

Verunreinigungen vorhanden sind, bezw. sich aus ihnen namentlich bei längerem Stehen bilden.

Für die Ausführung dieser Versuche habe ich meinem Privatassistenten Dr. I. Lifschitz bestens zu danken.

Dieser Notiz möchte ich eine Berichtigung anfügen. In der oben erwähnten Arbeit über Chromoisomerie von Pyridoniumsalzen und deren Deutung als Valenzisomerie ist meinem Mitarbeiter Dr. O. K. Hofmann bei der Zitierung und Behandlung der Ansichten von H. Decker und Ch. K. Tinkler über die Natur der farbigen Jodide leider eine Verwechslung untergelaufen, auf die mich Hr. Decker freundlichst aufmerksam gemacht hat. Die von mir l. c. S. 1802 als unhaltbar erwiesene Strukturformel für Methylpyridoniumjodid,  $C_5H_5N:J.CH_3$ , ist nicht, wie daselbst angegeben, von Decker, sondern von Tinkler (P. Ch. S. 35, 926 [1909]) aufgestellt und diskutiert worden. In diesem Sinne ist auch der in der Einleitung meiner Arbeit S. 1783 enthaltene Satz zu berichtigen, daß die Farbveränderungen bei den Jodiden von H. Decker neuerdings auf Strukturisomerie zurückgeführt worden seien.

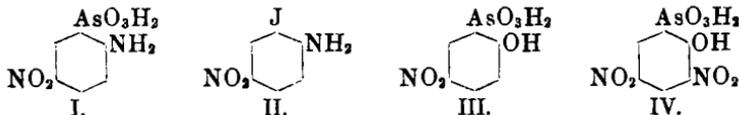
#### 441. L. Benda: Über die *p*-Nitranilin-arsinsäure<sup>1)</sup>.

[Mitteilung aus dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Mainkur.]

(Eingegangen am 10. November 1911.)

Ich habe früher gezeigt<sup>2)</sup>, daß beim »Arsinieren« von aromatischen Aminen mit unbesetzter *p*-Stellung stets die *p*-Aminoaryl-arsinsäuren und daneben die sekundären *p,p*<sub>1</sub>-Diaminodiaryl-arsinsäuren<sup>3)</sup> entstehen. Ist die *p*-Stellung besetzt, so tritt entweder überhaupt kein Arsen in den Kern ein, oder aber es bilden sich *o*-Aminoaryl-arsinsäuren<sup>4)</sup>. Die Ausbeuten an letzteren sind jedoch äußerst niedrige.

Eine Ausnahme bildet, wie ich seitdem gefunden habe, das *p*-Nitranilin, das sich verhältnismäßig leicht arsinieren läßt. Die so erhältliche Nitro-amino-phenyl-arsinsäure besitzt die Konstitutionsformel I,



<sup>1)</sup> Zum Patent angemeldet durch die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.

<sup>2)</sup> B. 41, 1673 [1908]. <sup>3)</sup> B. 41, 2367 [1908]. <sup>4)</sup> B. 42, 3619 [1909].

denn sie läßt sich durch Behandeln mit Jodkalium und Schwefelsäure glatt in das bekannte 2-Amino-5-nitro-1-jodbenzol (II) überführen. Durch Erhitzen mit Kalilauge erhält man aus ihr *p*-Nitrophenol-arsinsäure (III), die sich zu einer Dinitro-oxy-phenyl-arsinsäure (IV) weiter nitrieren läßt. Reduziert man die *p*-Nitranilin-arsinsäure unter bestimmten Bedingungen, so gelingt es, die Nitro-Gruppe in die Amino-Gruppe überzuführen, ohne dabei den Arsensäure-Rest zu verändern. Man erhält so die *p*-Phenylendiamin-arsinsäure, von der später die Rede sein wird.

Behandelt man die *p*-Nitrophenol-arsinsäure (III) mit starken Reduktionsmitteln, z. B. Natriumhydrosulfit, so erhält man 5.5'-Diamino-2.2'-dioxy-arseno-benzol.

Aus der *p*-Nitranilin-arsinsäure konnten ferner zwei isomere Aminophenyl-arsinsäuren gewonnen werden, wovon die eine die bisher nicht beschriebene

#### *o*-Aminophenyl-arsinsäure

darstellt. Auch hierüber soll in einer besonderen Mitteilung berichtet werden.

#### Experimenteller Teil.

200 g Arsensäure werden mit 700 g *p*-Nitranilin gemischt und in einem Destillierkolben im Ölbad rasch auf 210° (Innentemperatur) erhitzt; das gebildete Wasser destilliert ab. Man läßt auf etwa 200° abkühlen und rührt dann in eine Lösung von 200 g Soda in 2500 g Wasser ein. Man rührt das Gemisch noch einige Zeit und sorgt durch eventuellen Zusatz von Soda dafür, daß die Reaktion stark alkalisch bleibt. Nach dem Erkalten saugt man ab und fällt aus dem Filtrat die rohe Nitranilin-arsinsäure (citronengelbe Nadelchen) durch Zusatz von soviel Salzsäure, daß die Flüssigkeit auf Methylorange deutlich reagiert. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser aus und krystallisiert aus kochendem Wasser um. Man erhält schöne, orange gelbe, glänzende Prismen, die nur sehr schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser löslich sind. In Alkalien, Alkalicarbonaten, Ammoniak, Natriumacetat lösen sie sich sehr leicht; auch in Alkohol, besonders aber in Holzgeist, sind sie leicht löslich. In verdünnten Säuren sind sie in der Kälte nur sehr schwer löslich, besser beim Erhitzen. Die neue Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 235—236°. Sie läßt sich durch Kochen mit Eisessig + Essiganhydrid acetylieren; die Acetylverbindung wird sowohl von sauren, wie von alkalischen Agenzien außerordentlich leicht verseift.

Mit Natriumnitrit liefert die mineralisaure Lösung der *p*-Nitranilin-arsinsäure eine leicht lösliche, kaum gefärbte Diazoverbindung, die mit den gebräuchlichen Azofarbstoff-Komponenten leicht kuppelt.

0.1414 g Sbst.: 14.0 ccm N (16.5°, 712 mm).

$C_6H_7O_5N_2As$ . Ber. N 10.66. Gef. N 10.70.

*p*-Nitro-*o*-jod-anilin aus *p*-Nitranilin-arsinsäure.

5 g Nitranilin-arsinsäure werden in 40 ccm  $H_2O$  + 10 ccm 2-fachnormaler Soda gelöst und mit 10 g Jodkalium + 50 ccm 2-fachnormaler  $H_2SO_4$  15–30 Minuten zum Sieden erhitzt. Man macht dann mit Soda alkalisch, wobei sich ein Teil des gebildeten Jodnitranilins als schweres Öl absetzt. Man gießt davon ab. Das Öl erstarrt krystallinisch. Man krystallisiert aus siedendem Wasser um und erhält Nadeln, die bei 105° schmelzen. Sie erwiesen sich als identisch mit dem von Michael und Norton<sup>1)</sup> beschriebenen 2-Amino-5-nitro-1-jodbenzol.

5-Nitro-2-oxy-phenyl-arsinsäure,  $NO_2:OH:AsO_3H_2 = 5:2:1$ .

20 g *p*-Nitranilin-arsinsäure werden in 90 ccm Kalilauge von 36° Bé eingerührt. Die Temperatur steigt dabei von 15° auf etwa 30°. Man erwärmt nun auf dem Wasserbad unter Rühren. Bei ungefähr 60° geht alles in Lösung; bei 85° beginnt die Entwicklung von Ammoniak. Man erhitzt solange auf 90–95°, bis eine angesäuerte und mit Nitrit versetzte Probe mit R-Salz nicht mehr kuppelt. Nun wird auf 120 g Eis gegossen, mit 54 ccm Salzsäure von 1.185 spez. Gew. versetzt, abfiltriert und zur Krystallisation stehen gelassen. Das abgeschiedene Monokalium-Salz, das etwas freie Säure enthält, kann aus einer Mischung von 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Wasser umkrystallisiert werden. Man erhält kaum gefärbte Nadeln oder Blättchen, die sich in Wasser leicht lösen. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser.

0.1220 g Sbst.: 0.1093 g  $CO_2$ , 0.0232 g  $H_2O$ . — 0.5615 g Sbst. verloren bei 115° 0.0315 g.

$C_6H_5O_6NKAs + H_2O$ . Ber. C 23.92, H 1.67,  $H_2O$  5.69.

Gef. » 24.40, » 2.10, » 5.60.

Setzt man zu der ganz schwach gelblich gefärbten Lösung des Monokalium-Salzes verdünnte Kalilauge, so entsteht das intensiv eigelb gefärbte Dikalium-Salz, das durch Zusatz von Alkohol in gelben, verfilzten Nadeln abgeschieden wird.

Aus den konzentrierten Lösungen der Salze kann die freie Nitrooxy-Säure durch überschüssige Mineralsäure gefällt werden. Einfacher läßt sie sich gewinnen, indem man in obiger Vorschrift, nach dem

<sup>1)</sup> B. 11, 113 [1878].

Filtrieren der das Monokalium-Salz enthaltenden Lösung und bevor dieses sich abscheidet, weitere 8 ccm Salzsäure (1.185) zusetzt.

Die freie Säure fällt dann nach kurzer Zeit in Form eines sandigen Krystallpulvers aus. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser und krystallisiert aus kochendem Wasser um. Man erhält aus konzentrierten Lösungen bei raschem Abkühlen ein schwach gelb gefärbtes Krystallmehl, bei langsamer Krystallisation diamantglänzende, hell bernsteingelbe, derbe Krystalle. Sie sind schwer löslich in kaltem, ziemlich löslich in kochendem Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol und Holzgeist, unlöslich in Äther. In überschüssiger Soda, Lauge, Ammoniak, Acetat lösen sie sich mit intensiv gelber Farbe. Schmelzpunkt unter Zersetzung 247—248°.

0.1347 g Sbst.: 0.1380 g CO<sub>2</sub>, 0.0308 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>NAs. Ber. C 27.38, H 2.28.

Gef. » 27.95, » 2.54.

Dinitro-oxy-phenyl-arsinsäure,

NO<sub>2</sub>:NO<sub>2</sub>:OH:AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> = 5:3:2:1.

13 g der vorstehend beschriebenen Säure werden in 60 ccm Monohydrat bei 0—5° unter Rühren gelöst. Dann läßt man 7.3 g einer Mischsäure, enthaltend 44.7 Gew.-Proz. Salpetersäure, eintropfen, wobei man die Temperatur zwischen 0° und 2° hält. Wenn die Mischsäure ganz zugefügt ist, rührt man noch ca. 2 Stunden bei + 5° und gießt dann auf 200 g Eis aus. Die Dinitrosäure scheidet sich nach längerem Stehen in Form von ganz schwach gelblich gefärbten Nadelchen aus, die in rohem Zustande bei 238°, nach einmaligem Umkrystallisieren aus kochendem Wasser bei 237° schmelzen. Die Lösung in Lauge ist noch weit intensiver gelb (bis orange) gefärbt, als die der Mononitro-Verbindung; sie unterscheidet sich von dieser letzteren außerdem in charakteristischer Weise dadurch, daß sie durch Zusatz von wenig Hydrosulfit sich zunächst tiefrot färbt (Bildung der Nitroaminooxy-Verbindung?) und erst bei Zusatz von überschüssigem Hydrosulfit beim Erwärmen heller wird, während die Mononitro-Verbindung fast sofort entfärbt wird und die erwähnte Farbreaktion nicht zeigt.

0.2071 g Sbst.: 0.1780 g CO<sub>2</sub>, 0.0405 g H<sub>2</sub>O. — 0.1753 g Sbst.: 14.3 ccm N (18°, 719 mm). \*

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>As. Ber. C 23.37, H 1.62, N 9.09.

Gef. » 23.43, » 2.10, » 8.96.

5.5'-Diamino-2.2'-dioxy-arseno-benzol.

Entsteht bei durchgreifender Reduktion der *p*-Nitrophenol-arsinsäure, z. B. mit Natriumhydrosulfit; es bildet ein gelbliches Pulver,

löslich in Alkalilauge und in Salzsäure. Das mikrokrystallinische Dichlorhydrat ist isomer mit dem Heilmittel Salvarsan; die alkalische Lösung gibt mit *p*-Xylenol zusammen oxydiert (Natriumhypochlorit) eine prächtig kornblumenblaue Lösung der entsprechenden Indophenol-arsinsäure.

#### 442. A. Bertheim und L. Benda:

##### Die Konstitution der »isomeren Amino-phenyl-arsinsäure« und der Michaelisschen Nitro-phenyl-arsinsäure.

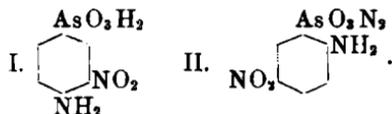
[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.,  
und dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Mainkur.]

(Eingegangen am 10. November 1911.)

Durch Nitrieren von Phenyl-arsinsäure hatte Michaelis<sup>1)</sup> eine Nitrophenylarsinsäure erhalten, die Frage nach der Stellung der Nitro-Gruppe zum Arsensäure-Rest jedoch offen gelassen.

Diese Nitrophenylarsinsäure hatte später der eine<sup>2)</sup> von uns zur Aminosäure reduziert und dabei gezeigt, daß das Reaktionsprodukt jedenfalls mit der damals allein bekannten, durch Arsenierung von Anilin entstehenden *p*-Aminophenylarsinsäure (Arsanilsäure) nicht identisch ist. Es blieb demnach noch zu entscheiden, ob in der neuen, »isomeren Amino-phenyl-arsinsäure« die *meta*- oder die *ortho*-Verbindung vorliegt. Die Beantwortung dieser Frage ist uns nunmehr folgendermaßen gelungen:

Von den verschiedenen, theoretisch möglichen Nitro-amino-phenyl-arsinsäuren sind bisher zwei genau untersucht und in ihrer Konstitution festgelegt, die 4-Amino-3-nitro-phenyl-1-arsinsäure oder Nitro-arsanilsäure<sup>3)</sup> (Formel I) und die 2-Amino-5-nitro-phenyl-1-arsinsäure oder *p*-Nitranilin-arsinsäure<sup>4)</sup> (Formel II):



<sup>1)</sup> B. 27, 263 [1894]; A. 320, 294. Loesner, Diss., Rostock 1893.

<sup>2)</sup> A. Bertheim, B. 41, 1655—57 [1908]. D. R.-P. 206344 vom 1. 12. 07 [11. 1. 09] der Farbwerke Höchst; Friedländer, 9, 1038.

<sup>3)</sup> A. Bertheim, B. 44, 3092 [1911].

<sup>4)</sup> L. Benda, vorhergehende Abhandlung.