrenzcatechin-ferrisäure der Formel



Von dieser Säure konnten das tertiäre Kaliumsalz, ferner das tertiäre und primäre Natriumsalz und endlich das tertiäre und sekundäre Ammoniumsalz dargestellt werden.

Wir haben dann weiter beobachtet, daß auf Zusatz von Alkalien zu einer Lösung von Ferrosulfat und Brenzcatechin gleichfalls Alkalisalze dieser roten Tribrenzcatechin-ferrisäure entstehen, wobei der zur Oxydation des Ferrosalzes nötige Sauerstoff mit großer Geschwindigkeit aus der Luft aufgenommen wird:



Arbeitet man in einer möglichst sauerstofffreien Atmosphäre, so tritt bei Zusatz der Kalilauge nur eine ganz blaßrote Färbung auf.

¹⁾ B. 45, 148, 1113 [1912].