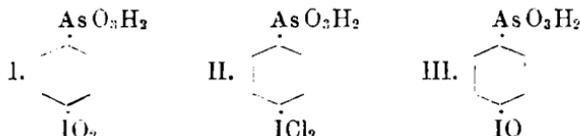


13. P. Karrer: Zur Kenntnis aromatischer Arsen-Verbindungen. V.) Über *p*-Jodoso- und *p*-Jodo-phenyl-arsinsäure.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 17. Dezember 1913.)

Gelegentlich einer andren Untersuchung machten wir die Beobachtung, daß die *p*-Jod-phenyl-arsinsäure<sup>2)</sup> durch Oxydation mittels Chlor in alkalischer Lösung sehr leicht in die bisher unbekannte *p*-Jodo-phenyl-arsinsäure (Formel I) übergeführt werden kann.



Wir haben dann auch einen Weg zur Herstellung der *p*-Jodoso-phenyl-arsinsäure (Formel III) gesucht und gefunden, daß sie sich am besten über das leicht zugängliche Jodidchlorid (Formel II) bereiten läßt.

Die Entdecker der Jodoso-Verbindungen, Victor Meyer und Wilh. Wachter, fanden seinerzeit<sup>3)</sup>, daß die *o*-Jodoso-benzoesäure leicht gebildet wird, wenn man *o*-Jod-benzoesäure mit starker Salpetersäure kocht. Dagegen gelang es ihnen niemals, *p*- und *m*-Jod-benzoesäure durch Salpetersäure zu den Jodoso-Verbindungen zu oxydieren<sup>4)</sup>. Wir konnten nun feststellen, daß sich die *p*-Jod-phenyl-arsinsäure wie die *p*-Jod-benzoesäure verhält und durch Salpetersäure nicht in die Jodoso-Verbindung übergeführt werden kann. Carbonsäuren und Arsensäuren zeigen hier wieder ein analoges chemisches Verhalten, wie das schon öfter beobachtet wurde<sup>5)</sup>. Wir möchten noch bemerken, daß es anscheinend gelingt, die Jod-phenyl-arsinsäure mit Sulfomono-persäure zu oxydieren. Doch war das von uns erhaltene Produkt nicht einheitlich und nicht rein.

Die *p*-Jodoso-phenyl-arsinsäure ist ein weißer, mikrokrySTALLINISCHER Körper. Sie wirkt stark oxydierend, macht aus mit Essigsäure angesauerter Jodkalium-Lösung Jod frei, zerstört Lackmus, entfärbt Indigo. Beim Erhitzen verpufft sie. Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, Essigsäure, Eisessig und Wasser; leicht löst sie sich in Alkalien und Natriumacetat.

<sup>1)</sup> Frühere Abhandlungen B. 45, 2065, 2359 [1912]; 46, 249, 515 [1913].

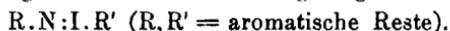
<sup>2)</sup> Giorn. Farm. Chim. 58, 97; C. 1908, II, 1091; Boll. Chim. Farm. 48, 682; C. 1909, II, 1856.

<sup>3)</sup> B. 25, 2632 [1892]. <sup>4)</sup> B. 25, 2632 [1892]; 26, 1366 [1893].

<sup>5)</sup> B. 44, 3449, Anm. 3 [1911].

Die *p*-Jodo-phenyl-arsinsäure läßt sich aus der Jodosoverbindung oder auch direkt aus der Jod-phenyl-arsinsäure am besten durch Oxydation mit Hypochlorit gewinnen. Man erhält sie als weißen, körnigen Niederschlag. Ihr Oxydationsvermögen ist gegenüber der Jodoso-phenyl-arsinsäure noch verstärkt. Beim Erhitzen verpufft sie unter scharfem Knall. Sie ist schwer bis unlöslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton usw.

Da die Jodoso-Verbindungen mit Aminen unter geeigneten Bedingungen eine schmutzig-braune Färbung geben, hatten Victor Meyer und Wilh. Wachter seinerzeit gehofft, auf diesem Weg zu Verbindungen folgender Konstitution zu gelangen:



Diese Hoffnung hat sich bekanntlich nicht erfüllt. Ich habe nun versucht, Jodoso-Verbindungen mit Arsenen in Umsetzung zu bringen, um folgende Reaktion zu verwirklichen:



Diese Reaktion hatte verschiedene Überlegungen für sich. Einmal sind die Arsine ja sehr leicht oxydabel und werden auch von Jodoso-Verbindungen augenblicklich oxydiert. Die Bedingungen zur Verknüpfung des Arsen- und Jod-Atoms waren demnach die denkbar günstigsten. Andrerseits ist die Stabilität der Arsen-dihalogenide  $RAs(\text{Halogen})_2$  viel größer, als die der entsprechenden Stickstoff-Verbindungen  $RN(\text{Halogen})_2$ , und man konnte darum auch hoffen, daß eine Verbindung mit einem am Arsen doppelt gebundenen Jod-Atom beständiger wäre, als Körper mit der Gruppe  $-N=I-$ .

Leider hat sich die Hoffnung jedoch nicht erfüllt, es konnten keine Anhaltspunkte gefunden werden, daß Verbindungen mit der Gruppierung  $.As:I.$  existenzfähig sind.

Die von Fr. Leupold im hiesigen Institut ausgeführte biologische Prüfung der *p*-Jod-, *p*-Jodoso- und *p*-Jodo-phenyl-arsinsäuren ergab, daß die Toxizität der drei Verbindungen für Mäuse annähernd dieselbe ist und ca.  $\frac{1}{2000}$  g pro 20 g Gewicht beträgt. Erwähnt möge noch die interessante Beobachtung sein, daß die *p*-Jod- und *p*-Jodoso-phenyl-arsinsäure bei Mäusen Ikterus hervorrufen, während die *p*-Jodo-phenyl-arsinsäure diese Erscheinung nicht zeigte.

### Experimenteller Teil.

#### *p*-Jodidchlorid-phenyl-arsinsäure.

10 g Jod-phenyl-arsinsäure werden in heißem Eisessig gelöst, von eventuell ungelöst gebliebenen Resten heiß filtriert und dann unter Wasserkühlung in die Flüssigkeit Chlor eingeleitet. Je nach der Konzentration der Lösung fällt das Jodidchlorid sofort aus oder kry-

stallisiert nach kurzem Stehen der Flüssigkeit in der Kälte. Der Krystallbrei wird abgesaugt, mit Eisessig und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Jodidchlorid ist ein gelbes, stets stechend nach Chlor riechendes Pulver.

0.2742 g Subst.: 0.1068 g  $Mg_2As_2O_7$ .

Ber. As 18.79. Gef. As 18.79.

0.1000 g Substanz machten aus Jodkalium-Lösung soviel Jod frei, daß 9.9 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. Natriumthiosulfat-Lösung zur Titration notwendig waren. Nach der Theorie berechnen sich 10.0 ccm.

#### *p*-Jodoso-phenyl-arsinsäure.

10 g Jodidchlorid-phenyl-arsinsäure werden in 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und hierauf soviel Natronlauge tropfenweise zugesetzt, bis alles gelöst und die Reaktion schwach alkalisch geworden ist. Hierauf wird die Jodoso-Verbindung sogleich mit verdünnter Salzsäure ausgefällt, wobei jeder Überschuß zu vermeiden ist. Die so gewonnene *p*-Jodoso-phenyl-arsinsäure war analysenrein.

0.1000 g Substanz machten aus mit Essigsäure angesäuerter Jodkalium-Lösung soviel Jod frei, daß 11.0 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. Natriumthiosulfat zur Bindung des Jods erforderlich waren. Daraus ergibt sich:

Aktiver Sauerstoffgehalt. Ber. 4.65. Gef. 4.21.

0.2602 g Subst.: 0.1196 g  $Mg_2As_2O_7$ .

Ber. As 21.80. Gef. As 22.18.

#### *p*-Jodo-phenyl-arsinsäure.

6.5 g Jod-phenyl-arsinsäure werden in 100 ccm normaler Natronlauge gelöst und unter Kühlung mit Eis in die Flüssigkeit so lange Chlor eingeleitet, bis Sättigung eingetreten ist. Hierauf wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, der weiße, körnige Niederschlag von Jodo-phenyl-arsinsäure abgesaugt, sehr gut mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Analyse ergab folgende Werte:

0.1000 g Substanz machten aus Jodkalium-Lösung soviel Jod frei, daß zur Bindung 20.9 ccm  $\frac{1}{20}$ -n. Thiosulfatlösung nötig waren.

Aktiver Sauerstoff. Ber. 8.88. Gef. 8.36.

0.1303 g Subst.: 0.0961 g  $CO_2$ , 0.0229 g  $H_2O$ . — 0.2389 g Subst.: 0.1022 g  $Mg_2As_2O_7$ .

Ber. C 20.00, H 1.66, As 20.83.

Gef. » 20.11, » 1.95, » 20.63.