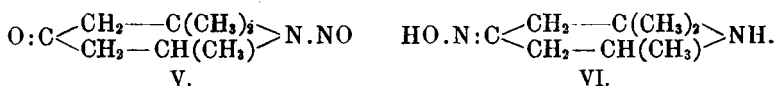


0.1518 g Subst.: 24.0 ccm N 21°, 762 mm).

$C_9H_{16}ON_2$. Ber. N. 17.9. Gef. N. 18.0.



In ganz gleicher Weise wurde dann schließlich auch noch das Nitroso-triacetonalkamin mit Zinnchlorür behandelt; es ging aber, wie wir fanden, hierbei quantitativ in Triaceton-alkamin über.

Es erscheint im höchsten Grade wahrscheinlich, daß im Falle des Nitroso-triacetonamins und Nitroso-vinyldiacetonamins die Nitroso-gruppe zunächst reduziert und dann als Hydroxylamin abgespalten wird, welches letzteres sich nunmehr mit dem gleichzeitig entstandenen Triacetonamin und Vinyldiacetonamin umsetzt.

Als seinerzeit Heintz¹⁾ die Einwirkung von Säuren auf das Nitroso-triacetonamin untersuchte, beobachtete er, daß hierbei in sehr kleiner Menge das Salz einer Base entsteht, der er auf Grund seiner Analysen des Hydrochlorids und des Platinchlorid-Doppelsalzes die empirische Formel $C_9H_{18}ON_2$ zusprach. Für die Entstehung einer solchen Verbindung fand er jedoch keine einleuchtende Erklärung, und so begnügte er sich mit der Bemerkung: »So muß also eine reduzierende Wirkung stattgefunden haben, deren Ursache vorläufig unbekannt ist.« Wir vermuten, daß die in Rede stehende Substanz eher Triacetonamin-oxim als *N*-Amino-triacetonamin war, dessen Formel $C_9H_{18}ON_2$ sein würde; die von Heintz angegebene Ausbeute (0.6 g aus 40 g) ist jedoch viel zu klein, um eine Entscheidung darüber zu ermöglichen, ob unsere Vermutung zutrifft oder nicht.

256. P. Karrer: Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen I. Über *p*-Nitroso-phenylarsinsäure.

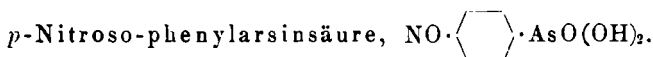
(Eingegangen am 19. Juni 1912.)

Trotzdem die Pharmazie nach den wundervollen Untersuchungen von Ehrlich aus den aromatischen Arsenverbindungen einige ihrer allerwichtigsten Heilmittel erhalten hat, so erscheint doch das ganze Gebiet in chemischer Hinsicht noch recht einförmig. Eine ganze Anzahl von Funktionen, die in den gewöhnlichen Benzol-, Naphthalin-, Anthracen-Derivaten schon lange untersucht und wohlcharakterisiert sind, sind in der Reihe der aromatischen Arsenverbindungen noch

¹⁾ A. 187, 233.

unbekannt. Es lag deshalb nahe, zu versuchen, einige dieser Lücken auszufüllen, und so habe ich mich zunächst bemüht, zu Nitrosoderivaten aromatischer Arsenverbindungen zu gelangen. Diese schienen mir in verschiedener Hinsicht interessant zu sein. Einmal stellen sie ja in der Oxydationsstufe ein Zwischenglied zwischen den Nitro- und den bisher noch unbekanntem Hydroxylamin-Derivaten dar und sollten sich leicht in diese beiden Funktionen überführen lassen, wodurch viele bisher unbekanntem Derivate zugänglich würden. Dann hoffte ich auch, daß diesen Nitrosokörpern infolge der Reaktionsfähigkeit der Nitrosogruppe interessante physiologische Eigenschaften zukommen würden.

Es ist mir nun in der Tat gelungen, von Aminoderivaten aromatischer Arsenverbindungen ausgehend, zu Nitrosoderivaten zu gelangen, und berichte ich heute über die



Sie entsteht, wenn man eine neutrale oder schwach alkalische Lösung von Atoxyl mit neutraler Sulfomonopersäure-Lösung oxydiert. Beim Ansäuern der Reaktionsflüssigkeit scheidet sich darauf die *p*-Nitrosophenylarsinsäure in feinen Nadelchen ab. Die Substanz ist schwach gelb, in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Die wäßrige Lösung ist intensiv dunkelgrün und scheidet beim Stehen die *p*-Nitrosophenylarsinsäure wieder ab. Der neue Nitrosokörper zeigt alle typischen Nitrosoreaktionen, nämlich: 1. aus angesäuerter Jodkaliumlösung scheidet er Jod ab, aus Schwefelwasserstofflösung Schwefel. 2. Mit Anilin und Essigsäure erhitzt, kondensiert er sich zu dem intensiv rotbraun gefärbten Azokörper. 3. Mit FeSO_4 + konzentrierter H_2SO_4 Braunfärbung. 4. Mit Diphenylamin-Schwefelsäure Blaufärbung. 5. Mit Phenol und konzentrierter H_2SO_4 die Liebermannsche Reaktion. 6. Mit β -Naphthol und Hydroxylamin zuerst Braun-, dann Rotfärbung infolge Bildung des Azofarbstoffes.

Die *p*-Nitrosophenylarsinsäure zeigt keinen Schmelzpunkt. Beim Erhitzen auf ca. 180° tritt Braunfärbung, dann Schwarzfärbung ein. Wird der Körper im Glühröhr überhitzt, so verpufft er unter Feuererscheinung. Bei der durchgreifenden Reduktion mit Natriumhydro-sulfit resultiert das *p,p'*-Diamino-arsenobenzol, unter gelinderen Reduktionsbedingungen, z. B. mit H_2SO_3 oder $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH}_2$, das *p*-Amino-arsenoxyd.

Exzellenz Ehrlich hatte die große Freundlichkeit, den Körper toxikologisch sowie am Tierversuch zu prüfen. Die Untersuchung hat indessen ergeben, daß die Substanz keinen Heilwert besitzt.

Darstellung der *p*-Nitroso-phenylarsinsäure. 10 g Atoxyl werden unter guter Eiskühlung in eine eiskalte Lösung von neutraler Sulfo-

monopersäure (200 ccm = 1.67 g O) allmählich eingerührt und durch Soda-zusatz die Flüssigkeit schwach alkalisch gehalten. Hierauf läßt man eine halbe Stunde stehen, filtriert und säuert nun an. Hierbei ist ein Überschuß von Säure anzuwenden, um eventuell noch unverändertes Atoxyl wieder in Lösung zu bringen. Als bald beginnt die Ausscheidung der *p*-Nitrosophenylarsinsäure. Man läßt einige Zeit stehen und saugt hierauf das gelbe Krystallmehl ab. Ausbeute 3–3.5 g = 45–50% der Theorie. Zur Analyse wurde die Substanz aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Hierbei zersetzt sich der Körper aber teilweise unter Stickstoffentwicklung, weshalb die Operation schnell ausgeführt werden muß.

Die *p*-Nitrosophenylarsinsäure ist leicht löslich in heißem, schwerer löslich in kaltem Wasser. Von Alkalien und Alkalicarbonaten wird sie spielend leicht gelöst, ebenso von Essigsäure. Schwer löslich bis unlöslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Chloroform, Pyridin usw.

0.1858 g Sbst.: 0.2140 g CO₂, 0.0444 g H₂O. — 0.1110 g Sbst.: 0.0734 g Mg₂As₂O₇. — 0.1080 g Sbst.: 23.0 ccm N (nach der Phenylhydrazin-Methode) (12°, 726 mm).

ON.C₆H₄.AsO₃H₂ (231). Ber. C 31.16, H 2.59, As 32.46, N 6.06.

Gef. » 31.41, » 2.65, » 31.93, » 6.01.

Die Stickstoffbestimmung wurde nach der eleganten Methode von Clausner¹⁾ durch Reduktion mittels Phenylhydrazin ausgeführt. Wir hatten anfangs Bedenken, ob sie sich bei dem vorliegenden Nitrosokörper werde anwenden lassen, denn nach den Untersuchungen von Ehrlich und Bertheim²⁾ werden Arsinsäuren durch Phenylhydrazin unter Stickstoff-Entwicklung zu Arsenoxyden reduziert, und es erhob sich deshalb die Frage, ob diese Reaktion wie die von Clausner auch quantitativ verläuft. In diesem Falle mußten auf 1 Mol. *p*-Nitrosophenylarsinsäure 2 Mol. N entwickelt werden. Die Gesamtreaktion läßt sich durch folgende 2 Gleichungen ausdrücken:

1. $\text{ON.C}_6\text{H}_4.\text{AsO}_3\text{H}_2 + \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.NH}_2 = \text{ON.C}_6\text{H}_4.\text{AsO} + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
2. $\text{ON.C}_6\text{H}_4.\text{AsO} + \text{C}_6\text{H}_5.\text{NH.NH}_2 = >\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{AsO} + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

Es hat sich nun in der Tat gezeigt, daß die Reaktion außerordentlich glatt und quantitativ verläuft, und daß diese Methode vorzügliche Resultate liefert. Falls sich, woran wir nicht zweifeln, die Reduktion mit Phenylhydrazin entsprechend Gleichung 1 auch bei andern Arsinsäuren quantitativ vollzieht, so wäre diese Methode sehr geeignet zur Bestimmung der Gruppe — AsO₃H₂.

¹⁾ B. 34, 889 [1901]. ²⁾ B. 43, 917—927 [1910].

Ausführung: 0.1080 g feingepulverte *p*-Nitrosophenylarsinsäure wurde in dem von Clausner beschriebenen Apparat in ca. 30 ccm Eisessig gelöst, nach Verdrängen der Luft mit CO₂ 0.25—0.3 g Phenylhydrazin in 30 ccm Eisessig zugegeben, schwach erwärmt und der entwickelte Stickstoff über Kalilauge aufgefangen.

0.1080 g Sbst.: 23.0 ccm N (12°, 726 mm). Die Theorie erfordert 23.2 ccm.

Reduktion der *p*-Nitroso-phenylarsinsäure zum
p,p'-Diamino-arsenobenzol.

1 g des Nitrosokörpers wurde in 43.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH gelöst und mit einer Lösung von 12 g Natriumhydrosulfit und 6 g Magnesiumchlorid in 36 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH, die von dem ausgeschiedenen Magnesiumhydroxyd abfiltriert wurde, versetzt. Augenblicklich schlägt die grüne Farbe nach Gelb um, und es scheidet sich das gelbe, flockige *p,p'*-Diamino-arsenobenzol aus, das alle von Ehrlich und Bertheim¹⁾ angegebenen Eigenschaften zeigte.

Zürich, Universitätslaboratorium.

**257. Emil Fischer und Karl Zach:
Neue Verwandlungen der Anhydro-glucose.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Juni 1912.)

Die vor einigen Monaten von uns beschriebene Anhydro-glucose²⁾ zeigt in ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin und Alkalien oder in ihren Beziehungen zum Anhydro-methylglucosid die größte Ähnlichkeit mit dem Traubenzucker. Man durfte deshalb die gleiche Analogie bei der Reduktion und Oxydation erwarten. In der Tat haben wir durch Behandlung mit Natriumamalgam den entsprechenden Alkohol C₆H₁₂O₅ und durch Oxydation mit Brom in wäßriger Lösung die einbasische Säure C₆H₁₀O₆ ohne Schwierigkeit erhalten.

Wenn die Anhydroglucose, wie man nach der Bildungsweise vermuten darf, wirklich ein Anhydrid des Traubenzuckers ist, so muß man für den Alkohol und die Säure das gleiche Verhältnis zum Sorbit und der Gluconsäure annehmen. Dementsprechend bringen wir die Namen Anhydro-sorbit und Anhydro-gluconsäure in Vorschlag. Wir müssen allerdings dazu bemerken, daß die durch den Namen ausgedrückten Beziehungen keineswegs sicher erwiesen sind; denn es besteht noch die Möglichkeit, daß bei der Bildung der An-

¹⁾ B. 44, 1260 [1911].

²⁾ B. 45, 456 [1912].