

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.

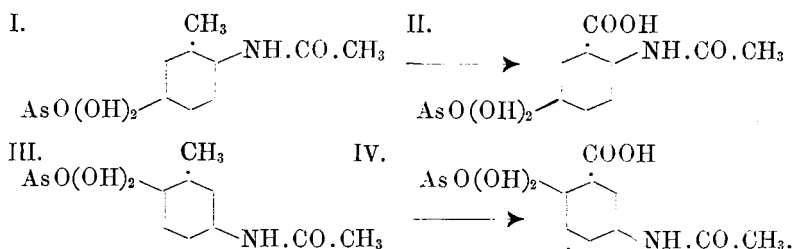
(Zweite Mitteilung.)

[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].

stand der vorliegenden Abhandlung. Die Oxydationsprodukte der aus *p*-Xylidin erhaltenen 1.4-Dimethyl-2.5-Acetarsanilsäure sollen in einer weiteren Mitteilung beschrieben werden.

Die homologen Acetarsanilsäuren können mit Permanganat in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert werden. Zur Erzielung guter Resultate ist es notwendig, reines Ausgangsmaterial anzuwenden. Insbesondere muß dasselbe frei sein von wesentlichen Mengen nicht acetylierter Substanz, da diese auch an der Aminogruppe von Permanganat angegriffen, aufgespalten und teilweise bis zu Kohlensäure verbrannt wird und so eine große Menge Oxydationsmittel für sich in Anspruch nimmt<sup>1)</sup>. Aber auch bei Anwendung reiner Acetylverbindungen kann man den Endpunkt des Prozesses nicht dadurch feststellen, daß eine durch überschüssiges Permanganat hervorgerufene bleibende Rötung der Reaktionsprodukte eintritt. Ist bei dem Oxydationsprozeß die theoretisch notwendige Quantität Permanganat verbraucht, so können noch große Mengen des Oxydationsmittels fortgesetzt zugefügt werden, die bei weiterem Erwärmen (wie auch langsamer in der Kälte) zur Einwirkung gelangen. Beim Ansäuern der so erhaltenen Reaktionsgemische werden Ströme von Kohlensäure frei. Auch wird durch Lösungen der reinen Oxydationsprodukte Permanganatlösung allmählich entfärbt<sup>2)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Die Abwesenheit der freien Aminogruppe konstatiert man am zweckmäßigsten so, daß man eine kleine Probe der zu oxydierenden Substanz in Soda auflöst, mit einem Tropfen Natriumnitrit versetzt, mit Salzsäure ansäuert und diese Lösung zu einer vorher bereiteten alkalischen Lösung von R-Salz fügt. Es darf keine stärkere Färbung der Flüssigkeit auftreten.

<sup>2)</sup> O. und R. Adler haben die von ihnen erhaltene 1-Methyl-2.5-Acetarsanilsäure ebenfalls der Oxydation durch Kaliumpermanganat unterzogen (diese Berichte **41**, 933 [1908]). Nach ihrer Angabe haben sie 20 g der Substanz mit 150 g Kaliumpermanganat, welche in 200 ccm Wasser aufgelöst waren, oxydiert. Diese Menge Permanganat genügt, um den größten Teil der angewandten Substanz vollständig zu verbrennen. Da sie außerdem in der angegebenen Menge Wasser selbst in der Siedehitze unmöglich in Lösung gebracht werden kann, lassen wir es dahingestellt, ob die Zahlen einem Druckfehler oder einem Irrtum anderer Art zur Last fallen. Die Tatsache, daß O. und R. Adler das von ihnen erhaltene Oxydationsprodukt weder nach Aussehen, Krystallform, Schmelzpunkt usw. charakterisieren, noch seine Identität durch Analyse feststellen, setzt uns außer Stande, dasselbe mit unserem Präparate zu vergleichen. Insbesondere können wir nicht feststellen, ob dasselbe von Ausgangsmaterial frei war.

Acetantranil-arsinsäure (2-Acetamino-1.5-Benzarsinsäure),  
 $\text{COOH}$  (1).  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)$  (2).  $\text{AsO}(\text{OH})_2$  (5).

27.3 g (M/10) 1-Methyl-2.5-Acetarsanilsäure werden in 100 ccm <sup>n</sup> 1-Natronlauge und 400 ccm Wasser gelöst und auf ca. 75—80° erwärmt. Hierauf gibt man unter Turbinenrühren allmählich 35 g (31.6 g = 2 M/10) festes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen zu und erhitzt langsam auf 90—95°. Nach 15—20 Minuten ist in der Regel die rote Farbe des Permanganats vollständig verschwunden, worauf man bis zur Ausflockung des teilweise kolloidal gelösten Braunsteins unter ständigem Rühren allmählich zum Sieden erhitzt. Man saugt nun von dem Niederschlage ab, wäscht mit viel heißem Wasser nach und konzentriert Filtrat und Waschwasser auf dem Wasserbade auf ein Volum von ca. 200 ccm. Nach dem Erkalten säuert man die Lösung mit Salzsäure (1.19) bis zur Entfärbung von Fuchsinpapier an, wobei das Reaktionsprodukt in Form eines dicken, weißen Krystallbreies ausfällt, der die ganze Flüssigkeit erfüllt. Nach mehrstündigem Stehen saugt man ab, wäscht mit Wasser säurefrei und trocknet bei 100°.

Um ein ganz reines Produkt zu erhalten, kann man die rohe Säure in folgender Weise weiter verarbeiten: Man löst den gut ausgewaschenen Niederschlag, ohne ihn vorher zu trocknen, in so viel 2<sup>n</sup>/<sub>1</sub>-Natronlauge, daß Lackmuspapier gerade gebläut wird, filtriert von vorhandenen Verunreinigungen ab, versetzt die Lösung mit einem Überschuß an Eisessig und reibt die Gefäßwände so lange mit einem Glasstab, bis sich eine beginnende Krystallisation bemerkbar macht. Hierbei fällt mehr oder weniger reichlich<sup>1)</sup> ein weißer Niederschlag aus, der aus unangegriffenem Ausgangsmaterial besteht, das durch Essigsäure aus seinen alkalischen Lösungen gefällt wird, während das durch seine Carboxylgruppe stärker saure Oxydationsprodukt in Lösung bleibt. Man läßt nun das Ganze mindestens 12 Stunden im Eisschrank stehen, saugt hierauf den gebildeten Niederschlag ab und säuert das Filtrat wiederum bis zur Fuchsinreaktion mit Salzsäure (1.19) an, wobei die gereinigte Carbonsäure ausfällt. Nach weiterem mehrstündigem Stehen saugt man auch diesen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser säurefrei und krystallisiert das Produkt mehrere Male aus heißem Wasser um; man erhält so die Substanz analysenrein in Form einer asbestartig verfilzten Krystallmasse.

Krystallisiert aus Wasser in äußerst langen und dünnen Haaren mit einem Mol Krystallwasser, aus Eisessig in kurzen, verfilzten Nadelchen. Schmilzt um 230° unter Zersetzung.

Löslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, in heißem Wasser. Aceton und Eisessig, kaum löslich in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ziemlich starke Säure. Bläut Kongopapier. Löst

<sup>1)</sup> In einigen Fällen verlief die Oxydation so günstig, daß das Rohprodukt kein unangegriffenes Ausgangsmaterial mehr enthielt.

sich nicht in verdünnter Salzsäure. Leicht löslich in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien. Aus den konzentrierten alkalischen Lösungen können die Alkalisalze durch Ausfällen mit Alkohol in Form leichter, weißer, äußerst wasserlöslicher Niederschläge erhalten werden. Durch Magnesiamischung und Chlorcalcium werden aus den konzentrierteren ammoniakalischen Lösungen der Säure ihre Magnesium- und Calciumsalze in charakteristischen weißen Niederschlägen gefällt. Bei Anwendung verdünnter Lösungen treten diese Fällungen nicht mit Sicherheit ein. Silbernitrat fällt aus den neutralen Lösungen der Alkalisalze ein weißes Silbersalz.

0.4744 g Sbst.: 0.0266 g Gewichtsverlust. — 0.2303 g Sbst.: 0.1119 g  $Mg_2As_2O_7$ .

$C_9H_{10}O_6NAs + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  5.61, As 23.36.  
Gef. » 5.61, » 23.46.

0.1270 g Sbst.: 0.1650 g  $CO_2$ , 0.0404 g  $H_2O$ . — 0.1170 g Sbst.: 5.0 ccm N ( $17^\circ$ , 720 mm). — 0.2213 g Sbst.: 0.1158 g  $Mg_2As_2O_7$ .

$C_9H_{10}O_6NAs$ . Ber. C 35.65, H 3.30, N 4.62, As 24.75.  
Gef. » 35.44, » 3.56, » 4.76, » 25.26.

Anthranil-arsinsäure (2-Amino-1.5-Benzarsinsäure),  
 $COOH(1), C_6H_3(NH_2)(2).AsO(OH)_2(5)$ .

Diese Substanz wird durch Hydrolyse ihres Acetylproduktes in sauren oder alkalischen Medien leicht erhalten. Am bequemsten führt man den Prozeß mittels konzentrierter Salzsäure aus:

10 g Acetantranilarsinsäure werden in einer Porzellanschale mit 100 ccm Salzsäure (1.19) übergossen und auf dem Wasserbad erwärmt. Man rührt bis zur rasch erfolgenden völligen Lösung um und verdampft hierauf die Flüssigkeit vollständig zur Trockne. Es hinterbleibt eine weißgraue Kruste, welche man aus heißem Wasser umkrystallisiert. Hierbei erhält man die Anthranilarsinsäure in schönen Krystallen, welche abgesaugt, säurefrei gewaschen und bei  $100^\circ$  getrocknet werden.

Zur Reinigung löst man das Präparat in einer bekannten Menge überschüssiger Natronlauge und setzt wenige Cubikcentimeter Wasserstoffsperoxyd hinzu. Bei der Einwirkung der konzentrierten Salzsäure nämlich wird ein geringer Teil des Produktes an der Arsensäuregruppe reduziert. Das Wasserstoffsperoxyd dient also zur Regenerierung der Arsensäuregruppe. Nach einigem Stehen fällt man die Säure durch Zusatz einer der zur Lösung angewandten Menge Natronlauge äquivalenten Menge Salzsäure wieder aus, saugt den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus heißem Wasser um. Man erhält die Verbindung so analysenrein in Form eines dichten Krystallfilzes.

Besenartig angeordnete Aggregate feiner Nadeln aus Wasser, derbere Nadelchen aus Eisessig. Schmilzt bei  $245^{\circ}$  unter Zersetzung. Löslich in Methyl- und Äthylalkohol, heißem Wasser und heißem Eisessig. Wenig löslich in Aceton, kaum löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

Ziemlich starke Säure, deren wäßrige Lösungen Kongopapier noch schwach bläuen. Wenig löslich in überschüssiger kalter Salzsäure.

Gegen Alkalien, Magnesiamischung, Chlorcalcium, Silbernitrat verhält sich die Substanz ähnlich wie ihre Acetylverbindung. Ihre wäßrigen Lösungen färben sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid rotgelb.

0.1495 g Stbst.: 0.1761 g  $\text{CO}_2$ , 0.0431 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1790 g Stbst.: 0.1078 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{NAs}$ . Ber. C 32.18, H 3.06, As 28.74.  
Gef. » 32.13, » 3.22, » 29.08.

Die Anthranilarsinsäure läßt sich sehr leicht diazotieren. Die Diazolösungen können mit Aminen und Phenolen zu arsenhaltigen Azofarbstoffen kombiniert werden und zeigen alle übrigen charakteristischen Diazofunktionen. Als Beispiel führen wir die Darstellung der Salicylarsinsäure an.

Salicyl-arsinsäure (2-Oxy-1.5-Benzarsinsäure),  
 $\text{COOH}(1) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(2) \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2(5)$ .

13 g (5 M/100) bei  $100^{\circ}$  getrocknete Anthranilarsinsäure, in 250 ccm Wasser und 150 ccm  $2\frac{n}{1}$ -Schwefelsäure heiß gelöst, werden in Form des nach raschem Erkalten ausgeschiedenen feinen Krystallbreies mit 50 ccm  $\frac{n}{1}$ -Natriumnitrit diazotiert, wobei vollständige Lösung eintritt. Die Lösung der Diazobenzarsinsäure wird nun bei Gegenwart von etwas Tierkohle durch Wasserdampf zersetzt, von der Tierkohle abgesaugt und langsam erkalten lassen. Dabei scheidet sich in der Regel die Salicylarsinsäure in krystallisierter Form ab. Manchmal erfolgt die Krystallisation aber so träge, daß selbst bei energischem Anreiben sich kein Krystallkeim in der übersättigten Lösung bildet. In diesem Falle kühlt man in einer Kältemischung ab, worauf sich der Niederschlag bald einstellt. Die Salicylarsinsäure kann durch Umkrystallisieren aus Wasser in analysenreiner Form erhalten werden.

Durchsichtige, rhomboide Täfelchen aus Wasser. Schmilzt nicht beim Erhitzen auf  $355^{\circ}$ , fängt aber von  $325^{\circ}$  ab an, sich unter Zusammensintern und Dunkelfärbung zu zersetzen. Löslich in heißem Wasser, Äthylalkohol und Eisessig, leichter in Methylalkohol. Kaum löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Ziemlich starke Säure. Ihre wäßrigen Lösungen färben Congo-papier blau. Bildet schwer lösliche Silber-, Calcium- und Magnesiumsalze von weißer Farbe. Durch Eisenchlorid werden ihre Lösungen rot gefärbt.

0.0942 g Sbst.: 0.1107 g CO<sub>2</sub>, 0.0260 g H<sub>2</sub>O. — 0.1634 g Sbst.: 0.1934 g CO<sub>2</sub>, 0.0462 g H<sub>2</sub>O. — 0.2409 g Sbst.: 0.1414 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>As. Ber. C 32.06. H 2.67, As 28.63.  
Gef. » 32.05, 32.28, » 3.08, 3.16, » 28.33.

3-Acetamino-1.6-Benzarsinsäure,  
COOH(1).C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.(NH.CO)CH<sub>3</sub>.(3).AsO(OH)<sub>2</sub>(6).

Diese Substanz wird aus 1-Methyl-3.6-Acetarsanilsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewonnen. Zur Darstellung kann die gleiche Vorschrift dienen, die für die Bereitung der Acetantranilarsinsäure gegeben wurde. Hierbei ist lediglich für die Reindarstellung zu bemerken, daß die mit Eisessig angesäuerte Lösung des Rohprodukts die größte Neigung zeigt, in übersättigtem Zustand zu verharren, so daß es energischer Anregung bedarf, um etwa nicht oxydiertes Ausgangsmaterial zur Abscheidung zu bringen. Am sichersten impft man einige Krystalle 1-Methyl-3.6-Acetarsanilsäure ein und stellt das Gefäß mindestens 24 Stunden in Eis.

Spröde Nadeln aus Wasser. Schmilzt um 260° unter Zersetzung. Gleich nach Eigenschaften und chemischem Verhalten der isomeren Acetantranilarsinsäure, ist aber viel empfindlicher gegen die Einwirkung starker Säuren und kann deshalb nicht auf diesem Wege hydrolysiert werden.

0.1213 g Sbst.: 0.1595 g CO<sub>2</sub>, 0.0405 g H<sub>2</sub>O. — 0.2180 g Sbst.: 0.1126 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>NAs. Ber. C 35.65, H 3.30, As 24.75.  
Gef. » 35.86, » 3.73, » 24.94.

3-Amino-1.6-Benzarsinsäure,  
COOH(1).C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)(3).AsO(OH)<sub>2</sub>(6).

Wie bereits erwähnt, wirken starke Säuren auf 3-Acetamino-1.6-Benzarsinsäure zersetzend. Bei dem Versuche, aus dieser Substanz in ähnlicher Weise wie bei der Acetantranilarsinsäure die Acetylgruppe durch konzentrierte Salzsäure abzuspalten, erhält man ein völlig verharztes Produkt. Es empfiehlt sich daher, diesen Prozeß in alkalischer Lösung zu vollziehen.

10 g 3-Acetamino-1.6-Benzarsinsäure werden mit 100 ccm  $\frac{4}{1}$  methylalkoholischer Kalilauge übergossen und eine Stunde am Rückflußkühler in leichtem Sieden erhalten. Die Substanz geht dabei sehr rasch in Lösung.

Nach dem Erkalten erfolgt kein Niederschlag. Man versetzt nun mit 100 ccm Wasser, fügt so viel Salzsäure (1.19) hinzu, daß die Flüssigkeit auf Lackmus nur noch ganz schwach alkalisch reagiert und verdampft den Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Zu der erkalteten Lösung gibt man hierauf noch so viel Salzsäure (1.19), daß Kongopapier gerade schwach gebläut wird, wobei die Aminobenzarsinsäure in Form eines weißen, krystallisierten Niederschlages anfällt, der durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt werden kann.

Dünne, eiskrystallähnliche Blättchen aus Wasser. Gleicht im physikalischen und chemischen Verhalten der isomeren Anthranilarsinsäure.

0.1750 g Sbst.; 0.1045 g  $Mg_2As_2O_7$ .

$C_7H_8O_5$  NAs. Ber. As 28.74. Gef. As 28.83.

### 603. A. Michaelis und Konrad Schenk:

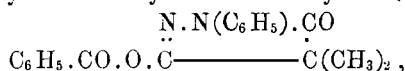
#### Über in 4-Stellung alkylierte 1-Phenyl-3.5-pyrazolidone und über die Antipyrene der Malonsäurereihe.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 20. Oktober 1908.)

In einer früheren Mitteilung haben wir gezeigt<sup>1)</sup>, daß sich das 1-Phenyl-3.5-pyrazolidon und Derivate desselben durch Kondensation der betreffenden Acetylhydrazine mit Malonsäure oder alkylierten Malonsäuren und Phosphortrichlorid erhalten lassen. Wir haben jetzt einige in 4-Stellung alkylierte Phenyl-3.5-pyrazolidone näher untersucht und auch die denselben entsprechenden Antipyrene oder antipyrenähnlichen Körper dargestellt.

1-Phenyl-3-benzoyl-4.4-dimethyl-3.5-pyrazolidon,



Schüttelt man eine alkalische Lösung des 1-Phenyl-4.4-dimethylpyrazolidons, dessen Darstellung und Eigenschaften bereits in der früheren Mitteilung beschrieben sind, mit Benzoylchlorid, so scheidet sich diese Verbindung als bald erstarrendes Öl aus. Sie wird aus Alkohol umkrystallisiert und schmilzt bei 80°.

0.2102 g Sbst.: 16.6 ccm N (14°, 751 mm).

$C_{18}H_{16}N_2O_3$ . Ber. N 9.11. Gef. N 9.28.

Die Verbindung ist unlöslich in wäßrigen Alkalien. In ganz analoger Weise erhält man unter Anwendung von Benzolsulfochlorid auch

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3568 [1907].