

sitzendes Hydroxyl, also vierwertiges Molybdän, anzunehmen. Das Hydroxyd besitzt noch basische Eigenschaften, Essigsäure und Rhodanwasserstoffsäure können durch Vermittlung dieses Hydroxydes (Oxoniumsalz) in den Komplex aufgenommen werden. Auf die komplizierten Pyridinverbindungen der gelben Reihe wird noch zurückzukommen sein; ebenso soll die Gruppe auch in physikalisch-chemischer Richtung noch eingehender untersucht werden.

261. A. Michaelis: Über die *p*-Dimethylaminophenyl-arsinsäure (Dimethyl-atoxyl).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 22. April 1908.)

Die *p*-Dimethylaminophenylarsinsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}(\text{OH})_2$, ist schon früher von A. Michaelis und V. Bruder¹⁾ durch Oxydation von Dimethylanilinsenoxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}$, das in Wasser suspendiert war, durch Quecksilberoxyd enthalten, bildet sich aber so nur in geringer Menge. Sehr leicht und bequem läßt sich die Arsinsäure durch Oxydation des Dimethylanilin-arsenoxyds mit Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Alkali erhalten. Zur Darstellung übergießt man 5 g der genannten Arsenverbindung mit 100 ccm Wasser, fügt 20 ccm 15-prozentiger Natronlauge hinzu, versetzt dann allmählich mit 6 ccm 30-prozentigem Wasserstoffsperoxyd und fällt, sobald vollständige Lösung erfolgt ist, mit verdünnter Essigsäure.

Das Dimethylanilin-arsenoxyd wird, wie früher von Michaelis und Rabinerson²⁾ angegeben, durch Einwirkung von Arsen-trichlorid auf Dimethylanilin dargestellt. Man kann diese Verbindung auch direkt, ohne sie vorher zu isolieren, in die Arsinsäure umwandeln. Man verfährt dann folgendermaßen:

15 g Dimethylanilin werden mit 25 g Arsen-trichlorid vermischt, das Ganze zwei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und dann in 3—400 ccm kaltes Wasser gegossen. Die Lösung wird mit überschüssiger, konzentrierter Natronlauge versetzt, bis sich alles abgeschiedene Dimethylanilinsenoxyd wieder gelöst hat, das ebenfalls abgeschiedene überschüssige Dimethylanilin mit Petroläther ausgeschüttelt und die rückständige alkalische Flüssigkeit mit Wasserstoffsperoxyd versetzt. Essigsäure fällt dann, wie oben angegeben, die gebildete Arsinsäure.

¹⁾ Ann. d. Chem. **320**, 295.

²⁾ Ann. d. Chem. **270**, 139.

Ferner läßt sich die Säure auch direkt durch Methylieren der aus arsensaurem Anilin nach Béchamp¹⁾ erhaltenen Aminophenylarsinsäure gewinnen. Man erhitzt dazu diese Säure mit überschüssigem Dimethylsulfat, löst das Reaktionsprodukt mit warmem Wasser, übersättigt mit Natronlauge und fällt mit Essigsäure. Wenn man auch so die Dimethylaminophenylarsinsäure nur in geringer Ausbeute erhält, so ist diese Bildung doch von Wichtigkeit, da hieraus die Stellung der methylierten Aminogruppe zu dem Arsinsäurerest hervorgeht. Nach den Untersuchungen von Ehrlich und Bertheim ist die Aminophenylarsinsäure die *p*-Verbindung, mithin kommt der methylierten Säure die gleiche Konstitution zu.

Die Dimethylaminophenylarsinsäure bildet lange, schmale Blättchen, die häufig wie Nadeln aussehen, und schmilzt beim Erhitzen nicht, sondern zersetzt sich unter Schwärzung²⁾. Die Säure ist schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, leichter in den heißen Flüssigkeiten, noch leichter in heißer, verdünnter Essigsäure, sowie in Mineralsäuren löslich. In wäßrigen Alkalien löst sie sich leicht unter Salzbildung. Sie krystallisiert am besten aus heißer, verdünnter Essigsäure. Zur Analyse wurde sie dann nochmals aus heißem Wasser umkrystallisiert, da sie leicht Spuren von Essigsäure zurückhält.

0.1913 g Sbst.: 0.2744 g CO₂, 0.0870 g H₂O. — 0.2447 g Sbst.: 0.1524 g Mg₂As₂O₇. — 0.2636 g Sbst.: 13.5 ccm N (19°, 760 mm).

C₈H₁₂NO₃As. Ber. C 39.18, H 4.89, As 30.61, N 5.71.

Gef. » 39.11, » 5.09, » 30.16, » 5.88.

Das Natriumsalz, (CH₃)₂N.C₆H₄.As(OH)(ONa) + 5H₂O, krystallisiert aus einer Lösung der Säure in Wasser und der berechneten Menge Soda in glänzenden Blättchen.

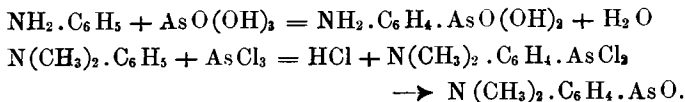
Ich habe früher darauf hingewiesen, daß die aromatischen Arsenverbindungen in mancher Beziehung den aromatischen Stickstoffverbindungen ähnlicher sind als die aromatischen Phosphorverbindungen³⁾; dies bestätigt sich auch bei den Bildungsweisen derselben. In ähnlicher Weise wie die Nitro- und Nitrosogruppen lassen sich auch die entsprechenden arsenhaltigen Radikale in aromatische Amidoverbindungen einführen, nur daß der Rest AsO₂, entsprechend seiner Nei-

¹⁾ Compt. rend. **56**, I, 1173; Ehrlich und Bertheim, diese Berichte **40**, 387 [1907].

²⁾ Die frühere Angabe (Ann. d. Chem. **320**, 295), daß die Säure sublimierbar sei, hat sich als Irrtum erwiesen.

³⁾ Diese Berichte **14**, 914 [1881].

gung, Wasser aufzunehmen, immer in der hydroxylierten Form $\text{AsO}(\text{OH})_2$ eintritt:



Die erstere Reaktion ist neuerdings von O. Adler und R. Adler¹⁾ in willkommener Weise verallgemeinert worden.

Andererseits lassen sich Aminoderivate der Phenylarsinsäure aus dieser direkt sehr schwer darstellen, da es bis jetzt nicht gelungen ist, die Nitrophenylarsinsäure zur Aminosäure zu reduzieren.

262. H. Staudinger und H. W. Klever: Keten.
Bemerkung zur Abhandlung der HHrn. V. T. Wilsmore
und A. W. Stewart²⁾.

(Eingegangen am 13. April 1908.)

Auf einen Prioritätsstreit mit den HHrn. Wilsmore und Stewart über die erste Darstellung von reinen Keten wollen wir uns nicht einlassen; weil wir ja das Zutreffende an der Abhandlung der beiden HHrn. in unserer Arbeit³⁾ schon erwähnt haben, nämlich, daß beide HHrn. vor unserer Veröffentlichung das Keten zwar dargestellt, es aber nicht »in a very pure state« erhalten hatten. (Sie geben als Beleg ein Durchschnittsergebnis von vier gasanalytischen Bestimmungen an, das mit der Theorie recht gut übereinstimmt). Wir müssen aber erstens dagegen Verwahrung einlegen, daß unsere Arbeit von beiden HHrn. als eine Wiederholung ihrer Versuche hingestellt wird; denn über die Mehrzahl unserer Resultate ist von beiden HHrn. vor unserer Veröffentlichung noch nichts publiziert worden (so fehlen präzise Angaben über Schmelzpunkt und Siedepunkt des Ketens, wie auch die definitive Konstitutionsbestimmung). Dann aber müssen wir auch dem widersprechen, daß unsere Arbeit als eine Bestätigung der Versuche beider HHrn. betrachtet wird. Wilsmore und Stewart

¹⁾ Diese Berichte **41**, 931 [1908].

²⁾ Diese Berichte **41**, 1025 [1908].

³⁾ Diese Berichte **41**, 594 [1908].