

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

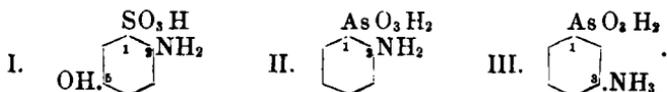
Die Metarsanilsäure bildet prächtige Prismen und gleicht darin sowie in ihrem ganzen Verhalten, z. B. gegen Lösungsmittel, gegen Jodwasserstoff, gegen Bromwasser, völlig der sogenannten isomeren Amino-phenyl-arsinsäure¹⁾, mit welcher sie auch im Schmp. (214°) übereinstimmt. Mischproben aus dieser, aus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

säure, im Gegensatz zu der *p*-Phenylendiaminsulfosäure, nicht die *meta*-ständige, sondern die in *ortho*-Stellung zum Arsensäure-Rest befindliche Amino-Gruppe diazotiert.

Es ist dies um so bemerkenswerter, als auch beim Diazotieren der 1.4-Naphthylendiamin-3-sulfosäure¹⁾ die *m*-Amido-Gruppe diazotiert wird und ferner das Nitro-*p*-phenylendiamin²⁾ sich ebenso verhält. Die Arsinsäure scheint somit in diesem Falle eine Ausnahme zu bilden³⁾.

Es wurde nun versucht, auf dem entgegengesetzten Wege zur *o*-Arsanilsäure zu gelangen: *p*-Phenylendiamin-arsinsäure wurde diazotiert und mit β -Naphthol gekuppelt; der entstandene Mono-azofarbstoff ließ sich glatt diazotieren. Zur Entfernung der Diazo-Gruppe wurde dann mit Alkohol und etwas Kupferbronze behandelt. Schließlich wurde der Farbstoff durch Reduktion gespalten. Leider gelang es nicht, aus dem Reduktionsgemisch *o*-Arsanilsäure zu isolieren. — Ein etwas besseres Resultat lieferte ein Versuch, bei welchem zunächst die *p*-Phenylendiamin-arsinsäure monoacetyliert⁴⁾, dann diazotiert und mit β -Naphthol gekuppelt worden war. Der acetylierte Farbstoff ließ sich sehr leicht reinigen, verseifen und schließlich entamidieren. — Nach der Spaltung durch Reduktion ließ sich in der Lösung *o*-Arsanilsäure mit Sicherheit nachweisen⁵⁾; ein krystallisiertes Produkt konnte jedoch auch auf diesem Wege nicht erhalten werden⁶⁾. Es soll daher auf die Einzelheiten dieser beiden erfolglosen Versuche nicht eingegangen werden. Dagegen wird im experimentellen Teil die Darstellung der *m*-Arsanilsäure aus *p*-Phenylendiamin-arsinsäure geschildert werden, weil sich hierbei Gelegenheit bietet, die Isolierung von Aminoaryl-arsinsäuren aus komplizierten Gemischen auf dem Wege über einen schwer löslichen Azofarbstoff (am besten den β -Naphthol-Farbstoff) zu beschreiben, welche Methode mir in verschiedenen Fällen gute Dienste geleistet hat.

¹⁾ Friedländer, 5, 508.

²⁾ Bülow und Mann, B. 30, 977 [1897].

³⁾ Diazotiert man in essigsaurer Lösung, so scheinen sich die beiden isomeren Monodiazoverbindungen neben einander zu bilden.

⁴⁾ Die Acetylierung fand dabei — im Gegensatz zu der Diazotierung — in der *m*-Amino-Gruppe statt.

⁵⁾ Mit Hilfe einer Reaktion, die bei der Beschreibung der *o*-Arsanilsäure mitgeteilt werden wird und die es ermöglicht, rasch und mit ganz geringen Substanzmengen die *ortho*-Säure von der *meta*- und *para*-Säure zu unterscheiden.

⁶⁾ Ich erhielt schließlich die *o*-Arsanilsäure auf verhältnismäßig einfachem Wege (siehe die folgende Mitteilung).

Die *p*-Phenylendiamin-arsinsäure hat sich als wertvolles Ausgangsmaterial für die Herstellung bisher unzugänglicher aromatischer Arsenverbindungen erwiesen.

Über ihre biologischen Eigenschaften wird Exz. Ehrlich an anderem Orte berichten.

Experimenteller Teil.

Darstellung

der *p*-Phenylendiamin-arsinsäure, $\text{NH}_2:\text{NH}_2:\text{AsO}_3\text{H}_2 = 5:2:1$.

78 g *p*-Nitranilin-arsinsäure¹⁾ werden in 900 ccm Wasser und 480 ccm 10-fachnormaler Natronlauge gelöst. Man läßt dann unter gutem Rühren bei gewöhnlicher Temperatur langsam so viel Eisenoxydulsalz-Lösung (ca. 500 ccm einer Eisenchlorür-Lösung von 20.6 Vol.-Proz. Eisen) einlaufen, bis auf Filtrierpapier kein gelber »Auslauf« mehr wahrzunehmen ist. Die Mischung muß bis zum Schluß alkalisch (auf Curcuma) reagieren. Man saugt ab, wäscht den Eisenschlamm mit heißem Wasser und versetzt die Filtrate mit so viel Schwefelsäure von 66° Bé, daß Kongopapier gerade gebräunt wird. Nach längerem Stehen hat sich die Phenylendiamin-arsinsäure in feinen Nadeln abgeschieden. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser ziemlich leicht löslich; in verdünnten Mineralsäuren, ebenso in Alkalien und essigsauerm Natrium löst sie sich leicht, in Alkohol nur sehr schwer. Auf 210—215° erhitzt, zersetzt sie sich unter Schwarzfärbung. Der Luft und dem Licht ausgesetzt, färbt sie sich allmählich violett.

Beim Diazotieren wird nur 1 Molekül Nitrit verbraucht. Die Diazolösung kuppelt nur träge mit R-Salz (rotviolett), dagegen leicht mit Resorcin (gelborange), β -Naphthol (rot).

Titration mit $\frac{1}{10}$ -Nitritlösung.

0.500 g Sbst., in 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure + 40 g Eis gelöst, verbrauchen bei 0°: 21.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Nitrit.

Ber. für 1 NH_2 -Gruppe 6.89. Gef. NH_2 6.98.
» 2 » 13.79.

0.1475 g Sbst.: 16.2 ccm N (16.5°, 712 mm).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{As}$. Ber. N 11.8. Gef. N 12.06.

Überführung von *p*-Phenylendiamin-arsinsäure in *m*-Aminophenyl-arsinsäure.

23 g der Diamin-Säure werden in 500 ccm 2-fachnormaler Schwefelsäure gelöst und unter 0° mit 95 $\frac{1}{10}$ -Nitrit (statt 100) diazotiert.

¹⁾ L. Benda, B. 44, 3293 [1911].

Die Lösung wird hierauf mit 500 ccm Alkohol (95%) und 3 g Kupfer versetzt. Die Temperatur steigt dabei auf +8°, es tritt starke Gasentwicklung auf, und nach 5–10 Minuten langem Rühren ist mit Resorcin keine Diazoverbindung mehr nachweisbar. Man filtriert ab, äthert das Filtrat aus, um Alkohol, Aldehyd usw. zu entfernen, kühlt die Lösung wieder auf 0° ab und diazotiert die nun darin befindliche Monoaminophenyl-arsinsäure, wozu wieder ca. 95 ccm normal Nitrit verbraucht werden.

Die rohe Diazolösung wird hierauf gekuppelt mit einer Lösung von 16 g β -Naphthol in 110 ccm Normalnatronlauge und 1000 ccm 2-fachnormaler Soda. Man rührt einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur und saugt dann den ausgefallenen, rotorange gefärbten Farbstoff ab. Zur Reinigung löst man ihn in heißem Wasser, filtriert, säuert mit Salzsäure an und kocht die auf etwa 2 l gebrachte Suspension auf. Man saugt ab, wäscht mit heißem Wasser und kocht den Rückstand nochmals mit 1 l Wasser aus. Um ihn noch weiter zu reinigen, löst man ihn in heißer verdünnter Sodalösung und fällt ihn mit Essigsäure. Der Farbstoff bildet ein rotes Pulver, das sich in Soda mit oranger Farbe löst; auf Filtrierpapier gebracht und mit normaler Natronlauge betupft, wird die Färbung schmutzig rötlich¹⁾.

Die Reduktion des Farbstoffs kann auf folgende Weise ausgeführt werden:

5 g Farbstoff werden in 75 ccm Wasser und 10 ccm 10-fachnormaler Natronlauge gelöst und bei ca. 25° mit 10 g »Hydrosulfit rein« versetzt. Die Temperatur steigt von 25° auf etwa 37°. Sobald Entfärbung eingetreten ist, wird Kohlensäure in das Gemisch eingeleitet, damit das gebildete 1-Amino-2-naphthol vollständig gefällt und seine Oxydation verhindert wird. Wenn eine filtrierte Probe bei weiterem Einleiten von Kohlensäure sich nicht mehr trübt, wird abgesaugt und das hellgelblich gefärbte, klare Filtrat so lange mit einem Sauerstoff- bzw. Luftstrome behandelt, bis alles überschüssige Hydrosulfit zerstört ist. Es ist dies unbedingt nötig, da sonst bei der Aufarbeitung das Hydrosulfit auf den Arsensäure-Rest einwirken würde. Sobald eine Probe der Lösung Indigocarmin in der Kälte nicht mehr entfärbt, dampft man die auf Curcuma schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit stark ein, um den größten Teil der anorganischen Salze zur Ausscheidung zu bringen. Man saugt von diesen ab und macht die filtrierte Lösung mit doppelt-normaler Schwefelsäure schwach mineralsauer²⁾ (Kongopapier soll gerade gebräunt werden).

¹⁾ Der Farbstoff aus der *o*-Arsanilsäure zeigt diesen Farbumschlag nicht (s. die folgende Mitteilung).

²⁾ Säuert man vor dem Eliminieren der großen Menge anorganischer Salze (Sulfite usw.) an, so wird ein Teil der Arsinsäure durch die fre werdende schweflige Säure zu *m*-Aminophenyl-arsenoxyd reduziert. — Man

Nach einigem Stehen scheiden sich weiße Warzen ab. Aus kochendem Wasser umkrystallisiert, bilden sie stark glänzende, kurze Prismen, die bei 214° schmelzen, in kaltem Wasser nur äußerst schwer, in siedendem Wasser besser, in Alkalien, sowie in überschüssigen verdünnten Mineralsäuren leicht löslich sind. Beim Erhitzen mit Jodkalium und verdünnter Schwefelsäure wird keine basische Substanz abgespalten.

Die Substanz erwies sich nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten als identisch mit der Bertheimschen »isomeren« Aminophenyl-arsinsäure¹⁾, deren Konstitution (es ist die *m*-Aminophenyl-arsinsäure) wir mittlerweile festgestellt haben²⁾.

0.5000 g Sbst. brauchen 23.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Nitrit.

$C_6H_5O_2NAs$. Ber. NH_2 7.37. Gef. NH_2 7.47.

444. L. Benda: *o*-Aminophenyl-arsinsäure (*o*-Arsanilsäure).

[Mitteilung aus dem Laborat. von Leop. Cassella & Co., Mainkur.]

(Eingegangen am 10. November 1911.)

Wie schon bei der Beschreibung der *p*-Nitranilin-arsinsäure³⁾ erwähnt wurde, läßt sich diese Säure acetylieren. Infolge der außerordentlichen Unbeständigkeit des Acetylderivates gelang es jedoch nicht, dieses zu reduzieren, ohne daß dabei gleichzeitig (bezw. schon vorher) Verseifung eintrat. Besser brauchbar für diesen Zweck ist die Oxalyl-Verbindung bezw. die Dinitro-oxanilid-diarsinsäure. Man kann diese Säure in neutraler oder schwach essigsaurer Suspension mit Eisenpulver zu der entsprechenden Amino-Verbindung reduzieren, und diese letztere kann durch Entamidierung in die *o*-Oxanilid-*o*,*o*-diarsinsäure übergeführt werden. Durch Verseifung erhält man daraus die *o*-Arsanilsäure.

Damit ist nun auch die dritte Aminophenyl-arsinsäure zugänglich geworden.

kann diesen Fehler korrigieren, indem man nach dem Verjagen des Schwefeldioxyds die Lösung mit Soda oder Ammoniak alkalisch macht; die Arsinsäure bleibt in Lösung, während das Arsenoxyd ausfällt; man setzt dann tropfenweise Wasserstoffsuperoxyd hinzu, bis alles gelöst, also das Arsenoxyd wieder zur Arsinsäure oxydiert ist. Die weitere Anarbeitung geschieht, wie oben angegeben.

¹⁾ B. 41, 1655 [1908].

²⁾ B. 44, 3297 [1911].

³⁾ B. 44, 3293 [1911].