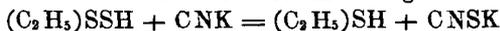


Diese Reaktion, welche an die Einwirkung von Rhodanäthyl auf Natriumsulfid nach:



erinnert, hat wahrscheinlich nach der Gleichung



stattgefunden.

Zur Aufklärung der Körper $(C_2H_5)SOH$ und $(C_2H_5)SSH$ dürfte die Kenntnis des Reaktionsverlaufes von Arsenit und Cyanid mit den Sulfoxyden $RSOR$ und den Disulfiden $RSSR$ nicht unwesentlich beitragen, und werde ich auch noch diese Körper in den Bereich meiner Untersuchungen ziehen.

281. A. Berthelm: Eine isomere Aminophenyl-arsinsäure.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. April 1908.)

Ehrlich und Berthelm¹⁾ haben gezeigt, daß beim Erhitzen von Arsensäure mit Anilin *p*-Aminophenyl-arsinsäure, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2$, entsteht; gleichzeitig wiesen sie darauf hin, daß die von Michaelis²⁾ durch Nitrieren von Phenylarsinsäure erhaltene Nitrophenyl-arsinsäure, deren Reduktion Michaelis³⁾ nicht gelungen ist, wahrscheinlich zu einer isomeren Aminophenylarsinsäure, und zwar der Metaverbindung, führen dürfte.

Die Schwierigkeit der Umwandlung von Nitrophenylarsinsäure in die entsprechende Aminoverbindung besteht darin, daß Reduktionsmittel im allgemeinen auch auf den Arsensäurerest verändernd einwirken; Schwefelwasserstoff z. B. reduziert zwar, wie Michaelis⁴⁾ bereits gefunden hat, die Nitrogruppe zur Amidogruppe, aber unter gleichzeitiger Schwefelung des Arsensäurerests. Indem ich nun diese Nebenwirkung durch eine geeignete Entschwefelung nachträglich wieder aufhob, ist es mir gelungen, aus Nitrophenyl-arsinsäure die entsprechende Aminophenyl-arsinsäure zu erhalten. Dies wurde auch noch auf einem zweiten Wege erreicht, indem sich im Natrium-amalgam ein Reduktionsmittel fand, das den Arsensäurerest unverändert läßt, dagegen die Nitrogruppe zur Amidogruppe reduziert.

¹⁾ Diese Berichte **40**, 3292 [1907].

²⁾ Diese Berichte **27**, 263 [1894]; Ann. d. Chem. **320**, 294. Loesner, Diss., Rostock 1893.

³⁾ loc. cit. Diese Berichte **41**, 1516 [1908]. ⁴⁾ loc. cit.

Die erhaltene Aminophenylarsinsäure ist von der früher¹⁾ beschriebenen Paraverbindung verschieden; sie schmilzt unter Dunkelfärbung bei 214°, bei welcher Temperatur die Parasäure noch unverändert ist. Durch Erhitzen mit Jodkalium und Schwefelsäure wird im Gegensatz zur Paraverbindung kein Arsen abgespalten, ebenso wenig entsteht mit Bromwasser Tribromanilin, sondern vielmehr eine gebromte Aminophenylarsinsäure. Tatsächlich führt also die Reduktion der Nitrophenylarsinsäure zu einer neuen Aminophenylarsinsäure; ob zur *o*- oder *m*-Verbindung, bleibt noch zu entscheiden, wenn auch die Annahme der *m*-Stellung die wahrscheinlichere ist.

Experimentelles.

Reduktion der Nitrophenylarsinsäure mit Schwefelwasserstoff unter nachfolgender Entschweflung mit Kupfersalz

Der erste Teil der Reaktion vollzieht sich im allgemeinen nach den Angaben von Michaelis²⁾. 20 g Nitrophenylarsinsäure werden in 140 ccm 25-prozentigen Ammoniaks gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und 12 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Hierauf wird nach Zusatz von 50 ccm Ammoniak die Prozedur wiederholt und schließlich das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Der gepulverte Rückstand wird zweimal mit stark verdünnter (0,3—0,5-prozentiger) und zum Schluß noch einmal mit stärkerer Salzsäure ausgezogen, sämtliche Auszüge werden vereinigt und mit Wasser auf 1 l verdünnt³⁾. Nach Zusatz von 140 ccm zehnfach normaler Natronlauge erhitzt man zum Sieden und läßt unter gutem Umrühren so lange Kupfersulfatlösung zutropfen, bis eine filtrierte Probe beim Aufkochen mit einem Tropfen Bleiacetatlösung kein Bleisulfid mehr abscheidet. (Verbraucht werden etwa 87—88 g kristallisiertes Kupfersulfat.) Es haben sich dann folgende Reaktionen abgespielt:



und



¹⁾ Ehrlich und Bertheim, diese Berichte **40**, 3292 [1907].

²⁾ Diese Berichte **27**, 271 [1894].

³⁾ Macht man diese Lösung schwach ammoniakalisch, so bleibt sie vollkommen klar; sie dürfte daher in der Hauptsache Aminophenylsulfarsinsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsS}(\text{SH})_2$, enthalten. Bei allen von mir angestellten Versuchen war dies Verhalten das gleiche; dagegen erhielt Michaelis auf Ammoniakzusatz als Hauptprodukt der Reaktion einen Niederschlag von $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsS}$.

⁴⁾ Es ist daher gleichgültig, ob die höhere oder die niedrigere Schweflungsstufe oder ein Gemisch beider vorliegt; vergl. die Anmerkung 2.

Aus dem Filtrat vom Schwefelkupfer fällt, nach vorangegangener Neutralisation, auf Zusatz von Zinkacetat aminophenylarsinsäures Zink aus, das abgesaugt und ausgewaschen wird. Man zerlegt das noch feuchte Salz durch Umkochen mit 275 ccm Wasser und 160 ccm 10-prozentiger Sodalösung, engt das Filtrat vom Zinkcarbonat etwas ein und macht es mit konzentrierter Salzsäure ungefähr neutral. Beim Ansäuern mit 13.5 ccm Eisessig scheidet sich die Aminophenylarsinsäure als meist schwach rötlich gefärbtes Krystallpulver ab, das abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute ca. 65 % der Theorie.

Reduktion der Nitrophenyl-arsinsäure mit Natrium-amalgam.

In eine Lösung von 30 g Nitrophenylarsinsäure in 600 ccm Methylalkohol trägt man 840 g 4-prozentiges Natrium-amalgam ein und digeriert so lange bei 50—60°, bis dasselbe völlig verbraucht ist (ca. 20 Stunden). Der Alkohol wird darauf abdestilliert, der Rückstand in 2.5 l Wasser gelöst, neutralisiert und, genau wie oben beschrieben, über das Zinksalz auf Aminophenylarsinsäure verarbeitet. Ausbeute 70—80 % der Theorie.

Eigenschaften des Produkts.

Die neue Aminophenylarsinsäure ist erheblich schwerer löslich als die Paraverbindung; 1 Tl. erfordert zur Lösung ca. 200 Tle. kaltes und ca. 50 Tle. siedendes Wasser; in organischen Solvenzien ist sie kaum löslich. Durch Alkalien, Soda, Natriumbicarbonat, Ammoniak wird sie spielend gelöst und daraus durch die äquivalente Menge Mineralsäure wieder abgeschieden, während sie im Überschuß der letzteren leicht löslich ist. Sie krystallisiert aus Wasser in prächtigen, farblosen Prismen vom Schmp. 214°.

0.1710 g Sbst.: 0.2058 g CO₂, 0.0644 g H₂O. — 0.2865 g Sbst.: 0.2048 g Mg₂As₂O₇. — 0.2995 g Sbst.: 0.2145 g Mg₂As₂O₇.

C₆H₈O₃NAs (217). Ber. C 33.18, H 3.69, As 34.56.

Gef. » 32.82, » 4.21, » 34.51, 34.58.

Die ammoniakalische Lösung der Säure gibt mit Magnesiainmischung erst beim Erhitzen einen flockigen Niederschlag des Magnesiumsalzes; das Silbersalz ist rein weiß. Mit Diazobenzol, Diazosulfanilsäure kuppelt die Verbindung nicht, wohl aber entsteht mit *p*-Nitrodiazobenzol ein gelber, in Alkali mit roter Farbe löslicher Farbstoff. Diazotierte Aminophenylarsinsäure kuppelt mit sämtlichen Azokomponenten zu Farbstoffen, die infolge Anwesenheit der Arsensäuregruppe in Soda leicht löslich sind.