

und erstarrte im Eis-Kochsalz-Gemisch zu einer weißen, bei Zimmer-temperatur wieder schmelzenden Krystallmasse.

0.2360 g Sbst.: 0.7404 g CO₂, 0.1986 g H₂O.

C₂₁H₂₆O. Ber. C 85.66, H 8.91.

Gef. » 85.57, » 9.41.

Oxim und Semicarbazon des Ketons konnte ich wieder nur in flüssiger Form erhalten. Das Phenylcarbaminsäure-hydrazon krystallisiert aus heißem Alkohol in weißen, seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 129—130°.

0.2134 g Sbst.: 0.6162 g CO₂, 0.1560 g H₂O.

C₂₀H₂₃ON₂. Ber. C 78.62, H 7.78.

Gef. » 78.75, » 8.07.

2.6-Di- ω -phenylpropyl-*R*-hexanon,

H₂C . CH₂ . CH₂

H₅C₆ . H₂C . H₂C . H₂C . CH . CO . CH . CH₂ . CH₂ . CH₂ . C₆H₅.

Farbloses, zähflüssiges Öl, Sdp. 276—278°; beim Verarbeiten von 20 g Dicinnamal-*R*-hexanon blieb nur ein minimaler, nicht destillierbarer Rückstand.

0.2396 g Sbst.: 0.7580 g CO₂, 0.1982 g H₂O.

C₂₄H₃₀O. Ber. C 86.17, H 9.05.

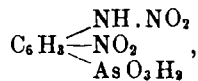
Gef. » 86.28, » 9.25.

9. L. Benda: Über die Nitrierung der Arsanilsäure.

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

(Eingegangen am 19. Dezember 1911.)

Bei der Nitrierung von Arsanilsäure¹⁾ mit 1 Mol. »Nitriersäure« in schwefelsaurer Lösung entsteht neben Diazo-arsanilsäure und Mononitro-arsanilsäure eine nicht diazotierbare, sodalösliche, braungelb gefärbte Verbindung. Nitriert man mit 2 Molekülen »Mischsäure« in monohydratischer Schwefelsäure bei 10—15°, so bildet sich — neben wenig Trinitranilin — vorwiegend die eben erwähnte Substanz. Es gelang, sie in krystallisiertem Zustande zu erhalten. Nach dem Ergebnis der Elementaranalyse (C₆H₆O₇N₂As) konnte eine im Kern zweifach nitrierte Arsanilsäure oder aber eine im Kern mononitrierte und arsinierte Diazobenzolsäure (Nitramin),



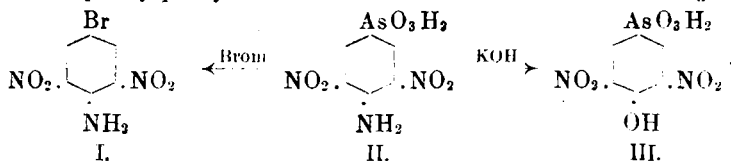
vorliegen.

¹⁾ Die Acet-arsanilsäure verhält sich ebenso.

Letzteres war nach der Entstehungsweise der Verbindung in schwefelsaurer Lösung wenig wahrscheinlich, jedoch nicht von vornherein auszuschließen, da nach Bamberger und seinen Schülern negativ substituierte Nitramine eine verhältnismäßig hohe Stabilität, d. h. eine geringe Isomerisationstendenz (Umlagerung in Kern-nitrierte Aniline) besitzen ¹⁾.

Für alle Fälle wurde der Konstitutionsbeweis unter Ausschluß von solchen Agenzien geführt, die im allgemeinen diese Umlagerung bewirken bzw. begünstigen. Er gelang auf zwei verschiedenen Wegen.

Zunächst konnte die Verbindung durch Einwirkung von Brom in sodaalkalischer Lösung in das von Austen ²⁾ beschriebene *p*-Bromo-,*o*-,*o*-dinitranilin (I) übergeführt werden. Damit war bewiesen, daß beide Nitrogruppen im Kern und zwar in *meta*-Stellung zum Arsen-säurerest stehen (II). Ferner ließ sich die Substanz durch Behandlung mit 10-prozentiger Kalilauge (mit 40–50-proz. Kalilauge trat tiefergehende Zersetzung ein) in eine Dinitro-oxy-phenyl-arsinsäure ³⁾ umwandeln, die sich als identisch erwies mit der früher ⁴⁾ beschriebenen, aus der *p*-Oxy-phenyl-arsinsäure erhaltenen Dinitro-Verbindung III:



Die auffallende Tatsache, daß die neue Verbindung, die also als 4-Amino-3,5-dinitro-phenyl-1-arsinsäure anzusprechen ist, sich unter keinen Bedingungen diazotieren läßt ⁵⁾, veranlaßte mich, einige andere Trisubstitutions-Produkte des

¹⁾ A. 311, 99 (Hoff).

²⁾ B. 9, 919 [1876].

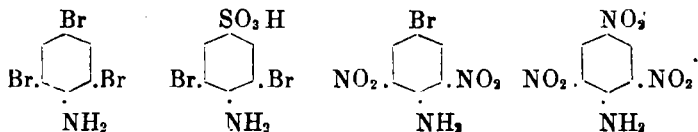
³⁾ Unter den gleichen Bedingungen (Erwärmen mit 45-prozentiger Kalilauge auf etwa 90°), unter denen Mononitro-arsanilsäure und 5-Nitro-2-amino-phenyl-1-arsinsäure quantitativ in die entsprechenden Nitro-oxy-phenyl-arsinsäuren übergehen (B. 44, 3295, 3451 [1911]), wird die oben beschriebene Dinitro-arsanilsäure unter Aufspaltung des Benzol-Ringes zersetzt. Beim Ansäuern des Reaktionsgemisches entweicht Blausäure. — Hierauf bezügliche Versuche zeigten, daß die intermediär entstehende Dinitro-oxy-phenyl-arsinsäure durch starke Kalilauge zerstört wird.

⁴⁾ B. 44, 3446 [1911] und D. R.-P. 224953 (Höchst).

⁵⁾ Mischt man z. B. die Lösung ihres Natriumsalzes mit Natriumnitrit und läßt dann in verdünnte Mineralsäure einlaufen (unter welchen Bedingungen die Mononitro-arsanilsäure quantitativ diazotiert wird), so läßt sich keine Spur einer Diazoverbindung nachweisen; ebenso wenig gelang es, die Verbindung in konzentrierter schwefelsaurer oder konzentrierter salpetersaurer Lösung (s. Witt, B. 42, 2953 [1909]) mit Nitrose zu diazotieren.

Anilins — gleicher Stellung — auf ihre Diazotierbarkeit zu prüfen.

Folgende Verbindungen wurden untersucht:



Kleine Mengen der betreffenden Substanz wurden in feinst gepulvertem Zustande in die in einer Reibschale befindliche Nitrose (Überschuß) unter Rühren eingetragen und nach erfolgter Lösung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dann wurde mit Eis verdünnt und mit R-Salz geprüft¹⁾.

Es ergab sich, daß die Dibrom-sulfanilsäure²⁾ und das Tribrom-anilin sich sehr leicht, das Brom-dinitranilin sich nur träge und unvollständig diazotiert, daß aber das Trinitranilin überhaupt nicht reagiert. Daraus geht hervor, daß die Diazotierbarkeit von 2.4.6-Trisubstitutions-Produkten des Anilins im wesentlichen von der Natur der Substituenten abhängt in dem Sinne, daß zwei Nitrogruppen in 2.6-Stellung die Diazotierbarkeit zwar beeinträchtigen, letztere aber erst dann gänzlich verschwindet, wenn die *para*-Stellung zur Aminogruppe durch die Nitrogruppe oder — wie in der Dinitro-arsanilsäure — durch AsO_3H_2 besetzt ist³⁾. Es ist wohl anzunehmen, daß die Sulfogruppe sich in dieser Beziehung wie die Arsinsäuregruppe verhält, daß also auch die — nicht bekannte —

¹⁾ Nach Witt (loc. cit.) übt Nitrosylschwefelsäure in konzentrierter Schwefelsäure eine diazotierende Wirkung nicht aus; die Diazotierung erfolge vielmehr erst beim Verdünnen mit Eis bezw. Wasser. Dieser Ansicht muß entgegenghalten werden, daß man *p*-Nitranilin unter Ausschluß von Wasser mit Nitrose diazotieren kann. Daß das auf diese Weise hergestellte »Nitrazol« (D. R.-P. 97933) tatsächlich die Diazoverbindung als solche und nicht etwa ein Produkt enthält, welches erst bei der Berührung mit wäßrigen Lösungen (der Komponenten) in Diazoverbindung übergeht, läßt sich durch einen einfachen Versuch nachweisen: Man bringt trocknes Nitrazol mit den absolut-alkoholischen Lösungen von Azofarbstoff-Komponenten zusammen; es entstehen ohne weiteres die entsprechenden Farbstoffe; auch beim Eintragen von Nitrazol in geschmolzenes α -Naphthylamin bildet sich Farbstoff.

²⁾ Die Dibrom-sulfanilsäure läßt sich auch in wäßriger Lösung leicht diazotieren.

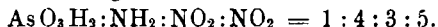
³⁾ Dinitraniline, in denen die *para*-Stellung — wie im 2.6-Dinitranilin — oder eine der *ortho*-Stellungen — wie im 2.4-Dinitranilin — unbesetzt ist, sind bekanntlich mit Nitrose diazotierbar.

Dinitro-sulfanilsäure zu den nicht diazotierbaren Anilin-Derivaten gehören dürfte¹⁾).

Über Derivate der Dinitro-arsanilsäure, insbesondere über Reduktionsprodukte dieser Verbindung, soll später berichtet werden.

Experimentelles.

Darstellung von Dinitro-arsanilsäure,



44 g Arsanilsäure werden bei 5—10° in 120 ccm Monohydrat eingerührt. Man läßt dann unter 5° 56 g Mischsäure (von 44.7 Gewichtsproz. HNO₃) eintropfen und steigert die Temperatur auf 10—15°, sobald alle Mischsäure eingetragen ist. Man erhält eine klare, braune, nicht schäumende Lösung²⁾. Nach 3-stündigem Rühren gießt man diese auf 500 g Eis aus. Das rohe Nitrierungsprodukt scheidet sich als amorphes, bräunlich-gelbes Pulver ab. Man filtriert. Das Filtrat enthält Diazo-arsanilsäure; es gibt mit *R*-Salz eine rote, mit Resorcin eine gelbe Färbung³⁾.

Der Rückstand wird in kalter, doppeltnormaler Soda-Lösung aufgenommen. Die Lösung ist nicht klar; sie wird mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Beim Eindunsten des ätherischen Auszuges hinterbleiben braune, bläulich schimmernde Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol in citronengelbe Nadelchen vom Schmp. 187—188°⁴⁾ übergehen und sich nach Eigenschaften und Analyse als *symm.*-Trinitranilin erwiesen.

¹⁾ Es wäre von Interesse, auch den Einfluß der Carboxylgruppe zu studieren.

²⁾ Die Temperatur darf keinesfalls bis 17° steigen, da dann schon Gasentwicklung auftritt; andererseits muß die Temperatur über 10° gehalten werden, sonst enthält das Endprodukt erhebliche Mengen von Mononitro-arsanilsäure.

³⁾ Diese Diazoverbindung ist nicht etwa diazotierte Mononitro-arsanilsäure, denn sie verändert sich nicht beim Behandeln mit Mineralsäurebindenden Mitteln, während die Mononitro-diazo-arsanilsäure hierbei in Monoxy-diazo-arsanilsäure übergeht, die mit Resorcin rot, mit *R*-Salz nur in ganz konzentrierter Lösung (violett) kuppelt (B. 44, 3579 [1911]).

⁴⁾ Bei dieser Gelegenheit wurde der Schmelzpunkt des 2.4-Dinitranilins, den verschiedene Autoren verschieden angeben (187—188° Hentschel, J. pr. [2] 34, 427; 182° Schaumann, B. 12, 1345 [1879]; 176° Bamberger, Dietrich, B. 30, 1253 [1897]), einer Prüfung unterzogen. Ein aus 1.2.4-Chlor-dinitro-benzol hergestelltes Präparat wurde viermal aus Alkohol umkrystallisiert; die drei letzten Krystallisationen schmolzen bei 176° (unkorr.).

0.1455 g Sbst.: 0.1701 g CO₂, 0.0270 g H₂O. — 0.1212 g Sbst.: 27.1 ccm N (19°, 719 mm).

C₆H₄O₆N₄. Ber. C 31.55, H 1.75, N 24.56.

Gef. » 31.69, » 2.06, » 24.28.

Die durch das Ausschütteln mit Äther geklärte Soda-alkalische Lösung wird mit 2-n. Schwefelsäure gefällt. Die neue Verbindung scheidet sich in Form von goldglänzenden Blättchen ab. Man löst sie nochmals in Soda, fällt nun mit Essigsäure und krystallisiert schließlich aus 50-prozentiger Essigsäure um. Man erhält die Dinitro-arsanilsäure als bräunlichgelbe, glänzende Nadeln oder Blätter, die leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Natriumacetat, sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und verdünnten Mineralsäuren sind. Bringt man einige Kryställchen auf starke (40—50-prozentige) Kalilauge, so färben sie sich zunächst violett, die Farbe schlägt aber rasch nach Braunrot um. Beim Erwärmen mit Alkali wird Ammoniak abgespalten; starke Lauge bewirkt tieferegehende Zersetzung (s. a. Fußnote 3 zu S. 54).

Die Verbindung zeigte die für Dinitraniline charakteristische Rotfärbung mit alkoholischem Kali nicht¹⁾. Sie ist nicht diazotierbar.

0.1628 g Sbst.: 0.1430 g CO₂, 0.0329 g H₂O. — 0.1273 g Sbst.: 16.0 ccm N (12°, 698 mm). — 0.1796 g Sbst.: 0.0915 g As₂S₅. — 0.2339 g Sbst.: 0.1221 g As₂S₅.

C₆H₆O₇N₃As. Ber. C 23.45, H 1.95, N 13.68, As 24.43.

Gef. » 23.96, » 2.26, » 13.83, » 24.63, 25.03.

Einwirkung von Brom auf Dinitro-arsanilsäure in sodaalkalischer Lösung.

10 g Substanz werden in 400 ccm 2-n. Soda-Lösung gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssigem Bromwasser versetzt. Es scheiden sich orangegelbe Flocken ab. Nach mehrstündigem Stehen saugt man ab, wäscht mit viel Wasser und krystallisiert den Rückstand (der in Äther löslich ist) aus Alkohol um. Man erhält feurig-orange gefärbte Nadeln, die bei 158°²⁾ schmelzen und sich als 4 Br 2.6-Dinitranilin erweisen.

¹⁾ Nach Bamberger und Hoff (A. 311, 108) versagt auch beim 2.6-Dinitranilin diese Reaktion, vermutlich aus Gründen der Raumbehinderung.

²⁾ Austen, B. 9, 919 [1876], gibt 160° an. Der Schmelzpunkt meines Präparates (158° unkor.) änderte sich auch durch abermaliges Umkrystallisieren nicht.

0.1434 g Sbst.: 0.1441 g CO₂, 0.0219 g H₂O. — 0.1436 g Sbst.: 21.0 ccm N (17°, 712 mm).

C₆H₄O₄N₃Br. Ber. C 27.48, H 1.53, N 16.0.

Gef. » 27.40, » 1.71, » 15.9.

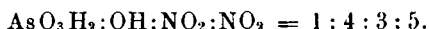
Einwirkung von 10-prozentiger Kalilauge auf
Dinitro-arsanilsäure.

8 g Dinitro-arsanilsäure werden in 80 ccm Kalilauge (von 10 Vol.-Proz.) gelöst und in einem mit einem Kühlrohr versehenen Kölbchen so lange auf etwa 90° erhitzt (ca. 1½ Stunden), bis die Ammoniak-Entwicklung nahezu aufgehört hat. Dann kühlt man ab und übersättigt mit 20 ccm Salzsäure (von 1.185 spez. Gewicht). Es scheidet sich ein schwach bräunlich gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab, der durch einmaliges Umkrystallisieren aus Wasser in schwach gelblich gefärbte, glänzende Blätter übergeführt wird.

Das Produkt löst sich in Wasser sowie in Alkohol mit gelber, in verdünnten Alkalien mit orangegelber Farbe, die auf Zusatz von wenig Natriumhydrosulfit nach braunrot umschlägt, auf weiteren Zusatz von Hydrosulfit sich wieder aufhellt und dann verschwindet. Fügt man zu der Lösung der Substanz in normaler Natronlauge Alkohol im Überschuß, so fällt das Natriumsalz in eigelben Nadelchen aus; das auf ähnlichem Wege erhaltliche Kaliumsalz ist orangerot gefärbt. Erwärmt man die Verbindung mit Kalilauge von 40–50 Vol.-Proz. auf 90–100°, so wird sie unter Ammoniak-Abspaltung zersetzt.

Im Schmelzpunktsröhrchen hoch erhitzt, verpufft die Substanz unter Feuererscheinung.

Nach ihrem chemischen Verhalten, Löslichkeitsverhältnissen und Aussehen ist die Verbindung identisch mit der früher beschriebenen¹⁾ Dinitro-oxy-phenyl-arsinsäure,



0.1214 g Sbst.: 10.2 ccm N (14°, 711 mm).

C₆H₅O₈N₃As. Ber. N 9.23. Gef. N 9.20.

Die Dinitro-oxy-phenyl-arsinsäure färbt Wolle in saurem Bade in rein gelben Tönen an. Die Färbungen sind weit intensiver, als die mit Hilfe der isomeren Säure (AsO₃H₂:OH:NO₂:NO₂ = 1:2:3:5), B. 44, 3296 [1911], erhaltlichen.

¹⁾ B. 44, 3448 [1911] und D. R.-P. 224953 (Höchst).