

Eine polarimetrische Bestimmung des Drehwertes zeigte den theoretischen Wert für zwei *d*-Camphersulfosäure-Ionen.

0.4060 g Sbst.:  $\alpha = + 0.40^\circ$ ,  $[\alpha]_D = + 12.07^\circ$ ,  $[M]_D = + 103^\circ$ .

Da also keine Spaltung eingetreten war, wurde das Sulfonat nochmal aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert: 11 g (II).

0.7330 g Sbst.:  $\alpha = + 0.88^\circ$ ,  $[\alpha]_D = + 12.00$ ,  $[M]_D = + 102.3^\circ$ .

Aus der Mutterlauge wurde der Rest des Sulfonats ölig gefällt und das Bijodid daraus gewonnen. Dieses war optisch nicht aktiv und völlig identisch mit dem synthetischen Produkt.

Die Zugehörigkeit dieser Diammoniumbase zur Para- oder Anti-Reihe konnte nicht festgestellt werden.

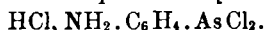
#### 144. A. Bertheim: Derivate des *p*-Aminophenyl-arsenoxyds.

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

(Eingegangen am 10. April 1911.)

In Ergänzung der Arbeit von P. Ehrlich und A. Bertheim über *p*-Aminophenyl-arsenoxyd<sup>1)</sup> seien hier einige weitere Derivate dieser Substanz beschrieben.

Chlorwasserstoffsäures *p*-Aminophenyl-arsenchlorür:



Diese Verbindung, die bisher nur in unreinem Zustande durch Reduktion von *p*-Aminophenylarsinsäure mit Phosphortrichlorid erhalten worden war<sup>2)</sup>, konnte folgendermaßen rein dargestellt werden:

4.4 g *p*-Aminophenyl-arsenoxyd wurden in 10 ccm kalter 2-*n*. Salzsäure gelöst und die Lösung ohne Verzug<sup>3)</sup> in 33 ccm stark abgekühlter Salzsäure (D. 1.19) unter Umrühren einfiltriert. Es resultierte ein Krystallmagma, das abgesaugt, mehrmals mit Eisessig, darauf mit absolutem Äther gewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet wurde<sup>4)</sup>. Ausbeute 2.7 g = 49.2% der Theorie.

<sup>1)</sup> B. 43, 917—927 [1910].

<sup>2)</sup> Ehrlich und Bertheim, loc. cit.

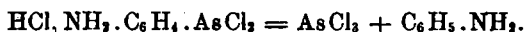
<sup>3)</sup> Bei längerem Stehen verwandelt sich die Lösung in einen Krystallbrei, der wohl das Chlorhydrat  $\text{HCl, NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} + x \text{aq}$ , darstellt.

<sup>4)</sup> Die Stäubchen der trocknen Substanz reizen die Schleimhäute in der heftigsten Weise.

0.1246 g Sbst.: 0.1219 g CO<sub>2</sub>, 0.0352 g H<sub>2</sub>O. — 0.1343 g Sbst.: 6.4 ccm N (17°, 708 mm). — 0.2022 g Sbst.: 0.3134 g AgCl. — 0.2512 g Sbst.: 0.1412 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NCl<sub>2</sub>As (274.5). Ber. C 26.23, H 2.55, N 5.10, Cl 38.80, As 27.32.  
Gef. » 26.68, » 3.16, » 5.23, » 38.32, » 27.14.

Salzsaures *p*-Aminophenyl-arsenchlorür löst sich leicht in Wasser mit stark saurer Reaktion auf Congo; auf Zusatz von Salzsäure (D. 1.19) wird es wieder abgeschieden, bisweilen in hübschen Nadelchen. Neutralisiert man die wäßrige Lösung mit Ammoniak, so krystallisiert Aminophenyl-arsenoxyd. Das Chlorür ist ferner leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, wenig löslich in Aceton und Essigester, sehr wenig in kaltem<sup>1)</sup> Eisessig, Äther, Benzol, Chloroform. Die trockne Substanz färbt sich leicht etwas gelblich, schmilzt bei 139—140° und verdampft, bei stärkerem Erhitzen im Reagensglas, fast ohne Rückstand. Kühlt man jetzt ab, so kondensieren sich an der Gefäßwandung schöne, farblose Krystalle, die sich in Wasser zu Salzsäure, Anilin und arseniger Säure lösen. Offenbar ist das Chlorür beim Erhitzen nach der Gleichung zerfallen:



Arsenrichlorid und Anilin, die ja beide unzersetzt flüchtig sind, vereinigen sich dann beim Abkühlen zu einer krystallisierten Verbindung, die mit Wasser zerfällt und deren Natur noch festzustellen ist. Übrigens erzielt man die gleiche Umwandlung schon durch bloßes Schmelzen des salzsauren *p*-Aminophenyl-arsenchlorürs. Diese eigenartige Reaktion bildet gewissermaßen die Umkehrung des Prozesses der »Arsenierung«<sup>2)</sup>.

Bromwasserstoffsäures *p*-Aminophenyl-arsenbromür,  
HBr, NH<sub>2</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · AsBr<sub>2</sub>,

entstand analog der Chlorverbindung durch Eingießen von 4.4 g *p*-Aminophenyl-arsenoxyd, in 30 ccm Wasser und 2.3 ccm Bromwasserstoffsäure (D. 1.49) gelöst, in einem starken Überschuß von Bromwasserstoffsäure (46 ccm Säure, D. 1.49). Ausbeute 7.6 g = 95.6% der Theorie.

0.1796 g Sbst.: 0.1182 g CO<sub>2</sub>, 0.0314 g H<sub>2</sub>O. — 0.1328 g Sbst.: 4.4 ccm N (17°, 708 mm). — 0.2084 g Sbst.: 0.2858 g AgBr. — 0.3176 g Sbst.: 0.1217 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

<sup>1)</sup> In heißem Eisessig löst sich die Substanz zwar klar auf, aber unter Zersetzung; denn die mit Wasser verdünnte Lösung gibt mit Schwefelwasserstoff gelbes Arsensulfid.

<sup>2)</sup> P. Ehrlich und A. Bertheim, B. 40, 3295 [1907].

$C_6H_7NBr_3As$  (408). Ber. C 17.65, H 1.72, N 3.43, Br 58.82, As 18.38.  
Gef. » 17.95, » 1.96, » 3.63, » 58.36, » 18.50.

Das Bromür bildet eine lockere, krystallinische Masse, die sich leicht gelblich färbt; in seinem Verhalten gleicht es durchaus dem Chlorür. Leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, sehr wenig löslich in kaltem Eisessig, Äther, Essigester, Chloroform, Benzol. Schmilzt um  $134^\circ$ ; hierbei sowie bei höherem Erhitzen treten die gleichen Erscheinungen auf wie beim Chlorür.

Jodwasserstoffsäures *p*-Aminophenyl-arsenjodür,  
 $HJ, NH_2.C_6H_4.AsJ_2$ .

Diese Substanz kann zwar auf dem gleichen Wege wie die beiden vorhergehenden erhalten werden, doch stellt man sie vorteilhafter durch direkte Reduktion der *p*-Aminophenyl-arsinsäure mit Jodwasserstoffsäure dar, wobei sich die Bereitung des *p*-Aminophenyl-arsenoxyds erübrigt.

Zu 24 ccm eisgekühlter Jodwasserstoffsäure (D. 1.7) wurde portionenweise eine Lösung von 2.17 g Arsanilsäure in 5 ccm Wasser und 10 ccm  $\frac{1}{1}$ -Natronlauge gegeben und darauf in kleinen Anteilen mit frisch bereiteter, bei  $0^\circ$  gesättigter, wäßriger schwefliger Säure versetzt, bis die anfangs durch ausgeschiedenes Jod dunkelgefärbte Masse rein gelb aussah. Nun wurde abgesaugt, mit Eisessig so lange gewaschen, bis das Filtrat schwefelsäurefrei war, mit absolutem Äther nachgespült und im Vakuum über Kali getrocknet. Ausbeute 5.3 g = 96.5 % der Theorie.

0.4109 g Sbst.: 0.1967 g  $CO_2$ , 0.0509 g  $H_2O$ . — 0.3470 g Sbst.: 8.1 ccm N ( $18^\circ$ , 713 mm). — 0.2896 g Sbst.: 0.3713 g AgJ, 0.0822 g  $Mg_2As_2O_7$ .

$C_6H_7NJ_3As$  (549). Ber. C 13.11, H 1.28, N 2.55, J 69.40, As 13.66.  
Gef. » 13.06, » 1.39, » 2.57, » 69.30, » 13.70.

Das Jodür bildet ein lebhaft gelbes, krystallinisches Pulver, leicht löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, kaum löslich in kaltem Eisessig, Äther, Essigester, Benzol, Chloroform. In reinem Wasser löst sich die gelbe Substanz farblos auf, offenbar weil die Gruppe  $.AsJ_2$  in  $.AsO$  und  $2HJ$  zerfällt; drängt man die Hydrolyse durch Zusatz starker Jodwasserstoffsäure zurück, so fällt wieder Jodür in hübschen, gelben Nadelchen aus. Die Substanz färbt sich von ca.  $90^\circ$  an dunkler und verflüssigt sich zu einer tiefdunklen Masse ohne eigentlichen Schmelzpunkt. Die wieder erstarrte Schmelze oder das durch stärkeres Erhitzen erzielte scheinbare Sublimat geben mit Wasser Jodwasserstoff, Anilin und arsenige Säure, genau analog dem Chlorür und Bromür.

*p*-Acetaminophenyl-arsenoxyd,  $C_2H_3O.NH.C_6H_4.AsO$ .

Dieser Körper läßt sich 1. durch Reduktion der Acetarsanilsäure<sup>1)</sup>, 2. durch Acetylierung fertigen Aminophenyl-arsenoxyds darstellen. Er tritt in zwei Formen auf: a) undeutlich krystallinisch, wasserfrei, schwer löslich; b) krystallisiert, wasserhaltig, leichter löslich.

### 1. Reduktion der Acetarsanilsäure.

Dieser Prozeß verläuft analog der Reduktion der Arsanilsäure mit Schwefligsäure und Jodkalium<sup>2)</sup>, jedoch weniger vollständig wegen der Unlöslichkeit der Acetarsanilsäure in wäßrigen Säuren.

Zu einer Lösung von 20.7 g Acetarsanilsäure und 4 g Jodkalium in 280 ccm Wasser und 40 ccm 2-n. Natronlauge wurden unter Rühren 104 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:5) gegeben, wobei die Arsinsäure feinkrystallinisch wieder ausfiel. Nun wurde unter fortgesetztem Rühren mit schwelliger Säure gesättigt und darauf unter Kühlung konzentriertes Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaktion eingetropf. Das Ungelöste wurde abgesaugt<sup>3)</sup>, mit Wasser schwefelsäurefrei gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 5.9 g = ca. 33 % der Theorie.

Das Produkt stellt die wasserfreie Form a dar; es entspricht der Formel  $C_2H_3O.NH.C_6H_4.AsO$ , löst sich einigermaßen reichlich nur in heißer 50-prozentiger Essigsäure, schwerer in heißem Eisessig, kaum in siedendem Wasser, gar nicht in Methyl- und Äthylalkohol. Löslich in Natronlauge, nicht in Soda, Ammoniak, wäßrigen Mineralsäuren. Färbt sich von ca. 280° an dunkler und schmilzt unter Aufsteigen bei ca. 288—289°.

0.1142 g Sbst.: 0.1775 g  $CO_2$ , 0.0356 g  $H_2O$ . — 0.1215 g Sbst.: 6.8 ccm N (17°, 716.5 mm). — 0.2614 g Sbst.: 0.1803 g  $Mg_2As_2O_7$ .

$C_8H_5O_2NAs$  (225). Ber. C 42.67, H 3.56, N 6.22, As 33.33.

Gef. » 42.39, » 3.49, » 6.21, » 33.30.

### 2. Acetylierung des *p*-Aminophenyl-arsenoxyds.

Zu einer Suspension von 4.4 g *p*-Aminophenyl-arsenoxyd in 88 ccm Wasser wurden 4 ccm Essigsäureanhydrid gegeben und umgeschüttelt; es trat Lösung ein, die durch schnelles Absaugen von geringen unangegriffenen Anteilen befreit wurde. Aus dem Filtrat krystallisierte sofort das *p*-Acetaminophenyl-arsenoxyd in der Form b:  $C_2H_3O.NH.C_6H_4.AsO.H_2O$  in schönen, keilförmigen Krystallen aus. Ausbeute 3.7 g = ca. 76 % der Theorie.

0.1198 g Sbst.: 0.1747 g  $CO_2$ , 0.0439 g  $H_2O$ . — 0.1219 g Sbst.: 6.5 ccm N (16°, 719 mm). — 0.2574 g Sbst.: 0.1684 g  $Mg_2As_2O_7$ .

<sup>1)</sup> P. Ehrlich und A. Bertheim, B. 40, 3296 [1907].

<sup>2)</sup> P. Ehrlich und A. Bertheim, B. 43, 919 [1910].

<sup>3)</sup> Durch Übersättigen der Mutterlauge mit Salzsäure (D. 1.19) konnten 42.5 % der angewandten Acetarsanilsäure fast rein zurückgewonnen werden.

$C_9H_{10}O_3NAs$  (243). Ber. C 39.51, H 4.12, N 5.76, As 30.86.  
Gef. » 39.77, » 4.10, » 5.96, » 31.59.

Diese krystallisierte Form ist leicht löslich in heißem Wasser, in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, 50-prozentiger Essigsäure, Pyridin, nicht löslich in Äther, Essigester, Benzol. Die Lösungen sind bisweilen leicht trübe, wohl infolge Anwesenheit von etwas a-Form. Die aus Wasser frisch umkrystallisierte, schnell auf Ton getrocknete Substanz schmilzt, nach vorherigem Erweichen, größtenteils um  $100^\circ$  unter Aufschäumen und zum zweiten Mal bei  $271^\circ$ <sup>1)</sup>. Es gelang nicht, durch Trocknen das eine Mol Wasser zu entfernen; bei 15 mm Druck und Temperaturen unter  $100^\circ$  fand Gewichtsabnahme nur äußerst langsam statt, bei  $107^\circ$  trat bereits Gewichtskonstanz ein, als 4.17% Wasser fortgegangen waren (statt 7.41% der Theorie); als aber mit der Temperatur auf  $134^\circ$  gegangen wurde, zeigte ein krystallinisches, in Äther leicht lösliches Sublimat, daß die Substanz sich zu zersetzen begann. Dagegen konnte die anhydrische Form in die krystallisierte übergeführt werden.

1.1 g Acetaminophenyl-arsenoxyd, Form a, wurden mit 7.5 ccm kalter  $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge in Lösung gebracht, die filtrierte Flüssigkeit in 20 ccm  $\frac{2}{1}$ -n. Essigsäure eingegossen und mit einer Spur der krystallisierten Form geimpft; alsbald schieden sich die schönen, keilförmigen Krystalle der Form b mit den charakteristischen Schmelz- und Löslichkeitsverhältnissen aus.

0.1116 g Sbst.: 0.1608 g  $CO_2$ , 0.0435 g  $H_2O$ .

$C_8H_{10}O_3NAs$  (243). Ber. C 39.51, H 4.12.  
Gef. » 39.30, » 4.36.

Durch geeignete Oxydationsmittel läßt sich *p*-Acetaminophenyl-arsenoxyd glatt in Acetarsanilsäure überführen, wie folgende Titration zeigt:

0.2175 g Sbst. (Form b) wurden unter Erwärmen in 25 ccm 50-prozentiger Essigsäure gelöst, 200 ccm Wasser und 5 g Natriumacetat zugefügt und unter Stärkezusatz mit  $\frac{2}{20}$ -Jod titriert. Verbraucht 36.1 ccm  $\frac{2}{20}$ -Jod, woraus sich der Arsengehalt zu 31.12% berechnet (Theorie 30.86%).

Semichlorhydrat des Acetamino-phenylarsenchlorürs,  
 $[C_2H_3O.NH.C_6H_4.AsCl_2]_2, HCl^2)$ .

5.2 g feinst gepulverte Acetarsanilsäure wurden in 25 ccm trocknen Essigesters suspendiert und 3.4 ccm Phosphortrichlorid zugefügt: unter lebhafter Reaktion entstand eine Lösung, die möglichst schnell von

<sup>1)</sup> Bei längerem Aufbewahren der Substanz im Exsiccator verwischt sich der erste Schmelzpunkt, und der zweite sinkt etwa auf  $260^\circ$ .

<sup>2)</sup> Es sei daran erinnert, daß auch Acetanilid ein derartiges Semichlorhydrat bildet: Nölting und Weingärtner, B. 18, 1840 [1885].

einigen ungelösten Brocken abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat schießen sich alsbald derbe, warzige Krystallgebilde ab. Nach mehrstündigem Stehen verdünnte man mit absolutem Äther, dekantierte mehrmals und zerrieb die Krystalle damit, filtrierte und wusch mit Äther, worauf im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 3—3.5 g. Die Substanz schmolz bei 137° unter starkem Schäumen zu einer klaren Flüssigkeit.

0.1794 g Sbst.: 0.2141 g CO<sub>2</sub>, 0.0541 g H<sub>2</sub>O. — 0.2846 g Sbst.: 0.3448 g AgCl. — 0.2635 g Sbst.: 0.1398 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>As<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub> (596.5). Ber. C 32.19, H 2.85, Cl 29.76, As 25.15.  
Gef. » 32.55, » 3.37, » 29.76, » 25.61.

Löslich in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Eisessig, wenig löslich in (kaltem) Essigester, noch weniger in Äther. Löst sich nicht in reinem Wasser, erteilt ihm jedoch saure Reaktion. Durch Aufnehmen in Natronlauge geht die Substanz in *p*-Acetamino-phenylarsenoxyd über: säuert man die alkalische Lösung mit Essigsäure an, so scheidet sich vorwiegend die krystallinische Form ab, fällt man durch Zusatz von Chlorammonium<sup>1)</sup>, so wird fast ausschließlich das anhydrische Produkt erhalten.

## 145. Roland Scholl und Werner Neovius: Einführung mehrerer Phthalsäure-Reste in aromatische Verbindungen.

### I. Versuche mit Diphenyl.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 6. April 1911.)

Durch die neue Entwicklung der Chemie der Küpenfarbstoffe<sup>2)</sup> sind die Dianthrachinone als Ausgangsstoffe für die Synthesen von Flavanthren<sup>3)</sup>, Pyranthron<sup>4)</sup>, *meso*-Benzdianthron (Helianthron)<sup>5)</sup> sowohl in theoretischer als auch in praktischer Hinsicht zu einer gewissen Bedeutung gelangt. Der Weg zu ihrer Darstellung nimmt seinen Ausgang bei den Amidoanthrachinonen und führt über die Diazoniumsalze auf verschiedenen Varianten zum Ziele. Neben diesem Wege ist vor kurzem ein zweiter angebahnt worden durch die Beobachtung<sup>6)</sup>, daß *asymm.* Di-*m*-xylyl mittels Phthalsäureanhydrid und

<sup>1)</sup> Vgl. P. Ehrlich und A. Bertheim, B. 43, 919 [1910].

<sup>2)</sup> R. Bohn, B. 43, 987 [1910].

<sup>3)</sup> Scholl, B. 40, 1691 [1907].

<sup>4)</sup> Scholl, B. 43, 346 [1910].

<sup>5)</sup> Scholl und Mansfeld, B. 43, 1734 [1910].

<sup>6)</sup> Scholl und Liese, B. 43, 512 [1910].