

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.

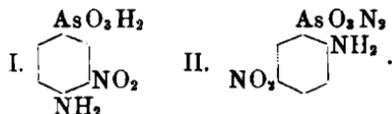
[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.,
und dem Laboratorium von L. Cassella & Co., Mainkur.]

(Eingegangen am 10. November 1911.)

Durch Nitrieren von Phenyl-arsinsäure hatte Michaelis¹⁾ eine Nitrophenylarsinsäure erhalten, die Frage nach der Stellung der Nitro-Gruppe zum Arsensäure-Rest jedoch offen gelassen.

Diese Nitrophenylarsinsäure hatte später der eine²⁾ 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-arsanilsäure³⁾ (Formel I) und die 2-Amino-5-nitro-phenyl-1-arsinsäure oder *p*-Nitranilin-arsinsäure⁴⁾ (Formel II):



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

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

³⁾ A. Bertheim, B. 44, 3092 [1911].

⁴⁾ L. Benda, vorhergehende Abhandlung.

Wir konnten nun sowohl von der einen wie von der anderen dieser beiden Substanzen durch Ersatz der Amino-Gruppe gegen Wasserstoff zu einer Nitro-phenyl-arsinsäure gelangen, die unzweifelhaft die *meta*-Verbindung darstellt. Durch Reduktion resultierte daraus *m*-Amino-phenyl-arsinsäure, und diese erwies sich als identisch mit der früher aus Michaelisscher Nitro-phenyl-arsinsäure dargestellten »isomeren Amino-phenyl-arsinsäure«. Damit ist die letztere, sowie die Michaelissche Nitro-phenyl-arsinsäure selbst als *meta*-Verbindung erkannt. Der Befund entspricht der früher¹⁾ auf Grund der Substitutionsregelmäßigkeiten ausgesprochenen Vermutung, daß bei der Nitrierung der Phenylarsinsäure nach Michaelis der Eintritt der Nitro-Gruppe in die *meta*-Stellung zu dem — stark sauren — Arsen-säure-Rest erfolgen dürfte.

Experimentelles.

1. *m*-Nitro-phenyl-arsinsäure aus Nitro-arsanilsäure.

a) Diazotierung der Nitro-arsanilsäure. 131 g Nitro-arsanilsäure [0.5 Mol.] wurden in 400 ccm Wasser und 100 ccm ¹⁰/₁-*n*. Natronlauge gelöst und mit einer Lösung von 35 g Natriumnitrit in 175 ccm Wasser versetzt. Diese Flüssigkeit rührte man unter guter Kühlung in ein Gemisch aus 650 ccm Wasser und 390 ccm Salzsäure (D. 1.12) ein und erhielt eine fast klare Diazolösung.

b) Der Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff vollzog sich nach dem Verfahren von Mai²⁾ genau wie früher bei der Darstellung der Phenyl-arsinsäure aus Diazophenyl-arsinsäure beschrieben³⁾.

Unter Turbinieren und Kühlen gab man die Diazolösung zu 265 g Natriumhypophosphit, gelöst in 500 ccm Wasser und 325 ccm Salzsäure (D 1.12). Am nächsten Tage wurde die nicht mehr kuppelnde Flüssigkeit in 750 ccm konzentriertes Ammoniak einfiltriert und mit Chlorbarium [250 g in 750 ccm Wasser] gefällt. Das Filtrat vom Barytniederschlag wurde neutralisiert und daraus durch Zusatz von überschüssigem Zinkacetat nitro-phenyl-arsinsaures Zink niedergeschlagen. Dieses zerlegte man nach dem Absaugen und Auswaschen durch Umkochen mit 1 l Wasser und 1.5 l Sodalösung (10-proz.)⁴⁾, saugte vom Zinkcarbonat ab, machte das Filtrat mit Salzsäure

¹⁾ P. Ehrlich und A. Bertheim, B. 40, 3295 [1907].

²⁾ B. 35, 162 [1902]. ³⁾ B. 41, 1855 1908].

⁴⁾ Es erwies sich als vorteilhaft, der noch heißen Masse in kleinen Anteilen Kaliumpermanganat-Lösung zuzusetzen, solange diese noch momentan reduziert wird; dadurch werden Reste von unterphosphoriger Säure unschädlich gemacht, so daß sie später beim Ansäuern keine unerwünschten Reduktionswirkungen ausüben können.

kongosauer und dampfte es zur Krystallisation ein. Ausbeute 55.5 g = 45 % der Theorie; weitere Mengen konnten durch Eindampfen der Mutterlaugen zur Trockne und Extraktion mit Methylalkohol gewonnen werden.

Zur Analyse wurde das Produkt aus Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert und dabei die von der Nitrierung der Phenylarsinsäure her wohlbekannten, glänzenden Blättchen erhalten.

0.1498 g Sbst.: 0.1610 g CO₂, 0.0376 g H₂O. — 0.1248 g Sbst.: 6.45 ccm N (14°, 721 mm). — 0.2547 g Sbst.: 0.1607 g Mg₂As₂O₇.

C₆H₅O₅NAs (247). Ber. C 29.15, H 2.43, N 5.67, As 30.36.
Gef. » 29.31, » 2.81, » 5.83, » 30.46.

2. *m*-Nitro-phenyl-arsinsäure aus *p*-Nitranilin-arsinsäure.

Eine Lösung von 26 g *p*-Nitranilin-arsinsäure in 200 ccm Wasser und 100 ccm $\frac{1}{2}$ -Natronlauge wurde mit 100 ccm $\frac{1}{2}$ -Natriumnitrit versetzt und die Mischung in 600 ccm 2-*n*-Schwefelsäure eingerührt. Zur fertigen Diazolösung fügte man bei gewöhnlicher Temperatur 600 ccm Alkohol und 3 g Kupferbronze, filtrierte nach beendigter Stickstoffentwicklung und dampfte das Filtrat auf ca. 300 ccm ein. Als nun soviel konzentrierte Natronlauge zugegeben wurde, daß Kongopapier noch schwach gebläut wurde (85 ccm Natronlauge von 40° Bé), krystallisierte beim Erkalten *m*-Nitrophenylarsinsäure aus; sie konnte wie oben gereinigt werden.

m-Amino-phenyl-arsinsäure, »Metarsanilsäure«.

Zur Reduktion der auf die eine oder andere Weise erhaltenen *m*-Nitrophenyl-arsinsäure wurden 30 g dem früher¹⁾ beschriebenen Reduktionsverfahren mit Natriumamalgam unterworfen.

Der Umweg über das Zinksalz erwies sich dabei als überflüssig. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols nahm man einfach mit 120 ccm Wasser auf, trennte vom Quecksilber und ließ nach Zusatz von 150 ccm Salzsäure (D. 1.19) 12 Stdn. stehen. Nun wurde von ausgeschiedenem Kochsalz und Nebenprodukten abgesaugt und das Filtrat solange mit konzentrierter Natriumacetatlösung versetzt, bis die Reaktion auf Kongo eben verschwand. Beim Reiben der Gefäßwände schied sich die *m*-Amino-phenyl-arsinsäure in sehr guter Ausbeute ab; zur Analyse wurde sie aus Wasser (Tierkohle) umkrystallisiert.

0.2307 g Sbst.: 0.2833 g CO₂, 0.0797 g H₂O. — 0.1330 g Sbst.: 8.0 ccm N (17°, 709 mm). — 0.2518 g Sbst.: 0.1806 g Mg₂As₂O₇.

C₆H₅O₅NAs (217). Ber. C 33.18, H 3.69, N 6.45, As 34.56.
Gef. » 33.49, » 3.87, » 6.61, » 34.63.

¹⁾ B. 41, 1657 [1908] und D. R.-P. 206344.

0.2500 g Sbst. verbrauchten zur Diazotierung 11.5 cem $\frac{2}{10}$ -NaNO₂ statt 11.52 cem der Theorie.

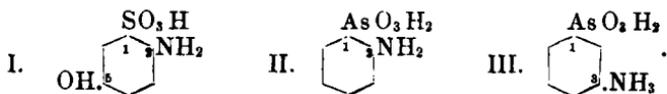
Die Metarsanilsäure bildet prächtige Prismen und gleicht darin sowie in ihrem ganzen Verhalten, z. B. gegen Lösungsmittel, gegen Jodwasserstoff, gegen Bromwasser, völlig der sogenannten isomeren Amino-phenyl-arsinsäure¹⁾, mit welcher sie auch im Schmp. (214°) übereinstimmt. Mischproben aus dieser, aus Michaelischer Nitrophenyl-arsinsäure dargestellten Aminosäure und Metarsanilsäure zeigten den gleichen Schmp. 214°.

443. L. Benda: Über *p*-Phenylendiamin-arsinsäure²⁾.

[Mitteilung aus dem Laboratorium von Leop. Cassella & Co., Mainkur.]
(Eingegangen am 10. November 1911.)

Wie in der Mitteilung über die *p*-Nitranilin-arsinsäure³⁾ schon angedeutet wurde, gelingt es, diese Säure unter bestimmten Bedingungen in der Weise zu reduzieren, daß nur die Nitro-Gruppe, nicht aber der Arsensäure-Rest in Reaktion tritt. Sehr gute Ausbeuten erhält man, wenn man in (Curcuma!) alkalischer Lösung mit Eisenoxydul reduziert.

Die *p*-Phenylendiamin-arsinsäure zeigt in mancher Beziehung Ähnlichkeit mit der entsprechenden Sulfo-säure, verhält sich jedoch bei gewissen Reaktionen ganz anders, als man es nach den, die Sulfo-säure betreffenden Literaturangaben erwarten sollte. Nach den Angaben des D. R. P. 160170 (Friedl., 8, 133) erhält man z. B. durch Diazotieren und Umkochen der *p*-Phenylendiamin-sulfo-säure die *p*-Aminophenol-sulfo-säure, OH:NH₂:SO₃H = 5 : 2 : 1 (Formel I).



Ich hoffte daher, durch Diazotierung der Phenylendiamin-arsinsäure und nachherige Eliminierung der Diazo-Gruppe die lange gesuchte *o*-Arsanilsäure (II) zu bekommen.

Statt ihrer entstand aber die bereits bekannte *m*-Arsanilsäure (III). Es wird also beim Diazotieren der *p*-Phenylendiamin-arsin-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Zum Patent angemeldet durch die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst.

³⁾ B. 44, 3293 [1911].