

## Mitteilungen.

### 168. Oscar Adler und Rudolf Adler: Über primäre aromatische Arsinsäuren.

(Eingegangen am 26. Februar 1908.)

Primäre, aromatische Arsinsäuren wurden von Michaelis u. a. durch Zersetzen der aromatischen Arsentetrachloride mit Wasser<sup>1)</sup>, ferner auch durch Oxydation der Chlorarsine<sup>2)</sup> oder des Arsenobenzols<sup>3)</sup> bei Gegenwart von Wasser erhalten. Palmer und Dehn<sup>4)</sup> kamen zur Phenylarsinsäure durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Monophenylarsin.

Durch die Untersuchungen von Ehrlich und Bertheim<sup>5)</sup> wurde erwiesen, daß der im Jahre 1863 von Béchamp<sup>6)</sup> durch Erhitzen von arsensaurem Anilin dargestellte Stoff nicht wie Béchamp vermeinte, ein Arsensäureanilid, sondern eine Arsinsäure, die *p*-Aminophenylarsinsäure<sup>7)</sup>, ist.

Wie im nachfolgenden gezeigt werden soll, stellten wir uns die Frage, ob dem Béchampschen Verfahren eine allgemeine Bedeutung für die Synthese von aromatischen Arsinsäuren zukomme. In der Tat stellte sich heraus, daß beim Erhitzen homologer Verbindungen — wir untersuchten vorläufig das Verhalten des arsensauren *o*-Toluidins und  $\alpha$ -Naphthylamins — gleichfalls Arsinsäuren gebildet werden.

Da uns pharmakologische Erwägungen veranlaßten, die Versuche anzustellen, so legten wir darauf Gewicht, zu Verbindungen zu gelangen, welche die Salicylsäure und das Naphthol als Grundkomplex enthalten. Die pharmakologischen Ergebnisse sollen an anderer Stelle ausgeführt werden.

Im Verlaufe unserer Untersuchung erhielten wir folgende Verbindungen:

1-Amino-2-tolyl-4-arsinsäure, Anthranil-4-arsinsäure,  
Salicyl-4-arsinsäure, Aminonaphthyl-arsinsäure,  
Oxynaphthyl-arsinsäure.

<sup>1)</sup> La Coste, *Ann. d. Chem.* **201**, 203.

<sup>2)</sup> Michaelis, *Ann. d. Chem.* **320**, 303.

<sup>3)</sup> Michaelis und Schulte, diese Berichte **14**, 912 [1881]; **15**, 1952, [1882].

<sup>4)</sup> Palmer und Dehn, diese Berichte **34**, 3599 [1901].

<sup>5)</sup> Ehrlich und Bertheim, diese Berichte **40**, 387 [1907].

<sup>6)</sup> Béchamp, *Compt. rend.* **56**, I, 1173 [1863].

<sup>7)</sup> Das Produkt kommt unter dem Namen »Atoxyl« in den Handel.

Zur Darstellung der Salicylarsinsäure gingen wir vom *o*-Toluidin aus. Beim Oxydieren des Acetylderivats der erhaltenen Aminotolylarsinsäure gelangten wir zur Acetylanthranilsäure, die sich nach Abspalten der Acetylgruppe, durch Diazotieren und nachheriges Erhitzen in die Salicylarsinsäure umwandeln ließ.

Unsere Vermutung, daß auch das arsensaure Naphthylamin beim Erhitzen eine Arsinsäure liefern dürfte, wurde durch den Versuch bestätigt. Durch Diazotieren und nachheriges Erhitzen der Aminonaphthylarsinsäure wurde in guter Ausbeute die Arsinsäure des Naphthols gebildet.

Recht zweckmäßig lassen sich die Versuche dadurch vereinfachen, daß man die Aminbasen (Toluidin, Naphthylamin) in entsprechendem Überschuß direkt mit Arsensäure zusammenschmilzt. Durch diesen Vorgang kann die Herstellung der arsensauren Salze erspart werden.

#### Experimenteller Teil.

##### 1-Amino-2-tolyl-4-arsinsäure, $C_6H_3(NH_2)(CH_3).AsO(OH)_2$ .

250 g arsensaures *o*-Toluidin mit 100 g *o*-Toluidin oder 200 g *o*-Toluidin mit 140 g Arsensäure werden bei etwa 200° erhitzt. Dabei entweicht ein großer Teil des überschüssigen Toluidins. Die dunkle Schmelze wird nun nach dem Vorgange von Béchamp<sup>1)</sup> mit überschüssiger Sodalösung extrahiert. Dadurch sondert sich eine zumeist aus Toluidin bestehende, rotgefärbte Flüssigkeit ab, welche entfernt wird. Die erforderlichen Falls filtrierte, schwach rotgefärbte Lösung wird konzentriert. Auf Zusatz von Salz- oder Salpetersäure in mäßigem Überschuß fällt die Aminotolylarsinsäure aus, anfangs in Schmierem, die aber nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erhärten. Mit etwas Übung wird die Säure auch sofort in lanzettlichen Kryställchen oder drusigen Aggregaten erhalten. Die Reinigung der meist noch etwas rotgefärbten Säure gelingt am leichtesten durch Überführung in das Natriumsalz, welches beim Eingießen der in der berechneten Menge ziemlich konzentrierter Natronlauge gelösten Säure in viel Alkohol in farblosen Krystallen ausfällt.

0.0724 g Sbst.: 0.0212 g  $Mg_2As_2O_7$ . — 0.3251 g Sbst.: 15 ccm N (19°, 730 mm).

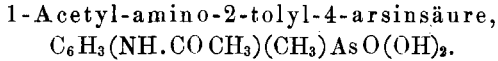
$C_7H_9NO_3AsNa$ . Ber. N 5.53, As 29.68.

Gef. » 5.46, » 29.33.

Das Natriumsalz ist leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther. Die freie Säure, erhalten durch Fällung der wässrigen Natriumsalzlösung mit Salzsäure, löst sich schwer in kaltem

<sup>1)</sup> Béchamp, l. c.

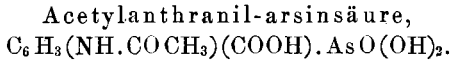
Wasser, Alkohol und Äther, leichter in heißem Wasser und Alkohol. Durch überschüssige Salzsäure wird die freie Säure leicht in das wasserlösliche Hydrochlorid verwandelt.



Die Aminotolylarsinsäure läßt sich ganz analog, wie dies Ehrlich und Bertheim<sup>1)</sup> für die Aminophenylarsinsäure gezeigt haben, durch Essigsäureanhydrid leicht acetylieren. Werden z. B. 10 g aminotolylarsinsaures Natrium mit 20 ccm Essigsäureanhydrid in der Kälte gemengt, so entsteht nach dem Erkalten der sich erwärmenden Flüssigkeit ein fester, weißer Krystallbrei. Dieser wird mit 100 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure (1.19) kräftig aufgerührt und nach einigen Stunden abfiltriert. Die erhaltene Acetylaminotolylarsinsäure ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Das Natriumsalz dieser Säure ist leicht löslich in Wasser, dagegen schwer löslich in Alkohol und Äther.

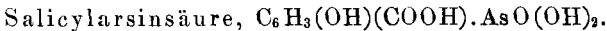
0.2278 g Sbst.: 11 ccm N (19°, 736 mm).

$C_9H_{12}NO_4As$ . Ber. N 5.10. Gef. N 5.45.



Diese Säure wird erhalten durch Oxydation der Acetylaminotolylarsinsäure mit Kaliumpermanganat z. B. folgendermaßen: 20 g der vorstehenden Säure werden in 300 ccm 1-proz. Natronlauge gelöst, auf 80—90° erwärmt und mit ca. 150 g Kaliumpermanganat, welches in 200 ccm Wasser aufgelöst wurde, sukzessive oxydiert. Nach beendeter Oxydation wird der Überschuß an Permanganat durch Alkohol beseitigt und das ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat abfiltriert. Das klare Filtrat wird mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert und die sich ausscheidende Acetylanthranylarsinsäure abgepreßt. — Sie ist in Wasser und Alkohol nahezu unlöslich. Das Natriumsalz löst sich leicht in Wasser, dagegen schwer in Alkohol und Äther.

Behufs Entfernung der Acetylgruppe verseift man in der üblichen Weise mit Natronlauge.



15 g Anthranilarsinsäure werden in 140 ccm Schwefelsäure (2-proz.) suspendiert und mit 3.97 g Natriumnitrit bei ca. 0° diazotiert. Nach erfolgter Lösung leitet man bis zur vollständigen Zersetzung des

<sup>1)</sup> Ehrlich und Bertheim, l. c.

Diazoniumsalzes Wasserdampf ein, worauf die Salicylarsinsäure allmählig in farblosen, kleinen Nadelchen auskrystallisiert. Durch Zusatz von etwas Säure wird die Krystallisation begünstigt.

0.1768 g Sbst.: 0.1049 g  $Mg_2As_2O_7$ .

$C_7H_7O_6As$ . Ber. As 28.62. Gef. As 28.24.

Aminonaphthyl-arsinsäure,  $C_{10}H_6(NH_2).AsO(OH)_2$ .

20 g  $\alpha$ -Naphthylamin wurden bei 55—60° geschmolzen und hierauf 45 g arsensaures  $\alpha$ -Naphthylamin unter kräftigem Rühren zugesetzt. Nun wird die Temperatur rasch auf 200° gesteigert. Ein großer Teil des Naphthylamins destilliert ab, und die Schmelze färbt sich dunkel. Nach einiger Zeit wird der Schmelzprozeß unterbrochen, die Masse auf 60—70° abgekühlt und mit verdünnter Natronlauge kräftig durchgerührt. Nach kurzer Zeit krystallisiert das durch rotviolette Zersetzungsprodukte dunkel gefärbte überschüssige Naphthylamin aus. Von diesem wird abfiltriert und das eingeeengte Filtrat mit Salpetersäure bis zum mäßigen Überschuß angesäuert. Während der Neutralisation tritt die Fällung der Aminonaphthylarsinsäure ein, die nach einigem Stehen beendet ist. Die Säure wird völlig rein erhalten, wenn man das Natriumsalz durch Mineralsäure zersetzt.

0.1382 g Sbst.: 0.0807 g  $Mg_2As_2O_7$ . — 0.2860 g Sbst.: 13.9 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{10}H_{10}NO_3As$ . Ber. N 5.24, As 28.08.  
Gef. » 5.44, » 28.19.

Oxynaphthyl-arsinsäure,  $C_{10}H_6(OH).AsO(OH)_2$ .

10 g der nach dem vorstehenden Verfahren gewonnenen Aminonaphthylarsinsäure werden in 100 ccm Schwefelsäure (2-proz.) aufgeschwemmt, mit 2.62 g Natriumnitrit diazotiert und hierauf am Wasserbad bis zur Zersetzung des Diazoniumsalzes erwärmt. — Das Natriumsalz krystallisiert (aus Alkohol) in einige Millimeter langen, farblosen Nadelchen. Es ist in Wasser leicht löslich.

Karlsbad, Chemisches Laboratorium Wilhelm Adler.