

5 g Diazoantipyrin-dimethylamin wurden mit 50 ccm Xylol zwei Stunden unter Rückfluß gekocht. Während des Kochens entwich ein alkalisch reagierendes, wasserlösliches Gas. Beim Erkalten krystallisierten aus dem Xylol 3.6 g des bei 172° schmelzenden Pyrazo-pyrazolons aus. Es wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus 50-prozentigem Alkohol, worin heiß leicht löslich, umkrystallisiert. So wurden orangefarbige Kryställchen erhalten, die bei 173° schmelzen, in Wasser kaum, leicht in Alkohol und in konzentrierter Salzsäure, sowie in verdünnter Natronlauge löslich sind.

$C_{11}H_{10}ON_4$  Ber. C 61.7, H 4.60, N 26.20.

Gef. » 61.9, » 4.58, » 26.15.

Aus der Xylolmutterlauge konnte nach dem Verdampfen des Xylols noch etwas Pyrazo-pyrazolon, sowie eine geringe Menge Amidoantipyrin erhalten werden. Dimethylamidoantipyrin konnte nicht nachgewiesen werden.

Das Phenyl-methyl-pyrazo-pyrazolon enthält ein acylierbares Wasserstoffatom. Kocht man seine Lösung in Essigsäureanhydrid einige Minuten, so krystallisiert beim Erkalten die Acetylverbindung aus. Diese ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; aus Eisessig läßt sie sich umkrystallisieren. Fast farblose Kryställchen vom Schmp. 202—203°.

$C_{13}H_{12}O_2N_4$ . Ber. N 21.87. Gef. N 21.88.

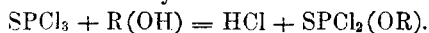
Beim Erwärmen mit Alkohol und Natronlauge wird diese Acetylverbindung gelöst und verseift. Durch Neutralisieren mit verdünnter Säure wird das ursprüngliche Pyrazo-pyrazolon gefällt. Es bildet dann, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, fast farblose Blättchen.

Höchst a. M., Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning.

### 601. P. Pistschimuka: Über den Methyl- und Äthylester der Thiophosphorsäure.

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Als ich die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf Alkohole untersuchte, bemerkte ich keine Abspaltung von Alkylchlorid (RCl) und konnte eine Bildung von Monoätherthiophosphorsäure,  $SP(OR)(OH)_2$ <sup>1)</sup>, nicht beobachten, sondern nur die Bildung von Chlorwasserstoff und dem Chloranhydrid der erwähnten Säure.



<sup>1)</sup> Compt. rend. 68, 924; Ztschr. für Chem. 1869, 413.

Die Säurechloride stellen farblose Flüssigkeiten vor, die sich bei gewöhnlichem Druck nicht destillieren lassen, und sich durch Alkohole und Wasser nicht zersetzen.

$\text{SPCl}_2(\text{OCH}_3)$  Sdp. (40 mm):  $70^\circ$ , spez. Gewicht  $d_0^0 = 1.4949$ ,

$\text{SPCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)$  » (20 » )  $68^\circ$ , » » » = 1.3966,

$\text{SPCl}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_n$  » (20 » )  $84^\circ$ , » » » = 1.3344,

$\text{SPCl}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_{\text{iso}}$  » (20 » )  $91^\circ$ , » » » = 1.2724.

Andere Produkte konnte ich bei der Reaktion zwischen Alkoholen und Phosphorsulfochlorid nicht erhalten.

Bei der Einwirkung dieser Chloride auf Natriumalkoholate erhielt ich neutrale Ester der Thiophosphorsäure.

Bei Einwirkung von  $\text{PSCl}_3$  auf Lösungen von Natriumalkoholat in Methyl- und Äthylalkohol erhielt ich die Ester  $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3$  und  $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Die Ausbeute an ersterem Ester beträgt 75% und an dem zweiten 90% der theoretischen.

Diese Ester stellen farblose Flüssigkeiten vor, die unter gewöhnlichem Druck sich ohne Zersetzung nicht destillieren lassen; unter einem Druck von 20 mm siedet  $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3$  bei  $82^\circ$  und  $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  bei  $106^\circ$ .

Die Analyse des Methylesters ergab folgende Resultate:

Ber. C 23.08, H 5.77, P 19.85, S 20.51.

Gef. » 22.85, » 5.95, » 19.91, » 19.99.

Das spezifische Gewicht des Esters war  $d_0^0 = 1.2192$ , Molekulargewicht nach Beckmann im Benzol 148 (berechnet 156). Der Ester löst sich nicht in Wasser, sein Geruch erinnert an Ozon; er raucht in der Luft und beim Mischen mit Alkohol.

Der Äthylester ist schon von Cloëz und Chevrier und von Carius<sup>1)</sup> erhalten worden.

Diese Ester besitzen in großem Maße die Fähigkeit, mit verschiedenen Stoffen Komplexverbindungen zu ergeben. So habe ich folgende Verbindungen erhalten:

$\text{SP}(\text{OCH}_3)_3, 2\text{HgCl}_2,$

$3\text{SP}(\text{OCH}_3)_3, 2\text{FeCl}_3,$

$\text{PSO}(\text{HgCl})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, \text{HgCl}_2$  u. a.

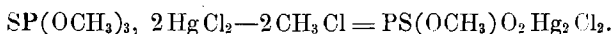
Diese Komplexverbindungen besitzen folgende interessante Eigenschaft. Beim Erhitzen von  $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3, 2\text{HgCl}_2$  bis auf  $103^\circ$  und von  $3\text{SP}(\text{OCH}_3)_3, 2\text{FeCl}_3$  bis auf  $145^\circ$  werden je 2 Mol.  $\text{CH}_3\text{Cl}$  ausgeschieden, und es bleiben salzartige Stoffe zurück. 10 g der Verbindung  $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3, 2\text{HgCl}_2$  wurden in ein Kölbchen gebracht, das mit einem

<sup>1)</sup> Carius, Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren.

Ableitungsrohr versehen war, durch welches das entweichende Gas in ein auf  $-21^{\circ}$  abgekühltes gewogenes Gefäß abgeführt wurde. Das Kölbchen wurde vorsichtig erwärmt; als das Bad eine Temperatur von  $103^{\circ}$  erreicht hatte, fing die Substanz unter Gasausscheidung zu schmelzen an: jetzt wurde mit dem Erwärmen aufgehört. Das bei der Reaktion ausgeschiedene Gas kondensierte sich bei  $-21^{\circ}$  nicht. Das Kölbchen mit der Substanz verlor 1.421 g, d. h. 14.21%, was einem Verlust von 2 Mol.  $\text{CH}_3\text{Cl}$  entspricht (14.47%). Die Analyse des Restes bestätigte dieses Resultat.

$\text{SP}(\text{OHgCl})_2(\text{OCH}_3)$ . Ber. C 2.01, H 0.50, Hg 67.00, Cl 11.89.  
Gef. » 2.29, » 0.91, » 66.96, » 11.90.

Die Reaktion vollzieht sich also nach der Gleichung:



Auf die gleiche Art behandelt, verloren 10 g  $3\text{SP}(\text{OCH}_3)_3, 2\text{FeCl}_3$  1.249 g ihres Gewichts, 12.49% entsprechend. 2 Mol.  $\text{CH}_3\text{Cl}$  machen 12.74% der Gesamtsubstanz aus. Der Rest enthält:

$\text{SP}(\text{OCH}_3)_3, 2[\text{SP}(\text{OCH}_3)_2(\text{OFeCl}_2)]$ . Ber. Fe 16.18, Cl 20.52.  
Gef. » 16.09, » 20.41,

d. h.  $3\text{SP}(\text{OCH}_3)_3, 2\text{FeCl}_3 - 2\text{CH}_3\text{Cl} = \text{SP}(\text{OCH}_3)_3, 2[\text{SP}(\text{OCH}_3)_2(\text{OFeCl}_2)]$ . Beim Erhitzen von  $\text{PSO}(\text{HgCl})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, \text{HgCl}_2$  bis auf  $86^{\circ}$  scheidet sich ein Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  aus. 20 g Substanz verloren 1.86 g, d. h. 9.3%. 1 Mol.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  macht 9.5% aus. Das bei der Reaktion ausgeschiedene Gas kondensierte sich im gewogenen Gefäß zu einer farblosen Flüssigkeit (1.6 g), deren Siedepunkt scharf bei  $12.5^{\circ}$  lag. Das ist der Siedepunkt vom Äthylchlorid.

Die Reaktion der Zersetzung vollzieht sich unter einer bedeutenden Wärmeentwicklung.

Beim Vermischen des Methylesters mit Thallichlorid ( $\text{TlCl}_3$ ) erhielt ich keine Komplexverbindung, sondern das Salz  $\text{PSO}_3\text{CH}_3(\text{TlCl}_2)_2$ , d. h. 2 Mol.  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sind schon bei gewöhnlicher Temperatur ausgeschieden:

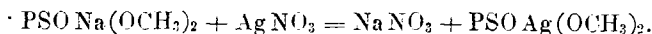


Dieses Salz stellt gelbe Schüppchen dar, welche bei  $200^{\circ}$  nicht schmelzen.

Auf ähnliche Art scheidet sich ein Molekül  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  aus  $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3, 2\text{HgCl}_2$  (analog  $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3, 2\text{HgCl}_2$ ) aus, und es bildete sich die schon erwähnte Verbindung  $\text{PSO}(\text{HgCl})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2, \text{HgCl}_2$ .

Der Methyl-ester tritt bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriummethylat in Reaktion, wobei sich das Salz  $\text{PSO}\text{Na}(\text{OCH}_3)_2$  bildet.

Mittels Silbernitrat bildet sich daraus  $\text{PSO}\text{Ag}(\text{OCH}_3)_2$ .

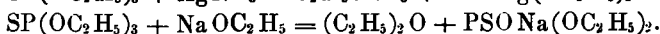
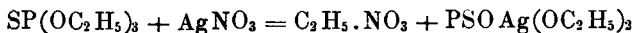


Diese Verbindung erhielt ich auch beim Vermischen einer Alkohol- oder Ätherlösung von Silbernitrat mit dem Methylester in Gestalt weißer Nadeln, die sich zu Sternchen vereinigen. Das andere Produkt der Reaktion erwies sich als Methylnitrat, d. h.



Methylnitrat wurde nicht isoliert, da bei einem Versuch, es zu destillieren, eine Explosion stattfand.

Eine ganz ähnliche Reaktion findet zwischen Silbernitrat und dem Äthylester einerseits und zwischen dem Ester und Natriumäthylat andererseits statt.



Als das letztere Salz mit salpetersaurem Silber behandelt wurde, erhielt ich auch  $\text{PSO Ag}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , eine krystallinische Verbindung mit dem Schmp.  $82^\circ$ ; diese Verbindung ist mit derjenigen identisch, die ich aus Silbernitrat und dem Äthylester direkt erhielt.

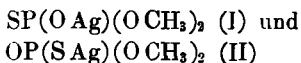
Wenn man die Reaktion zwischen Silbernitrat und  $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  in Ätherlösung ausführt, so läßt sich das Äthylnitrat als eine angenehm riechende, bei  $87^\circ$  siedende Flüssigkeit leicht isolieren.

Ebenso wie sich aus den Esterverbindungen mit  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{TiCl}_3$  die Stoffe  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  ausschieden, so scheiden sich in den beiden letzten Fällen  $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_3$ , wie auch  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  aus.

Daher kann man annehmen, daß auch in den Reaktionen mit Alkoholaten und Silbernitrat sich ursprünglich bei gewöhnlicher Temperatur unbeständige Komplexverbindungen, wie  $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{CH}_3\text{ONa}$ ,  $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3 \cdot \text{AgNO}_3$ ,  $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PS} \cdot \text{AgNO}_3$  bilden, die sich unter Ausscheidung der oben erwähnten flüchtigen Produkte zersetzen.

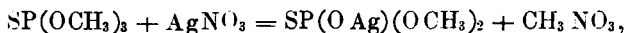
Der chemische Bau der Verbindungen  $\text{PSO Ag}(\text{OCH}_3)_2$  und  $\text{PSO Ag}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  bestätigte diese Vermutung.

Das Metall dieser Körper kann mit dem Phosphor entweder vermittels des Sauerstoffs oder vermittels Schwefels verbunden sein. Demgemäß kann den Silbersalzen zweierlei Konstitution zugeschrieben werden:

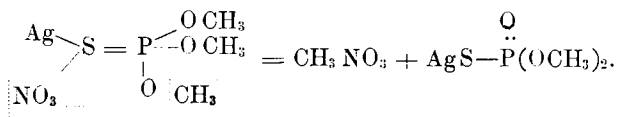


(analog auch für die Äthylestersalze).

Das Salz I würde das Resultat eines Austausches zwischen Ester und Silbernitrat sein:

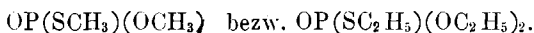


das Salz II das Produkt der Zersetzung der Komplexverbindung:



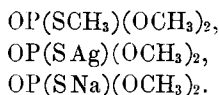
Diese Frage kann man durch Übergang vom Silbersalz zum Ester lösen.

Wenn man das Silbersalz der Methylsäure mit Methyljodid (resp. der Äthylsäure mit Äthyljodid) behandelt, so muß man im ersten Falle die Ester der Thiophosphorsäure,  $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3$  [ $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ] erhalten, im zweiten Fall aber die Isomeren derselben (Derivate der Orthophosphorsäure mit einem Sulfoxy),



Das Experiment lieferte Resultate, welche die zweite Annahme bestätigten.

Bei schwachem Erhitzen der Alkohollösung von  $\text{PSO Ag}(\text{OCH}_3)_2$  mit Methyljodid wurde eine Flüssigkeit von der elementaren Zusammensetzung  $\text{PSO}_3(\text{CH}_3)_3$  mit dem Sdp.  $103^\circ$  bei 12 mm Druck erhalten [ $\text{SP}(\text{OCH}_3)_3$  siedet unter demselben Druck bei  $78^\circ$ ], spez. Gewicht  $d_4^{20} = 1.2685$ . Es ist also klar, daß man diesen Körpern und ihren Salzen folgende Konstitution zuschreiben muß:

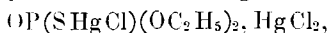


Auf ähnliche Weise wurde aus  $\text{OP}(\text{S Ag})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  der Ester  $\text{OP}(\text{SC}_2\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  erhalten, der bei 16 mm Druck den Sdp.  $120^\circ$  aufweist (unter demselben Druck siedet  $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  bei  $100^\circ$ ).

Als indirekter Beweis für die Existenz einer Komplexverbindung  $\text{AgNO}_3, \text{SP}(\text{OR})_3$  diene Folgendes:

Das bei der Reaktion von Silbernitrat und  $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  in Ätherlösung erhaltene Produkt stellt nach Entfernung des Äthers ein Öl dar, welches manchmal auch nach sehr langer Zeit nicht kristallisiert. Bei der Einwirkung von Äthyljodid auf diese ölige Substanz erhält man beim Destillieren hauptsächlich  $\text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  zurück und nur eine geringe Menge (10%)  $\text{OPSC}_2\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . Offenbar zersetzt sich die Komplexverbindung  $\text{AgNO}_3, \text{SP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  nur allmählich in Methylnitrat und  $\text{OPSAg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ .

Auf Grund dieser Erwägungen kann man für die Verbindung des Äthylesters mit Quecksilberchlorid folgende Konstitution:



annehmen.

Durch die Reaktion zwischen Alkoholat und Methyl ester erklärt sich u. a. die geringe Ausbeute (etwa 75%) an dem Methyl ester der Thiophosphorsäure.

Außerdem hat Verfasser die Ester des *n*-Propylalkohols und Isobutylalkohols erhalten; deren Struktur ist aber noch nicht aufgeklärt.

Triphenylthiophosphat reagiert mit Silbernitrat auf ähnliche Weise, wie oben beschrieben wurde.

Aus dem Chemischen Laboratorium des Landwirtschaftlichen Instituts in Nowo-Alexandria (Gouv. Lublin).

### 602. Robert Kahn und Ludwig Benda: Über einige Homologe und Derivate der Arsanilsäure.

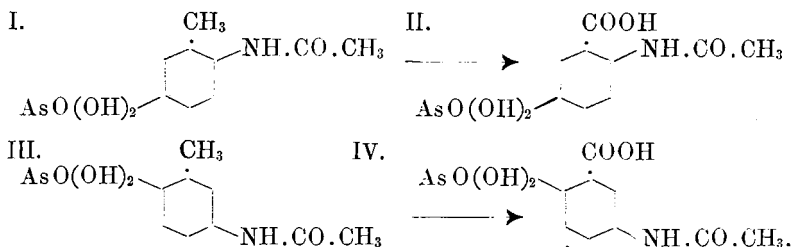
(Zweite Mitteilung.)

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg Speyer-Hauses und dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 25. Mai 1908.)

Die Oxydation der Toluidin-arsinsäuren.

In einer früheren Veröffentlichung haben wir einige Methylhomologen der Arsanilsäure beschrieben<sup>1)</sup> und zugleich mitgeteilt, daß die Acetyl-derivate dieser Verbindungen durch Oxydation ihrer Methylgruppen in Carboxy-Acetarsanilsäuren übergeführt werden können. Man erhält so aus der 1-Methyl-2.5-Acetarsanilsäure (I) die 1-Carboxy-2.5-Acetarsanilsäure (II), welche auch als 2-Acetamino-1.5-Benzarsinsäure oder als Acetantranil-Arsinsäure bezeichnet werden kann, und aus der 1-Methyl-3.6-Acetarsanilsäure (III) die 1-Carboxy-3.6-Acetarsanilsäure oder 3-Acetamino-1.6-Benzarsinsäure (IV):



Diese Verbindungen, welche sich vom *o*- und *m*-Toluidin ableiten, sowie einige ihrer Umwandlungsprodukte, bilden den Gegen-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 1672 [1908].