

193. L. Benda: Über die Reduktion der 3.5-Dinitro-4-amino-phenyl-1-arsinsäure.

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

(Eingegangen am 6. April 1914.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ habe ich Versuche über die Nitrierung der Arsanilsäure mitgeteilt und insbesondere die Darstellung der Dinitro-arsanilsäure ($\text{AsO}_3\text{H}_2 : \text{NH}_2 : \text{NO}_2 : \text{NO}_2 = 1 : 4 : 3 : 5$) genau beschrieben. Eine weitere Publikation über die Reduktionsprodukte dieser Säure behielt ich mir vor, da die Ergebnisse der biologisch-therapeutischen Versuche abgewartet werden sollten.

Da sich dann zeigte, daß diese Reduktionsprodukte weder in biologischer, noch in chemischer Hinsicht wesentlich von der Norm abweichen, unterließ ich es, sie zum Gegenstand einer besonderen Abhandlung zu machen.

Inzwischen sind aber von anderer Seite über die Reduktion der Dinitro-arsanilsäure Versuche angestellt, und die Herstellung des 3.4.5,3'.4'.5'-Hexaamino-arsenobenzols ist von Böhringer ²⁾ zum Patent angemeldet worden.

Ich sehe davon ab, diese Verbindung, die nach der erwähnten Anmeldung durch saure Reduktion der Dinitro-arsanilsäure gewonnen wird, hier zu beschreiben (ich selbst hatte die saure Reduktion mit Zinkstaub lange Zeit vor meiner erwähnten Publikation ausgeführt), möchte aber im Nachstehenden die alkalische Reduktion, die Darstellung der 3.4.5-Triamino-phenyl-1-arsinsäure mitteilen, die man z. B. nach der von mir für ähnliche Fälle ³⁾ angegebenen Eisenoxydul-Methode bewerkstelligen kann. Die Triaminophenyl-arsinsäure läßt sich nach den bekannten Verfahren ohne Schwierigkeit in das Hexaamino-arsenobenzol überführen.

Ich darf wohl an die Fachgenossen die Bitte richten, uns dieses Gebiet noch für einige Zeit zu überlassen.

Darstellung von 3.4.5-Triamino-phenyl-1-arsinsäure.

92.4 g Dinitro-arsanilsäure ⁴⁾ werden in 1400 ccm Wasser und 200 ccm 10-fachnormaler Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur gelöst. Hierauf läßt man unter gutem Rühren zufließen 3050 ccm (Überschuß) einer salz-

¹⁾ B. 45, 53 [1912].

²⁾ P.-A. B. 66891.

³⁾ B. 44, 3302 [1911] (*p*-Phenylendiamin-arsinsäure); vergl. A. Bertheim, B. 44, 3093 [1911], der die *o*-Nitro-arsanilsäure alkalisch mittels Hydrosulfits in die *o*-Phenylendiamin-arsinsäure überführte; s. ferner A. Bertheim, Handbuch der organischen Arsenverbindungen, S. 128 u. 129.

⁴⁾ L. Benda, B. 45, 53 [1912].

sauren Eisenchlorür-Lösung, die man durch Verdünnen von 1050 ccm einer Eisenchlorür-Lösung von 19.6% vol. Fe mit 2000 ccm Wasser hergestellt hat.

Man sorgt während des Einfließens der Eisenlösung durch zeitweiliges Zuführen von Natronlauge dafür, daß die Reduktionsflüssigkeit stets curcumaalkalisch bleibt,

Sobald alle Eisenlösung zugelaufen ist, wird in überschüssige Schwefelsäure (1 Gewichtsteil Schwefelsäure von 66° Bé : 1 Tl. Wasser) hineinfltriert; der Eisenschlamm wird mit warmem Wasser mehrmals ausgewaschen und die Waschwässer werden mit dem ersten Filtrat vereinigt. Aus der sauren Flüssigkeit fällt eine Verunreinigung in Form schwarzer Flocken aus. Um deren Abscheidung zu vervollständigen, setzt man soviel Natronlauge zu der Suspension, daß Kongopapier gerade noch gebläut wird, und filtriert nun.

Das Filtrat wird mit Natronlauge bis zum Verschwinden der blauen Kongoreaktion versetzt. Die neue Säure fällt hierbei in bräunlichen Nadeln aus. Nach mehrstündigem Stehen wird sie durch Abnutschen von der Mutterlauge getrennt. Ausbeute 46 g = 62% der Theorie. Aus der Mutterlauge können durch Eindampfen noch 7–8 g gewonnen werden, so daß die Gesamtausbeute etwa 72% beträgt.

Für die Analyse wurde die Substanz aus der 150-fachen Menge kochenden Wassers umkrystallisiert. Beim raschen Abkühlen erhält man nahezu farblose Nadelchen.

0.1614 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.1754 g CO₂, 0.0614 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 22.45 ccm N (16°, 747 mm).

C₆H₁₀O₂N₃As. Ber. C 29.15, H 4.04, N 17.00.
Gef. » 29.64, » 4.26, » 16.53.

Bequemer reinigt man die Verbindung, indem man 4.8 g davon in 200 ccm heißem Wasser + 15 ccm $\frac{1}{1}$ -Salzsäure auflöst, mit etwas Tierkohle versetzt, filtriert und das Filtrat mit 13–14 ccm $\frac{1}{1}$ -Lauge vermischt. Es krystallisieren weiße Nadelchen aus, die man absaugt und mit kaltem Wasser, Alkohol und schließlich Äther wäscht. Ausbeute 3.9 g. Nach der Analyse enthalten sie 1 Mol. Krystallwasser:

0.1235 g Sbst.: 0.1248 g CO₂, 0.0538 g H₂O. — 0.1189 g Sbst.: 17.0 ccm N (14°, 713 mm).

C₆H₁₀O₂N₃As, H₂O. Ber. C 27.17, H 4.52, N 15.85.
Gef. » 27.56, » 4.87, » 15.95.

Die 3.4.5-Triamino-phenyl-1-arsinsäure bildet farblose Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem Wasser ein wenig leichter löslich sind; in Alkohol sind sie selbst in der Hitze kaum löslich; in verdünnten Mineralsäuren, Ätzalkalien, Alkalicarbonaten lösen sie sich sehr leicht, in Natriumacetat-Lösung in der Kälte schwer, in der Wärme leicht, ebenso in 50-prozentiger Essigsäure.

Die salzsaure Lösung gibt mit Nitrit eine gelbliche Diazoverbindung, die mit Resorcin orange, mit R-Salz leuchtend blautichig rot kuppelt.

Die alkalische Lösung gibt mit Ferricyankalium sowie mit Natriumhypochlorit rote unbeständige Färbungen. Die ammoniakalische

Lösung reduziert Silbernitrat langsam. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure braun; diese Färbung schlägt rasch über Olivegrün nach Reinblau um¹⁾. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zersetzt sich die Substanz bei 170—175° unter Schwarzfärbung.

194. O. Sackur: Die Zustandsgleichung der Gase bei tiefen Temperaturen.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 8. April 1914.)

In einer Reihe von Abhandlungen habe ich nachzuweisen versucht, daß die sogen. »Quantenhypothese«²⁾ nicht nur auf Schwingungsvorgänge (Strahlung, spezifische Wärme fester Körper usw.), sondern auch auf die fortschreitende Bewegung der Gasmoleküle angewendet werden muß³⁾. Hierbei ergab sich zunächst, daß sich die sogen. chemische Konstante der einfachen Gase in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung aus dem Molekulargewicht und der universellen, aus Strahlungsmessungen bekannten Konstanten h berechnen ließ. Ferner konnte ich den Schluß ziehen, daß auch der Druck der idealen Gase bei tiefen Temperaturen nicht mehr dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz folgt, sondern stets größer ist als $\frac{RT}{V}$, und zwar sollte die Abweichung um so größer sein, je niedriger die Temperatur und je größer die Dichte des Gases ist. Nur bei unendlicher Verdünnung sollte das klassische Gasgesetz $PV = RT$ bei allen Temperaturen erfüllt sein.

Für Temperaturen und Dichten, bei denen die Abweichungen von dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz noch relativ klein sind, nimmt die früher von mir aufgestellte Zustandsgleichung die Form an:

$$PV = RT \left[1 + \frac{1}{12} \frac{A}{M} \frac{P^{2/3}}{T^{5/3}} + \frac{1}{10} \left(\frac{A}{M} \right)^{2/3} \frac{P^{1/3}}{T^{2/3}} \right] \quad . \quad (1).$$

¹⁾ Vergl. hierzu das Verhalten der 3.4.5-Triamino-benzoesäure (Sal-kowski, A. 168, 12).

²⁾ Vergl. z. B. Planck, B. 45, 5 [1912].

³⁾ W. (4) 36, 958 [1911]; 40, 67 [1913]. Jahresber. der Schles. Gesellsch. f. Vaterl. Kultur, Febr. 1913.