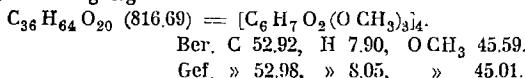


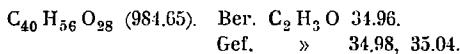
0.1708 g Sbst.: 0.3317 g CO₂. 0.1228 g H₂O. — 0.1505 g Sbst. (nach Zeisel): 0.5126 g AgJ.



Auch die Säure-Spaltung geschah wie beim Tetralävoglucosan. Als Spaltprodukte traten auf: 1. zu 1/8 des Moleküls Tetramethyl-glucose (nachgewiesen als Anilid vom Schmp. 137°), 2. ein in absolut. Äther löslicher Körper zur Hälfte, und 3. ein in Aceton löslicher Rückstand, ca. 1/4 der angewandten Menge.

Octacetyl-tetraglucosan.

Die Verbindung wird nach den Angaben von Pictet durch Kochen von Tetraglucosan mit Essigsäure-anhydrid und entwässertem Natriumacetat hergestellt. Nach dem Eingießen in Wasser wurde das ausfallende Produkt in Benzol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und mit Petroläther ausgefällt. Da Pictet nur die Elementaranalyse angibt, teilen wir die Daten für den Acetylgehalt und das Molekulargewicht mit. Der Schmp. wurde ebenfalls zu 84—86° gefunden.



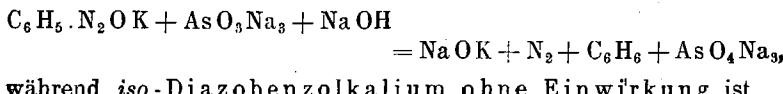
0.3014 g Sbst. verbrauchten 24.5 ccm $n/10$ -NaOH. — 0.2100 g Sbst. verbrauchten 17.1 ccm $n/10$ -NaOH.

0.2104 g Sbst., 12.5 g Benzol: Gefrierp.-Erniedrig. 0.09°. — 0.6005 g Sbst., 12.5 g Benzol: Gefrierp.-Erniedrig. 0.24°.
Gef. Mol.-Gew. 954, 1021.

329. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Stickoxyd- und Hydroxylamin-Verbindungen auf tert. Natriumarsenit.

(Eingegangen am 21. August 1922.)

Vor 10 Jahren habe ich in diesen Berichten¹⁾ die Mitteilung gebracht, daß norm. Diazobenzolkalium Natriumarsenit glatt zu Arsenat zu oxydieren vermag, wobei unter Entstehung von Benzol Stickstoff entweicht nach:



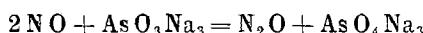
¹⁾ B. 45, 821 [1912] und 48, 59 [1915].

Diesen auffälligen Unterschied der *normalen* von den *iso*-Diazoverbindungen habe ich damit erklärt, daß die *norm.* Diazoverbindungen ein reaktives, leicht abspaltbares (labiles), vierwertiges Sauerstoffatom, wie es im $H_2O : O \cdot H$ bzw. $H \cdot O \cdot O \cdot H$ angenommen wird und welches sich, wie schon lange bekannt ist, glatt an Arsenit addiert, die *iso*-Diazoverbindungen dagegen ein gewöhnliches, zweiwertiges Sauerstoffatom enthalten.

In Verfolg dieser Reaktion teile ich nachstehend das Resultat der Einwirkung von verschiedenen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen, welche den Sauerstoff direkt am Stickstoff gebunden als $:N : O$ (Stickoxyd) und als $:N \cdot OH$ (Hydroxylamin-Verbindung) enthalten, auf *tert.* Natriumarsenit mit.

Einwirkung von Stickoxyd.

Das aus Ferrocyanalkalium, Natriumnitrit und Essigsäure nach den Angaben von Ch. von Deventer¹⁾ dargestellte Stickoxyd wird durch eine Natriumarsenit-Lösung, bereitet aus 4 g As_2O_3 in 24 g 20-proz. Natronlauge, geleitet. Unter Selbsterwärmung und Entweichen eines Gases, welches sich an der Luft nicht mehr rötete und einen glimmenden Holzspan zur Entflammung brachte, trat Reaktion ein. Im wäßrigen Auszug der Asche des Holzspans wurde Salpetersäure mit Diphenylamin-Schwefelsäure nachgewiesen, wodurch sich das farblose Gas als Stickoxydul²⁾ erwies. Die Reaktionsflüssigkeit, mit einigen Tropfen Alkohol versetzt, erstarrte sofort zu einem Brei von Krystallnadeln, welche die Reaktionen von Arsenat zeigten. Einwirkung dürfte damit nach:



stattgefunden haben.

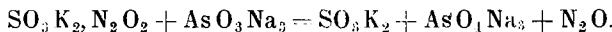
Einwirkung von Stickoxyd-Kaliumsulfit.

Eine schwach gelblich gefärbte Lösung von Stickoxyd-Kaliumsulfit — hergestellt durch Einleiten von Stickoxyd in eine mit überschüssiger Kalilauge stark alkalisch gemachte, frisch bereitete Kaliumsulfit-Lösung — wurde mit überschüssiger Natriumarsenit-Lösung versetzt. Unter Entfärbung und Entweichen eines farblosen Gases, das sich an der Luft nicht mehr rötete, trat Reaktion ein: Stickoxydul. Aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisierte Na-

¹⁾ B. 26, 590 [1893].

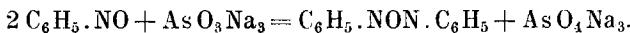
²⁾ B. 45, 1663 [1912].

triumarsenat aus. Die Lösung enthielt außerdem noch Sulfit und nur sehr wenig Sulfat nach:

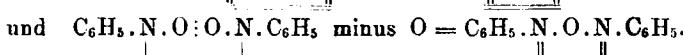
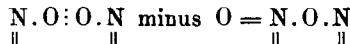


Einwirkung von Nitroso-benzol.

4 g frisch bereitetes Nitroso-benzol wurde mit einer Lösung von 5 g As_2O_3 in 30 g 20-proz. Natronlauge zusammengebracht. Bei Zimmertemperatur zeigte sich keine Einwirkung. Erst beim Erhitzen auf dem kochenden Wasserbade trat zuerst unter Grünfärbung, später Rotfärbung Reaktion ein. Die schwach rötlich gefärbte, erkaltete Flüssigkeit enthält Krystallnadeln, welche durch ihren Schmp. von 37° als Azoxybenzol festgestellt wurden. Beim Eindampfen krystallisierte Natriumarsenat aus. Außerdem wurden durch Wasser dampf-Destillation noch geringe Mengen von Anilin festgestellt. Die Reaktion dürfte damit verlaufen sein nach:



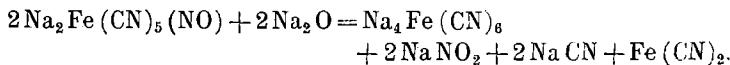
Stickoxyd und Nitroso-benzol haben somit oxydierende Eigenschaften: 2 Mol. geben 1 Atom Sauerstoff ab unter Entstehung von Stickoxydul bzw. Azoxybenzol. Es ist dies um so auffälliger, als Stickoxyd bekanntlich an der Luft Sauerstoff unter Rotfärbung (Stickstoffdioxyd-Bildung) aufnimmt. Ich möchte für das Stickoxyd und das Nitroso-benzol die von Traube, Brühl, Michaelis und anderen früher gebrauchte Doppelformel, jedoch mit einem vierwertigen, locker gebundenen Sauerstoffatome, wie im $H_2O:O_2H$, zur Diskussion stellen:



Einwirkung von Nitroprussidnatrium.

3 g Nitroprussidnatrium, in 15 g Wasser gelöst, werden mit 2 g As_2O_3 in 12 ccm 20-proz. Natronlauge bei Zimmertemperatur vermischt. Es entsteht eine intensiv dunkelrote Lösung, welche beim Kochen heller wird ohne jede Ausscheidung. Nur Geruch nach Blausäure macht sich bemerkbar. Erkaltet krystallisiert auf Zusatz von wenig Alkohol sehr viel Ferrocyanatnatrium aus. Wird in die Mutterlauge Kohlensäure eingeleitet, so macht sich der Geruch nach Blausäure stark wahrnehmbar. Macht man mit Phosphorsäure sauer, so tritt unter intensiver Blaufärbung

(Eisencyanverbindung) der Geruch nach salpetriger Säure deutlich auf. Natriumarsenat konnte nicht aufgefunden werden. Die Reaktion ist damit so verlaufen, wie wenn kein Arsenit vorhanden gewesen wäre, sondern nur Natronlauge nach:



Der Sauerstoff der Nitrosogruppe im Nitroprussidnatrium hat somit keine oxydierenden Eigenschaften wie der im Stickoxyd und Nitroso-benzol; er ist daher als reaktionslos und zweiwertig zu betrachten.

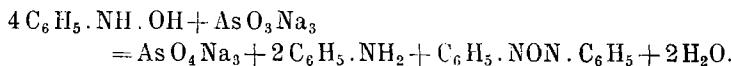
Einwirkung von Hydroxylamin.

Beim Zusammenmischen einer Lösung von 2.8 g salzaurem Hydroxylamin in 10 g Wasser mit einer Lösung von 5 g As_2O_3 in 45 ccm 15-proz. Natronlauge tritt von selbst schwache Erwärmung ein. Erwärmt man im Wasserbade, so entweicht unter starkem Schäumen ein Gas, welches stark nach Ammoniak riecht. Erkaltet krystallisiert Natriumarsenat aus. Da sowohl die Titration des nicht verbrauchten Arsenits mit Jodlösung als auch die Fällung des Arsenats als Magnesium-ammonium-arsenat immer weniger Arsen — meist unter der Hälfte der berechneten Menge — ergaben, als der Gleichung $\text{NH}_2\cdot\text{OH} + \text{AsO}_3\text{Na}_3 = \text{NH}_3 + \text{AsO}_4\text{Na}_3$ entsprechen würde, so dürfte nebenher noch die schon länger bekannte Reaktion $3\text{NH}_2\cdot\text{OH} = \text{NH}_3 + 2\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$ mitverlaufen sein. Auffallend ist, daß das sonst stark reduzierende Eigenschaften besitzende Hydroxylamin gegen Arsenit oxydierende, wie eine Amidopersäure $\text{H}_2\text{N O H}$ nach Haber¹⁾ zeigt.

Einwirkung von β -Phenyl-hydroxylamin.

In eine heiße Lösung von 3 g As_2O_3 in 18 ccm 20-proz. Natronlauge werden 4.4 g Phenyl-hydroxylamin, in Alkohol gelöst, eingetragen. Unter Gelbfärbung und Trübung scheidet sich ein gelbes Öl ab, welches erkaltet und erstarrt den Schmp. 36° zeigte: Azoxybenzol. Außerdem wurde noch Anilin nachgewiesen. Die Reaktionsflüssigkeit erstarrte unter Ausscheidung von Natriumarsenat. Während des Reaktionsverlaufes machte sich ein schwacher Geruch nach Isonitril und ein starker nach Bittermandeln bemerkbar. Azoxybenzol wurde 1.8 g erhalten, berechnet ist 1.98 g nach

¹⁾ B. 29, 2144 [1896] und 53, 444 [1920].



Das β -Phenyl-hydroxylamin zeigt durch die Entstehung von Anilin Peroxyd-Charakter: Anilidopersäure, während die Bildung von Azoxybenzol nur mit dem Vorhandensein einer Nitrosogruppe zu erklären ist. Dieser Doppelcharakter des β -Phenyl-hydroxylamins ist vielleicht der Grund seiner Unbeständigkeit insbesondere gegen alkalische Lösungen.

Das isomere *p*-Amino-phenol, in welches sich β -Phenyl-hydroxylamin beim Behandeln mit Säuren umlagert, ist ohne Einwirkung auf Arsenit.

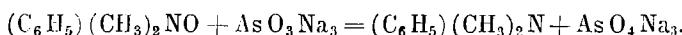
Einwirkung von β -Äthyl-hydroxylamin.

Eine solche alkoholische Lösung¹⁾ wird mit überschüssiger Natriumarsenit-Lösung versetzt. Unter Erwärmung tritt Einwirkung ein. Zur Vollendung der Reaktion wurde noch kurze Zeit gekocht. Beim Erkalten krystallisiert Arsenat aus. Äthylamin wurde als Isonitril, an der Nebelbildung mit Salzsäure und am Geruch, erkannt. Eine weitere Substanz konnte nicht aufgefunden werden. Das β -Äthyl-hydroxylamin zeigt damit im Gegensatz zu β -Phenyl-hydroxylamin nur Peroxyd-Eigenschaft.

Einwirkung von *N*-Dimethyl-anilin-N-oxyd.

An Stelle von Anilin-oxyd, welches ein weiteres Isomeres von β -Phenyl-hydroxylamin wäre, dessen Darstellung bis jetzt aber nicht gelungen ist, wurde ein Derivat desselben, das Dimethylanilin-oxyd²⁾ verwendet.

Eine schwach gelblich gefärbte Lösung von 3 g Dimethylanilin-oxyd, dargestellt nach den Angaben Bambergers, wurde mit 3 g As_2O_3 in 18 g 20-proz. Natronlauge kalt versetzt. Unter Selbsterwärmung und starker Trübung trat Reaktion ein. Die Trübung war *N*-Dimethyl-anilin, welches an seinem Geruche erkannt wurde. Auf Zusatz von Alkohol erstarrte die Flüssigkeit unter Ausscheidung von Natriumarsenat. Einwirkung hat stattgefunden nach:



Einwirkung von Chinin-*N*-oxyd.

Das Chinin-oxyd, $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_3$, enthält nach E. Speyer und A. Becker³⁾ eines seiner drei Sauerstoffatome am dreiwertigen

¹⁾ B. 31, 2055 [1898].

²⁾ B. 32, 347 [1899].

³⁾ B. 55, 1321 [1922].

Stickstoffatom des Piperidin-Komplexes. Wie aus dem Folgenden hervorgeht, addiert sich dieses Sauerstoffatom an Arsenit unter Rückbildung von Chinin.

Eine Lösung von 3.4 g Chinin-oxyd in Alkohol wird in eine heiße Lösung von 1.98 g As_2O_3 in 24 g 10-proz. Natronlauge eingetragen. Es entsteht sofort ein starker weißer Niederschlag von reinem Chinin. Das eingedampfte Filtrat ließ auf Zusatz von Alkohol Nadeln von Arsenat fallen.

Das Dimethylanilin-oxyd und das Chinin-oxyd sind damit keine gewöhnlichen Oxyde mit zweiwertigem Sauerstoff, wie etwa das Benzylsulfoxid, welches auf die gleiche Weise entsteht, aber ohne Einwirkung auf Arsenit¹⁾ ist, sondern Peroxyde mit vierwertigem Sauerstoff wie das Wasserstoffperoxyd.

Das *tert.* Natriumarsenit hat sich durch seine Einwirkung auf Hydroxylamin und seine β -Derivate, auf Stickoxyd, Nitroso-benzol, Dimethylanilin-oxyd und Chinin-oxyd unter Entstehung von Arsenat und seine Nichteinwirkung auf Nitroprussidnatrium und *p*-Amino-phenol auch hier wieder als ein Spezial-Reagens auf vierwertigen, locker gebundenen, reaktiven Sauerstoff erwiesen.

Da infolge der ungünstigen Zeiten das wissenschaftliche Arbeiten in einem Privatlaboratorium allmählich zur Unmöglichkeit wird, so möchte ich die Fachgenossen, welche sich für die Reaktionen mit *tert.* Natriumarsenit interessieren, bitten, zu prüfen, wie in ähnlichen Fällen z. B. die vierwertigen Stickoxyd-Verbindungen von Wieland²⁾, die α -Hydroxylamine von W. Traube³⁾, das Nitramid und die isomere unsersalpetrige Säure von Hantzsch auf Natriumarsenit einwirken.

Chem. Privatlaborat., Weissenburg in Bayern, im August 1922.

¹⁾ B. 47, 638 [1914].

²⁾ B. 55, 1798 [1922].

³⁾ B. 53, 1477 [1920].