

Nach der Destillation (während dieser Operation verliert die Substanz beigemischten Halogenwasserstoff), wurde ein Produkt (29 g) erhalten, das bei der Fraktionierung folgende Resultate ergab:

bis 130°	Spuren von Brom	145—150°	Spur
130—135°	—	150—155°	2 g
135—140°	0.5 g	155—165°	23.5 g
140—145°	Spur	Rückstand	ungefähr 2 g

Die Fraktion vom Sdp. 155—165° besteht aus  $\alpha$ -Brom-isobutyryl-bromid.

0.2414 g Sbst.: 0.3963 g AgBr.

$C_4H_6OBr_2$ . Ber. Br 69.6. Gef. Br 69.8.

Durch Verseifung wurde  $\alpha$ -Brom-isobuttersäure (Sdp. 198—200°) erhalten.

Einwirkung von Brom auf  $\alpha$ -Brom-isobuttersäurechlorid. Wie zu erwarten war, reagiert  $\alpha$ -Brom-isobuttersäurechlorid nicht mit Brom. Nach 4-stündigem Erhitzen von 10 g Säurechlorid (Sdp. 135—145°) mit einem Molekül (8.6 g) Brom auf 100° wurde rektifiziert, die Substanz ging unter 145° vollständig über.

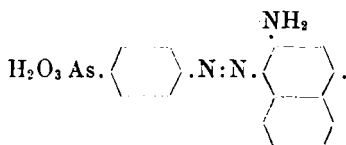
Man kann dabei behaupten, daß die Überführung eines Säurechlorids in das bromierte Säurebromid nicht durch die Massen der reagierenden Substanzen bedingt wird; eine Erklärung im Sinne der oben gedachten Enolisierung des Säurechlorids scheint die einzig mögliche zu sein.

East London College, University of London.

## 292. P. Karrer: Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. II. Über arsenhaltige Azofarbstoffe.

(Eingegangen am 2. Juli 1912.)

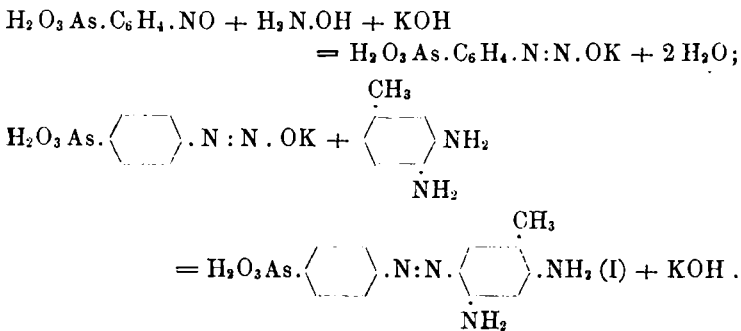
Arsenhaltige Azofarbstoffe sind in der Literatur schon mehrfach erwähnt; sie wurden durch Diazotierung der Amino-arylarsinsäuren und Kupplung der Diazolösung mit Aminen oder Phenolen erhalten. Die ersten solchen Azokörper beschreiben P. Ehrlich und A. Bertheim<sup>1)</sup>, die durch Kuppeln von diazotierter Arsanilsäure mit  $\beta$ -Naphthylamin einen roten Farbstoff herstellen.



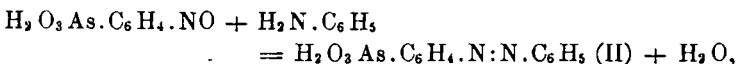
<sup>1)</sup> B. 40, 3297 [1907]; D. R.-P. Nr. 205449; Brit. Patent 3929/1907.

Seither wurden namentlich von L. Benda<sup>1)</sup> zahlreiche arsenhaltige Azofarbstoffe auf ähnlichem Wege hergestellt. Alle diese Körper enthalten einen einzigen Arsensäurerest. Durch Kupplung von 2 Mol. Diazophenylarsinsäure mit 1 Mol. einer doppelkuppelnden Säure, z. B. 1.8.3.6-Amino-naphthol-disulfonsäure (H-Säure), gelangte die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Treptow<sup>2)</sup> zu Azofarbstoffen mit zwei Arsensäureresten, und in ihren Patenten<sup>3)</sup> wird die günstige Wirkung hervorgehoben, die durch die Häufung der Arsensäurereste im gleichen Molekül hervorgerufen wird.

Nachdem es mir nun gelungen war<sup>4)</sup>, zu Nitrosoderivaten von Arylarsinsäuren zu gelangen, lag es nahe, zu versuchen, diese nach der Reaktion von Bamberger<sup>5)</sup> mit Hydroxylamin zum Antidiazotat zu kondensieren und dieses mit Azokomponenten zu kuppeln. Es hat sich gezeigt, daß die Reaktion sehr glatt verläuft. So entsteht z. B. aus *p*-Nitroso-phenylarsinsäure und *p*-Toluyldiamin der schon im D. R.-P. 205 449 beschriebene rote Azofarbstoff, der sich mit einem nach dem alten Verfahren hergestellten Vergleichspräparat völlig identisch erwies:



Ich habe dann weiterhin gefunden, daß sich die *p*-Nitroso-phenylarsinsäure mit aromatischen Aminen in Eisessig sehr leicht kondensieren läßt. Hierbei resultieren die einfachen, bisher unbekanntenen arsenhaltigen Azokörper. Bei der Kondensation mit Anilin entsteht die *p*-Azobenzol-arsinsäure:



<sup>1)</sup> B. 44, 3578 u. ff. [1911]; 44, 3295 [1911]; 44, 3300 u. ff. [1911]; 44, 3304 u. ff. [1911].

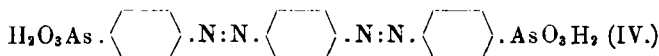
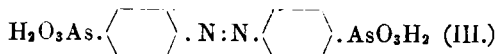
<sup>2)</sup> D. R.-P. Nr. 216 223; D. R.-P. Nr. 212 304; D. R.-P. Nr. 222 063.

<sup>3)</sup> D. R.-P. Nr. 216 223.

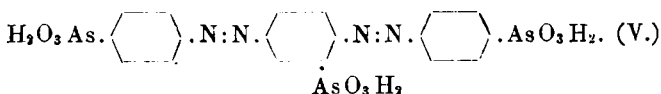
<sup>4)</sup> B. 45, 2065 [1912].

<sup>5)</sup> B. 28, 1218 [1895].

ein dunkelbraunes, amorphes Pulver. Aber nicht nur mit gewöhnlichen aromatischen Aminen, sondern auch mit Amino-arylarsinsäuren läßt sich die *p*-Nitroso-phenylarsinsäure umsetzen. Hierbei resultieren, je nach den Kupplungskomponenten, Azokörper mit zwei Arsensäureresten (III oder IV):



oder bei Verwendung von *p*-Phenylendiamin-arsinsäure<sup>1)</sup> und 2 Mol. *p*-Nitroso-phenylarsinsäure ein Azofarbstoff mit sogar 3 Arsensäureresten (V):



Eine Probe von *p*-Phenylendiamin-arsinsäure wurde mir von Exzellenz Ehrlich in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt; ich spreche ihm hierfür auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Alle diese Azofarbstoffe sind dunkelbraune bis schwarze, amorphe Pulver, oft mit metallischem Oberflächenglanz. In Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak sind sie sehr leicht löslich und werden durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt.

Wie sich nach vergleichenden Untersuchungen, die Hr. Prof. Ehrlich ausführen ließ, ergeben hat, ist von den 3 Azofarbstoffen II, IV und V die Disazobenzoltriarsinsäure III am wenigsten, die Azobenzolarsinsäure I am stärksten toxisch.

### Experimentelles.

#### I. Kondensation von *p*-Nitroso-phenylarsinsäure mit Hydroxylamin.

10 g *p*-Nitroso-phenylarsinsäure werden in 100 ccm 4-proz. Soda-lösung gelöst. Zu der auf 0° abgekühlten Lösung fügt man 6 g feingepulvertes *m*-Toluyldiamin und sogleich 4 g Hydroxylamin-Chlorhydrat. Hierauf setzt man tropfenweise 10 ccm 25-proz. Soda-lösung zu und läßt unter häufigem Umschütteln 1 Stunde in der Kälte stehen. Wird die Reaktionsflüssigkeit hierauf angesäuert, so scheidet sich der dunkelrote Azofarbstoff in voluminösen Flocken ab. Er kann durch Auflösen in Soda und Ausfällen mit Mineralsäure gereinigt

<sup>1)</sup> Benda, B. 44, 3300 [1911].

werden. Er erwies sich vollkommen identisch mit einem Vergleichspräparat, das aus Diazobenzolarsinsäure und Toluylendiamin hergestellt wurde.

## II. *p*-Azobenzol-monoarsinsäure (Formel II).

4.6 g möglichst fein gepulverte *p*-Nitroso-phenylarsinsäure werden mit 1.83 g Anilin 1½ Stunde in 50 ccm Eisessig am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten versetzt man mit 200 ccm Äther, wobei die *p*-Azobenzol-arsinsäure ausfällt. Sie ist ein braunes, amorphes Pulver, leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak, schwer löslich in Wasser und verdünnten Säuren. Ausbeute 2.7 g.

0.1204 g Sbst.: 0.2068 g CO<sub>2</sub>, 0.0430 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>As (306). Ber. C 47.05, H 3.59.  
Gef. » 46.84, » 3.96.

## III. Azobenzol-*p,p'*-diarsinsäure (Azo-arsinsäure) (Formel III).

2.3 g *p*-Nitroso-phenylarsinsäure und 2.17 g *p*-Amino-phenylarsinsäure werden mit 50 ccm Eisessig 1½ Stunde gekocht. Beim Erkalten scheidet sich der größte Teil der Azobenzol-*p,p'*-diarsinsäure ab. Der Rest wird gewonnen, indem man die Lösung mit dem dreifachen Volumen Äther versetzt, wobei der Azokörper gefällt wird. Durch Lösen in Ammoniak und Ausfällen mit Säure wird die Verbindung gereinigt. Die Azobenzol-*p,p'*-diarsinsäure ist ein dunkelbraunes Pulver, leicht löslich in Alkalien mit gelbgrüner Farbe, ähnlich der Azobenzoesäure<sup>1)</sup>, mit der sie auch sonst manche Ähnlichkeit zeigt. Schwer löslich in kaltem Wasser und verdünnter Mineralsäure, etwas leichter in heißem Wasser und Eisessig, sehr schwer bis unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Von konzentrierter Mineralsäure wird sie mit purpurroter Farbe gelöst.

0.1350 g Sbst.: 0.1652 g CO<sub>2</sub>, 0.0342 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>As<sub>2</sub> (430). Ber. C 33.48, H 2.79.  
Gef. » 33.37, » 2.81.

## IV. Disazobenzol-*p,p'*-diarsinsäure (Formel IV).

4.62 g *p*-Nitroso-phenylarsinsäure und 1.08 g *p*-Phenylendiamin wurden in 50 ccm Eisessig 1½ Stunde gekocht. Hierauf versetzt man mit Äther und reinigt den ausgeschiedenen Azofarbstoff wie oben angegeben.

<sup>1)</sup> A. 132, 144; 135, 154.

Schwarzes Pulver mit metallischem Oberflächenglanz. In Alkali mit rotbrauner, in konzentrierten Säuren mit roter Farbe löslich. Ausbeute 3.8 g.

V. Disazobenzol-triarsinsäure (Formel V).

0.7 g *p*-Phenylendiamin-arsinsäure und 1.4 g *p*-Nitroso-phenylarsinsäure werden in 20 ccm Eisessig 1 Stunde gekocht. Die dunkelbraune Flüssigkeit gießt man in 250 ccm Äther, wobei der Azofarbstoff ausfällt. Schwarzes Pulver mit dunkelgrünem Oberflächenschimmer. In Alkali mit dunkelbrauner, in konzentrierter Säure mit purpurroter Farbe löslich. Ausbeute 1.5 g.

0.0998 g Sbst.: 0.1208 g CO<sub>2</sub>, 0.0244 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>9</sub>N<sub>4</sub>As<sub>3</sub> (658). Ber. C 32.82, H 2.58.  
 Gef. » 33.00, » 2.71.

Zürich, Universitätslaboratorium.

293. Yasuhiko Asahina: Zur Chemie des Styracits. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. Juli 1912.)

Im Jahre 1907 entdeckte ich<sup>1)</sup> in den Fruchtschalen von *Styrax Obassia* Sieb. et Zucc., einer in Japan einheimischen *Styracacee*, einen krystallinischen Bestandteil, den ich *Styracit* nannte. Er besitzt die Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> und verhält sich den mehrwertigen Alkoholen, wie Mannit, Dulcit usw., sehr ähnlich. Er ist neutral, schmeckt anfangs süß, dann bitter und reduziert die Fehlingsche Lösung nicht. Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure wurde *sek.* Hexyljodid erhalten. Von den fünf Sauerstoffatomen sind nur vier als Hydroxyle vorhanden, während das fünfte, wahrscheinlich ätherartig gebunden, sich ganz indifferent verhält. Wenn man also den *Styracit* in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid behandelt, so erhält man das Tetrabenzooat. Ebenso liefert Salpeter-Schwefelsäure ein gut krystallisierendes Tetranitrat. Aus diesen Tatsachen habe ich damals den Schluß gezogen, daß der *Styracit* ein Anhydro-hexit sei.

Durch die interessante Arbeit von E. Fischer und K. Zach<sup>2)</sup> haben wir vor kurzem einen neuen Zucker kennen gelernt, den die

<sup>1)</sup> Ar. 245, 326 [1907]; 247, 157 [1909].

<sup>2)</sup> B. 45, 456 [1912].