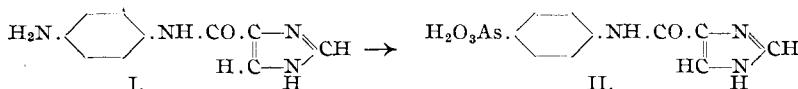


**14. Rudolf Weidenhagen und Heinz Rienäcker: Die Synthese von Arsonophenyl-imidazolen. (VIII. Mitteil.\* ) über Imidazole.)**

[Aus d. Biochem. Abteil. d. Instituts für Zuckerindustrie,  
Landwirtschaftl. Fak. d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 26. Oktober 1938.)

Die Forschungsarbeiten über arsenhaltige Chemotherapeutica haben sich in den letzten Jahren vornehmlich in Richtung heterocyclischer Arsenverbindungen bewegt<sup>1)</sup>. In diesem Zusammenhang ist auch mehrfach versucht worden, den Imidazolring mit Arsen zu verknüpfen. Eine direkte Einführung von Arsen in den Glyoxalinring ist allerdings bisher nicht gegückt. Die Béchampsche Arsenäureschmelze und die Einwirkung von Arsentrichlorid auf Imidazol und seine Abkömmlinge verliefen erfolglos<sup>2)</sup>. Ebensowenig gelang es, durch Erhitzen von Halogenimidazolen mit Natriumarsenit zu Arsinsäuren zu kommen<sup>3)</sup><sup>4)</sup>. Auch die Anwendung der Bartschen Reaktion auf das zu diesem Zweck dargestellte 4(bzw. 5)-Amino-5(bzw. 4)-methylimidazol<sup>5)</sup> führte nicht zu Imidazolarsinsäuren<sup>4)</sup>.

Erfolgreicher waren Versuche, den Imidazolring unter Vermittlung weiterer Atome mit Arsen in Bindung zu bringen. Im Rahmen einer Untersuchungsreihe „Trypanozide Wirkung und chemische Konstitution“ haben Balaban und King<sup>6)</sup> Aroylderivate der *p*-Amino-phenylarsinsäure hergestellt und dabei auch den Rest der Imidazol-carbonsäure-(4 bzw. 5) in die Aminogruppe der Arsanilsäure eingeführt (II). Die Darstellung erfolgte durch Anwendung der Bartschen Reaktion auf Imidazolcarbonsäure-(4 bzw. 5)-*p*-aminoanilid (I).



Ein Substitutions-Produkt dieser Reihe konnte durch Einführung einer Aminogruppe in die 2-Stellung des Phenylrestes erhalten werden. Beide Substanzen zeigten bei mit *Trypanosoma equiperdum* infizierten Mäusen Dauerheilung, während mit den entsprechenden Aminobenzoylverbindungen der Arsanilsäure nur ein vorübergehendes Verschwinden der Parasiten aus dem Blute der Versuchstiere zu erreichen war. Dem Imidazolrest muß demnach eine „eutherapeutische“ Wirkung zugesprochen werden. In den Imidazolcarbonsäure-*p*-arsonoaniliden (II) ist der Glyoxalinring aber mit dem Benzolkern durch eine Säureamidbindung verknüpft, die sich durch Kochen mit Natronlauge spalten lässt. Von Balaban und King<sup>6)</sup> ist daher versucht worden, die Vereinigung des arsenierten Benzolkerns mit dem Imidazolring durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung zu bewirken. Zu diesem Zweck wurden die von Pyman und Stanley<sup>7)</sup> hergestellten 2-Nitrophenyl-gly-

\* ) VII. Mitteil.: Weidenhagen u. Weeden, B. **71**, 2347 [1938].

<sup>1)</sup> vergl. z. B. Binz, Angew. Chem. **48**, 425 [1935], oder Fischl-Schlossberger, „Chemotherapie“, Leipzig 1935, S. 513.

<sup>2)</sup> Balaban u. King, Journ. chem. Soc. London **127**, 2705 [1925].

<sup>3)</sup> Dieselben, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2423.

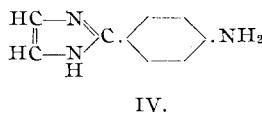
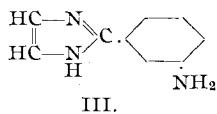
<sup>4)</sup> Wegner, Dissertat. Berlin 1937, S. 14.

<sup>5)</sup> Weidenhagen u. Herrmann, B. **68**, 2207 [1935].

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **127**, 2701 [1925].

<sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London **125**, 2485 [1924].

oxaline zu den entsprechenden Aminoverbindungen reduziert und der Bart-Schmidtschen Reaktion unterworfen. Weder 2-*m*-(III) noch 2-[*p*-Aminophenyl]-glyoxalin (IV) gab aber unter den verschiedensten Bedingungen



eine Spur der Arsinsäure\*\*). Die wohl sicher richtige Erklärung wird darin gesehen, daß die Milieubedingungen der Bartschen Reaktion eine Kupplung der diazotierten Base mit dem Imidazolring begünstigen, so daß hauptsächlich stark farbige Azoverbindungen entstehen. Eine in Verfolg dieser Anschauung zur Vermeidung der Kupplung<sup>8)</sup> vorgenommene Methylierung am 1-Stickstoff verlief mit so schlechter Ausbeute, daß diese Arbeitsrichtung von den englischen Forschern<sup>6)</sup> nicht weiter verfolgt wurde. Etwas günstiger gestaltete sich die Anwendung des Bartschen Verfahrens auf das in 4 bzw. 5-Stellung mit dem *p*-Aminophenyl-Rest substituierte Imidazol V<sup>9)</sup>. Hier wurde, allerdings in sehr geringer Ausbeute, von Balaban und King<sup>6)</sup> die offenbar stark verunreinigte Imidazolyl-phenylarsinsäure VI erhalten.



Das Hauptreaktionsprodukt war wieder ein roter Farbstoff. Die gewonnene Menge der Arsinsäure reichte nicht aus, um die Substanz zu analysieren oder gar chemotherapeutisch zu prüfen. Das Ziel, zu direkten Imidazolsubstitutionsprodukten der Phenylarsinsäure zu gelangen, war nicht erreicht.

Unsere Beschäftigung mit der Imidazolchemie hat uns an das gleiche Problem geführt, und wir geben in der vorliegenden Arbeit eine Lösung bekannt. Ausgangspunkt war wieder das bewährte Prinzip<sup>10)</sup>, den Imidazolring zuletzt zu schließen und demnach die Arsenierung vorher zu bewerkstelligen. In diesem Sinne benötigten wir als geeignetes  $\alpha$ -Ketol die bisher noch unbekannte Benzoylcarbinol-*p*-arsinsäure. Diese konnte leicht durch  $\omega$ -Halogenierung der Acetophenon-*p*-arsinsäure<sup>11)</sup> und nachfolgende Hydrolyse erhalten werden. Diese vollzieht sich nahezu quantitativ durch 1½-stdg. Kochen in wäßriger Lösung, aus der das Carbinol beim Einengen in schönen Prismen krystallisiert. Die Benzoylcarbinol-*p*-arsinsäure (VII) gibt nun in glatter Reaktion mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung in Gegenwart eines Aldehyds gemäß der Imidazolsynthese von Weidenhagen und Herr-

\*\*) Anm. b. d. Korrektur: Die Darstellung von 2-Arsophenyl-imidazolen ist uns inzwischen auf anderem Wege gelungen. R. Weidenhagen.

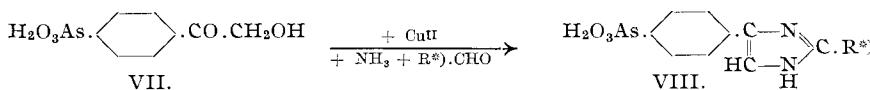
<sup>8)</sup> vergl. Fargher u. Pyman, Journ. chem. Soc. London **115**, 220 [1919].

<sup>9)</sup> Grant u. Pyman, ebenda **119**, 1893 [1921].

<sup>10)</sup> Weidenhagen u. Mitarb., Mitteil. I—VII über Imidazole in diesen Berichten.

<sup>11)</sup> Wir stellen die Acetophenon-*p*-arsinsäure nach Gibson u. Levin, Journ. chem. Soc. London 1931, 2399, dar.

mann<sup>12</sup>) die gesuchten 4 (bzw. 5)-Arsono-phenylimidazole (VIII), die damit in guter Ausbeute zugänglich geworden sind<sup>13</sup>).



\*) R = H, Alkyl. Aryl.

Während jedoch bei den bisher untersuchten Oxy-oxo-Verbindungen die entstandenen Kupferkomplexsalze in dem ammoniakalischen Milieu meist unlöslich waren, bleibt bei den Arsinsäuren häufig die Kupferverbindung zunächst löslich, um erst nach teilweiser Verdampfung des Ammoniaks auszufallen. Die Löslichkeitsverhältnisse hängen wesentlich von dem mit dem Aldehyd eingeführten Substituenten in 2-Stellung ab. Auch die Freisetzung der Arsonophenylimidazole aus den Kupferkomplexen bereitete im Anfang Schwierigkeiten. Bei der sonst üblichen Umsetzung mit Schwefelwasserstoff tritt Reduktion des Arsinsäurerestes unter Bildung von Arsinsulfiden<sup>14)</sup> ein, so daß dieser Weg nicht gangbar ist. Die Isolierung gelingt aber beispielsweise über die Arsenoverbindungen, wenn man das Kupfer in der salzsauren Lösung vor der Reduktion der Arsinsäure mit Natriumhypophosphit als Kupferjodür fällt<sup>15)</sup>. Das dabei entstehende freie Jod wirkt nicht störend, da es bei der folgenden Reduktion in Jodwasserstoffsäure übergeht. Die Aufoxydation der Arsenoverbindung, die naturgemäß gut vom Jodwasserstoff befreit sein muß, wurde mit 3-proz. Wasserstoffperoxyd bewirkt. Einfacher ist aber ein anderer Weg. Er beruht auf der Auflösung der Kupferkomplexe in solchen Mineralsäuren, die das Kupfer in Lösung lassen, aber mit der freien Imidazolyl-phenylarsinsäure unlösliche Salze bilden. Die Wahl der Säure, die allein brauchbar ist, hängt dabei wieder von dem 2-Substituenten ab.

Einzelheiten ergeben sich aus der folgenden Tafel:

Verbindung	Isoliert als:	Versuch:
4 (bzw. 5) - [ <i>p</i> -Arsono-phenyl]-imidazol .....	Nitrat	2
2-Methyl-4 (bzw. 5) - [ <i>p</i> -arsono-phenyl]-imidazol .....	Hydrochlorid	3
2-Äthyl-4 (bzw. 5) - [ <i>p</i> -arsono-phenyl]-imidazol .....	Hydrochlorid	4
2- <i>n</i> -Propyl-4 (bzw. 5) - [ <i>p</i> -arsono-phenyl]-imidazol .....	Hydrobromid	5
2- <i>n</i> -Butyl-4 (bzw. 5) - [ <i>p</i> -arsono-phenyl]-imidazol .....	Nitrat	6
2- <i>n</i> -Hexyl-4 (bzw. 5) - [ <i>p</i> -arsono-phenyl]-imidazol .....	Hydrochlorid	7
2-Phenyl-4 (bzw. 5) - [ <i>p</i> -arsono-phenyl]-imidazol .....	Hydrochlorid	8
2 - [ <i>p</i> -Methoxy-phenyl]-4 (bzw. 5) - [ <i>p</i> -arsono-phenyl]-imidazol .....	Hydrochlorid	9
2-Furyl-4 (bzw. 5) - [ <i>p</i> -arsono-phenyl]-imidazol .....	Hydrochlorid	11
2 - [ <i>p</i> -Nitro-phenyl]-4 (bzw. 5) - [ <i>p</i> -arsono-phenyl]-imidazol .....	durch HCl als freie Verbindung	10

<sup>12)</sup> B, 68, 1953 [1935].

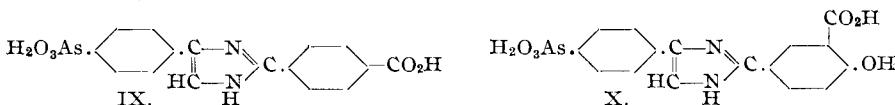
13) vergl. hierzu die auf einem ähnlichen Prinzip beruhende Darstellung der 2-[*p*-Arsonophenyl]-cinchoninsäure durch Kondensation von Isatin mit Arsono-acetophenon (Ogden u. Adams), Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 826 [1925].

<sup>14)</sup> vergl. dazu Michaelis, A. **320**, 317 [1902]; ders. u. Loesmer, B. **27**, 271 [1894]; Ptsch. Reichs-Pat. 205617 (C. 1909 I. 807).

<sup>15)</sup> vergl. Binz u. Räth, A. 455, 131 [1927].

Sämtliche Salze sind ausgezeichnet krystallisiert. Die freien Verbindungen wurden daraus durch Umsetzung mit Natriumacetat oder Soda gewonnen. Ihre Reinigung mußte durch Umsetzen der Natriumsalze mit Essigsäure oder der mineralsauren Salze mit Natriumacetat erfolgen. Nur das 2-Propyl-Derivat ließ sich direkt aus Wasser umkrystallisieren. Nichtsdestoweniger sind aber auch die übrigen Arsonophenylimidazole gut krystallisiert und geben richtige Analysen. Alle Verbindungen kuppeln mit Diazosalzen, was für ihre Isolierung eine erhebliche Erleichterung bedeutete. Ihre Zersetzungspunkte liegen meist um 300°. Das freie 2-Hexyl-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazol krystallisiert in zwei temperaturabhängigen Modifikationen. Unterhalb 27° ist es in Nadeln vom Schmp. 195—197° beständig, die sich oberhalb dieser Temperatur in Prismen vom Schmp. 256—260° verwandeln.

Beim Übergang in die Reihe der Arsenoverbindungen mußte festgestellt werden, daß diese infolge Fortfalls der Arsinsäuregruppe nicht mehr alkalilöslich sind und trotz des basischen Imidazolringes auch keine genügende Säurelöslichkeit mehr aufweisen. Offenbar sind die Arsenoverbindungen polymerisiert. Es wurden daher Aldehyde mit sauren Gruppen in den Bereich der Untersuchung gezogen, welche auch nach dem Übergang in die Arsenoreihe eine genügende Alkalilöslichkeit gewährleisten. Als solche Aldehydkomponenten wurden Terephthal-aldehydsäure<sup>16)</sup> und 5-Salicylaldehydsäure<sup>17)</sup> benutzt. Beide erwiesen sich überraschenderweise als genügend reaktionsfähig und lieferten das 2-[*p*-Carboxy-phenyl]-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazol (IX) bzw. das 2-[*p*-Oxy-*m*-carboxy-phenyl]-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazol (X) (Vers. 12 und 13).



Die Eigenschaften der beiden Verbindungen ähneln denen der übrigen aromatischen Derivate. Ihre Hydrochloride sind noch schwerer löslich, und die freien Verbindungen können aus der Lösung der Natriumsalze nur durch sehr vorsichtiges Zutropfenlassen von verd. Essigsäure in der Siedehitze krystallin erhalten werden. Bei schnellem Ansäuern werden sie als Gele oder amorph abgeschieden. Dagegen können ihre Natriumsalze, die sehr leicht wasserlöslich sind, aus alkoholischer Lösung durch Fällung mit Äther in krystalliner Form erhalten werden. Das Hydrochlorid des 2-[*p*-Carboxy-phenyl]-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazols tritt wieder in zwei Modifikationen auf. Aus heißer Lösung krystallisiert es in rhombischen Prismen vom Schmp. 307—309°, während es sich bei tieferen Temperaturen in feinen Nadeln vom Schmp. 316—318° ausscheidet. Daß es sich um die gleiche Verbindung handelt, geht daraus hervor, daß man beide Modifikationen ineinander umwandeln kann.

Auch in dieser Reihe traten bei der Reduktion zu den Arsenoverbindungen Schwierigkeiten auf. Die Substanzen waren nicht immer alkalilöslich, wie man es bei intakten Carboxylgruppen hätte erwarten müssen. Eine Decarboxylierung war aber nicht eingetreten, da die Arsenoverbindungen bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd die ursprünglichen Arsinsäuren zurück-

<sup>16)</sup> Davies u. Perkin jun., Journ. chem. Soc. London **121**, 2202 [1922].

<sup>17)</sup> Duff u. Bills, ebenda **1932**, 1987.

lieferten. Vielleicht spielt auch hier der Polymerisationsgrad der dreiwertigen Arsenverbindungen eine Rolle. Wir sind mit Versuchen zur Aufklärung dieser Befunde beschäftigt.

Die chemotherapeutische Prüfung<sup>18)</sup>, deren Ergebnis erst von einigen 2-Alkyl-4(bzw. 5)-arsonophenyl-imidazolen vorliegt, hat die Erwartung bestätigt. Sowohl das unsubstituierte Arsonophenyl-imidazol als auch das 2-Methyl-, 2-Äthyl- und das 2-Propyl-Derivat zeigten Wirkung bei Nagana sowie bei Lues und Recurrens-Spirochäten. Bei der 2-Methyl-Verbindung beträgt bei Nagana die Dosis cur. 4 mg pro 20 g Maus, bei Lues 75 mg pro 1 kg Kaninchen, während die Dosis tol. bei 6.5 bzw. 100 mg liegt. Die tödliche Dosis der Verbindungen beträgt etwa 10—20 mg pro 20 g Maus und 100—200 mg pro kg Kaninchen. Eine Ausnahme macht die 2-n-Hexyl-verbindung, bei der die Werte 0.5 mg bzw. 50 mg sind. Eine chemotherapeutische Wirkung konnte demzufolge bei dieser Verbindung wegen der sehr kleinen anwendbaren Dosen nicht festgestellt werden.

Die erzielten Ergebnisse ermutigen dazu, die Untersuchungen auf einer breiteren Basis fortzusetzen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1) 4-Arsono-benzoylcarbinol (Benzoylcarbinol-p-arsinsäure).

6.5 g 4-Arsono- $\omega$ -brom-acetophenon<sup>19)</sup> werden in 300 ccm siedendes Wasser gegeben und 1 $\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß „verkocht“ (Titration der abgespaltenen Bromwasserstoffsäure!). Man engt im Vak. auf etwa 50—60 ccm ein, wobei ein Teil des Carbinols bereits auskristallisiert, der Rest bei Kühlung. Ausb. 4.5 g (81% d. Th.). Aus wenig Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle farblose, gut ausgebildete Prismen, die bis 340° noch nicht geschmolzen sind und 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

1.0493 g Sbst. bei 78° in der Pistole getr.: Abnahme 0.0678 g.

$C_8H_9O_5As + 1H_2O$  (278.05). Ber. für  $1H_2O$  6.47. Gef. 6.46.

4.851 mg Sbst.: 6.570 mg  $CO_2$ , 1.550 mg  $H_2O$ . — 0.0888 g Sbst.: 6.86 ccm  $n_{10}/KBrO_3$ <sup>20)</sup>.

$C_8H_9O_5As$  (260.03). Ber. C 36.92, H 3.49, As 28.83.

Gef. „, 36.94, „, 3.57, „, 28.96.

Phenylhydrazon: 0.65 g 4-Arsono-benzoylcarbinol werden in 10 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.25 g Phenylhydrazin in 10 ccm Wasser und 3 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt. Das Phenylhydrazon krystallisiert meist sofort aus. Ausb. 0.55 g (64% d. Th.). Aus 50-proz. Alkohol gelbe Nadeln, die bis 400° noch nicht geschmolzen sind.

4.889 mg Sbst.: 8.650 mg  $CO_2$ , 1.990 mg  $H_2O$ . — 2.486 mg Sbst.: 0.178 ccm N (23.5°, 739 mm). — 0.0500 g Sbst.: 2.9 ccm  $n_{10}/KBrO_3$ .

$C_{14}H_{15}O_4N_2As$  (350.09). Ber. C 48.00, H 4.32, N 8.00, As 21.41.

Gef. „, 48.25, „, 4.55, „, 8.02, „, 21.74.

<sup>18)</sup> Der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, danken wir verbindlichst für Durchführung der Prüfung sowie für die Unterstützung mit Chemikalien.

<sup>19)</sup> Zur Darst. dieser Verbindung vergl. Elson u. Gibson, Journ. chem. Soc. London **1931**, 2388.

<sup>20)</sup> Arsenbestimmung nach der Methode von Schulek u. Villecz (Ber. ung. pharmaz. Ges. **4**, 313 [1928]; vergl. auch Hans Meyer, „Analyse und Konstitutions-ermittlung organischer Verbindungen“, Berlin 1931, S. 174: Zerstörung der organischen Substanz durch eine Mischung von konz.  $H_2SO_4$  und  $H_2O_2$  (30-proz.), Reduktion der gebildeten Arsensäure mittels Hydrazinsulfats und Titration des  $As_2O_3$  nach der Bromid-Bromat-Methode.

2) 4(bzw. 5)-[*p*-Arsono-phenyl]-imidazol.

Zu der Lösung von 2.8 g 4-Arsono-benzoylcarbinol (1 Mol. Krystallwasser) in 30 ccm Wasser wird die Lösung von 4 g Kupferacetat und 1.5 ccm Formalin in 15 ccm 25-proz. Ammoniak und 15 ccm Wasser gegeben. Die Mischung erhitzt man 10 Min. am Rückflußkühler im siedenden Wasserbad. Dann engt man im Vak. ein, wobei das Kupfersalz des Imidazols ausfällt, sobald genügend Ammoniak entfernt ist. Unter Luftabschluß ist das Kupfersalz hellgraugrün, an der Luft wird es dunkler. Ausb. 4.5 g.

Das Kupfersalz wird in wenig verd. Salpetersäure gelöst. Beim Kühlen krystallisiert das Nitrat in feinen Prismen. Ausb. 2 g (60% d. Th.). Zur Darstellung des freien 4(bzw. 5)-[*p*-Arsono-phenyl]-imidazols löst man das Nitrat in wenig Natriumcarbonatlösung, verdünnt mit Wasser (2 g Nitrat auf 100 ccm) und erhitzt zum Sieden, wobei das noch als Verunreinigung vorhandene Kupfer als Carbonat fällt. Das mit Tierkohle gereinigte Filtrat wird in der Hitze mit Essigsäure angesäuert. Beim Abkühlen fällt das freie Imidazol in sehr feinen farblosen Nadeln voluminös aus. Ausb. 1.4 g. Es wird nochmals in Natriumcarbonat gelöst und mit verd. Essigsäure in der Hitze gefällt. Die Substanz enthält 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 310° unter Braunfärbung.

0.1930 g Sbst. bei 100° in der Pistole getr.: Abnahme 0.0124 g.

$C_9H_9O_3N_2As + 1H_2O$  (286.06). Ber. für 1H<sub>2</sub>O 6.30. Gef. 6.42.

4.713 mg Sbst.: 6.875 mg CO<sub>2</sub>, 1.460 mg H<sub>2</sub>O. — 2.591 mg Sbst.: 0.229 ccm N (24°, 749 mm). — 0.0916 g Sbst.: 6.85 ccm  $n/_{10}$ -KBrO<sub>3</sub>.

$C_9H_9O_3N_2As$  (268.05). Ber. C 40.29, H 3.38, N 10.45, As 27.96.

Gef. „, 39.83, „, 3.47, „, 10.01, „, 28.03.

3) 2-Methyl-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazol.

Die Darstellung erfolgte in gleicher Weise wie bei Vers. 2, jedoch unter Verwendung von 0.8 ccm Acetaldehyd an Stelle des Formalins. Man erhält 2.7 g graugrünes Kupfersalz.

Dieses wird in wenig 10-proz. Salzsäure heiß gelöst. Beim Abkühlen krystallisiert das Hydrochlorid in feinen farblosen Nadeln. Ausb. 1.7 g (50.5% d. Th.). Zur Reinigung wird mehrmals aus verd. Salzsäure umgelöst.

0.1629 g Sbst. bei 100° in der Pistole getr.: Abnahme 0.0087 g.

$C_{10}H_{12}O_3N_2ClAs + 1H_2O$  (336.54). Ber. für 1H<sub>2</sub>O 5.35. Gef. 5.34.

0.1046 g Sbst.: 6.60 ccm  $n/_{10}$ -KBrO<sub>3</sub>. — 0.0494 g Sbst.: 0.0222 g AgCl.

$C_{10}H_{12}O_3N_2ClAs$  (318.53). Ber. Cl 11.13, As 23.53. Gef. Cl 11.07, As 23.62.

Zur Freisetzung der Base löst man das Hydrochlorid in heißem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, und fällt das Imidazol durch Hinzutropfen einer mäßig konzentrierten Natriumacetatlösung bis zum Verschwinden der kongosauren Reaktion. Es fällt zunächst anisomorph, verwandelt sich jedoch alsbald in feine, unregelmäßige, farblose Prismen. Es wird nochmals in das Hydrochlorid verwandelt und mit Natriumacetat gefällt. Das 2-Methyl-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazol verkohlt oberhalb 300°, ohne zu schmelzen.

5.142 mg Sbst.: 8.010 mg CO<sub>2</sub>, 1.810 mg H<sub>2</sub>O. — 2.813 mg Sbst.: 0.236 ccm N (23°, 765 mm). — 0.0888 g Sbst.: 6.30 ccm  $n/_{10}$ -KBrO<sub>3</sub>.

$C_{10}H_{11}O_3N_2As$  (282.06). Ber. C 42.54, H 3.93, N 9.93, As 26.58.

Gef. „, 42.57, „, 3.95, „, 9.74, „, 26.60.

3a) Darstellung über die Arsenoverbindung: 5.8 g Kupfersalz des 2-Methyl-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazols (entspr.  $2/_{100}$  Mol.

Carbinol) werden in 200 ccm verd. Salzsäure gelöst und mit einer wäßr. Lösung von 13 g Kaliumjodid versetzt. Man saugt vom ausgeschiedenen Kupferjodür ab, fügt zum Filtrat eine salzaure, wäßrige Lösung von 10 g Natriumhypophosphit und erhitzt etwa 1½ Stdn. auf dem Wasserbad. Zuerst wird das freie Jod zu Jodwasserstoff reduziert, dann fällt allmählich die Arsenoverbindung des Imidazols als orangegelber amorpher Niederschlag. Ausb. 1.4 g.

Die Oxydation der Arsenoverbindung zur Arsinsäure erfolgte mit 100 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd unter Röhren und gleichzeitiger Kühlung. Ausb. 1.1 g. Das Imidazol wurde in das Hydrochlorid übergeführt.

0.0948 g Sbst.: 6.00 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>. — 0.1064 g Sbst.: 0.0480 g AgCl.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClAs (318.53). Ber. Cl 11.13, As 23.53. Gef. Cl 11.25, As 23.48.

#### 4) 2-Äthyl-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazol.

Zu der Lösung von 2.8 g 4-Arsono-benzoylcarbinol in 30 ccm 50-proz. Alkohol wird die Lösung von 4 g Kupferacetat in 15 ccm 25-proz. Ammoniak, 15 ccm Alkohol und 0.8 ccm Propionaldehyd, den man mit 5 ccm Alkohol verdünnt hat, gegeben. Die Mischung wird 10 Min. unter Rückfluß auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt und zur Vervollständigung der bereits begonnenen Fällung im Vak. eingeengt. Man erhält 3.5 g graugrünes Kupfersalz, dessen Farbe an der Luft nach Blaugrün umschlägt.

Das staubtrockne Kupfersalz wird in wenig heißer verd. Salzsäure gelöst. Beim Abkühlen krystallisiert das Hydrochlorid in kleinen farblosen Nadeln aus. Ausb. 1.9 g (54.5 % d. Th.). Zur Entfernung der letzten Spuren Kupfer wird mehrfach aus verd. Salzsäure umgelöst. Schmp. 275° (Zers.). Das Hydrochlorid enthält 1 Mol. Wasser.

0.1752 g Sbst. bei 100° in der Pistole getr.: Abnahme 0.0091 g.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClAs + 1H<sub>2</sub>O (350.56). Ber. für 1H<sub>2</sub>O 5.14. Gef. 5.19.

0.0982 g Sbst.: 6.00 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>. — 0.0934 g Sbst.: 0.0401 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClAs (332.54). Ber. Cl 10.66, As 22.54. Gef. Cl 10.62, As 22.90.

Das freie 2-Äthyl-4(bzw. 5)-*p*-arsono-phenyl-imidazol erhält man durch Lösen des Hydrochlorids in heißem Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Salzsäure und Fällen mit einer mäßig konzentrierten Natriumacetatlösung. Farblose, flache Prismen vom Schmp. 315° (Zers.).

5.108 mg Sbst.: 8.925 mg CO<sub>2</sub>, 2.020 mg H<sub>2</sub>O. — 2.804 mg Sbst.: 0.255 ccm N (23°, 765 mm). — 0.1016 g Sbst.: 6.82 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>As (296.08). Ber. C 44.58, H 4.42, N 9.46, As 25.32.

Gef. „, 44.30, „, 4.43, „, 9.31, „, 25.17.

4a) Darstellung über die Arsenoverbindung: 9.4 g Kupfersalz des 2-Äthyl-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazols (entspr.  $3/100$  Mol. Carbinol) werden in der gleichen Weise wie die entsprechende 2-Methyl-Verbindung (vergl. Vers. 4a) behandelt. Ausb. an Arsenoverbindung 2.0 g.

Die Oxydation der Arsenoverbindung erfolgt mit 100 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd unter Röhren und Kühlung. Ausb. 1.5 g. Das Imidazol wurde in das Hydrochlorid übergeführt.

0.0930 g Sbst.: 5.60 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>. — 0.1017 g Sbst.: 0.0435 g AgCl.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClAs (332.54). Ber. Cl 10.66, As 22.54. Gef. Cl 10.58, As 22.57.

#### 5) 2-*n*-Propyl-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazol.

Die Darstellung wurde wie bei der 2-Äthyl-Verbindung (vergl. Vers. 4) vorgenommen, jedoch mit 0.9 g *n*-Butyraldehyd als Aldehydkomponente. Man erhält 3.5 g eines hellblauen Kupfersalzes.

Dieses wird in 25 ccm 16-proz. Bromwasserstoffsäure gelöst und mit Tierkohle gereinigt. Das Hydrobromid krystallisiert in farblosen flachen Prismen. Ausb. 2 g (51.2% d. Th.). Zur weiteren Reinigung wird nochmals aus verd. Bromwasserstoffsäure umkrystallisiert.

16.460 mg Sbst.: 8.080 mg AgBr.

$C_{12}H_{16}O_3N_2BrAs$  (391.017). Ber. Br 20.44. Gef. Br 20.90.

Zur Freisetzung des Imidazols wird das Hydrobromid in Wasser gelöst und in der Wärme mit verd. Natriumacetatlösung versetzt. Ausb. 1.5 g. Aus Wasser (1 g in etwa 250 ccm) farblose schwere Prismen, die 2.5 Mol. Wasser enthalten und bei 250° unt. Zers. schmelzen.

0.120 g Sbst. bei 100° in der Pistole getr.: Abnahme 15.7 mg.

$C_{12}H_{15}O_3N_2As$  + 2.5H<sub>2</sub>O (355.13). Ber. für 2.5H<sub>2</sub>O 12.68. Gef. 13.08.

4.406 mg Sbst.: 7.515 mg CO<sub>2</sub>, 1.930 mg H<sub>2</sub>O. — 2.894 mg Sbst.: 0.226 ccm N (24.5°, 761 mm). — 0.1044 g Sbst.: 6.70 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>.

$C_{12}H_{15}O_3N_2As$  (310.093). Ber. C 46.44, H 4.88, N 9.03, As 24.17.

Gef. „, 46.54, „, 4.93 „, 8.98, „, 24.06.

### 6) 2-n-Butyl-4(bzw. 5)-[p-arsono-phenyl]-imidazol.

Die Lösungen von 2.8 g 4-Arsono-benzoylcarbinol in 30 ccm 50-proz. Alkohol und von 4 g Kupferacetat und 1 g n-Valeraldehyd in 15 ccm 25-proz. Ammoniak und 15 ccm Alkohol werden vereinigt, 10 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und im Vak. eingeengt. Das gelbgrüne Kupfersalz wird durch Zentrifugieren von der Reaktionslösung getrennt. Ausb. 3 g.

Das Kupfersalz wird in 10 ccm 10-proz. Salpetersäure heiß gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das Nitrat in Prismen. Ausb. 1.5 g (38.8% d. Th.). Es wird durch Umlösen in wenig verd. Salpetersäure gereinigt.

Zur Gewinnung des freien 2-n-Butyl-4(bzw. 5)-[p-arsono-phenyl]-imidazols wird das Nitrat in wenig Wasser unter Zusatz von Natriumcarbonat gelöst, weiter mit Wasser verdünnt und in der Hitze mit Essigsäure gefällt. Prismen vom Zers.-Pkt. 270°.

4.785 mg Sbst.: 8.510 mg CO<sub>2</sub>, 2.320 mg H<sub>2</sub>O. — 2.501 mg Sbst.: 0.189 ccm N (25°, 752 mm). — 0.1056 g Sbst.: 6.45 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>.

$C_{13}H_{17}O_3N_2As$  (324.109). Ber. C 48.13, H 5.29, N 8.64, As 23.13.

Gef. „, 48.47, „, 5.43, „, 8.57, „, 22.90.

### 7) 2-n-Hexyl-4(bzw. 5)-[p-arsono-phenyl]-imidazol.

2.8 g 4-Arsono-benzoylcarbinol werden in 40 ccm 50-proz. Methanol gelöst und hierzu die Lösung von 4 g Kupferacetat in 20 ccm 25-proz. Ammoniak und 20 ccm Methanol sowie 2 ccm mit Methanol verdünntes Oenanthol gegeben. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 20 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß zum Sieden und engt danach im Vak. ein. Es werden 3.5 g schwarzbraunes Kupfersalz erhalten, das sich an der Luft grün färbt.

Zur Gewinnung des Hydrochlorids löst man das Kupfersalz heiß in verd. Salzsäure. Man entnimmt der Lösung zweckmäßig eine Probe zur Herstellung von Impfkristallen, die man der Hauptlösung zusetzt und kühl. (Ohne Impfkristalle scheidet sich das Hydrochlorid leicht als Öl ab, das schwer krystallisiert und Verunreinigungen einschließt.) Feine Nadeln, die sich bei 290° unter Verkohlung zersetzen. Ausb. 2.75 g (70% d. Th.). Durch Umlösen aus verd. Salzsäure werden die letzten Spuren Kupfer entfernt.

0.1050 g Sbst.: 5.45 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>. — 0.1016 g Sbst.: 0.0377 g AgCl.

$C_{15}H_{22}O_3N_2ClAs$  (388.60). Ber. Cl 9.12, As 19.29. Gef. Cl 9.18, As 19.46.

Zur Gewinnung des freien 2-*n*-Hexyl-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazols löst man 1 g Hydrochlorid unter Zusatz von 2.5 ccm verd. Salzsäure in 200 ccm Wasser durch Erwärmen und läßt die Lösung auf 30° abkühlen. Dann versetzt man unter Zugabe von Impfkristallen bis zum Verschwinden der kongosauren Reaktion mit Natriumacetatlösung. Das Imidazol fällt in voluminösen Nadelbüscheln. Bei Temperaturen oberhalb von 27° verwandeln sich die Nadeln in kleine, unregelmäßige Prismen, die sich schnell am Boden absetzen. Ausb. 2.4 g. Die Nadeln sintern bei 190° und schmelzen unt. Zers. bei 195—197°. Die Prismen zersetzen sich bei 256—260°.

4.983 mg Sbst.: 9.325 mg CO<sub>2</sub>, 2.720 mg H<sub>2</sub>O. — 3.159 mg Sbst.: 0.215 ccm N (26°, 750 mm). — 0.0939 g Sbst.: 5.34 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>As (352.14). Ber. C 51.12, H 6.01, N 7.96, As 21.29.

Gef. „, 51.13, „, 6.12, „, 7.67, „, 21.32.

### 8) 2-Phenyl-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazol.

Zur Lösung von 2.8 g 4-Arsono-benzoylcarbinol in 50 ccm 60-proz. Methanol fügt man eine Lösung von 4 g Kupferacetat und 1.3 ccm Benzaldehyd in 20 ccm 25-proz. Ammoniak und 20 ccm Methanol. Das Reaktionsgemisch wird 20 Min. auf dem Wasserbad unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, wobei die blaue Farbe über Blauschwarz nach Orangebraun umschlägt. Anschließend wird im Vak. eingeengt und ein hellgrünes Kupfersalz isoliert. Ausb. 2.1 g.

Das Kupfersalz löst sich in kalter verd. Salzsäure, aus der sich alsbald das schwer lösliche Hydrochlorid in Nadeln abscheidet. Ausb. 1.5 g (39.4 % d. Th.). Man nimmt in wenig Natriumcarbonatlösung auf, verdünnt mit siedendem Wasser derart, daß 200 ccm Lösung 1 g Imidazol enthalten, und fügt vorsichtig unter Umschütteln verd. Salzsäure hinzu, wobei zunächst das freie Imidazol amorph ausfällt, jedoch mit steigender Salzsäurekonzentration wieder in Lösung geht. Beim Abkühlen krystallisiert das Hydrochlorid des 2-Phenyl-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazols in feinen Nadeln. Zers.-Pkt. 303°.

0.0899 g Sbst.: 4.74 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>. — 0.0873 g Sbst.: 0.0328 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClAs (380.54). Ber. Cl 9.32, As 19.70. Gef. Cl 9.29, As 19.76.

Zur Gewinnung des freien Imidazols löst man das Hydrochlorid in Natriumcarbonat, versetzt in der Siedehitze wieder mit wenig verd. Salzsäure und fällt mit verd. Natriumacetatlösung (Impfkristalle!). Sternförmig angeordnete Prismen vom Zers.-Pkt. 330°. Ausb. 1.3 g.

4.737 mg Sbst.: 9.185 mg CO<sub>2</sub>, 1.570 mg H<sub>2</sub>O. — 2.968 mg Sbst.: 0.220 ccm N (23°, 746 mm). — 0.0959 g Sbst.: 5.64 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>As (344.08). Ber. C 52.30, H 3.81, N 8.14, As 21.89.

Gef. „, 52.91, „, 3.71, „, 8.39, „, 22.05.

### 9) 2-[*p*-Methoxy-phenyl]-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazol.

Bei Verwendung von 1.5 ccm Anisaldehyd anstelle des Benzaldehyds in Vers. 8 erhält man 1.6 g Kupfersalz.

Dieses wird in verd. Salzsäure gelöst, wobei das Hydrochlorid krystallisiert. Ausb. 1.45 g (35% d. Th.). Zur Reinigung löst man in wenig Natriumcarbonatlösung, verdünnt mit heißem Wasser so, daß 200 ccm 1 g Imidazol enthalten, und versetzt unter vorsichtigem Schütteln mit Salzsäure, wobei das Imidazol zuerst ausfällt und dann wieder, gegebenenfalls durch Aufkochen

und weiteren Zusatz von Salzsäure, in Lösung geht. Beim Abkühlen krystallisiert das Hydrochlorid des 2-[*p*-Methoxy-phenyl]-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazols in langen, farblosen, schiefwinkligen Blättchen vom Zers.-Pkt. 270°.

0.0886 g Sbst.: 4.30 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>. — 0.0969 g Sbst.: 0.0342 g AgCl.  
 $C_{16}H_{16}O_4N_2ClAs$  (410.56). Ber. Cl 8.64, As 18.26. Gef. Cl 8.73, As 18.19.

Das freie Imidazol wird aus der salzauren Lösung durch vorsichtiges Fällen mit verd. Natriumacetatlösung gewonnen. (Impfkrystalle). Flache, farblose Prismen vom Zers.-Pkt. 310°. Ausb. 1.3 g.

4.955 mg Sbst.: 9.320 mg CO<sub>2</sub>, 1.830 mg H<sub>2</sub>O. — 3.562 mg Sbst.: 0.226 ccm N (20.5°, 760 mm). — 0.0935 g Sbst.: 5.05 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>.  
 $C_{16}H_{15}O_4N_2As$  (374.09). Ber. C 51.32, H 4.04, N 7.49, As 20.04.  
 Gef. „, 50.91, „, 4.14, „, 7.38, „, 20.17.

#### 10) 2-[*p*-Nitro-phenyl]-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazol.

Die Darstellung erfolgt wie in Vers. 8 unter Verwendung von 1.6 g *p*-Nitro-benzaldehyd als Aldehydkomponente. Beim Einengen im Vak. erhielt man 3.7 g dunkelbraunes Kupfersalz. Diese werden in 50 ccm Salzsäure gelöst, mit Wasser auf 500 ccm verdünnt und mit verd. Natriumacetatlösung bis zum Verschwinden der Kongoreaktion versetzt. Es entsteht eine voluminöse Fällung von feinen Nadeln. Ausb. 1.2 g (31% d. Th.). Das 2-[*p*-Nitrophenyl]-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazol kommt aus verd. Salzsäure in orangefarbenen Nadeln, die sich bei 320—323° unter Aufschäumen zersetzen. Es bildet unter diesen Bedingungen kein Hydrochlorid.

4.668 mg Sbst.: 7.900 mg CO<sub>2</sub>, 1.270 mg H<sub>2</sub>O. — 2.201 mg Sbst.: 0.208 ccm N (22°, 748 mm). — 0.1020 g Sbst.: 5.30 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>.  
 $C_{15}H_{12}O_5N_3As$  (389.08). Ber. C 46.26, H 3.11, N 10.80, As 19.27.  
 Gef. „, 46.22, „, 3.05, „, 10.76, „, 19.48.

#### 11) 2-Furyl-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazol.

Ersetzt man den Benzaldehyd in Vers. 8 durch 1 ccm Furfurol, so erhält man 1.1 g Kupfersalz.

Dieses wird in verd. Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Das Hydrochlorid krystallisiert beim Erkalten in kleinen, farblosen Nadeln. Ausb. 0.75 g (20% d. Th.). Zur Darstellung des freien Imidazols wird in verd. Salzsäure gelöst und mit verd. Natriumacetatlösung in der Siedehitze abgestumpft. Das 2-Furyl-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazol fällt in farblosen, zu Büscheln vereinigten Prismen vom Zers.-Pkt. 297°. Ausb. 0.5 g.

4.635 mg Sbst.: 8.045 mg CO<sub>2</sub>, 1.360 mg H<sub>2</sub>O. — 3.288 mg Sbst.: 0.240 ccm N (22.5°, 746 mm). — 0.0996 g Sbst.: 6.00 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>.  
 $C_{13}H_{11}O_4N_2As$  (334.06). Ber. C 46.71, H 3.25, N 8.39, As 22.44.  
 Gef. „, 47.35, „, 3.28, „, 8.28, „, 22.58.

#### 12) 2-[*p*-Carboxy-phenyl]-4(bzw. 5)-[*p*-arsono-phenyl]-imidazol.

Zur Lösung von 2.8 g 4-Arsono-benzoylcarbinol in 20 ccm Wasser wird die Lösung von 1.6 g Terephthal-aldehydsäure in 20 ccm Wasser gegeben, etwas Ammoniak hinzugefügt und danach mit der Lösung von 4 g Kupferacetat in 25 ccm 25-proz. Ammoniak versetzt. Man kocht

auf dem Wasserbad 10 Min. unter Rückfluß, wobei die Farbe von Blau nach Orange umschlägt. Anschließend engt man im Vak. ein und fällt das hellbraune Kupfersalz mit Alkohol. Ausb. 4 g.

Dieses wird mit Wasser aufgeschlämmt, mit wenig Ammoniak gelöst und das Imidazol durch Zusatz von verd. Salzsäure als Hydrochlorid abgeschieden. Dieses löst man mit etwas Natronlauge und verdünnt mit Wasser soweit, daß 1 g Substanz in 200 ccm enthalten ist. In der Siedehitze versetzt man vorsichtig mit verd. Salzsäure, wobei vorübergehend eine Fällung entsteht, die bei Zusatz von konz. Salzsäure wieder in Lösung geht. Beim Erkalten krystallisiert das Hydrochlorid zunächst in Prismen, bei weiterem Abkühlen in feinen Nadeln aus. Ausb. 2.1 g (49.5 % d. Th.).

Auf die Analyse des Hydrochlorides mußte wegen teilweiser Dissoziation verzichtet werden.

Um das freie Imidazol zu erhalten, wird das Hydrochlorid unter Zusatz von etwas Natronlauge gelöst und derart verdünnt, daß die Lösung 0.5 g in 200 ccm enthält. Dann wird in der Siedehitze tropfenweise bis zur Trübung mit verd. Essigsäure versetzt. Mikrokristalline Prismen, die bei 320° unt. Zers. schmelzen.

4.663 mg Sbst.: 8.360 mg CO<sub>2</sub>, 1.490 mg H<sub>2</sub>O. — 2.829 mg Sbst.: 0.169 ccm N (20°, 769 mm). — 0.1208 g Sbst.: 6.25 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>As (388.08). Ber. C 49.48, H 3.38, N 7.22, As 19.32.

Gef. „, 48.92, „, 3.58, „, 7.04, „, 19.40.

13) 2-[*p*-Oxy-*m*-carboxy-phenyl]-4(bzw. 5)-[*p*-arsonophenyl]-imidazol.

Die Darstellung erfolgt in gleicher Weise wie bei Vers. 12, jedoch mit 1.7 g 5-Aldehydsalicylsäure als Aldehydkomponente. Ausb. 3.5 g Kupfersalz.

Dieses wird in Wasser aufgeschlämmt, mit wenig Ammoniak in Lösung gebracht und das Imidazol durch Zusatz von mäßig konzentrierter Salzsäure als Hydrochlorid abgeschieden. Darauf löst man die Fällung unter Zusatz von etwas verd. Natronlauge und gibt soweit Wasser zu, daß 1 g in 200 ccm enthalten ist. In der Siedehitze versetzt man so lange mit Salzsäure, bis die vorübergehende Trübung wieder verschwunden ist. Beim Abkühlen krystallisiert das Hydrochlorid in Lanzetten bzw. zu Sternen vereinigten Nadeln. Schmp. 307° (Zers.). Ausb. 1.8 g (41% d. Th.).

Auf die Analyse des Hydrochlorides mußte wegen teilweiser Dissoziation verzichtet werden.

Zur Gewinnung des freien Imidazols löst man das Hydrochlorid unter Zusatz von etwas Natronlauge, verdünnt derart, daß 200 ccm 0.5 g enthalten, und fällt in der Siedehitze langsam mit verd. Essigsäure. Mikrokristalline Prismen, die sich oberhalb 300° allmählich zersetzen. Ausb. 1.2 g.

4.504 mg Sbst.: 7.845 mg CO<sub>2</sub>, 1.350 mg H<sub>2</sub>O. — 2.822 mg Sbst.: 0.162 ccm N (21°, 769 mm). — 0.1532 g Sbst.: 7.55 ccm  $n/10$ -KBrO<sub>3</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As (404.08). Ber. C 47.52, H 3.24, N 6.93, As 18.55.

Gef. „, 47.53, „, 3.35, „, 6.74, „, 18.49.