Eis, verdünnt noch mit 800 ccm Wasser und trägt 550 g krystallisiertes Natriumacetat in die Diazolösung ein. Hierauf wird so lange gerührt, bis die Kupplung der Diazoverbindung mit R-Salz verschwindet, was nach einigen Stunden der Fall zu sein pflegt. Damit ist der Austausch eines Chloratoms in der Dichlor-diazophenylarsinsäune gegen eine Hydroxylgruppe vollzogen. Man gibt jetzt zu der Diazolösung eine Lösung von 10.4 g β-Naphthol in 350 ccm Wasser, 70 ccm 10-n. Natronlauge und 60 g Soda und rührt 2 Stdn. Der Farbstoff fällt in kupferglänzenden, roten Massen aus. Er wird mit viel Wasser ausgekocht und die Filtrate angesäuert, wobei die Farbstoffsäure in hellroten Flocken ausfällt. Sie wird abgenutscht, in 400 ccm Wasser, 25 ccm 10-n. Natronlauge und 125 ccm 2-n. Natriumacetat-Lösung gelöst und dazu 125 g festes Hydrosulfit eingetragen. Man erwärmt nun die Lösung auf 40-45°, bis Entfärbung eingetreten ist. Dann wird schnell auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, sogleich vom ausgeschiedenen Aminonaphthol abgesaugt, das klare Filtrat noch mit 50 g Hydrosulfit, gelöst in 150 ccm Wasser, vereinigt und hierauf unter Turbinieren auf 60° erhitzt. Allmählich fällt die Arsenoverbindung in gelben Flocken aus. Nach ca. 1 Stde. werden diese abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und im absoluten Vakuum getrocknet.

Das 3.3'-Dioxy-4.4'-diamino-5.5'-dichlor-arsenobenzol ist leicht löslich in Natronlauge und Salzsäure; durch konzentrierte Salzsäure wird das Chlorhydrat ausgefällt. Mit Eisenchlorid gibt es keine Farbenreaktion.

Unser Präparat euthielt noch — wie die meisten mit Hydrosulfit hergestellten Arsenoverbindungen — etwas Asche, weshalb die Analyse von der Theorie etwas abweichende Werte ergab:

0.2983 g Sbst.: 0.1777 g Ag Cl. — 0.2886 g Sbst.: 0.1874 g Mg₂ As₂ O₇.

Ber. Cl 16.28, As 34.4.

Gef. » 14.7, » 31.33.

Atomyerhältnis Cl: As = 0.414:0.417 oder 1:1.

256. P. Karrer: Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. VII. Über eine eigenartige Lichtreaktion.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a/M.]
(Eingegangen am 22. Mai 1914.)

Wenn eine ätherische Lösung von 2-Nitro-phenyl-1-arsendichlorid, $\langle \underline{} \rangle$ As Cl_2 , längere Zeit der Belichtung mit Sonnen-

strahlen ausgesetzt wird, so scheiden sich nach und nach gelbe bis braungelbe, mikroskopische Kryställchen aus.

Es wurde jeweilen folgendermaßen verfahren:

3 g 2-Nitro-phenylarsenoxyd werden in ca. 30 ccm gewöhnlichem wasserhaltigem Äther suspendiert und tropfenweise soviel alkoholische Salzsäure zugefügt, bis Lösung eingetreten ist. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird hierauf in eine Bombenröhre oder ein ähnliches Gefäß eingefüllt, durch Gummistopfen und Paraffinkappe vollkommener Luftabschluß hergestellt und die Röhre während einiger Wochen dem intensiven Sonnenlicht ausgesetzt. Nach dieser Zeit haben sich am Boden und an den Wänden reichliche Mengen gelbbrauner Kryställchen abgeschieden. Diese werden abgenutscht, mit Äther ausgewaschen und direkt zur Analyse gebracht:

0.1770 g Sbst.: 0.2040 g CO₂, 0.0435 g H₂O₂. — 0.1706 g Sbst.: 8.6 ccm N (18.5°, 761 mm). — 0.1680 g Sbst.: 0.1122 g Mg₂ As₂O₇.

$$C_6H_6NO_4As$$
. Ber. C 31.3, H 2.60, N 6.06, As 32.46. Gef. » 31.43, » 2.75, » 5.84, » 32.23.

Der neue Körper zeigt folgende, ihn charakterisierende Eigenschaften:

- 1. er ist leicht löslich in Soda und Bicarbonat,
- 2. die Analyse stimmt genau auf die Formel C6 H6 NO4 As,
- 3. er ist unlöslich in kochendem Wasser.

Aus 1 ergibt sich nun, daß eine Arsinsäure vorliegen muß, denn nur die Arsinsäuren sind in Soda und Bicarbonat löslich, während sich die Arsenoxyde darin höchstens spurenweise auflösen. Außerdem spricht die Bildung von Salzen (Magnesiumsalz usw.) für eine Arsinsäure. Man könnte nun vor allem vermuten, daß bei dem länger dauernden Belichtungsprozeß einfach eine Oxydation des Arsenoxyds¹) zur 2-Nitro-phenylarsinsäure stattgefunden hätte:

$$\frac{\text{As O}}{\text{NO}_2} + 0 + \text{H}_2 \text{O} = \frac{\text{As O}_3 \text{ H}_2}{\text{NO}_2} .$$

Doch dem widerspricht das Resultat der Analyse, aus dem hervorgeht, daß sich die neue Substanz nur durch Aufnahme von I Mol. Wasser von dem Nitro-phenylarsenoxyd unterscheidet. Außerdem ist sie grundverschieden von der bereits bekannten 2-Nitro-phenylarsinsäure²), von der sie sich vor allem durch ihre enorme Schwerlöslichkeit

¹) In Wirklichkeit enthält die ätherische Lösung ja nicht das Arsenoxyd, sondern das Arsendichlorid. Doch ist das für alle folgenden Betrachtungen ganz gleichgültig, da solche Arsendichloride und noch viel leichter die kaum existenzfähigen Arsenoxychloride, RAsOCl₂, durch Wasser und Feuchtigkeit äußerst leicht in die Oxyde und Säuren übergeführt werden.

²⁾ Vergl. D. R.-P. 250264 von H. Bart.

in heißem Wasser unterscheidet. Es bleibt daher wohl nichts anderes übrig, als für den neuen Körper folgende Konstitution anzunehmen:

d. h. ihn als eine o-Nitroso-phenylarsinsäure aufzufassen. Er wäre aus dem Nitro-phenylarsenoxyd durch eine einfache Wanderung eines Sauerstoff-Atoms aus der Nitrogruppe nach dem Arsenrest entstanden:

Diese Umlagerung erinnert an die von Ciamician und Silber¹) gefundene Bildung der o-Nitroso-benzoesäure aus o-Nitro-benzaldehyd bei intensiver Belichtung. In einem Fall ist es die .CHO-Gruppe, im andren Fall die Gruppe .AsO, die durch die orthoständige Nitrogruppe intramolekular oxydiert wird. Es besteht hier eine hübsche Analogie zwischen Aldehyden und Arsenoxyden, ähnlich wie zwischen Carbonsäuren und Arsinsäuren bekanntlich manche Übereinstimmung herrscht²).

Ich verhehle mir nun allerdings nicht, daß der neue Körper manche Eigenschaft nicht zeigt, die man von einem Nitrosokörper erwarten sollte; so gibt er z. B. mit Aminoverbindungen in Eisessiglösung keine Azofarbstoffe, mit Chinaldin-jodmethylat keinen blauen Chinaldinfarbstoff. Doch ist es wohl möglich, daß eine hier leicht verständliche sterische Hemmung der Grund des negativen Ausfalls der Nitroso-Reaktionen ist. Ich habe mich z. B. auch davon überzeugt, daß die zum Vergleich herbeigezogene o-Nitroso-benzol-carbonsäure mit Chinaldin-jodmethylat keinen Farbstoff liefert und auch mit Aminen recht schwer reagiert. Auch die o-Dinitrosokörper von Zincke und Schwarz³) geben bekanntlich keine Nitroso-Reaktionen.

Unser Körper ist — das geht aus seiner enormen Schwerlöslichkeit in allen Lösungsmitteln hervor — jedenfalls sehr hoch polymerisiert; dieser Umstand dürfte wohl auch dazu beitragen, die Nitroso-Reaktionen zu verdecken.

Wenn ich demnach die gegebene Konstitutionsformel auch nicht durch charakteristische Reaktionen stützen kann, so scheint sie mir doch allen vorhandenen Tatsachen am besten gerecht zu werden.

¹⁾ B. 34, 2040 [1901].

²) Benda, B. 44, 3449 [1911]; Karrer, B. 47, 96 [1914].

³) A. 307, 37.