

Das aus dem Bariumsalz erhaltene Natriumsalz wurde in das Sulfamid übergeführt, welches in glänzenden, bei 112° schmelzenden Blättchen gewonnen wurde.

0.2235 g Sbst.: 0.4443 g CO<sub>2</sub>, 0.1300 g H<sub>2</sub>O. — 0.2120 g Sbst.: 0.0146 g N.

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>.SO<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>. Ber. C 54.27, H 6.53, N 7.03.

Gef. » 54.18, » 6.40, » 6.88.

Es geht somit aus obiger Untersuchung hervor, daß die nach dem Verfahren von O. Jacobsen erhaltene rohe Pseudocumolsulfosäure noch Normalpropylbenzol-sulfosäure enthält, wodurch die Anwesenheit des *n*-Propyl-benzols im Steinkohlenteer nachgewiesen ist.

München, im August 1909.

### 531. L. Benda: Über *o*-Amino-arylarsinsäuren.

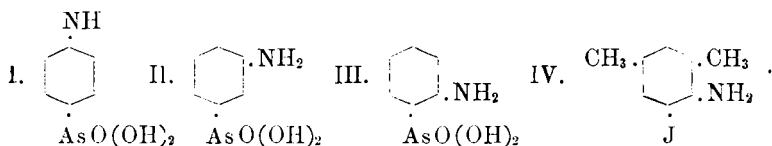
[Aus dem Laboratorium von L. Cassella & Co. in Mainkur b. Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Die *p*-Aminophenylarsinsäure (I) und eine Reihe ihrer Homologen und Derivate sind Gegenstand eingehender Untersuchungen seitens P. Ehrlichs und seiner Mitarbeiter gewesen<sup>1)</sup>. Außerdem hat Bertheim<sup>2)</sup> die bis dahin unzugängliche *m*-Verbindung (II) durch Reduktion der Michaelisschen Nitrophenylarsinsäure dargestellt. Unbekannt geblieben ist aber bisher die *o*-Amino-phenylarsinsäure (III).

Da beim Erhitzen von Arsensäure mit aromatischen Aminen, deren Parastellung frei ist, stets *p*-Aminoarylarsinsäuren entstehen, war es von Interesse, festzustellen, ob bei Verwendung von parasubstituierten Aminen isomere Aminoarylarsinsäuren gebildet würden, oder ob, was wahrscheinlicher war, in diesem Falle überhaupt kein Arsen in den Kern des Anilinmoleküls eintrete.

Der Versuch ergab, daß beim Erhitzen von Arsensäure mit parasubstituierten Aminen *o*-Amino-arylarsinsäuren gebildet werden, allerdings nur in sehr schlechter Ausbeute.



Der Kürze halber werde ich die Glieder der neuen Körperklasse als *o*-Arsanilsäuren bezeichnen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3292 [1907]; **41**, 1672, 1853, 2367 [1908].

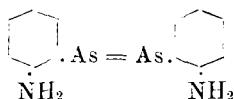
<sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 1656 [1908].

Die Orthoständigkeit von Amino- und Arsensäurerest wurde durch Überführung der aus *m*-Xylidin und Arsensäure erhaltenen Arsinsäure in 5-Jodxylidin ( $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{J} = 1:3:4:5$ ) (IV) bewiesen. Der Ersatz von  $(\text{AsO}_3\text{H}_2)$  durch J ließ sich hier in der gleichen Weise, wie Ehrlich und Bertheim<sup>1)</sup> ihn bei der *p*-Aminophenylarsinsäure vorgenommen haben, und wie ich selbst ihn bei der *p,p*-Diaminodiphenylarsinsäure<sup>2)</sup> ausgeführt habe, leicht bewerkstelligen<sup>3)</sup> (s. experimenteller Teil).

In ihrem chemischen Verhalten zeigen die *o*-Arsanilsäuren Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen der Parareihe. Sie lassen sich acylieren und diazotieren. Die Diazotierung erfolgt so glatt, wie bei den Isomeren und wie bei den sekundären *p*-Aminoarsinsäuren, so daß auch hier eine quantitative Bestimmung durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -Nitritlösung möglich ist. — Die Verkochung der Diazolösungen erfolgt ebenfalls ohne Nebenreaktionen.

Die Kuppelung mit Azofarbstoff-Komponenten liefert — auch mit Basen, wie  $\beta$ -Naphthylamin — sodalösliche Farbstoffe.

Die ammoniakalische Lösung der *o*-Arsanilsäuren gibt mit Magnesiummischung in der Kälte keine Fällung; beim Kochen entstehen weiße Niederschläge. — Silbernitrat, zur neutralen Lösung der Natriumsalze gesetzt, erzeugt die weißen Silbersalze, die sowohl in Ammoniak, als auch in verdünnter Salpetersäure löslich sind. Werden die wäßrigen neutralen Lösungen der *o*-Arsanilate mit Natriumhydrosulfit erhitzt, so entstehen gelbe Niederschläge, die noch nicht untersucht wurden, die aber wahrscheinlich Derivate des *o,o'*-Diaminoarsenobenzols



sind.

Die *o*-Arsanilsäuren lösen sich leicht in Alkalien, Alkalicarbonaten, Ammoniak und essigsäurem Natrium auf; aus den Lösungen der Natriumsalze fällt verdünnte Salzsäure die freien Säuren in Form von verfilzten Nadeln aus, die sich zwar im Überschuß von Salzsäure wieder lösen, jedoch weit schwieriger als die entsprechenden Paraverbindungen; um die vom *m*-Xylidin und *p*-Chloranilin derivierenden *o*-Arsinsäuren in Lösung zu bringen, ist sogar starke Salzsäure erforderlich.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 3297 [1907].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **41**, 2368 [1908].

<sup>3)</sup> In der *m*-Arsanilsäure scheint das Arsen fester gebunden zu sein: Bertheim (loc. cit.) konnte es weder durch Erhitzen mit Jodkalium und Schwefelsäure, noch mittels Bromwassers eliminieren.

Die große Ähnlichkeit, welche die *o*- und *p*-Arsanilsäuren in chemischer Hinsicht zeigen, erstreckt sich nicht — wenigstens nicht in gleichem Maße — auf ihre physiologischen Eigenschaften. Die darauf bezüglichen Untersuchungen sind im Georg-Speyer-Haus in Frankfurt a. M. unter Leitung des Hrn. Geheimrat Ehrlich ausgeführt worden. Es soll darüber an anderer Stelle berichtet werden.

### Experimenteller Teil.

Darstellung von 1-Methyl-4.5-*o*-arsanilsäure ( $\text{CH}_3\text{:NH}_2\text{:AsO}_3\text{H}_2$   
= 1:4:5) aus Arsensäure und *p*-Toluidin.

In einem Destillierkolben von 1 l Inhalt werden 240 g *p*-Toluidin geschmolzen; dann werden bei 60—70° 60 g feinst gepulverte Arsensäure unter gutem Schütteln eingetragen. Es bildet sich ein dicker Krystallbrei von arsensaurem Toluidin. Man bringt nun den Kolben in ein auf 200° vorgewärmtes Ölbad und steigert die Temperatur dieses Bades innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stunde auf etwa 245°. Dabei soll die Temperatur der Schmelze auf 195—200° steigen. Unter starkem Schäumen und Abdestillieren von Wasser, sowie etwas Toluidin, färbt sich der Kolbeninhalt dunkel. Sobald die Temperatur von 198—200° erreicht ist, wird die heiße Schmelze in Wasser eingerührt und sofort mit Natronlauge alkalisch gemacht. — Das als ölige Schicht abgeschiedene, unveränderte Toluidin wird von der wäßrig-alkalischen Lösung getrennt und letztere durch Ausschütteln mit Äther von wenig suspendiertem Toluidin befreit. — Die wäßrige Lösung versetzt man hierauf mit Barythydrat, um Arsensäure und arsenige Säure zu fällen.

Nach dem Abnutschen sättigt man das Filtrat mit Kochsalz, filtriert nochmals durch ein Faltefilter und neutralisiert die nunmehr klare alkalische Lösung durch Zusatz von reiner Salzsäure (Methylorange-Papier soll gerade schwach gerötet werden); es fällt zunächst etwas Harz aus, welches rasch entfernt werden muß, da bald darauf die *o*-Arsanilsäure in feinen Nadelchen auskrystallisiert. — Man läßt 24 Stunden stehen, saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser, trocknet auf Ton und krystallisiert aus 50-proz. Alkohol um.

Verfilzte Nadelchen; Schmp. 176°; löslich: schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser; leicht in Äthylalkohol, spielend in Holzgeist; äußerst schwer löslich in Äther; unlöslich in Benzol.

0.1290 g Sbst.: 0.1736 g  $\text{CO}_2$ , 0.0549 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1826 g Sbst.: 0.1225 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$  — 0.500 g Sbst.: 21.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Nitrit.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NAs}$ . Ber. C 36.36, H 4.33,  $\text{NH}_2$  6.92, As 32.47.  
Gef. » 36.70, » 4.72, » 6.82, » 32.39.

1.3-Dimethyl-4.5-*o*-arsanilsäure  
( $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{AsO}_3\text{H}_2 = 1:3:4:5$ )

aus *m*-Xylidin und Arsensäure. Darstellung wie oben beschrieben; mikrokristallinisches Pulver vom Schmp. 199—200° aus 95-proz. Alkohol. — Löslich: schwer in kaltem, ziemlich leicht in kochendem Wasser; leicht in Äthyl-, sehr leicht in Methylalkohol; fast unlöslich in Äther und Benzol.

0.1620 g Sbst.: 0.2346 g  $\text{CO}_2$ , 0.0776 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.500 g Sbst.: 19.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Nitrit. — 0.2837 g Sbst.: 0.1772 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

C.  $\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NAs}$ . Ber. C 39.18, H 4.9,  $\text{NH}_2$  6.53, As 30.60.

Gef. » 39.49, » 5.3, » 6.34, » 30.16.

Überführung der 1.3-Dimethyl-4.5-*o*-arsanilsäure in  
1.3.4.5-Jod-xylidin.

2.5 g der Säure wurden in 20 ccm Wasser und 20 ccm  $\frac{n}{1}$ -Natronlauge gelöst und mit 5 g Jodkalium + 25 ccm doppeltnormaler Schwefelsäure auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach  $\frac{1}{2}$ -stündiger Einwirkung wurde alkalisch gemacht und ausgeäthert. Der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten ein Öl, das bald zu feinen Nadeln vom Schmp. 62° erstarrte; nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol schmolz die Substanz bei 64—65°. Sie erwies sich als identisch mit dem von Kerschbaum<sup>1)</sup> beschriebenen 5-Jod-xylidin ( $\text{CH}_3:\text{CH}_3:\text{NH}_2:\text{J} = 1:3:4:5$ ).

4-Chlor-1.2-*o*-arsanilsäure ( $\text{Cl}:\text{NH}_2:\text{AsO}_3\text{H}_2 = 4:1:2$ )

aus Arsensäure + *p*-Chloranilin; Nadeln aus 50-proz. Alkohol, Schmp. 207° (bei raschem Erhitzen)<sup>2)</sup>; löslich: leicht in kochendem, schwer in kaltem Wasser; leicht in Äthyl-, spielend in Methylalkohol; sehr schwer in Äther und Benzol.

0.500 g Sbst.: 19.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Nitrit. — 0.1384 g Sbst.: 0.0810 g AgCl. — 0.1082 g Sbst.: 0.0672 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

C.  $\text{H}_7\text{O}_3\text{NClAs}$ . Ber.  $\text{NH}_2$  6.36, Cl 14.11, As 29.82<sup>3)</sup>.

Gef. » 6.33, » 14.45, » 29.98.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2799 [1895].

<sup>2)</sup> Bei länger andauerndem Erhitzen unterhalb des Schmelzpunktes scheint sich die Substanz zu verändern (Anhydrisierung?), denn sie kann nachher weit über ihren normalen Schmelzpunkt erhitzt werden, ohne vollständig zu schmelzen.

<sup>3)</sup> Für die Analyse wurden die Säuren auf dem Wasserbade getrocknet.