

glykols mit ähnlicher Leichtigkeit, wie es zuvor für die Umlagerung der entsprechenden Oxazolinsalze beschrieben war.

0,5 g Phosphorverbindung wurden mit 3 ccm Wasser kurz aufgekocht und dann bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Schon nach $\frac{1}{2}$ Stde. begann die Krystallisation mikroskopischer Nadeln, deren Menge weiterhin auf nahezu 0,4 g stieg. Nach Umkrystallisation aus Eisessig-Äther lag der Zersetzungsschmelzpunkt bei etwa 200° , ebenso der einer Mischung mit dem Chlorhydrat des Dibenzoyl-aminopropylenglykols.

Frl. Charl. Witte haben wir wieder für ihre Hilfe bestens zu danken.

191. H. Lieb und O. Wintersteiner: Aromatische Diarsinsäuren und deren Reduktionsprodukte (III. Mitteilung).

[Aus d. Medizin.-chem. Institut d. Universität in Graz.]

(Eingegangen am 3. April 1923.)

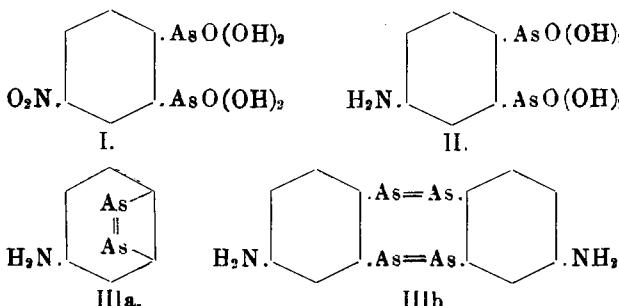
Im Folgenden berichten wir über weitere Versuche zur Darstellung substituierter Phenyl-diarsinsäuren und deren bei der totalen Reduktion mit unterphosphoriger Säure erhaltenen Reduktionsprodukte. Während wir in der II. Mitteilung¹⁾ nur die Darstellung der nitro-, amino- und methyl-substituierten *p*-Phenyl-diarsinsäuren beschrieben haben, konnten wir seither außer der Oxy-, Chlor- und Brom-*p*-diarsinsäure auch substituierte *o*-Diarsinsäuren darstellen. Ausgangsmaterial für die Gewinnung dieser war das *p*-Nitranilin, das beim Verschmelzen mit Arsensäure nach L. Benda²⁾ in allerdings recht unbefriedigender Ausbeute die [5-Nitro-2-amino-phenyl]-arsinsäure liefert. Diazotiert man diese nach Bart und kuppelt dann mit Natrium-arsenit-Lösung, so erhält man die [4-Nitro-phenylen-1.2]-diarsinsäure (I) in guter Ausbeute. Die Nitrogruppe dieser Säure lässt sich am einfachsten nach L. Kalb³⁾ mit Eisenpulver und Eisenchlorid zur Aminogruppe reduzieren und so die [4-Amino-phenylen-1.2]-diarsinsäure (II) leicht gewinnen. Anfangs versuchten wir auch in diesem Falle, wie in den in den früheren Mitteilungen beschriebenen Beispielen, die Reduktion mit Natrium-amalgam in methylalkoholischer Lösung durchzuführen. Trotz Anwendung eines großen Überschusses von Natrium-amalgam führte die Reduktion nicht bis zur Amino-säure, sondern nur zur Bildung einer in Wasser und verd. Salzsäure unlöslichen, anorphen, nur ganz schwach gefärbten Säure. Obwohl die genaue Untersuchung dieses Produktes noch aussteht, glauben wir schon jetzt auf Grund von Beobachtungen bei der Reduktion der [*p*-Nitro-phenyl]-arsinsäure, welche bei der Reduktion ebenfalls als Nebenprodukt oft in großer Menge eine Säure mit gleichen Eigenschaften liefert und die nach unseren bisherigen Analysen als Azoxybenzol-*p,p'*-diarsinsäure betrachtet werden muß, annehmen zu dürfen, daß wahrscheinlich auch hier eine solche Verbindung, also die Azoxybenzol-tetrarsinsäure-3.4.3'.4', vorliegt. Sowohl die Nitro-, als auch die Amino-diarsinsäure krystallisieren aus Wasser leicht in farblosen Nadeln, bzw. Säulen und enthalten im lufttrocknen Zustand 1 Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen über 100° verlieren sie nicht nur ihr Krystallwasser, sondern spalten auch noch aus den beiden *o*-ständigen Arsensäure-Gruppen 1 Mol. Wasser ab und liefern die entsprechenden Anhydride.

¹⁾ B. 56, 425 [1923].

²⁾ B. 44, 3293 [1911].

³⁾ A. 423, 55 [1921].

Die totale Reduktion mit unterphosphoriger Säure führt hier nur von der Amino-säure aus zu einem leicht isolierbaren einheitlichen Produkt. Es entsteht dabei die Amino-arsenobase (IIIa oder IIIb), eine gelbe, amorphe Substanz, die in sehr verd. Salzsäure unter Bildung des Chlorhydrates in Lösung geht und auf Zusatz von Lauge wieder ausfällt. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist sie unlöslich; nur in Pyridin löst sie sich schon in der Kälte leicht. Dieses Verhalten hofften wir für die Bestimmung des Molekulargewichtes benutzen zu können, um endlich zu entscheiden, ob bei der totalen Reduktion von aromatischen Diarsinsäuren monomere oder dimere Arsenverbindungen entstehen, ob also im vorliegenden Falle das der Formel IIIa entsprechende 4-Amino-1,2-arsenophenylen oder das der Formel IIIb entsprechende 4,4'-Diamino-o-diarsenobenzol entstanden ist. Die Versuche, das Molekulargewicht aus der Siedepunkts-Erhöhung unter Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel zu bestimmen, ergaben jedoch keine praktisch verwertbare Siedepunkts-Erhöhung, was wohl dafür zu sprechen scheint, daß in diesem Falle eine kolloidale Lösung infolge Assoziation vorliegen dürfte. Wir möchten übrigens bei dieser Gelegenheit bemerken, daß wir bei den zahlreichen in der Literatur beschriebenen Arsenobenzolen nirgends eine Molekulargewichts-Bestimmung angegeben fanden.



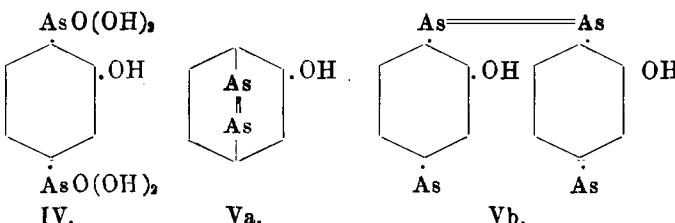
Durch Reduktion der [4-Nitro-phenylen-1,2]-diarsinsäure konnten wir vorläufig noch nicht die Amino-arseno-Verbindung erhalten, wie uns dies bei der isomeren [2-Nitro-phenylen-1,4]-diarsinsäure⁴⁾ ohne Schwierigkeiten gelang. Die Nitro-säure reagierte zwar mit der unterphosphorigen Säure beim Erwärmen auf dem Wasserbade heftig unter Bildung eines gelbroten Körpers, der bei weiterem Erhitzen in Lösung ging, beim Verdünnen mit Wasser in der Kälte wieder ausfiel, jedoch weder in Lauge, noch in verd. Salzsäure löslich war.

Für die Darstellung der [2-Oxy-phenylen-1,4]-diarsinsäure beschritten wir verschiedene Wege. Anfangs versuchten wir nach Benda⁵⁾ folgende Reaktion: Diazotiert man [4-Amino-3-nitro-phenyl]-arsinsäure und behandelt hierauf mit Natriumacetat als mineralsäure-bindendem Mittel, so läßt sich die Nitrogruppe durch die Hydroxylgruppe ersetzen. Die [4-Diazo-3-oxy-phenyl]-arsinsäure ließ sich jedoch mit arseniger Säure nicht zur Oxy-diarsinsäure kuppln. Es konnte nur eine amorphe, braune Substanz von saurem Charakter isoliert werden. An dieser Stelle möchten wir darauf hinweisen, daß sich auch die isomere [4-Oxy-3-amino-phenyl]-arsinsäure nach ihrer Diazotierung

⁴⁾ B. 56, 426 [1923].

⁵⁾ B. 44, 3579 [1911].

nicht mit arseniger Säure zur entsprechenden Oxy-diarsinsäure umsetzen läßt. Es entsteht nämlich hierbei, wie dies bei der Diazotierung von Amino-phenolen die Regel ist, ein Diazo-oxyd, das wir auch isolieren konnten und das sich wohl noch zu Azofarbstoffen, nicht aber mit arseniger Säure kuppeln läßt. Darüber werden wir in einer späteren Mitteilung genauer berichten. In weiteren Versuchen wollten wir durch Umkochen der [2-Amino-phenylen-1.4]-diarsinsäure mit Lauge, analog der Darstellung der [4-Oxy-3-nitro-phenyl]-arsinsäure nach Benda⁶⁾ zur [2-Oxy-phenylen-1.4]-diarsinsäure kommen. Aber auch durch Einwirkung von 50-proz. Kalilauge war der Austausch der Amino- gegen die Hydroxylgruppe nicht zu erreichen. Daher unterwarfen wir schließlich die [2-Amino-phenylen-1.4]-diarsinsäure der Diazotierung, um dann durch Umkochen die Diazo- durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen. Auf diesem Wege gelang es uns, die [2-Oxy-phenylen-1.4]-diarsinsäure (IV) mit guter Ausbeute darzustellen. Aus Wasser kristallisiert sie in farblosen, rhombischen Krystallblättchen, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer oder ganz unlöslich sind. Bei der Reduktion mit unterphosphoriger Säure entsteht zunächst eine in Lauge unlösliche Verbindung, die erst bei weiterer Behandlung mit einer neuen Menge konz. unterphosphoriger Säure total reduziert werden kann. Dieses Reduktionsprodukt, eine amorphe Substanz von rotbrauner Farbe, löst sich leicht in Natronlauge, nicht aber in Natriumcarbonat, ist ferner leicht löslich in Äthylalkohol, Aceton, Essigester und Pyridin. Auch hier versuchten wir das Molekulargewicht auf ebullioskopischem Wege unter Verwendung von Äthylalkohol und Aceton zu ermitteln, konnten jedoch ebenfalls keine praktisch in Betracht kommenden Siedepunkts-Erhöhungen beobachten. Die Lösungen sind außerordentlich oxydabel, während die trockne Substanz ziemlich luftbeständig ist. Aus diesem Verhalten sowie aus den Analysen ergibt sich, daß die der Formel Va, bzw. Vb entsprechende Verbindung vorliegt, also das 2-Oxy-1.4-arsenophenylen, bzw. das 2,2'-Dioxy-1.4.1'.4'-diarsenobenzol.



Für die Darstellung der [2-Chlor-phenylen-1.4]-diarsinsäure schlugen wir zwei Wege ein, die beide schließlich zur gewünschten Säure führten, von denen jedoch nur der erste praktisch in Betracht kommt. Diazotiert man [2-Amino-1.4-phenylen]-diarsinsäure und trägt hierauf nach Gattermann in die stark salzaure Lösung Ullmannsche Kupferbronze ein, so wird unter Stickstoff-Abspaltung die Diazogruppe durch Chlor ersetzt. Die Chlor-p-diarsinsäure krystallisiert aus Wasser oder wäßrigem Äthylalkohol in farblosen rhombischen Blättchen, die im lufttrocknen Zustand $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalten. Der 2. Darstellungsversuch, gemein-

6) B. 44, 3450 [1911].

sam mit Hrn. F. Lieb ausgeführt, ging von der [4-Amino-3-chlor-phenyl]-arsinsäure, nach Bertheim aus Atoxyl dargestellt, aus, die nach der Diazotierung durch Kuppeln mit Natriumarsenit-Lösung in ganz geringer Ausbeute die Chlor-diarsinsäure lieferte. Ferner wurde auch die [2-Brom-phenylen-1.4]-diarsinsäure aus [2-Amino-phenylen-1.4]-diarsinsäure mittels der Sandmeyer-Gattermannschen Reaktion dargestellt. Ihre Eigenschaften entsprechen vollkommen denen der Chlor-diarsinsäure. Schließlich wurde die [2-Chlor-phenylen-1.4]-diarsinsäure mit unterphosphoriger Säure reduziert und dabei ein unlösliches, amorphes, gelbes Reduktionsprodukt erhalten, das nach allen seinen Eigenschaften als 2-Chlor-1.4-arsenophenolen oder als 2.2'-Dichlor-1.4.1'.4'-diarsenobenzol bezeichnet werden muß. Die Formelbilder entsprechen also denen der Oxy-arseno-Verbindung (Va, b).

Beschreibung der Versuche.

[4-Nitro-phenylen-1.2]-diarsinsäure (I).

4.3 g [5-Nitro-2-amino-phenyl]-arsinsäure, die durch Zusammenschmelzen von *p*-Nitranilin und Arsensäure gewonnen worden war, wurden in 7.5 ccm 5-*n*. Natronlauge gelöst, und die Lösung, gemischt mit 16.7 ccm 1/1-*n*. Natriumnitrit, in eine Lösung von 33.6 ccm 5-*n*. Schwefelsäure und 100 ccm Wasser bei einer Temperatur von 2° eingetropft. Nach etwa halbstündigem Stehen wurden der sauren Diazoniumsalz-Lösung allmählich 19.8 ccm 5-*n*. Natronlauge zugesetzt, eine kleine Messerspitze voll Kupferpulver eingerührt und nun in einem Guß 9.6 ccm alkalische Natriumarsenit-Lösung eingegossen. Starkes Aufschäumen und Stickstoff-Entwicklung deuteten darauf hin, daß Kupplung eingetreten war. Die gelbbraune Reaktionsflüssigkeit, die gegen Lackmus noch sauer reagierte, wurde nach mehrstündigem Stehen mit Tierkohle gekocht, das Filtrat auf etwa 50 ccm eingeeengt, worauf sich beim Erkalten bereits ein kleiner Teil der Nitro-phenylen-diarsinsäure, vermischt mit organischen Salzen ausschied. Der größere Teil wurde am besten über das Zinksalz in der Weise gewonnen, daß zunächst die Mineralsäure durch Natriumacetat-Lösung bis zum Verschwinden der Kongoreaktion abgestumpft und hierauf eine hinreichende Menge konz. Zinkacetat-Lösung zugesetzt wurde. Nach Zersetzen des gelbweißen, amorphen Zinksalz-Niederschlages mit konz. Salzsäure scheidet sich die freie Säure rasch als gelbweisses Krystallpulver ab. Zur Reinigung wird sie mit Tierkohle aus Wasser umkristallisiert. Sie krystallisiert in langen, prismatischen, meist rosettenförmig angeordneten Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser, ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich, mäßig löslich in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich leicht löslich in Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol und Chloroform. Beim Erhitzen über 100° verliert sie außer dem Krystallwasser noch 1 Mol. Wasser und geht in das Nitro-phenylen-diarsinsäure-anhydrid über. Die Ausbeute an reiner Diarsinsäure betrug, als Anhydrid gewogen, 3 g = 55% der Theorie. Wird die Säure in Natronlauge gelöst, etwas Alkohol und dann Aceton oder Äther zugesetzt, so erhält man ein kryst. Natriumsalz.

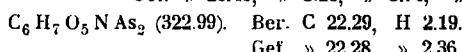
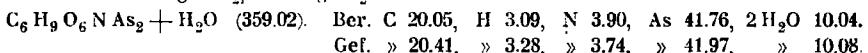
5.621 mg lufttr. Sbst.: 0.18 ccm N (17°, 743 mm). → 12.427 mg lufttr. Sbst.: 9.83 mg Mg₂As₂O₇. — 5.462 mg Sbst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 115°: 0.430 mg H₂O. — 4.325 mg Sbst. verloren 0.340 mg H₂O. — 5.032 mg getr. Sbst.: 3.77 mg CO₂. 0.71 mg H₂O. — 3.975 mg getr. Sbst.: 2.96 mg CO₂, 0.59 mg H₂O.

| | |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| $C_6H_7O_8NAs_2 + H_2O$ (389) | Ber. N 3.60, As 38.54, $2H_2O$ 8.24. |
| | Gef. » 3.69, » 38.19, » 7.87, 7.86. |
| $C_6H_7O_7NAs_2$ (352.97) | Ber. C 20.40, H 1.48. |
| | Gef. » 20.43, 20.31, » 1.57, 1.66. |

[4-Amino-phenylen-1.2]-diarsinsäure (II).

2 g Nitro-phenylen-diarsinsäure werden in der hinreichenenden Menge Natronlauge gelöst, die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert und unter kräftigem Rühren langsam in die auf dem Wasserbade erhitzte Reduktionsflüssigkeit nach Kalb eingetropft. Diese wird hergestellt, indem man in etwa 60 ccm Wasser 2.5 g Ferrichlorid löst, darin 4 g gereinigtes Eisenpulver suspendiert und längere Zeit auf dem Wasserbade bei 80° röhrt. Beim Eintropfen der Nitro-säure in die heiße Reduktionsflüssigkeit tritt rasch Reduktion unter Abscheidung eines schmutziggrünen Niederschlags ein. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man daran, daß ein Teil der durch Zentrifugieren gewonnenen Lösung auf Zusatz von Natriumcarbonat Ferrohydroxyd ausscheidet, ferner ein anderer Teil nach Zusatz von Lauge über dem Niederschlag eine klare und fast farblose Lösung zeigt. Ist dies nicht der Fall, so setzt man der Flüssigkeit eine neue Menge von Reduktionsflüssigkeit zu. Schließlich wird mit Lauge alkalisch gemacht, kurz aufgekocht und der Eisenhydroxyd-Schlamm durch Zentrifugieren von der alkalischen Lösung der Amino-phenylen-diarsinsäure getrennt. Der Eisenschlamm wird noch einige Male mit Wasser ausgekocht, worauf die vereinigten Lösungen filtriert und mit Salzsäure bis zur beginnenden Blaufärbung von Kongopapier angesäuert werden. Ist das Flüssigkeitsvolumen nicht zu groß, so fällt nach mehrstündigem Stehen bereits ein Teil der Amino-säure in ziemlich reinen Krystallen aus. Den größeren Teil gewinnt man am besten über das Zinksalz in der gleichen Weise wie die Nitro-säure. Ausbeute 55% der Theorie: die Ausbeute dürfte jedoch bei Verarbeitung größerer Mengen besser sein. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem mäßig löslich, schwer löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, kaum löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Toluol. Sie ist diazotierbar und kuppelt mit β-Naphthol zu einem roten Farbstoff. Aus Wasser kristallisiert sie, wie die Nitro-säure, mit 1 Mol. Krystallwasser und geht beim Erhitzen über 100° in das Anhydrid über; über 300° erhitzt, färbt sie sich allmählich dunkel.

5.012 mg lufttr. Sbst.: 3.75 mg CO_2 , 1.47 mg H_2O . — 7.672 mg lufttr. Sbst.: 0.255 ccm N (17°, 726 mm). — 12.019 mg lufttr. Sbst.: 10.45 mg $Mg_3As_2O_7$. — 5.051 mg lufttr. Sbst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 115°: 0.509 mg H_2O . — 4.542 mg getr. Sbst.: 3.71 mg CO_2 , 0.96 mg H_2O .



4-Amino-1.2-arsenophenyl oder 4,4'-Diamino-1.2,1',2'-diarsenobenzol (IIIa bzw. b).

0.5 g feingepulverte lufttrockne [4-Amino-phenylen-1.2]-diarsinsäure wurden mit 2 g unterphosphoriger Säure ($D = 1.28$) auf dem Wasserbade erwärmt, wobei zunächst ohne heftige Reaktion Lösung eintrat, bald aber gelbe Flocken ausfielen, die sich bei stärkerem Erwärmen im kochen-

den Wasserbad wieder lösten. Nach halbstündigem Erhitzen wurde mit Wasser verdünnt, mit verd. Lauge stark alkalisch gemacht, vom entstandenen gelben Niederschlag der Amino-arseno-Verbindung abgesaugt, ausgewaschen und zur weiteren Reinigung der Niederschlag in sehr verd. Salzsäure gelöst. Aus der sich dabei bildenden Lösung des Chlorhydrates fällt mit Lauge die Base wieder aus. Unter Verwendung der Zentrifuge wurde sie nun 8-mal mit warmem, ausgekochtem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und hierauf im Hochvakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Aminobase ist unlöslich in Wasser, Lauge, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Benzol; in heißem Eisessig löst sie sich zwar auch nicht, färbt sich jedoch rot. In heißem Amylalkohol tritt unter Entfärbung Lösung ein; in Pyridin löst sie sich schon in der Kälte leicht. In verd. Schwefelsäure ist sie unlöslich, in konz. leicht löslich. Mit stark verd. Salzsäure bildet sich das Chlorhydrat, das durch überschüssige Salzsäure gefällt werden kann. Beim Erhitzen über 280° zersetzt sie sich unter Schwarzfärbung.

Für die Analyse mußte noch im Vakuum bei 105° getrocknet werden. Die Substanz enthält 0.6–0.7% Asche; die Werte sind auf aschefreie Substanz berechnet.

4.104 mg Sbst.: 0.029 mg Asche, 4.49 mg CO₂, 0.92 mg H₂O. — 7.801 mg Sbst.: 0.411 ccm N (18°, 716 mm). — 9.524 mg Sbst.: 12.18 mg Mg₂As₂O₇.

C₆H₅NAs₂ (240.97) oder C₁₂H₁₀N₂As₄ (481.94).

Ber. C 29.88, H 2.09, N 5.81, As 62.21.

Gef. » 30.05, » 2.52, » 5.82, » 61.74.

[2-Oxy-phenylen-1.4]-diarsinsäure (IV).

5 g [2-Amino-phenylen-1.4]-diarsinsäure werden in 120 ccm Wasser und 10 ccm 5-n. Schwefelsäure unter Erhitzen gelöst. Beim Abkühlen auf 0° fällt ein Teil der Säure wieder aus, der sich bei tropfenweisem Zusetzen von 15 ccm n. Natriumnitrit löst. Nach kurzem Stehen wird die Lösung etwa 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Sie färbt sich dabei rotbraun und wird daher mit Tierkohle gekocht, das Filtrat eingeengt. Die Isolierung der entstandenen Oxy-diarsinsäure erfolgt wieder über das Zinksalz. Bei Verwendung von Tierkohle krystallisiert die Säure aus Wasser in farblosen oder höchstens schwach rosa gefärbten rhombischen Blättchen, die sich beim Erhitzen auf 220° rötlich färben, bis 315° jedoch weder schmelzen noch sich zersetzen. Sie ist kaum löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Aceton, unlöslich in Toluol, schwer löslich in heißem Eisessig. Ausbeute rd. 60% der Theorie.

5.696 mg Sbst.: 4.38 mg CO₂, 1.23 mg H₂O. — 5.093 mg Sbst.: 3.93 mg CO₂, 1.14 mg H₂O. — 10.587 mg Sbst.: 9.62 mg Mg₂As₂O₇.

C₆H₈O₇As₂ (341.98). Ber. C 21.05, H 2.36, As 43.84.

Gef. » 20.97, 21.04, » 2.42, 2.50, » 43.87.

2-Oxy-1.4-arsenophenylen oder 2.2'-Dioxy-1.4.1'4'-p-diarsenobenzol (Va bzw. Vb).

1 g [2-Oxy-phenylen-1.4]-diarsinsäure wird mit 2 ccm unterphosphoriger Säure und 4 ccm Wasser auf dem Wasserbade allmählich erwärmt. Während die Säure in Lösung geht, bildet sich gleichzeitig eine gallertige Masse, die bei etwa halbstündigem Digerieren körnige Beschaffenheit und gelbrote Farbe annimmt. Nach dem Absaugen wird dieses in Lauge unlösliche Reduktionsprodukt weiter mit 3 ccm unterphosphori-

ger Säure auf dem Wasserbade erhitzt, bis es mit roter Farbe vollkommen in Lösung gegangen ist. Beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein gelbrotes Reaktionsprodukt aus, das sich nun nach dem Absaugen in verd. Natronlauge mit roter Farbe leicht löst und auf Zusatz von Salzsäure wieder ausfällt. Diese amorphe, rotbraune Substanz wird wie die vorher beschriebene Amino-Verbindung gereinigt und getrocknet. Sie ist leicht löslich in Lauge, Äthylalkohol, Aceton, Essigester, Pyridin und konz. Schwefelsäure, unlöslich in Wasser, Soda, konz. Salzsäure. In heißem Amylalkohol löst sie sich unter Entfärbung. Die Lösungen der Oxy-arseno-Verbindung oxydieren sich beim Stehen an der Luft außerordentlich rasch unter Entfärbung und Abscheidung von amorphen, gelben Niederschlägen. Verwendet man von vornherein konz. unterphosphorige Säure für die Reduktion der Amino-säure, so scheint ein Gemisch mehrerer Reduktionsprodukte zu entstehen, von denen ein Teil in Lauge löslich, der größere Teil jedoch unlöslich ist. Der unlösliche Anteil liefert bei der Analyse Werte, die zwischen denjenigen des total reduzierten Produktes und des Oxy-phenylen-diarsinoxys liegen.

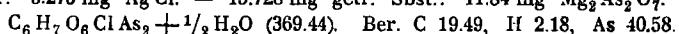
Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 105° getrocknet; sie ist praktisch aschefrei.

6.147 mg Sbst.: 6.63 mg CO₂, 1.20 mg H₂O. — 9.718 mg Sbst.: 12.46 mg Mg₂As₂O₇. C₆H₄OAs₂ (241.95) oder C₁₂H₈O₂As₄ (483.9). Ber. C 29.76, H 1.67, As 61.96.
Gef. » 29.42, » 2.19, » 61.90.

[2-Chlor-phenylen-1.4]-diarsinsäure.

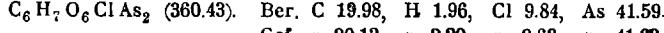
3 g [2-Amino-phenylen-1.4]-diarsinsäure werden in Lauge gelöst, mit 9 ccm n-Natriumnitrit gemischt und bei 10° zu 7 g konz. Salzsäure zugesetzt. Nach kurzem Stehen wird Ullmannsche Kupferbronze, suspendiert in schwach angesäuertem Wasser, in kleinen Anteilen eingetragen, bis keine Stickstoff-Entwicklung mehr auftritt, und längere Zeit stehen gelassen. Nach annähernder Neutralisierung, wobei in der Nähe des Neutralpunktes ein gelbbrauner, amorpher Körper ausfällt, wird die gelbe Lösung mit Tierkohle erhitzt, das Filtrat eingeengt und mit Natriumacetat abgestumpft. Die Isolierung der Chlor-diarsinsäure erfolgt über das Zinksalz. Aus kleinem Volumen der salzauren Lösung kristallisiert die Säure allmählich in gelbweißen Krystallen, die zur weiteren Reinigung aus 90-proz. Alkohol umkrystallisiert werden, wobei noch gelbe Flocken ungelöst zurückbleiben. Die Ausscheidung der in rhombischen Blättchen krystallisierenden Säure wird durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure beschleunigt. Sie ist in kaltem Wasser mäßig, in heißem sehr leicht löslich, ziemlich leicht löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, mäßig löslich in Aceton, schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, sondern nimmt bei 210° allmählich rötliche Färbung an und sintert etwas, bleibt dann aber bis 315° unverändert. Die lufttrockne Substanz enthält 1/2 Mol. Krystallwasser, das beim Trocknen bei 120° im Vakuum entweicht.

4.305 mg lufttr. Sbst.: 3.06 mg CO₂, 0.93 mg H₂O. — 12.205 mg lufttr. Sbst.: 10.27 mg Mg₂As₂O₇. — 4.729 mg getr. Sbst.: 3.49 mg CO₂, 0.93 mg H₂O. — 13.48 mg getr. Sbst.: 5.275 mg AgCl. — 13.728 mg getr. Sbst.: 11.84 mg Mg₂As₂O₇.



Ber. C 19.49, H 2.18, As 40.58.

Gef. » 19.39, » 2.42, » 40.62.



Ber. C 19.98, H 1.96, Cl 9.84, As 41.59.

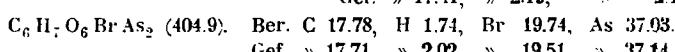
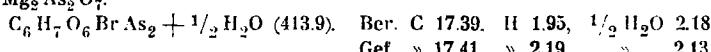
Gef. » 20.12, » 2.20, » 9.68, » 41.63.

2.5 g [4-Amino-3-chlor-phenyl]-arsinsäure, dargestellt nach Bertheim⁷⁾ durch Acetylieren des Atoxyls und Chlorieren des erhaltenen Acetatoxyls, wurden in 3 ccm 5-n. Natronlauge gelöst, mit 10 ccm n-Nitrit-Lösung gemischt und in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 9.8 ccm 5-n. Schwefelsäure und 50 ccm Wasser eingetropft. Nach beendeter Diazotierung wurde eine Messerspitze voll Kupferpulver eingerührt und hierauf in einem Guß 6 ccm alkalische Arsenit-Lösung unter kräftigem Röhren zugesetzt, wobei bei schwachsaurer Reaktion nur geringe Stickstoff-Entwicklung auftrat; daher wurde versucht, durch Zusatz von Lauge die Kupplung zu Ende zu führen. Nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit Salzsäure angesäuert und dadurch ein amorphes, rotbraunes Nebenprodukt in größerer Menge ausgefällt. Aus dem eingeengten Filtrat konnte über das Zinksalz und schließlich unter Verwendung von Tierkohle die gewünschte Chlor-diarsinsäure in minimaler Ausbeute isoliert werden. Da es uns an Ausgangsmaterial mangelte, konnten keine weiteren Versuche zur Ausbeuteverbesserung ange stellt werden, wobei wir gerne die zahlreichen, wertvollen Beobachtungen Barts⁸⁾ über die günstigsten Reaktionsbedingungen uns zu Nutze gemacht hätten. Wir glauben jedoch nach unseren bisherigen Versuchen annehmen zu dürfen, daß auch unter anderen Kuppelungsbedingungen auf diesen Wege kaum wesentlich günstigere Ausbeuten zu erzielen sein werden.

[2-Brom-phenylen-1.4]-diarsinsäure.

2 g [2-Amino-phenylen-1.4]-diarsinsäure werden in 3 ccm konz. Schwefelsäure und 3 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst, mit 6 ccm n-Nitrit-Lösung diazotiert und hierauf in die Lösung allmählich 2.9 g Kaliumbromid eingetragen. In kleinen Anteilen wird dann eine Suspension einer Messerspitze voll Ullmannscher Kupferbronze in verd. Schwefelsäure zu der auf -7° abgekühlten Lösung zugesetzt, wobei deutliche Stickstoff-Entwicklung auftrat. Die weitere Verarbeitung des Reaktionsproduktes und die Isolierung der Brom-diarsinsäure erfolgt in der gleichen Weise wie die Gewinnung der Chlor-diarsinsäure, mit der sie auch in den Löslichkeitsverhältnissen übereinstimmt. Sie krystallisiert aus Wasser mit 1/2 Mol. Krystallwasser.

5.216 mg lufttr. Sbst.: 3.33 mg CO₂, 1.02 mg H₂O. — 12.930 mg lufttr. Sbst. verloren beim Trocknen bei 110° im Vakuum: 0.276 mg H₂O. — 4.775 mg getr. Sbst.: 3.10 mg CO₂, 0.86 mg H₂O. — 12.654 mg getr. Sbst.: 5.80 mg Ag Br. — 10.802 mg Sbst.: 8.31 mg Mg₂As₂O₇.



Reduktion der [2-Chlor-phenylen-1.4]-diarsinsäure.

0.5 g Chlor-diarsinsäure wurden mit 1.5 ccm unterphosphoriger Säure auf dem Wasserbade erwärmt. Während die Säure zunächst langsam in Lösung ging, schied sich bei längerem und stärkerem Erhitzen ein amorpher, citronengelber Niederschlag aus, der schließlich abgesaugt, mit Lauge, mit verd. Salzsäure und mehrmals mit Wasser, zuletzt mit Alkohol gewaschen und hierauf im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet

⁷⁾ B. 43, 531 [1910].

⁸⁾ A. 429, 55 [1922].

wurde. Das Reduktionsprodukt ist unlöslich in Wasser, verd. und konz. kalter Schwefelsäure und in organischen Lösungsmitteln. Beim Kochen mit konz. Schwefel- oder Salzsäure löst es sich unter Entfärbung; ebenso mit Amylalkohol. Mit Lauge ändert sich die Farbe ins Bräunliche, Säure ruft wieder den gelben Farbenton hervor.

Die Analyse der aschefrei erhaltenen Substanz, die bei 105° im Vakuum getrocknet wurde, ergab Werte, die gegenüber dem für das total reduzierte Produkt, d. i. dem Chlor-*p*-arsenophenyl oder Dichlor-diarsenobenzol, berechneten etwas zu hohen Wasserstoff- und zu niedrigen Kohlenstoff- und Arsengehalt aufweisen. Es ist die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß Spuren von Wasser hartnäckig zurückgehalten wurden.

4.158 mg Sbst.: 4.16 mg CO₂, 0.63 mg H₂O. — 6.241 mg Sbst.: 6.23 mg CO₂, 0.92 mg H₂O.

C₆H₅ClAs₂ (260.4) oder C₁₂H₆Cl₂As₄ (520.8). Ber. C 27.65, H 1.16.
Gef. » 27.29, 27.23, » 1.70, 1.65,

192. K. Fries und P. Ochwat:
Neues über Dichlor-2,3-naphthochinon-1,4¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 3. April 1923.)

Im Gefolge von Arbeiten über Abkömmlinge des Dibenzo- und Di-naphtho-*p*-thiazins, die vom Dichlor-2,3-naphthochinon-1,4 ausgehend gewonnen werden²⁾, sind über dieses Chinon Untersuchungen ausgeführt worden, deren Ergebnisse für die Beantwortung von Fragen, die sich aus der ursprünglichen Aufgabe bieten, nicht unmittelbare Bedeutung besitzen, und die wir gesammelt hier mitteilen.

Es ist seit langem bekannt und stets als auffällige Tatsache gebucht worden, daß im Dichlor-2,3-naphthochinon-1,4 sich nur ein Halogenatom gegen die Oxygruppe austauschen läßt, und daß nur eines mit Aminen in Reaktion tritt³⁾. Dies erscheint besonders merkwürdig im Hinblick auf das Verhalten der Dichlorverbindung gegen Natriumsulfid⁴⁾, Natrium-malonester und ihm ähnliche Verbindungen⁵⁾, Phenolate, Pyridin und gegen *N-p*-Toluolsulfonyl-*o*-amino-phenole⁶⁾, alles Fälle, in denen beide Chloratome zur Reaktion kommen. Wir können dem hinzufügen, daß auch Mercaptane mit Dichlor-*α*-naphthochinon 2-mal in Umsetzung treten, und zwar so rasch, daß sich die erste Stufe der Reaktion nicht festhalten läßt. Mit *o*-Nitro-phenylmercaptan z. B. entsteht sofort das Di-[*o*-nitro-phenylmercapto]-2,3-naphthochinon-1,4 (I), aus dem durch Reduktion das Di-parathiazin II hervorgeht. Im Chloranil werden mit dem gleichen Reagens alle vier Halogenatome ersetzt.

Auch mit Natriumazid konnten wir aus dem Dichlor-*α*-naphthochinon nur die Diazidoverbindung III erhalten. Aus dem Chloranil da-

¹⁾ Einige hier mitgeteilte Versuche über Chloranil sind von Hrn. W. Pense ausgeführt.

²⁾ Fries und Kerkow, A. 427, 281 [1921].

³⁾ Plagemann, B. 15, 484 [1882]; C. Liebermann und S. Schloßberg, B. 32, 2095 [1899].

⁴⁾ Brass und Köhler, B. 51, 591 [1921], 55, 2543 [1922].

⁵⁾ C. Liebermann, B. 33, 566 [1900].

⁶⁾ Ullmann und Ettisch, B. 54, 259 [1921].