

nachgewaschen, aus Alkohol umkrystallisiert und mit Äther endgültig gereinigt. Die Substanz krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 161—162° schmelzen.

Aus der beschriebenen Darstellungsweise der Substanz geht unzweideutig hervor, daß es sich hier weder um eine Säure, noch um ein Säuregemisch handeln kann. Die Stickstoffbestimmung stimmt recht gut mit dem von mir vorausgesetzten *o*-(2.2')-Dinitro-benzoin überein.

0.1212 g Sbst.: 10 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{14}H_{10}N_2O_6$ . Ber. N 9.27. Gef. N 9.49.

Der Umstand, daß es sich bei der Darstellung des *o*-(2.2')-Dinitrobenzoin um gewisse Temperaturbedingungen handelt, deren Einhaltung das Zustande- oder Nichtzustandekommen der Substanz bedingt, würde das Anstellen weiterer Versuche in dieser Richtung wünschenswert erscheinen lassen, um eventuell vorteilhaftere Temperaturgrenzen für die Reaktion festzustellen.

### 312. A. Bertheim:

#### Diazophenyl-arsinsäure und ihre Umwandlungsprodukte.

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

(Eingegangen am 15. Mai 1908.)

*p*-Diazophenyl-arsinsäure, deren Bereitung aus *p*-Aminophenylarsinsäure (Arsanilsäure) und Überführung in Azofarbstoffe Ehrlich und Bertheim<sup>1)</sup> früher beschrieben haben, unterliegt in normaler Weise den typischen Diazospaltungen. Man gelangt mit Hilfe derselben einerseits zur Phenyl-arsinsäure selbst, andererseits zu *p*-substituierten Phenylarsinsäuren. Erstere sowie *p*-Carboxy- und *p*-Äthoxyphenylarsinsäure waren bereits bekannt, aber nur auf sehr umständliche Weise erhältlich<sup>2)</sup>; nach dem vorgedachten Verfahren können sie nun leicht und in beliebiger Menge bereitet werden. Neu dargestellt wurden *p*-Oxy- und *p*-Chlorphenylarsinsäure; weitere Umsetzungen der Diazophenylarsinsäure, wie der Ersatz der Diazogruppe durch J, .SO<sub>2</sub>H, .HN.NH<sub>2</sub>, .CNS usw. sollen den Gegenstand einer späteren Mitteilung bilden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 40, 3297 [1907].

<sup>2)</sup> La Coste und Michaelis, Ann. d. Chem. 201, 203 [1880]; La Coste, ebenda 208, 3 [1881]; Michaelis, ebenda 320, 303 und 300 [1901].

## Experimentelles.

1. *p*-Oxyphenyl-arsinsäure (Phenol-arsinsäure),  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ .

217 g *p*-Aminophenyl-arsinsäure werden in 2.5 l Wasser und 81.6 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und bei 0° unter kräftigem Turbinieren mit 70 g reinem Nitrit, gelöst in 350 ccm Wasser, diazotiert. Die filtrierte Diazolösung wird bei ca. 70° verkocht und darauf bei Siedetemperatur so lange mit aufgeschlämmtem Bariumcarbonat behandelt, bis eine filtrierte Probe schwefelsäurefrei ist. Man saugt vom Bariumsulfat ab und dampft das Filtrat unter Zusatz von 20 g Natriumsulfat (wasserfrei) und Tierkohle zur Krystallisation ein. Ausbeute 70% und darüber.

Zur Reinigung krystallisiert man das rohe phenolarsinsäure Natrium aus verdünntem Alkohol (2 Vol. Alkohol, 1 Vol. Wasser) um; es bildet dann verfilzte, weiße Nadelchen, die sich in Wasser leicht mit neutraler Reaktion lösen und meist 2½ Mol. Krystallwasser enthalten:

1.3383 g Subst.: 0.2023 g Gewichtsverlust (100°).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{NaAsO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  15.79 Gef.  $\text{H}_2\text{O}$  15.12.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes ergab:

0.1498 g Subst.: 0.1668 g  $\text{CO}_2$ , 0.0370 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1840 g Subst.: 0.1188 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_6\text{H}_6\text{NaAsO}_4$ . Ber. C 30.00, H 2.50, As 31.25.

Gef. » 30.37, » 2.76, » 31.16.

Die wäßrige Lösung des phenolarsinsäuren Natriums gibt mit Mineralsäure keinen Niederschlag, da die *p*-Oxyphenyl-arsinsäure in Wasser leicht löslich ist. Mit Bromwasser entsteht unter Abstoßung des Arsensäurerests Tribromphenol. Mit Eisenchlorid tritt keine Färbung ein.

2. *p*-Äthoxyphenyl-arsinsäure (Phenetyl-arsinsäure),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ .

130 g *p*-Aminophenyl-arsinsäure werden mit 1300 ccm absolutem Alkohol übergossen und unter gutem Schütteln so lange mit gasförmiger Salzsäure behandelt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Unter Eiskühlung fügt man jetzt portionsweise 60 ccm Äthylnitrit<sup>1)</sup> hinzu, wobei die Diazoverbindung sich als fast weißer, schön krystallinischer Niederschlag abscheidet. Nach ½—1-stündigem Stehen erhitzt man vorsichtig, wobei unter heftiger Stickstoffentwicklung alles in Lösung geht, und destilliert schließlich ca. 1230 ccm Flüssigkeit ab.

<sup>1)</sup> Dargestellt nach Wallach, Ann. d. Chem. 253, 251 Anm.

Auf Zusatz von 120 ccm Wasser erstarrt der Rückstand alsbald zu einem rötlich gefärbten Krystallkuchen, der abgesaugt und scharf abgepreßt wird. Ausbeute an roher Phenetyl-arsinsäure ca. 96 g = ca. 65% der Theorie. Bei Verwendung von 96-prozentigem Alkohol statt absolutem sinkt die Ausbeute sehr stark.

Aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildet die Säure weiße Prismen. Sie ist identisch mit der von Michaelis<sup>1)</sup> dargestellten Phenetyl-arsinsäure, da in jedem Falle *p*-Verbindungen als Ausgangsmaterial dienen.

0.1988 g Sbst.: 0.2790 g CO<sub>2</sub>, 0.0816 g H<sub>2</sub>O. — 0.4314 g Sbst.: 0.2741 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.2214 g Sbst.: 0.1395 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>As. Ber. C 39.02, H 4.47, As 30.49.

Gef. » 38.28, » 4.59, » 30.67, 30.41.

Michaelis<sup>2)</sup> gibt den Schmelzpunkt der Phenetyl-arsinsäure zu 209—210° an. Ich beobachtete dagegen, daß der Schmelzpunkt infolge Anhydrierung der Säure je nach der Art des Erhitzens bedeutend variiert. Beim Einbringen von nicht zu wenig Substanz in den ca. 175° heißen Schmelzkolben und raschem Erhitzen schmolz meine Säure nach vorherigem Erweichen bei 185°; dabei fand starkes Aufsieden statt und fast unmittelbar darauf krystallinisches Erstarren der Schmelze. Ein zweiter Schmelzpunkt bei höherem Erhitzen bis auf 245° wurde nicht beobachtet.

### 3. Phenyl-arsinsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>.

Nach vielen vergeblichen Versuchen mit Alkohol sowie Zinnoxidnatron gelang der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff schließlich nach dem Verfahren von Mai<sup>3)</sup>.

217 g *p*-Aminophenylarsinsäure werden in 1 l Wasser und 260 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.12) gelöst und unter Turbinieren und Kühlen mit 335 ccm 3-n. Nitrit-Lösung diazotiert. Die filtrierte Diazolösung wird in eine Lösung von 530 g technischem Natriumhypophosphit und 650 ccm Salzsäure (1.12) in 1 l Wasser eingetragen, wobei die Temperatur nicht über + 2° steigen soll. Die Stickstoffentwicklung beginnt alsbald und ist nach ca. 18-stündigem Digerieren bei + 2 bis + 5° vollständig beendet. Man filtriert nun von einem geringfügigen Niederschlage in 1250 ccm 25-prozentigen Ammoniaks hinein und schlägt durch Zusatz von 500 g krystallisiertem Chlorbarium, in 1.5 l Wasser gelöst, Phosphorsäure und phosphorige Säure nieder. Das Filtrat von den Bariumsalzen wird mit Essigsäure neutralisiert und

<sup>1)</sup> Diese Berichte **20**, 52 [1887]; Ann. d. Chem. **320**, 299 [1901].

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **35**, 162 [1902].

mit überschüssigem Zinkacetat gefällt; unterphosphorige Säure bleibt in Lösung, während phenylarsinsaures Zink ausfällt. Der ausgewaschene Niederschlag des letzteren wird mit 3.5 l Wasser und 2 l Sodalösung (enthaltend 212 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) umgekocht und vom Zinkcarbonat abgesaugt. Das Filtrat versetzt man mit 218 ccm konzentrierter Schwefelsäure und dampft unter Zusatz von Tierkohle zur Krystallisation ein. Ausbeute ca. 50 % der Theorie.

Das Produkt ist identisch mit der von La Coste und Michaelis<sup>1)</sup> synthetisch erhaltenen Phenylarsinsäure; es schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, nach vorhergehendem Erweichen bei 158—162° (Michaelis 158°) unter Anhydrierung und läßt sich nach der Vorschrift von Michaelis<sup>2)</sup> in die schön krystallisierende Nitrophenylarsinsäure überführen.

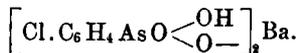
0.1762 g Sbst.: 0.2280 g  $\text{CO}_2$ , 0.0658 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2182 g Sbst.: 0.1692 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_6\text{H}_7\text{AsO}_3$ . Ber. C 35.64, H 3.47, As 37.13.  
Gef. » 35.29, » 4.18, » 37.44.

#### 4. *p*-Chlorphenyl-arsinsäure, $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{AsO}(\text{OH})_2$ .

10.85 g *p*-Aminophenyl-arsinsäure werden in 65 ccm Salzsäure (1.12 spez. Gewicht) heiß gelöst und bei 0° mit 17 ccm dreifachnormaler Nitrit-Lösung diazotiert. Unter Abkühlen im Kältegemisch und Turbinieren fügt man nun Kupferpulver<sup>3)</sup> in so kleinen Portionen und so langsam zu, daß die Temperatur nicht über 0° steigt. Man fährt mit dem Kupferzusatz fort, bis keine Stickstoffentwicklung mehr eintritt (verbraucht werden 0.5—1 g Kupfer) und gießt darauf die ganze Masse in 800 ccm Wasser. Die nötigenfalls filtrierte Flüssigkeit wird durch Alkalizusatz neutralisiert, mit Kupferacetat versetzt und das ausfallende chlorphenylarsinsäure Kupfer abgesaugt und ausgewaschen.

Zwecks besserer Charakterisierung wurde das Bariumsalz dargestellt. 3 g Kupfersalz wurden mit Wasser verrieben und mit 15 g Ätzbaryt in der Siedehitze umgesetzt. Der Barytüberschuß wurde durch Kohlensäure beseitigt und die klare Flüssigkeit zur Krystallisation eingedampft. Es resultierten weiße Blättchen von der Konstitution:



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 201, 203 [1880].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 320, 294 [1901].

<sup>3)</sup> Naturkupfer C, zuvor mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet.

0.3279 g Sbst.: 0.1448 g AgCl. — 0.2921 g Sbst.: 0.1098 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ba. Ber. Cl 11.68, Ba 22.53.

Gef. » 10.92, » 22.10.

5. *p*-Carboxyphenyl-arsinsäure (Benzarsinsäure),  
COOH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>.

43.4 g *p*-Aminophenyl-arsinsäure werden in 480 ccm Wasser und 52 ccm Salzsäure (1.12 spez. Gewicht) gelöst und mit 67 ccm dreifach-normaler Nitrit-Lösung diazotiert. Die Diazolösung wird portionenweise in eine ca. 70° warme Cuprocyanürlösung (bereitet aus 50 g CuSO<sub>4</sub>, 5 H<sub>2</sub>O in 200 ccm H<sub>2</sub>O und 56 g KCN in 100 ccm H<sub>2</sub>O) eingetragen; nach Beendigung der Reaktion läßt man mehrere Stunden in der Kälte stehen und saugt dann von ausgeschiedenem Cuprocyanür ab. Das Filtrat enthält *p*-Cyanphenyl-arsinsäure, auf deren Isolierung ich später zurückkommen werde. Hier sei vorläufig die Verseifung derselben zu *p*-Carboxyphenyl-arsinsäure beschrieben.

Zu diesem Ende versetzt man die Lösung mit 112 g Stangenkali, kocht in offener Schale stark ein, saugt nach 12-stündigem Stehen in der Kälte vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab und versetzt die Mutterlauge nach und nach unter Kühlung mit 280 ccm Salzsäure (1.12). Es entsteht ein dicker Brei von Benzarsinsäure, der abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und auf Ton abgepreßt wird. Ausbeute an Rohprodukt fast theoretisch.

Zur Reinigung wird einmal aus siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle und dann, da die Benzarsinsäure sehr hartnäckig Kali zurückhält<sup>1)</sup>, ein zweites Mal aus konzentrierter Salzsäure umkrySTALLISIERT.

0.2078 g Sbst.: 0.1316 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.2153 g Sbst.: 0.1360 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.  
C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>As. Ber. As 30.49. Gef. As 30.57, 30.50.

Die *p*-Benzarsinsäure ist bereits früher von La Coste<sup>2)</sup> durch Oxydation von *p*-Tolylarsinsäure, CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, dargestellt worden. Die Angaben dieses Forschers bezüglich des Verhaltens der Verbindung bestätigten sich. Nur schmolz das durch Kochen der Säure mit Jodwasserstoffsäure<sup>3)</sup> und rotem Phosphor resultierende Benzarseniodür, COOH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.AsJ<sub>2</sub>, auch nach wiederholtem Umkrystallisieren konstant bei 172°, während La Coste 153° angibt.

<sup>1)</sup> La Coste, Ann. d. Chem. 208, 5 ff. [1831].

<sup>2)</sup> loc. cit.