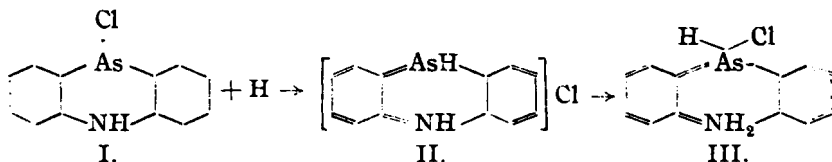


42. G. Rasuwajew und A. Benediktow: Reduktion von Derivaten des Dihydro-phenarsazins.

(Eingegangen am 19. November 1929.)

Wieland und Rheinheimer¹⁾ erwähnen in ihrer großen Arbeit über das 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin (I) kurz dessen Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung. Bei dieser Reaktion tritt anfangs eine rote Färbung auf, die dann schnell verblaßt; die reduzierte Lösung nimmt unter dem Einfluß des Luft-Sauerstoffs von neuem die rote Färbung an, die bei weiterer Oxydation verschwindet. Wie in den früheren Arbeiten²⁾ gezeigt wurde, rührt die intensive Färbung von einem Produkt unvollständiger Reduktion her. Nimmt man die Reduktion durch Ameisensäure vor, so erhält man nur das Produkt der unvollständigen Reduktion, und zwar eine *meri*-chinoide Verbindung. Es gelingt nicht, die Reduktion ohne Zerstörung des Dihydro-phenarsazin-Kernes weiter zu treiben: Bei energischerer Einwirkung der Ameisensäure scheidet sich unter Bildung von Diphenylamin metallisches Arsen ab³⁾. Deshalb fühlten wir uns veranlaßt, die Wieland'sche Reduktion genauer zu studieren. Bei der Bildung der *meri*-chinoiden Verbindung (II) mittels Ameisensäure kommt auf ein Molekül Dihydro-phenarsazin ein Atom Wasserstoff, während bei vollständiger Reduktion die Addition von zwei Atomen Wasserstoff (III) zu erwarten wäre.



Die zur direkten Bestimmung des addierten Wasserstoffs angestellten Versuche waren erfolglos: Ersetzt man den Zinkstaub durch Magnesium oder Natrium-amalgam, so geht die Reduktion nicht von statten, ebenso wenig, wenn man statt in Eisessig in alkoholischer Salzsäure arbeitet. Wir konnten deshalb den Wasserstoff nur durch die Menge des von der reduzierten Lösung aufgenommenen Sauerstoffs der Luft bestimmen. Im Reduktionsprodukt ist der Wasserstoff außerordentlich lose gebunden und wird durch Sauerstoff völlig abgespalten. Die Messungsergebnisse liegen nahe den für zwei addierte Wasserstoffatome berechneten Zahlen. Aus der Lösung ließ sich das Produkt der Reduktion des 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazins nicht abscheiden. Beim Zufügen von Wasser zu dieser Lösung fällt ein chlor-freier Niederschlag aus, der anscheinend das entsprechende Oxyd darstellt, worauf die Analysenzahlen und die Eigenschaften hindeuten. Das abgeschiedene Oxyd hat zwei außerordentlich lose gebundene Wasserstoffatome im Phenarsazin-Kern, die durch Luft-Sauerstoff abgespalten werden. Durch Oxydation des Oxydes in Essigsäure wird 9.10-Dihydro-phenarsazin erhalten. Das Oxyd löst sich leicht in alkoholischer oder acetonischer Jodlösung unter Entwicklung von Jodwasserstoff und Bildung von 10-Jod-9.10-dihydro-phenarsazin: bei

¹⁾ A. 423, 1 [1921].

²⁾ B. 62, 605, 1208 [1929]; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 61, 13, 883.

³⁾ B. 62, 2675 [0000].

Anwesenheit von Wasser findet weitere Oxydation zu Phenarsazinsäure statt. Bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das Oxyd entsteht unter Entwicklung von schwefliger Säure eine intensiv rote Lösung, die für Dihydro-phenarsazin-Derivate charakteristisch ist.

Diese Farbenreaktion wurde an verschiedenen Dihydro-phenarsazin-Derivaten sowohl mit 3- als auch mit 5-wertigem Arsen ausprobiert, um festzustellen, in welchem Umfange diese Reaktion allgemein und charakteristisch ist. Als Derivate mit 5-wertigem Arsen wurden angewandt: Phenarsazinsäure, 10.10-Dimethyl- und 10-Methyl-10-äthyl-9.10-dihydro-phenarsazin, ferner Jodide⁴⁾, Perchlorid und Perbromid des 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazins.

Nach Fertigstellung des experimentellen Teiles dieser Arbeit erschien der Artikel von Seide und Gorski über Phenarsazin-Derivate⁵⁾, in welchem das Perchlorid und sein Zerfall beschrieben ist. Sowohl diese Verbindung als auch das Perbromid wurde unabhängig hiervon von uns unter analogen Bedingungen synthetisiert; der im Vakuum vor sich gehende Zerfall wurde am Perbromid untersucht. Alle diese Derivate lösen sich in konz. Schwefelsäure unter schwacher Gelbgrünfärbung, die Jodide scheiden hierbei Jod ab. Auch beim Erwärmen mit Ameisensäure tritt keine Färbung ein, was sich dadurch völlig erklärt, daß hier eine Reduktion zu einer *meri*-chinoiden Verbindung nicht stattfinden kann. Die Verbindungen mit 3-wertigem Arsen, die am Arsenatom Halogen, Sauerstoff, Methoxy, Äthoxy, Acetoxy, Formyloxy oder andere analoge Gruppen tragen, liefern alle mit Schwefelsäure eine intensiv rote Lösung und werden von Ameisensäure mit wenigen Ausnahmen unter Bildung einer intensiv kirschroten Färbung, die gegen Luft-Sauerstoff empfindlich ist, reduziert. Wenn aber das Arsenatom an irgendwelche Alkyl- oder Arylgruppen gebunden ist, so sind die schwefelsauren Lösungen viel schwächer gefärbt: Methyl- und Äthyl-Derivat bilden orangefarbene Lösungen, die Phenyl-Derivate geben eine Rotfärbung, die aber viel weniger intensiv ist als die Lösung des entsprechenden Chlor-Derivates. Diese Gruppe von Derivaten zeigt beim Erwärmen der ameisensauren Lösungen keine intensiven, gegen Luft-Sauerstoff empfindlichen Färbungen; es bilden sich also hier keine *meri*-chinoiden Verbindungen.

Beschreibung der Versuche.

Reduktion des 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazins.

Alle Versuche wurden in einer Stickstoff-Atmosphäre angestellt. Zu der zum Sieden erhitzten essigsauren Lösung (etwa 100 ccm) des 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazins wurde Zinkstaub hinzugefügt; dann wurde noch kurze Zeit weiter erwärmt, bis die anfänglich aufgetretene Rotfärbung verschwunden war und die Lösung schwach gelblich erschien. Bei der Abkühlung schieden sich Krystalle von Zinkacetat ab. Die Lösung wurde vom Niederschlag, der zweimal mit Eisessig ausgewaschen wurde, abfiltriert. An das das Filtrat enthaltende Gefäß wurde zur Bestimmung des absorbierten Sauerstoffs eine Gasbürette angeschlossen und Luft eingeleitet. Die Oxydation verläuft sehr energisch. Der Sauerstoff wird schnell absorbiert; die ganze Reaktion ist bereits in 2 Min. zu Ende. Nach

⁴⁾ Aeschlimann, Journ. chem. Soc. London 1927, 413.

⁵⁾ B. 62, 2186 [1929].

dieser Zeit schreitet die Oxydation weiter fort, wobei aber die Geschwindigkeit der Absorption des Sauerstoffs ganz gering ist. Schon im ersten Moment der Oxydation tritt die rote Färbung der *meri*-chinoiden Verbindung auf.

Ein- wage g	Mol.	absorbierter Sauerstoff in ccm	% absorbierter Sauerstoff (1 Atom Sauerstoff auf 1 Mol. Phenarsazin angenommen)
1.1896	0.004294	46.8	97.4
0.9669	0.00349	37.0	69.8
1.0301	0.00372	43.9	105.4
1.0748	0.00397	43.9	103.3
1.0717	0.00390	43.8	106.6

Fällung des Oxydes aus der reduzierten Lösung durch Wasser.

Die Reduktion wurde genau so wie bei den vorhergehenden Versuchen ausgeführt. Zu der von Zinkacetat und überschüssigem Zinkstaub abfiltrierten Lösung wurde Wasser hinzugesetzt, worauf ein flockiger, amorpher Niederschlag ausfiel, der abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurde; diese Arbeiten wurden in einer Stickstoff-Atmosphäre vorgenommen. Im Filtrat wurde die Salzsäure durch Fällung als Silberchlorid bestimmt.

Einwage (Chlor-dihydro- phenarsazin)	Gef. AgCl	Ber. AgCl	%
1.4799 g	0.7727 g	0.7654 g	101.0
1.5189 g	0.8000 g	0.7860 g	101.7
2.1193 g	1.7180 g	1.6970 g	101.9

Das durch Wasser ausgefällte Oxyd ist von hellgelber Farbe, unlöslich in gewöhnlichen organischen Solvenzien, löslich in Säuren. Es schmilzt nicht ohne Zersetzung und gibt mit konz. Schwefelsäure eine intensive Rotfärbung unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Arsen-Bestimmung nach Robertson: 0.3369 g Sbst.: 27,17 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.3166 g Sbst.: 25.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

$C_{24}H_{22}ON_2As_2$. Ber. As 29.98. Gef. As 30.22, 30.09.

Stickstoff-Bestimmung: 0.1981 g Sbst.: 9.1 ccm N (15° , 776 mm).

Ber. N 5.60. Gef. N 5.47.

Oxydation des Oxydes durch Luft-Sauerstoff: Das Oxyd wurde in einer Stickstoff-Atmosphäre in 50 ccm Eisessig gelöst, dann das Gefäß evakuiert und Luft eingeleitet. Die Menge des absorbierten Sauerstoffs wurde mittels einer an das Reaktionsgefäß angeschlossenen Gasbürette bestimmt. Die erhaltenen Werte decken sich mit den berechneten.

Ein- wage g	Mol.	absorbierter Sauerstoff in ccm	%
0.2834	0.00113	12.7	100
0.2851	0.00114	12.1	97.4
0.3012	0.00121	17.0	114
0.3190	0.00127	13.05	91.3

Aus der oxydierten Lösung wurde das Acetat als weiße Nadeln, Schmp. 221–222°, abgeschieden.

0.2524 g Sbst.: 17.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

$C_{14}H_{12}O_2NAs$. Ber. As 24.89. Gef. As 25.24.

Einwirkung von Jod auf das Oxyd: Zu dem in Aceton suspendierten Oxyd wurde alkohol. Jodlösung gegeben, wodurch der ganze Niederschlag in Lösung ging, die infolge des abgeschiedenen Jodwasserstoffs sauer reagierte. Aus der Lösung schied sich das 10-Jod-9,10-dihydro-phenarsazin ab. Schmp. 217—220°.

0.3715 g Sbst.: 19.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

$C_{12}H_9NJAs$. Ber. As 20.32. Gef. As 19.95.

Bei Einwirkung von Jod in Gegenwart von Wasser findet eine weitergehende Oxydation zu Phenarsazinsäure statt. Die vollständige Oxydation wurde folgendermaßen bewerkstelligt: Zu der wie oben beschriebenen erhaltenen Lösung wurde Wasser bis zum Auftreten einer Fällung hinzugefügt, dann Jodlösung bis zur Wiederauflösung, dann wiederum Wasser usw., bis Zusatz von Wasser eine weitere Fällung nicht mehr hervorrief. In der Lösung befinden sich dann Jodwasserstoff und Phenarsazinsäure. Die Reaktion geht sehr glatt, die Ausbeute ist gleich der theoretischen. Fügt man überschüssiges Jod hinzu, so scheiden sich aus der Lösung silberglänzende Blättchen ab, die in Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aceton fast unlöslich sind. Die Phenarsazinsäure löst sich momentan in Alkalien und wird daraus durch Säuren wieder abgeschieden; in der Lösung bleibt Jodwasserstoff.

Die Analyse dieses Niederschlages gab keine konstanten Werte, da es nicht gelingt, die Substanz durch Umkrystallisieren zu reinigen und einheitlich zu erhalten. Auf 1 Mol. Phenarsazinsäure kommt annähernd 1 Atom Jod.

Einwirkung von Halogenen auf 10-Methyl-9,10-dihydro-phenarsazin.

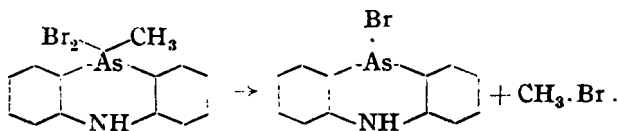
Die Reaktion wurde in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung ausgeführt. Beim Einleiten eines Chlorstromes oder beim Hinzufügen einer Bromlösung fällt das Perchlorid bzw. Perbromid als flockiger Niederschlag aus. Beide Derivate lösen sich in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe, aber auch in heißem Wasser unter Abspaltung von Halogenwasserstoff. Die ameisen-saure Lösung färbt sich nicht beim Kochen.

Das Perchlorid schmilzt bei etwa 172° unt. Zers. nach vorherigem Sintern; das Perbromid hat den Schmp. 120—121°.

0.3287 g Sbst.: 15.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.3252 g Sbst.: 15.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

$C_{13}H_{11}NBr_2As$. Ber. As 17.98. Gef. As 18.04, 18.10.

Erwärmt man das Perbromid im Vakuum allmählich von 100 auf 200°, so wird Äthylbromid abgespalten, und es bleibt 10-Brom-9,10-dihydro-phenarsazin zurück, das nach dem Umkrystallisieren bei 210—213° schmilzt:



0.2001 g Sbst.: 12.28 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

$C_{13}H_9NBrAs$. Ber. As 23.28. Gef. As 23.80.