

Die wäßrige Lösung wurde dagegen beim Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel entfärbt. Die farblose, milchige Flüssigkeit wurde im Exsiccator zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, vom Schwefel abfiltriert und das Filtrat von neuem eingedunstet. Das so erhaltene Produkt zeigte alle Eigenschaften des Dihydrotetrazins und konnte mit salpetriger Säure leicht wieder in Dimethyl-tetrazin übergeführt werden.

201. P. Ehrlich[†] und P. Karrer: Arseno-Metallverbindungen¹⁾.

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 9. September 1915.)

Die Verbindungen mit dreiwertigem Arsen zeichnen sich bekanntlich durch ihren stark ungesättigten Charakter aus, der sie zu den verschiedenartigsten Reaktionen befähigt. Schon vor längerer Zeit²⁾ haben wir beobachtet, daß solche aromatische Arsenverbindungen mit dreiwertigem Arsen auch die Fähigkeit besitzen, mit Salzen verschiedener Metalle zu komplexen Verbindungen zusammenzutreten, die durch ihre intensive Farbe und ihre große Beständigkeit charakterisiert werden. Der Gültigkeitsbereich dieser Reaktion ist sehr groß: er erstreckt sich einerseits auf alle Arsenverbindungen, unter bestimmten Bedingungen auch auf verschiedene Arsenoxyde und Arsine, anderseits auf die Salze von Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber, Palladium, Platin, Iridium, Ruthenium und Osmium.

Aus pharmazeutischem Interesse haben sich unsere chemischen Untersuchungen besonders eingehend mit den Metall-Additionsverbindungen des 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzols befaßt, und es soll darum auch an diesem Beispiel im Folgenden die ganze Erscheinung erläutert werden. Was für das Diamino-dioxy-arsenobenzol hier ausgeführt wird, gilt mutatis mutandis auch für alle anderen Arsenverbindungen.

Wenn man eine Lösung von Diamino-dioxy-arsenobenzol-chlorhydrat, etwa in Wasser oder Methylalkohol, mit einigen Tropfen Silber-

¹⁾ Diese Arbeit wurde noch vor dem leider so früh und rasch erfolgten Tode meines hochverehrten Chefs niedergeschrieben. Über die Arseno-Metallverbindungen hatte Exz. Ehrlich zum ersten Mal auf seinem Londoner Vortrag im Sommer 1913 gesprochen. P. Karrer.

²⁾ Vergl. hierzu die D. R.-P. 268 220, 268 221, 270 253, 270 256, 270 257 270 258, 270 259.

nitratlösung versetzt, so tritt eine intensive Rotbraunfärbung ein, es fällt aber kein Chlorsilber aus. In der Lösung lassen sich auch keine Silberionen nachweisen. Das Silbersalz ist also für den analytischen Nachweis verschwunden, d. h. es ist komplex gebunden worden.

Ganz ähnlich ist die Erscheinung bei Verwendung von Goldchlorid an Stelle von Silbernitrat. Die entstandene Färbung ist rotbraun, die Goldreaktionen sind verschwunden. Fügt man nun aber mehr von der Metallsalzlösung, z. B. von Goldchlorid, hinzu, so wird einmal ein Punkt erreicht, wo plötzlich ein dicker Niederschlag von metallischem Gold ausfällt. Wird davon abfiltriert, so erweist sich das Filtrat als farblos; es enthält also keine Arsenoverbindung mehr, dafür aber läßt sich darin Arsinsäure nachweisen. Wie erklärt sich nun dieser ganze Vorgang?

Um die Zusammensetzung und Konstitution dieser eigenartigen Metallkomplexsalze aufzuklären, wäre es natürlich erwünscht gewesen, sie in krystallisierter Form zu bekommen, wodurch auch Garantie für ihre Einheitlichkeit und Reinheit gegeben worden wäre. Leider neigen sie aber noch viel weniger zur Krystallisation als die Arsenoverbindungen selbst, so daß auf diesem Wege nichts zu erreichen war. Wir haben uns darum bemüht, die Konstitution auf andere Weise aufzuklären.

Zu diesem Zweck haben wir 0.1 g 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-chlorhydrat (Molekulargewicht etwa 475) in 50 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit 1-prozentiger Goldchloridlösung titriert. Zuerst färbte sich die Flüssigkeit braunrot, nachdem aber 13—14 ccm der Goldlösung¹⁾ zugeflossen waren, begann metallisches Gold sich abzuscheiden. Daraus geht hervor, daß 0.1 g Diamino-dioxy-arsenobenzol höchstens 0.13—0.14 g Goldchlorid aufzunehmen, komplex zu binden vermag. Berechnet man nun, wie viele Molekel das auf 1 Molekel Salvarsan ausmacht, so findet man, daß 0.128 g Goldchlorid auf 0.1 g Diamino-dioxy-arsenobenzol genau 2 Moleküle ergeben. Daraus folgern wir als ersten wichtigen Satz: 1 Mol. Diamino-dioxy-arsenobenzol vermag im Maximum 2 Mol. Goldchlorid komplex zu binden.

Wir haben dann die obige Titration der Diaminodioxyarsenobenzol-Lösung mit Goldchlorid noch weiter geführt und zwar bis zu dem Punkt, wo durch weiteren Zusatz von Goldchloridlösung kein Gold mehr ausgefällt wird. Dazu wurden ca. 18 ccm der Goldchloridlösung verbraucht²⁾. Um 0.1 g Diamino-dioxy-arsenobenzol mit 1-pro-

¹⁾ Der Beginn der Ausflockung ist natürlich nicht absolut scharf zu bestimmen.

²⁾ Ganz exakt ist der Punkt schwer festzustellen.

zentiger Goldchloridlösung bis zur Arsinsäure zu oxydieren sind aber theoretisch 17.0 ccm erforderlich. Es ergibt sich somit aus den beiden Zahlen, daß das Diamino-dioxy-arsenobenzol tatsächlich durch Goldchlorid bis zur Arsinsäure oxydiert werden kann, was durch Isolierung der Amino-phenol-arsinsäure aus der titrierten Flüssigkeit bestätigt werden konnte.

Über den Verlauf der Reaktionen, die sich bei der Titration mit Goldchloridlösung abspielen, müssen wir uns zusammenfassend also folgendes Bild machen: Zuerst wird das Goldsalz von der Arsenoverbindung aufgenommen, komplex gebunden und zwar so lange, bis 2 Mol. addiert sind. Ein weiterer Zusatz von Goldchlorid leitet dann die Oxydation der Arsenoverbindung ein; hierbei zerfällt natürlich auch die Komplexverbindung; es wird das vorher komplex gebundene Goldchlorid wieder frei und wirkt nun ebenfalls zerstörend und oxydierend auf weitere Moleküle der Komplexverbindung. Für die ganze Oxydation der Arsenoverbindung zur Arsinsäure ist also nur ungefähr die theoretische Menge Goldchlorid notwendig und der Umstand, daß zuerst ein Teil des Goldsalzes chemisch gebunden war, ist für den Oxydationswert ohne Bedeutung.

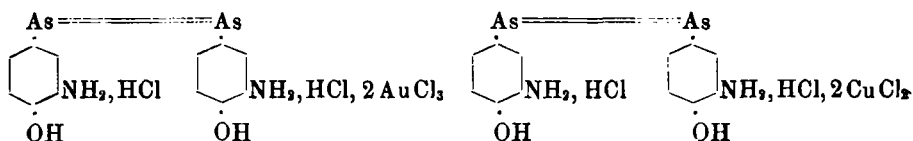
Wir konnten oben den Satz aufstellen: 1 Mol. Salvarsan kann im Maximum 2 Mol. Goldchlorid addieren. Nun ist Goldchlorid aber eine Verbindung, in der das Metallatom nur eine Koordinationsstelle frei hat, nur eine Nebenvalenz betätigen kann, wie aus der Existenz zahlreicher Verbindungen wie $\text{Cl}_2\text{Au} \dots \text{HCl}$, $\text{Cl}_2\text{Au} \dots \text{H}_2\text{O}$ usw. hervorgeht. Es war natürlich von größtem Interesse nun zu sehen, wie sich ein Metallsalz verhält, das mehr, z. B. 2 freie Nebenvalenzen betätigen kann. Hierzu wären Kupfersalze geeignet, die bekanntlich Additionsverbindungen vom Typus $\text{Cl}_2\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \end{smallmatrix}$, z. B. $\text{Cl}_2\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{O} \end{smallmatrix}$ oder $\text{Cl}_2\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix}$ bilden können.

Wenn man eine methylalkoholische Lösung von Diamino-dioxy-arsenobenzol-chlorhydrat mit einer Lösung von Kupferchlorid in Methylalkohol versetzt, so schlägt die Farbe nach ziegelrot um, und es fällt direkt ein roter Niederschlag aus, in dem das komplexe Kupfersalz des Diamino-dioxy-arsenobenzols vorliegt. Die Frage, wie viel Kupfersalz gebunden werden kann, läßt sich aber nicht nach der beim Goldsalz beschriebenen Methode lösen, weil auch ein Überschuß von Kupferchlorid von der Arsenoverbindung nicht sichtbar reduziert wird.

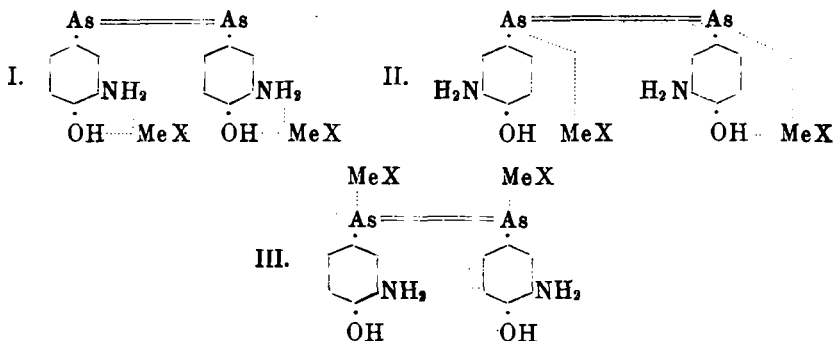
¹⁾ Daneben sind bekanntermaßen auch zahlreiche Körper der Formel $\text{Cl}_2\text{Cu} \dots 4\text{R}$, z. B. $\text{Cl}_2\text{Cu} \begin{smallmatrix} \text{NH}_3 & \text{NH}_3 \\ \diagup & \diagdown \\ \text{NH}_3 & \text{NH}_3 \end{smallmatrix} 4\text{NH}_3$, beschrieben.

Dagegen ließ sich die Frage in diesem Fall infolge der Schwerlöslichkeit des komplexen Kupfersalzes rein analytisch leicht entscheiden: die Diamino-dioxy-arsenobenzol-Lösung wurde das eine Mal mit 1 Mol. Salz, das andere Mal mit 2 Mol. Kupferchlorid versetzt, der ausgefallene Niederschlag abgenutscht und sehr gut ausgewaschen. Die Analyse ergab, daß der Kupfergehalt der beiden Präparate verschieden war und das erste Mal auf die Formel einer Additionsverbindung aus 1 Mol. Diamino-dioxy-arsenobenzol und ein Mol. Kupferchlorid, das zweite Mal auf eine solche mit 2 Mol. Kupferchlorid stimmte. Daraus geht hervor, daß 1 Mol. Diamino-dioxy-arsenobenzol ebenfalls 2 Mol. Kupferchlorid zu binden vermag.

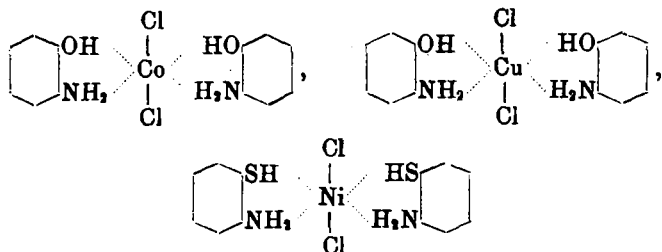
Verallgemeinernd lassen sich die Befunde etwa folgendermaßen zusammenfassen: Das Diamino-dioxy-arsenobenzol vermag zwei Nebenvalenzen zu betätigen und infolgedessen im Maximum 2 Molekel eines Metallsalzes zu addieren. Hierbei scheint die Größe des Affinitätsrestes der Metallsalze nur von untergeordneter Bedeutung zu sein. Die Formeln für die Diamino-dioxy-arsenobenzol-Gold- und die Diamino-dioxy-arsenobenzol-Kupfer-Verbindung sind:



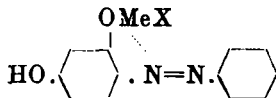
Über die Konstitution unserer Metallkomplexverbindungen kann man sich dreierlei Vorstellungen machen: es wäre denkbar, daß das Metall von der *o*-Amino-phenol-Gruppe gebunden würde (Formel I), zweitens, daß die Phenol- und Arseno-Gruppe zusammen die Bindung bewirken (Formel II), oder endlich, daß die Restaffinität der Arseno-Gruppe allein die Addition zu bewirken vermag. (Formel III):



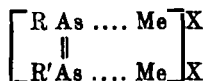
Komplexsalze, die analog Formel I konstituiert sind, sind zahlreich bekannt¹⁾, z. B.:



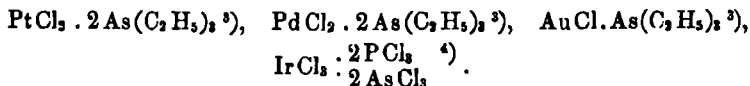
Verbindungen, die nach Formel II konstituiert sind, wären gewisse Analoga zu den von Möhlau und Steimig²⁾ beschriebenen Komplexsalzen der *o*-Oxyazofarbstoffe, z. B. folgender Formel:



Es hat sich nun aber herausgestellt, daß unsere Diamino-dioxy-arsenobenzol-Komplexsalze tatsächlich nach Formel III aufgebaut sein müssen. Das geht daraus hervor, daß nicht nur das Diamino-dioxy-arsenobenzol, nicht nur alle andern kernsubstituierten Arsenverbindungen, sondern auch das unsubstituierte Arsenobenzol selbst die gleichen Metallkomplexsalze zu bilden vermag. Die dreiwertigen Arsenatome betätigen je eine Nebenvaleenz, und die Metallkomplexsalze sind folgendermaßen zu formulieren:



Ganz ohne Analoga ist diese Erscheinung nicht. Es waren schon früher einige Metall-Additionsverbindungen von tertiären Arsenen und von Arsentrichlorid bekannt gewesen, z. B.:



Doch waren das nur einige wenige Fälle geblieben und die allgemeine Gültigkeit der Reaktionen für dreiwertige Arsenderivate war nicht erkannt worden.

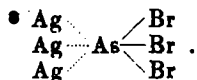
¹⁾ August Metzler, Inaug.-Dissert., Universität München 1910.

²⁾ Zeitschr. f. Farben- und Textilindustrie 3, 358 u. ff.

³⁾ Aug. Cahours und H. Gal, C. r. 70, 849, 1380; 71, 208.

⁴⁾ G. Geisenheimer, C. r. 110, 40, 1004, 1336; 111, 40.

Lange nach Abschluß unserer Versuche (vergl. die Patente der Höchster Farbwerke) haben dann S. Hilpert und F. Herrmann eine interessante Arbeit¹⁾ veröffentlicht, in der sie Metall-Additionsverbindungen mit Arsentrihaloiden beschreiben, in denen Metall als solches gebunden wird. Für die Silberverbindung wird folgende Formel aufgestellt:

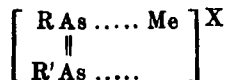


Merkwürdig und abweichend von unseren Arsenometallsalzverbindungen bleibt hier immerhin, daß Arsentrichlorid oder Arsentribromid 3 Nebenvalenzen betätigen soll.

Ebenfalls lange nach Beendigung unserer Arbeiten hat Danysz im Institut Pasteur in Paris zwei Abhandlungen publiziert, in denen er mitteilt, daß es ihm gelungen sei, Additionsverbindungen von Diaminodioxyarsenobenzol mit Silbersalzen herzustellen. Seine Befunde, die sich übrigens einzig auf biologische Versuche beschränken und die chemische Seite außer Betracht lassen, sind sonst den unsrigen ähnlich²⁾. —

Die Bildungstendenz der Arsenometallsalze ist ganz außerordentlich groß. Sie ist so groß, daß in einer Reaktionsflüssigkeit, in der eine Arsinsäure mit Hydrosulfit oder unterphosphoriger Säure schnell zur Arsenoverbindung reduziert wird und in der außerdem Metallsalz wie Goldchlorid oder Kupferchlorid enthalten ist, das Metallsalz nicht zum Metall reduziert wird, sondern sich noch vorher an die Arsenverbindung anzulagern vermag — gewiß eine sehr eigenartige Erscheinung!

Wir haben oben den Satz ableiten können, daß eine Arsenoverbindung im Maximum zwei Moleküle eines Metallsalzes addieren kann. Dabei haben wir die stille Voraussetzung gemacht, daß vielleicht noch solche Additionsverbindungen existieren, die nur die Hälfte des Metallsalzes gebunden enthalten, d. h. wo die Restaffinität nur eines Arsenatoms abgesättigt wird gemäß der Formel:



¹⁾ B. 46, 2218 [1913].

²⁾ Zur Wahrung unserer Priorität möchten wir hier nochmals feststellen, daß unsere erste Patentanmeldung bereits im Juli, die späteren im Herbst 1912 erfolgten, während die Publikationen von Danysz vom Januar und März 1914 datiert sind.

Leider läßt sich nun aber diese Annahme, die theoretisch gewiß eine große Wahrscheinlichkeit hat, experimentell nicht an allen Beispielen einwandfrei beweisen. Die unerfreulichen physikalischen Eigenschaften der Arsenometallsalze, die zudem meistens ganz ähnliche Löslichkeiten besitzen wie die zugehörigen Arsenoverbindungen, machen eine scharfe Trennung von diesen zur Unmöglichkeit. Bei der Kupferverbindung, deren Chlorhydrat sich vor dem Diaminodioxyarsenobenzol durch relative Schwerlöslichkeit auszeichnet und die deshalb leicht von jenem zu trennen ist, konnte dagegen bewiesen werden, daß solche Additionsverbindungen mit nur einem Molekül Metallsalz wirklich existieren. Die Analyse des mit 1 Mol. CuCl_2 erhaltenen Niederschlages stimmt genau auf die berechnete Formel.

Außer den Arsenoverbindungen enthalten auch die Arsenoxyde und Arsine der Formeln:



dreiwertige Arsenatome. Wir haben schon zu Anfang erwähnt, daß sie unter Umständen auch befähigt erscheinen, Metallsalze zu addieren. Allerdings ist bei ihnen die Reaktion bei weitem nicht so allgemein wie bei den Arsenoverbindungen. Bei den Arsenoxyden scheint die Restaffinität des Arsens sehr geschwächt zu sein und sie scheint namentlich auch durch die Kernsubstituenten stark beeinflußt zu werden, so daß einzelne Verbindungen überhaupt keine Additionsfähigkeit mehr besitzen, andere nur in sehr abgeschwächtem Maß. — Bei den Arsinen ist aber das Umgekehrte der Fall. Dort ist die Restaffinität sehr stark, aber auch ihr Reduktionsvermögen auf Metallsalze ist so groß, daß die Metall-Additionsverbindungen oft nur Augenblicke lang beständig sind und sofort unter Ausflockung des reduzierten Metalls spontan zerfallen. Das ist z. B. beim Quecksilbersalz des Aminophenolarsins der Fall. Nach ihrem ganzen Charakter laden sowohl die Metalladditionsverbindungen der Arsenoxyde wie die der Arsine viel weniger zu eingehender Untersuchung ein, weshalb sie auch hier nur gestreift werden sollen.

Im Folgenden geben wir noch eine kurze Übersicht über die wichtigsten Eigenschaften, besonders auch der Farben einiger Metallkomplexsalze des Diamino-dioxy-arsenobenzols:

Kupfersalz, orangegelbes Pulver (sowohl das mit einem als auch mit 2 Mol. CuCl_2), löst sich in mäßig konzentrierter Natronlauge. Das Chlorhydrat ist ziemlich leicht löslich in Wasser, Glycerin und Glykol.

Silbersalz, gelbbraunes Pulver, Lösung des Chlorhydrates braunrot, leicht löslich in Natronlauge. Das Chlorhydrat ist sehr leicht löslich in Wasser.

Goldsalz, die wäßrige Lösung ist etwas heller als beim Silbersalz, braunrot. Löst sich leicht in Wasser und Natronlauge.

Quecksilbersalz (mit HgCl_2). Gelbes körniges Pulver. Entsteht bei Vereinigung methylalkoholischer Lösungen der Komponenten. Wird von Wasser und noch schneller von Natronlauge unter Abscheidung von metallischem Quecksilber zersetzt.

Platinsalz, braunes Pulver, leicht löslich in Wasser mit rotbrauner Farbe, ebenso in Natronlauge.

Palladiumsalz, braunschwarzes Pulver, leicht löslich in Wasser und Natronlauge.

Bei der biologischen Prüfung der 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-Metallkomplexsalze wurde festgestellt, daß ihre Wirkung auf verschiedene Krankheitserreger gegenüber dem Diamino-dioxy-arsenobenzol noch in manchen Fällen verstärkt ist. Besonders das Kupfersalz mit einem Molekül Kupferchlorid hat sich als sehr stark bactericid erwiesen. Seine abtötende Wirkung auf Trypanosomen ist außerordentlich stark. Versuche von Frl. Leupold im hiesigen Institute haben ergeben, daß bei einer Toxizität von ca. $\frac{1}{500}$ g pro 20 g Mausgewicht eine Dosis von $\frac{1}{40000}$ g genügt, um eine mit Trypanosoma prucei infizierte Maus zu heilen. Die heilende Dosis ist also nur 15‰ der tödlichen — ein außerordentlich günstiger Quotient.

Das Salvarsankupfersalz wurde darum auch bei verschiedenen menschlichen Krankheiten versucht, und die Resultate sind z. T. so erfreulich, daß sie noch auf manchen Erfolg hoffen lassen. Vergl. darüber:

Van den Branden, Arch. f. Schiffs- u. Tropenhygiene, Bd. 17, 845.

Baermann, Münchener med. Wochenschrift, 1914, Bd. 61, 1.

Van den Branden, Arch. f. Schiffs- u. Tropenhygiene, Bd. 18, 743.

Fabry, Münchener med. Wochenschrift, 1915, 147, 149.

Experimenteller Teil.

Da die Arseno-Metallkomplexsalze, wie schon im theoretischen Teil ausgeführt wurde, meistens genau dieselben Löslichkeitsverhältnisse haben wie die ihnen zugrunde liegenden Arsenoverbindungen, so ist es in den meisten Fällen unmöglich, sie einer Reinigung oder Trennung zu unterziehen. Wir verzichten daher darauf, genaue Analysendaten zu veröffentlichen, da sie doch nur bedingten Wert hätten.

Einzig das Kupfersalz läßt sich, da sein Chlorhydrat im Gegensatz zum Diamino-dioxy-arsenobenzol schwer löslich ist, ziemlich leicht genügend rein erhalten, weshalb wir auch mit der Beschreibung dieser Verbindung beginnen wollen.

Kupfer-3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol mit 1 Mol. CuCl_2 .

Zur Darstellung werden z. B. 100 g Diamino-dioxy-arsenobenzol-chlorhydrat in 1600 ccm Methylalkohol gelöst, dazu 16 ccm gesättigte alkoholische Salzsäure gefügt und dann unter Turburieren eine Lösung von 35.8 g krystallisiertem Kupferchlorid ($\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) in 400 ccm Methylalkohol fließen gelassen. Das Kupfersalz fällt aus. Man läßt die Flüssigkeit in 8 l Äther fließen, nutsch den ziegelroten Niederschlag ab, wäscht ihn mit Äther gut aus und trocknet im Hochvakuum. — Die ganze Operation wird zweckmäßig in einer Stickstoff- oder Kohlensäure-Atmosphäre vorgenommen.

Das Kupfersalvarsan ist ein rot- bis orangegelbes Pulver, mäßig löslich in Wasser, leichter in Glycerin und Glykol. In etwa 2-fach-normaler Natronlauge löst es sich leicht. Dabei wird also kein Kupferhydrat abgeschieden, erst wenn man die alkalische Lösung erhitzt, so zersetzt sie sich allmählich.

0.1725 g Sbst.: 0.1638 g CO_2 , 0.0437 g H_2O . — 0.1926 g Sbst.: 7.7 ccm N (19°, 762 mm). — 0.1294 g Sbst.: 0.0714 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. — 0.1915 g Sbst.: 0.0188 g CuO .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{As}_2\text{O}_7\text{N}_2, 2\text{HCl}, \text{CuCl}_2$.

Ber. C 25.15, H 2.44, N 4.88, As 26.18, Cu 10.99.

Gef. „ 25.9. „ 2.83, „ 4.61, „ 26.64, „ 10.6.

3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-Kupfersalz mit 2 Mol. CuCl_2 .

Bei der Darstellung wird genau nach der Vorschrift verfahren, die oben für das Kupfersalz mit 1 Mol. CuCl_2 gegeben wurde, nur daß hier 71.6 g Kupferchlorid auf 100 g Salvarsan verwendet werden. Die Eigenschaften dieser Verbindung sind ebenfalls ganz ähnlich denjenigen des oben beschriebenen Kupfersalzes.

0.3630 g Sbst.: 0.0790 g CuO .

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{As}_2\text{O}_7\text{N}_2, 2\text{HCl}, 2\text{CuCl}_2$. Ber. Cu 17.7. Gef. Cu 17.34.

Darstellung eines Kupfer-diamino-dioxy-arsenobenzols durch direkte Reduktion von Amino-phenol-arsinsäure und Kupferchlorid mittels Hydrosulfits.

10 g 3-Amino-4-oxy-phenylarsinsäure werden in 100 ccm Wasser + 43 ccm 2n.-Natronlauge gelöst, 3.64 g krystallisiertes Kupferchlorid zugefügt und die Lösung unter Turburieren auf 50° erwärmt. Dann fügt man eine wäßrige Lösung von 100 g Natriumhydrosulfit und hierauf noch 43 ccm 2n.-Natronlauge dazu und rührt 2 Stunden lang bei 50° weiter. Die Arsenokupferverbindung fällt hierbei in gelb-

braunen Flocken aus. Nach 2 Stunden wird abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Sehr leicht löslich in verdünnter Salzsäure und Natronlauge.

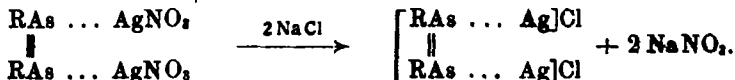
0.2270 g Sbst.: 0.0571 g CuO. — 0.1804 g Sbst.: 0.0841 g $Mg_2As_2O_7$.

Cu 20.0, As 22.5.

Daraus ergibt sich das Atomverhältnis 0.31:0.30 oder 1:1. Durch ein Atom Arsen wurde also ein Atom Kupfer gebunden.

Darstellung eines Additionsproduktes von 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol mit Silbernitrat.

1 g Diamino-dioxy-arsenobenzol-chlorhydrat wird in 30 ccm Methylalkohol gelöst und mit einer methylalkoholischen Lösung von 0.716 g Silbernitrat vereinigt. Die rotbraune Flüssigkeit wird in Äther einfließen gelassen, wobei ein brauner, flockiger Niederschlag ausfällt. Abnutschen, mit Äther auswaschen. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Natronlauge, Methylalkohol usw. Wenn man die wäßrige Lösung mit Kochsalzlösung versetzt, so fällt ein braungelber Niederschlag aus, der in Wasser mäßig löslich, in Kochsalzlösung wenig löslich ist. Höchstwahrscheinlich liegt in ihm das Chlorid unserer Silberadditionsverbindung vor:



Die Analyse der Silbernitrat-Verbindung ergab folgenden Silbergehalt:

0.2799 g Sbst.: 0.1020 g AgCl.

$C_{12}H_{12}As_2O_4N_2, 2HCl, 2AgNO_3$. Ber. Ag 27.7. Gef. Ag 27.4.

Bei Verwendung von nur der Hälfte Silbernitrat, also 0.358 g auf 1 g Diamino-dioxy-arsenobenzol-chlorhydrat bekommt man eine Verbindung, die ganz ähnliche Eigenschaften hat wie die oben beschriebene Verbindung. Ihre Analyse ergab:

0.2352 g Sbst.: 0.0584 g AgCl.

$C_{12}H_{12}As_2O_4N_2, 2HCl, 1AgNO_3$. Ber. Ag 17.2. Gef. Ag 17.08.

Darstellung einer Quecksilber-Additionsverbindung von Diamino-dioxy-arsenobenzol.

1 g 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-chlorhydrat gelöst in 20 ccm absolutem Methylalkohol wird mit einer methylalkoholischen Lösung von 0.61 g Quecksilberchlorid und einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure versetzt. Die hellgelbe Farbe der Lösung schlägt nach orange über und es beginnt nach wenigen Augenblicken die Ausscheidung

des Additionsproduktes. Zur Vervollständigung der Fällung wird noch etwas Äther zugesetzt.

Diese Quecksilber-Additionsverbindung ist leicht löslich in Methylalkohol, Glycerin, ziemlich leicht in angesäuarter Jodkalium-Lösung. Durch Wasser wird sie zersetzt, besonders leicht in der Wärme. In Kochsalzlösung, ebenso in Jodkalium ist sie unlöslich.

Unter Verwendung von Quecksilberjodid an Stelle von Quecksilberchlorid entsteht eine ganz ähnliche, gelbrote Verbindung, die sich auch in Wasser ziemlich gut löst und dagegen viel beständiger ist als das Quecksilberchloridsalz.

Goldchlorid-Additionsverbindungen des 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzols.

Diese Verbindungen werden erhalten durch Vereinigung der methylalkoholischen Lösungen von 1.5 g 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-chlorhydrat und 2 g resp. 1 g Goldchlorid und Fällung der Körper mit Äther. Die braungelben Pulver sind sehr leicht löslich in Natronlauge, Alkohol.

Platinchlorid-Verbindung des 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-chlorhydrats.

Auch dieses Additionsprodukt bildet sich momentan beim Vereinigen der methylalkoholischen Lösungen der beiden Komponenten in äquimolekularem Verhältnis.

Braunes Pulver, löst sich in Wasser, Natronlauge und Alkoholen.

Metall-Additionsverbindungen des unsubstituierten Arsenobenzols, $C_6H_5 \cdot As : As \cdot C_6H_5$.

3 g Arsenobenzol werden in Pyridin gelöst, dazu eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1.7 g Silbernitrat gefügt. Sogleich schlägt die Farbe der Lösung nach tief schwarzbraun um. Durch Füllen mit Alkohol-Äther wird ein schwarzes in Wasser und den meisten anderen Lösungsmitteln unlösliches Pulver erhalten.

Die Kupferverbindung des Arsenobenzols kann zum Beispiel leicht durch Reduktion eines Gemisches von 4 g Phenylarsinsäure und 3.4 g krystallisiertem Kupferchlorid mittels unterphosphoriger Säure gewonnen werden. Sie ist ein rotbraunes, in allen Solvenzien unlösliches, amorphes Pulver.