

liegt ein Kondensationsprodukt des Amino-isobutyrophenons, $C_{10}H_{13}NO$, vor, das gemäß der Gleichung



entstanden ist.

Die Base erteilt dem Wasser keine alkalische Reaktion, bläut aber Lackmus, wenn man sie, mit Wasser angerieben, auf Lackmus bringt. Mit Wasser gekocht, liefert sie eine stark alkalisch reagierende Lösung, die offenbar regeneriertes Aminoketon enthält. Die alkalische Reaktion der wäßrigen Lösung ist nach dem Stehen über Nacht wieder verschwunden.

Die Base geht leicht wieder in das Aminoketon zurück: löst man sie nämlich in warmer 20-proz. Salzsäure, so erstarrt die Lösung sehr schnell zu einem Brei langer Nadeln, welche sich nach dem Umkrystallisieren aus Acetessigester als das Chlorhydrat des Amino-isobutyrophenons vom Schmp. 187—188°¹⁾ erwiesen.

Auch das aus der Base erhältliche Chlorplatinat, oktaedrische Krystalle, bei ca. 195° sinternd, bei 205—206° schmelzend, zeigte bei der Analyse den Platingehalt des Amino-isobutyrophenon-chloroplatinats, $(C_{10}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$:

0.3078 g Subst.: 0.0819 g Pt.

$C_{20}H_{26}N_2O_2PtCl_6$. Ber. Cl 26.50. Gef. Cl 26.62.

409. A. Berthelm: Nitro- und Amino-arsanilsäure.

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

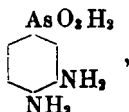
(Eingegangen am 23. Oktober 1911.)

Mit dem Eintritt der Amido-Gruppe in das Molekül der Phenylarsinsäure, $C_6H_5.AsO_3H_2$, ist, wie Ehrlich gezeigt hat, eine gewaltige Verschiebung der biologischen Eigenschaften verknüpft; während die Toxizität sinkt, wird der parasitocide Charakter gewissermaßen entwickelt, ähnlich wie die Chromogene durch den Eintritt der auxochromen Gruppen zu Farbstoffen werden. Vom biologischen Standpunkt aus war es daher interessant festzustellen, welche Wirkung eine Anhäufung von Amido-Gruppen im Molekül ausüben würde; diese Untersuchung erforderte die Darstellung mehrerer, bisher nicht bekannter Substanzen, die den Gegenstand der vorliegenden, gelegentlich schon angekündigten²⁾ Experimentalarbeit bildet.

¹⁾ B. 44, 61 [1911].

²⁾ B. 43, 536 [1910].

Als Ausgangsmaterial diente *p*-Aminophenyl-arsinsäure (Arsanilsäure); nach besonderem Verfahren wurde daraus Mononitro-arsanilsäure erhalten. Diese lieferte bei durchgreifender Reduktion¹⁾ Tetraamino-arsenobenzol, $(\text{NH}_2)_4\text{C}_6\text{H}_2\text{As}:\text{As}:\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)_2$, das sich zur Diaminophenyl-arsinsäure oxydieren ließ. Doch gelang die Darstellung dieser Säure auch direkt aus der Nitro-Verbindung. Für derartige partielle Reduktionen von Nitro-arsinsäuren zu Amino-arsinsäuren wurden bereits früher zwei Methoden beschrieben²⁾. Im vorliegenden Falle wurde ein drittes Verfahren mit Erfolg durchgeführt. Die so gewonnene Amino-arsanilsäure erwies sich durch ihre Reaktionen, wie Bildung einer Azimido-Verbindung mit salpetriger Säure und Bildung von Chinoxalinen mit *ortho*-Diketonen sowie eines cyclischen Harnstoffs, als ein typisches *ortho*-Diamin; sie besitzt daher die Konstitution



und die ihr zugrunde liegende Mononitro-arsanilsäure ist als 4-Amino-3-nitro-phenyl-1-arsinsäure³⁾ erkannt. Dieser letztere Befund entspricht den Substitutionsregelmäßigkeiten, nach welchen es von vornherein wahrscheinlich war, daß der stark saure Arsensäure-Rest die Nitro-Gruppe in die *meta*-Stellung, i. e. die *ortho*-Stellung zur Amido-Gruppe, dirigieren würde. Ein weiterer Beweis für diese Konstitution liegt in der von L. Benda beobachteten und technisch verwerteten Beweglichkeit der Aminogruppe in der Nitro-arsanilsäure: beim bloßen Erwärmen mit Alkalilauge geht die Substanz unter Abspaltung von Ammoniak in Nitro-oxy-phenylarsinsäure über⁴⁾.

Experimentelles.

Aus Arsanilsäure ließ sich reine Mononitro-Verbindung nicht glatt erhalten⁵⁾; das Resultat war nicht besser, als man von der Acet-

¹⁾ Unter gleichen Bedingungen geht die Arsanilsäure in Diamino-arsenobenzol über. P. Ehrlich und A. Bertheim, B. 44, 1260 u. ff. [1911].

²⁾ A. Bertheim, B. 41, 1655 [1908]. Vergl. ferner D. R.-P. 206344 der Farbwerke Höchst vom 1. 12. 07 (11. 1. 09); Friedländer, 9, 1038.

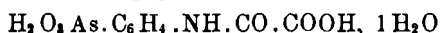
³⁾ Die Säure entsteht auch nach Mameli (Boll. Chim. Farm. 48, 682; C. 1909, II, 1856) durch Arsenierung von *o*-Nitranilin, was Benda bestätigen konnte. Irrtümlich, wohl durch Versuchsfehler veranlaßt, ist jedoch Mamelis Angabe, daß das Produkt sich nicht diazotieren läßt.

⁴⁾ D. R.-P. 235 141 der Farbwerke Höchst.

⁵⁾ Über den Reaktionsverlauf wird später berichtet werden.

arsanilsäure ausging. Dagegen lieferten gewisse andere Acylderivate, z. B. die Oxanil-arsinsäure, in sehr glatter Reaktion reine Mononitro-arsanilsäure.

Oxanil-arsinsäure¹⁾. Ein inniges Gemisch aus 21.7 g Arsanilsäure (0.1 Mol) und 37.8 g krystallisierter Oxalsäure (0.3 Mol) wird im Ölbad auf 130—140° erhitzt. Wenn die zunächst dünnflüssig gewordene Masse sich wieder zu verdicken anfängt, steigert man die Temperatur auf 160° und hält sie auf dieser Höhe, bis die Schmelze trocken und hart erscheint. Nun läßt man erkalten, nimmt mit 300 ccm Wasser auf, rührt einige Zeit gut durch und fügt, zur Lösung etwa unveränderter Arsanilsäure, 39 ccm Salzsäure (D. 1.12) hinzu. Die abgeschiedene rohe Oxanil-arsinsäure wird abgesaugt, mehrmals gewaschen, darauf in 70 ccm Wasser und 20 ccm ¹⁰/₁-n. Natronlauge gelöst und durch 39 ccm Salzsäure (D. 1.12) wieder ausgefällt. Dieses Produkt ist nach dem Auswaschen und Trocknen fast rein und zur Weiterverarbeitung geeignet; es besitzt die Konstitution



und wird in fast theoretischer Ausbeute erhalten. Die Darstellung gelingt ebenso gut, wenn man in der obigen Vorschrift die Arsanilsäure durch ihr Mononatriumsalz, sei es das wasserfreie oder das krystallwasserhaltige, ersetzt.

Zur Analyse wurde die Substanz aus 50-proz. Essigsäure gestört umkrystallisiert (Tierkohle); sie bildete dann ein rein weißes Krystallpulver, während man unter dem Mikroskop kurze Prismen erkannte. Schmilzt oder zersetzt sich nicht bis 300°; leicht löslich in heißem Wasser und in Methylalkohol, etwas weniger in Alkohol und Eisessig, nicht löslich in Aceton, Äther, Benzol, wäßrigen Mineralsäuren. Bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze.

0.1218 g Sbst.: 0.1404 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1348 g Sbst.: 5.7 ccm N (22°, 715 mm.) — 0.2515 g Sbst.: 0.1280 g Mg₂As₂O₇.

C₈H₈O₈NAs, 1 aq. (307). Ber. C 31.27, H 3.26, N 4.56, As 24.43.

Gef. » 31.44, » 3.99, » 4.60, » 24.57.

Durch Trocknen bei 95° verlor die Oxanil-arsinsäure ihr Krystallwasser:

1.5342 g Sbst.: 0.0982 g Gew.-Verl.

C₈H₈O₈NAs, 1 aq. Ber. H₂O 5.86. Gef. H₂O 6.40.

Das wasserfreie Präparat lieferte folgende Zahlen:

0.1565 g Sbst.: 0.1899 g CO₂, 0.0411 g H₂O. — 0.1660 g Sbst.: 7.8 ccm N (23°, 717 mm.). — 0.2584 g Sbst.: 0.1400 g Mg₂As₂O₇.

¹⁾ Vergl. hierzu sowie zur Darstellung der Nitro-arsanilsäure D. R.-P. 231969 der Farbwerke Höchst vom 15. 7. 09 (6. 3. 11).

$C_6H_5O_6NAs$ (289). Ber. C 33.22, H 2.77, N 4.84, As 25.95.
Gef. » 33.09, » 2.94, » 5.11, » 26.16.

Mononitro-arsanilsäure, $\begin{matrix} (3) NO_2 \\ (4) NH_2 \end{matrix} > C_6H_4 \cdot AsO_3H_2$ (1).

In 300 ccm konzentrierte Schwefelsäure rührt man unter Kühlung 116 g Oxanil-arsinsäure ein und läßt nun langsam ein erkaltetes Gemisch aus 26 ccm Salpetersäure (D. 1.4) und 26 ccm konzentrierter Schwefelsäure eintropfen. Die Temperatur soll dabei 15–20° betragen. Ist alle Nitriersäure zugegeben, so fährt man mit dem Rühren noch ca. $\frac{1}{2}$ Stunde fort und gießt dann in 1.5 l Wasser. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedene Nitro-oxanil-arsinsäure (fast farblose, kurze Prismen) wird jetzt das Ganze zwecks Abspaltung des Oxalsäure-Restes 1 Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus der entstandenen gelben Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne, gelbe, schneesternartig gruppierte Nadelchen ab, die schließlich die ganze Flüssigkeit erfüllen. Sie werden abgesaugt, schwefelsäurefrei gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet und stellen fast völlig reine Mononitro-arsanilsäure dar. Ausbeute 90 g = ca. 86 % der Theorie.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus heißer 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert; gelbe Nadelchen, unter dem Mikroskop kleine Prismen, die sich oberhalb 300° unter Geprassel und Feuererscheinung zersetzen.

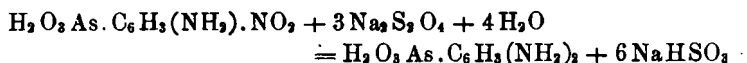
0.2036 g Sbst.: 0.2069 g CO_2 , 0.0534 g H_2O . — 0.1294 g Sbst.: 12.9 ccm N (26°, 721 mm). — 0.2514 g Sbst.: 0.1497 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_6H_7O_5N_2As$ (262). Ber. C 27.48, H 2.67, N 10.69, As 28.63.
Gef. » 27.71, » 2.93, » 10.80, » 28.75.

Mononitro-arsanilsäure ist mäßig löslich in siedendem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, heißer 50-proz. Essigsäure, weniger in Eisessig, nicht löslich in Aceton, Äther, Kohlenwasserstoffen; leicht löslich in Alkalien und in konzentrierten Mineralsäuren, nicht in verdünnten. Läßt sich ohne Schwierigkeit diazotieren.

Amino-arsanilsäure, 3.4-Diamino-phenyl-1-Arsinsäure,
 $(NH_2)_2C_6H_3 \cdot AsO_3H_2$.

Eine Lösung von 65.5 g (0.25 Mol) Nitro-arsanilsäure in 600 ccm Wasser und 50 ccm $^{10}/_{1-n}$ Natronlauge (0.5 Mol.) wird auf ca. — 1° abgekühlt und unter Turbinieren die nach der Gleichung



berechnete Menge festes Natriumhydrosulfit (130.5 g 100-proz. = 163.1 g 80-proz. Präparat) auf einmal eingeschüttet. Die Tempe-

ratur steigt auf ca. +28°, um dann wieder zu sinken, gleichzeitig tritt Entfärbung ein. Um die letzten Reste des Hydrosulfits unschädlichzumachen, fügt man Tierkohle hinzu und kocht kurz auf; nach völligem Erhalten wird filtriert und mit 65 ccm Salzsäure (D. 1.12) angesäuert, nötigenfalls geimpft. Die abgeschiedene¹⁾, nur wenig gefärbte Diamino-phenylarsinsäure saugt man ab und trocknet sie nach dem Auswaschen im Exsiccator. Ausbeute 37 g = ca. 64 % der Theorie.

Zur Analyse wurde aus heißem Wasser (Tierkohle) umkristallisiert. Die Säure bildete dann farblose oder höchstens ganz schwach rosa gefärbte, kleine Prismen, die $\frac{1}{2}$ Mol Wasser enthielten. Sie bräunt sich oberhalb 140° und schmilzt unter starker Zersetzung bei 158—159°.

0.1821 g Stbst.: 0.1993 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1952 g Stbst.: 20.8 ccm N (26°, 721 mm). — 0.2587 g Stbst.: 0.1676 g Mg₂As₂O₇.

C₆H₉O₃N₂As, $\frac{1}{2}$ aq. (241). Ber. C 29.88, H 4.15, N 11.62, As 31.12.

Gef. » 29.85, » 4.30, » 11.54, » 31.28.

Amino-arsanilsäure ist ziemlich leicht löslich in heißem, wenig in kaltem Wasser, leicht löslich in Methylalkohol, Eisessig, 50-proz. Essigsäure, schwer in Alkohol, nicht löslich in Aceton, Äther. Aus ihrer Lösung in Alkalien wird sie durch die äquivalente Menge Mineralsäure gefällt, während sie im Überschuß der letzteren leicht löslich ist. Die alkalischen Lösungen färben sich an der Luft gelb bis braun. Die Substanz reduziert Tollenssche Silberlösung in der Kälte; ihre Lösung in verdünnter Salzsäure gibt mit einem Tropfen Kaliumbichromat eine tief dunkelviolette (sehr unbeständige) Färbung.

Die biologische Prüfung ergab, daß auch der Eintritt der zweiten Amino-Gruppe in das Molekül der Phenylarsinsäure, wie der des ersten NH₂, eine sehr bedeutende Herabsetzung der Toxizität bewirkt. Nach Versuchen von Frl. Leupold ist bei Mäusen die Diaminosäure ca. 25-mal ungiftiger als das Natriumsalz der Monoamino-phenylarsinsäure (Atoxyl). Die Diaminosäure besitzt auch Heilwert gegenüber Trypanosomiasis, da sie aber in den wirksamen Dosen Nervenaffektionen als Nebenwirkung auslöst, kann sie als Heilstoff nicht in Frage kommen.

Azimido-phenylarsinsäure, H₂O₃As.C₆H₅ $\left\langle \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{NH} \end{array} \right\rangle \text{N}$.

7 g Aminoarsanilsäure, in 90 ccm Wasser und 23.4 ccm Salzsäure (D. 1.12) gelöst, wurden bei 0° unter Rühren tropfenweise mit 10 ccm $\frac{3}{1}$ -n Natrium-

¹⁾ Längeres Stehenlassen des Niederschlages in der Mutterlauge verringert die Ausbeute, wohl infolge Einwirkung der vorhandenen schwefligen Säure auf das Produkt.

nitritlösung versetzt. Die Flüssigkeit bläute jetzt Jodkalium-Stärke-Papier; mit Azokomponenten zeigte sie keine Farbstoffbildung. Beim Reiben der Gefäßwände krystallisierte die Azimido-Verbindung aus; Ausbeute 6.6 g = 90.5% der Theorie.

Zur Analyse wurde aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert und derbe, farblose Prismen erhalten, die sich oberhalb 300° unter Geprassel und Feuererscheinung in eine voluminöse, kohlige Masse verwandelten.

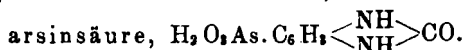
0.1624 g Sbst.: 0.1772 g CO₂, 0.0395 g H₂O. — 0.1539 g Sbst.: 25.1 ccm N (27.5°, 722 mm). — 0.2536 g Sbst.: 0.1616 g Mg₂As₂O₇.

C₆H₆O₃N₂As (243). Ber. C 29.63, H 2.47, N 17.28, As 30.86.

Gef. » 29.76, » 2.72, » 17.60, » 30.76.

Azimido-phenylarsinsäure ist ziemlich löslich in heißem Wasser und 50-proz. Essigsäure, Methyl- und Äthylalkohol, schwer löslich in Eisessig, Aceton und Äther; löst sich in Alkalien und konzentrierten Mineralsäuren, nicht in verdünnten.

o-Phenylharnstoff-arsinsäure, Benzimidazol-



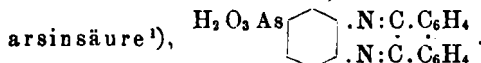
11.6 g Aminoarsanilsäure wurden in 50 ccm Wasser und 75 ccm Soda-lösung (10-proz.) gelöst und unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit 35 ccm einer 20-proz. Lösung von Phosgen in Toluol versetzt. Durch Zugabe von weiteren 25 ccm Soda brachte man bereits ausgeschiedenes Produkt wieder in Lösung, extrahierte mit Äther und säuerte die filtrierte, wäßrige Schicht mit 26 ccm Salzsäure (D. 1.12) an. Der Harnstoff schied sich dabei schön krystallinisch (Prismen oder Täfelchen) ab; Ausbeute 9.8 g = .76% der Theorie. Da er in Wasser und Lösungsmitteln nur wenig löslich ist, wurde er zur Analyse nochmals aus Sodalösung durch überschüssige Salzsäure umgefällt. Verändert sich nicht bis 300°.

0.1275 g Sbst.: 0.1507 g CO₂, 0.0342 g H₂O. — 0.1398 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 711 mm). — 0.2701 g Sbst.: 1628 g Mg₂As₂O₇.

C₇H₇O₃N₂As (258). Ber. C 32.56, H 2.71, N 10.85, As 29.07.

Gef. » 32.23, » 3.00, » 11.11, » 29.10.

Diphenyl-chinoxalin-arsinsäure, Phenanthro-phenazin-



Zur heißen Lösung von 2.4 g reiner Aminoarsanilsäure in 40 ccm Methylalkohol wurde eine ebenfalls heiße Lösung von 2 g Phenanthrenchinon in 40 ccm Eisessig gefügt. Die Mischung gestand sofort zu einem dicken, lichtgelben Brei des anscheinend amorphen Kondensationsproduktes. Man verdünnte mit 50 ccm Methylalkohol, kochte kurz auf, sangte ab und wusch sehr sorgfältig mit Methylalkohol nach. Ausbeute 3.6 g = 89.1% der Theorie. Die Substanz wurde ohne weitere Reinigung zur Analyse gebracht.

¹⁾ Vergl. Hinsberg, A. 237, 340 u. ff.

0.1510 g Sbst.: 0.3252 g CO₂, 0.0513 g H₂O. — 0.1278 g Sbst.: 8.0 ccm N (17.5°, 719 mm). — 0.2549 g Sbst.: 0.0994 g Mg₂As₂O₇.

C₂₀H₁₃O₃N₂As (404). Ber. C 59.41, H 3.22, N 6.93, As 18.56.

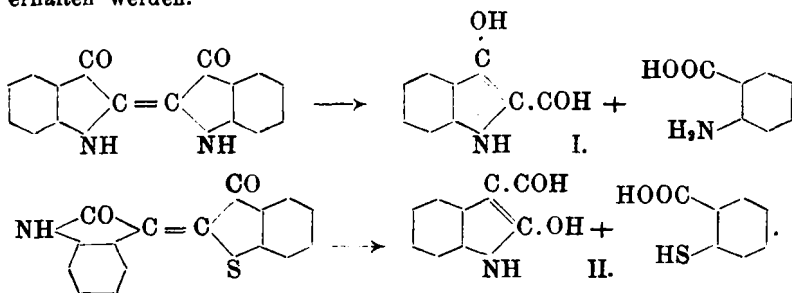
Gef. » 58.74, » 3.80, » 6.96, » 18.83.

Die Phenanthro-phenazin-arsinsäure schmilzt oder zersetzt sich nicht bis 300°, löst sich klar mit hellgelber Farbe in wäßriger Soda und wird daraus durch Säuren in Flocken wieder gefällt. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie kaum löslich. In konzentrierter Schwefelsäure, sowie in Salpetersäure D. 1.4 löst sich der Körper mit rotorange Farbe; beim Verreiben mit rauchender Salzsäure verwandelt er sich ohne wesentliche Lösung in eine ebenfalls rote Masse. In allen Fällen verschwindet auf Wasserzusatz die intensive Farbe, und es fällt wieder die ursprüngliche hellgelbe Substanz aus. Diese Eigenschaft, die offenbar auf einer Salzbildung beruht, entspricht genau dem Verhalten des Phenanthro-phenazins selbst¹⁾, mit dem die genannte Arsinsäure auch die hellgelbe Farbe gemeinsam hat.

410. P. Friedländer und St. Kielbasinski: Über die Aldehyde des Oxindols, Indoxyls und Oxythionaphthens.

(Eingegangen am 20. Oktober 1911.)

Vor einiger Zeit²⁾ konnte gezeigt werden, daß sich Indigblau mit Ätzkali bei 150° in Anthranilsäure und Indoxylaldehyd (I) aufspalten läßt. In analoger Weise konnte der isomere Oxindolaldehyd (II) durch Einwirkung von Ätzalkalien auf Thioindigo-Scharlach R erhalten werden.



Beide Verbindungen haben wir zunächst durch Darstellung einiger Derivate (Hydrazon, Oxim, Anil usw.) näher charakterisiert. Ein

¹⁾ Hinsberg, loc. cit. und A. 292, 264.

²⁾ P. Friedländer und Erw. Schwenk, B. 43, 1971 [1910]. Von Hrn. E. Schwenk, der durch seinen Eintritt in die Industrie an der Fortsetzung der Untersuchung gehindert wurde, rühren die Angaben über die Darstellung des 2-Oxythionaphthen-3-aldehyds und des 3-Oxythionaphthen-2-aldehyds her.