

## Mitteilungen.

39. P. Karrer:

**Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. IX.<sup>1)</sup>  
Über einige Stilben-arsinsäuren und ihre Derivate.**

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

(Eingegangen am 10. Februar 1915.)

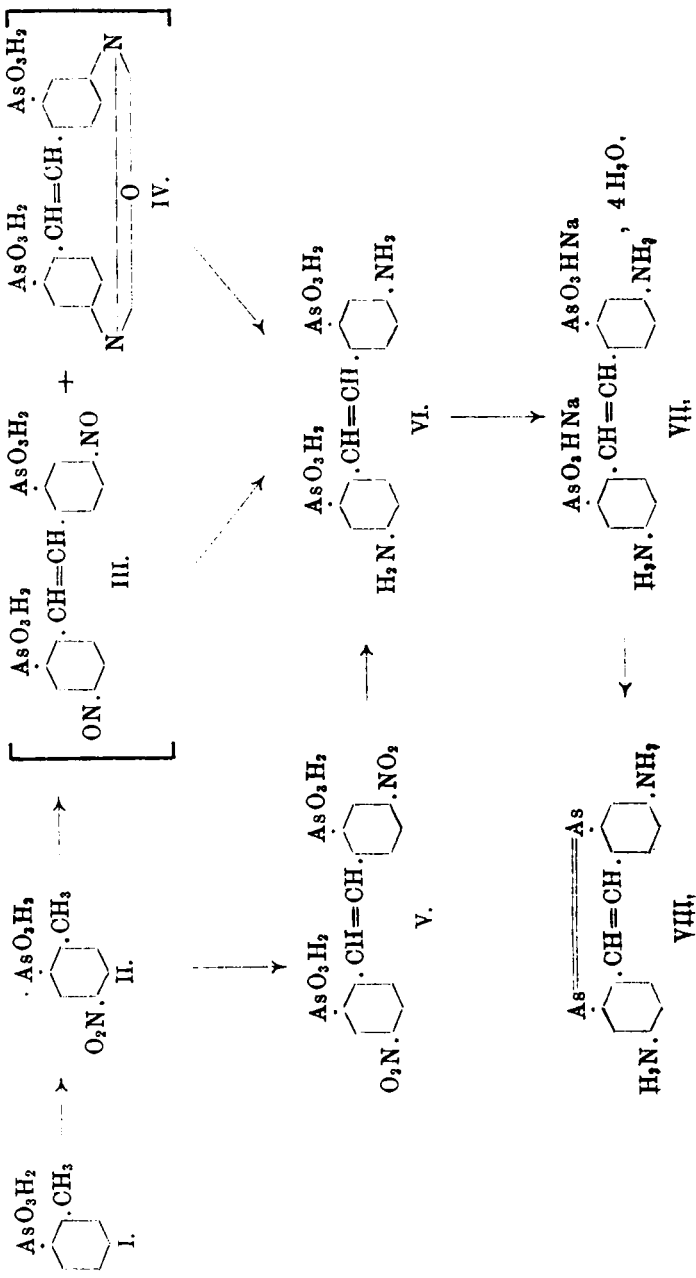
Gelegentlich anderer Untersuchungen machte ich die Beobachtung, daß sich gewisse aromatische Arsenverbindungen leicht in Stilben-arsinsäuren überführen lassen. Die Reduktionsprodukte dieser Stilben-arsinsäuren, die entsprechenden Arseno-stilben-Derivate, interessierten uns nun besonders deshalb, weil in ihnen die beiden Phenylreste durch zwei Brücken mit einander verknüpft sind. Es wurden darum auf Veranlassung von Exzellenz Ehrlich einige dieser Verbindungen etwas eingehender untersucht, worüber im Folgenden berichtet werden soll.

Zur Darstellung solcher Stilbenverbindungen wurde die alte Reaktion von Bender und Schultz<sup>2)</sup>, Einwirkung von Natronlauge auf *p*-Nitro-toluol-Derivate, benutzt. 2-Methyl-phenyl-arsinsäure<sup>3)</sup> (Formel I), die heute bequemer nach der Reaktion von H. Barth durch Arsenieren von diazotiertem *o*-Toluidin erhalten wird, wurde zur 5-Nitro-2-methyl-phenyl-arsinsäure (Formel II) nitriert. Diese Verbindung, mit mäßig konzentrierter Natronlauge erwärmt, gibt einen intensiv braunen, in Wasser äußerst schwer löslichen, alkalilöslichen Körper, wohl ein Gemenge von Dinitroso-stilben-diarsinsäure (Formel III), Azoxystilben-diarsinsäure (Formel IV) und Azostilben-diarsinsäure. Dieser Körper ist den im Handel befindlichen Farbstoffen Mikadobraun, Mikadoorange und Curcumin usw. analog gebaut<sup>4)</sup>. Bei der alkalischen Reduktion liefert dieses Farbstoffgemisch die 5.5'-Diamino-2.2'-stilben-1.1'-di-

<sup>1)</sup> VIII. Mitteilung, B. 47, 2275 [1914].

<sup>2)</sup> B. 19, 3234 [1886].      <sup>3)</sup> La Coste, A. 201, 255.

<sup>4)</sup> G. Schultz und P. Julius, Tabell. Übersicht der künstl. org. Farbstoffe, II. Aufl., S. 5 u. 6.

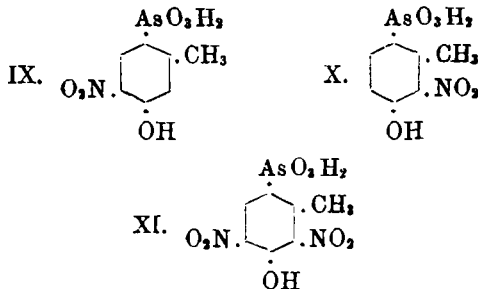


arsinsäure<sup>1)</sup> (Formel VI), die über das gut krystallisierende Dinatriumsalz (Formel VII) rein gewonnen werden kann.

Die 5.5'-Diaminostilben-diarsinsäure ist ein kanariengelber Körper, in Wasser äußerst schwer löslich, leicht löslich in Natriumbicarbonat, Soda, Natronlauge, ferner in überschüssiger Mineralsäure. Die alkalische Lösung entfärbt Kaliumpermanganat. Die Aminogruppen lassen sich glatt diazotieren. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung mittels Kaliumpersulfats, Hypochlorits usw. entstehen rotbraune bis braune Farbstoffe. — Das Dinatriumsalz krystallisiert in prächtigen, gelben, schillernden Blättchen und enthält Krystallwasser, das beim Trocknen nur langsam entweicht. Die Verbindung ist hygroskopisch.

Bei der Reduktion, z. B. mit Hydrosulfit, liefert die 5.5-Diamino-2.2'-stilben-diarsinsäure das 5.5'-Diamino-1.1'-arseno-2.2'-stilben, ein gelbes, amorphes Pulver (Formel VIII). Diazotiert und verkocht, gibt die Diaminostilben-diarsinsäure die 5.5'-Dioxy-2.2'-stilben-diarsinsäure, die sich auch zur entsprechenden Arsenoverbindung reduzieren läßt.

Es lag nun nahe, den Aufbau eines Diamino-dioxy-arsenostilbens vom Typus XVIII zu versuchen. Der einfachste Weg schien von der leider noch unbekanntesten 4-Oxy-5-nitro-2-methyl-phenyl-1-arsinsäure IX. auszugehen.



Nun hatte Hr. Prof. Berthelm früher schon die 2-Methyl-4-oxy-phenyl-arsinsäure hergestellt und nitriert, wobei eine Nitro-2-methyl-4-oxy-phenyl-arsinsäure resultierte, in der die Stellung der Nitrogruppe nicht bestimmt werden konnte. Diese Säure versuchte ich jetzt mit Natronlauge in ein Stilbenderivat umzuwandeln, aber ohne Erfolg;

<sup>1)</sup> Ich bezeichne die Stellung, in der die Stilbengruppe in die Arylkerne eingreift, mit 2, um für den Arsensäurerest wie bei allen andern Arsinsäuren die Stellung 1 zu reservieren.

diese Verbindung gibt die Stilbenreaktion nicht. Daraus muß gefolgert werden, daß die Nitrogruppe nicht die zur Methylgruppe *para*-ständige Stellung 5, sondern die Stellung 3 besetzt hat, und daß beim Nitrieren der 2-Methyl-4-oxy-phenyl-arsinsäure mit 1 Mol. Salpetersäure die 2-Methyl-3-nitro-4-oxy-phenyl-arsinsäure (Formel X) erhalten wird. Der Einwand, der allenfalls gegen diese Folgerung noch erhoben werden könnte, daß nämlich die Hydroxylgruppe die Stilbenreaktion verhindern könnte, wurde durch die Darstellung der 2-Methyl-4-oxy-dinitro-phenyl-arsinsäure widerlegt. Diese Verbindung, der nur die Formel der 2-Methyl-3.5-dinitro-4-oxy-phenyl-arsinsäure (XI.) zukommen kann und die also eine zur Methylgruppe *para*-ständige Nitrogruppe enthält, liefert beim Behandeln mit Natronlauge wieder leicht einen Stilbenfarbstoff.

Da es mir auch auf anderem Wege nicht glückte, die 2-Methyl-4-oxy-5-nitro-phenyl-arsinsäure darzustellen, so wurde zur Synthese des Diamino-dioxy-arsenostilbens folgender Weg eingeschlagen:

Durch Arsenieren von diazotiertem 2-Methyl-4-chlor-anilin wurde die 2-Methyl-4-chlor-phenyl-1-arsinsäure (Formel XII) erhalten. Diese lieferte beim Nitrieren eine Mononitroverbindung, die intensive Stilbenreaktion zeigte und der darum die Konstitution einer 2-Methyl-4-chlor-5-nitro-phenyl-arsinsäure (XIII.) zukommt.

Ich hegte die Hoffnung, daß sich diese beim Behandeln mit konzentrierter Natronlauge nicht nur in das Stilbenderivat verwandeln würde, sondern daß gleichzeitig unter dem Einfluß der *ortho*-ständigen Aminogruppe das Chlor durch Hydroxyl vertauscht würde. Dies war aber nicht der Fall: die Stilbenbildung tritt ein, das Chlor wird aber nicht herausgeworfen, offenbar weil ja die sofort entstehenden Nitroso- und Azoxygruppen nicht mehr aktivierend wirken. Es mußte darum ein Weg gesucht werden, der von der 2-Methyl-4-chlor-5-nitro-phenyl-arsinsäure unter Erhaltung der Nitrogruppe zum Stilbenderivat führte. Dabei erinnerten wir uns, daß A. Green und Wabl <sup>1)</sup> seinerzeit für diesen Zweck mit Erfolg einen Zusatz eines Oxydationsmittels bei der Behandlung mit Natronlauge empfohlen hatten. Wir verwandten als Oxydationsmittel Natriumhypochlorit und gelangten so wirklich zu der gesuchten 4.4'-Dichlor-5.5'-dinitro-2.2'-stilben-1.1'-diarsinsäure (XVI.). Diese ist ein krystallisierter, reinweißer Körper.

Sie tauscht das Chlor beim Behandeln mit konzentrierter Natronlauge gegen Hydroxyl aus, wobei die 4.4'-Dioxy-5.5'-dinitro-stilben-diarsinsäure (XVII.) resultiert, die zum Diamino-dioxy-arsenostilben reduziert werden kann. Allerdings gelang es mir wegen

<sup>1)</sup> B. 30, 3097 [1897].



der unerfreulichen physikalischen Eigenschaften und dem Mangel einer Reinigungsmethode nicht, letztere Verbindung analysenrein zu erhalten; sie war glatt alkalilöslich und chlorfrei, zeigte aber einen etwas zu hohen Arsengehalt.

Ich möchte noch anschließen, daß aus der 2-Methyl-5-nitro-phenyl-arsinsäure (II.) durch Behandeln mit Natronlauge und Hypochlorit auch die 5.5'-Dinitro-2.2'-stilben-diarsinsäure hergestellt wurde. Sie ist rein-weiß, schön krystallisiert, gibt mit Phenylhydrazin erwärmt eine Dunkelrotfärbung und mit Aceton in alkalischer Lösung ein rot-braunes Kondensationsprodukt.

Was die biologischen Eigenschaften der Stilbenarsinsäuren anbelangt, so haben die bisher untersuchten Verbindungen den Erwartungen nicht entsprochen. Näheres sei für später vorbehalten.

### Experimenteller Teil.

#### 2-Methyl-phenyl-1-arsinsäure (Formel I).

53 g *o*-Toluidin werden in 500 ccm Wasser + 165 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1.19 gelöst und bei +5° mit einer Lösung von 35 g Natriumnitrit in 140 ccm Wasser diazotiert. Zu dieser Diazolösung läßt man eine Lösung von 130 g Natriumarsenit in 260 ccm Wasser langsam zufließen und tropft hierauf unter Turbulenzen noch 100 ccm 10-n. Natronlauge zu. Dieses Reaktionsgemisch wird einige Stunden stehen gelassen, dann von dem ausgeschiedenen Harz abgossen, mit 300 ccm konzentriertem Ammoniak versetzt und durch Zufügen von 75 ccm 30-prozentigem Wasserstoffsperoxyd der noch unveränderte Arsenik oxydiert. Hierauf gibt man 21 <sup>2</sup>/<sub>3</sub>-n. Magnesiummischung zu, wodurch alle in der Flüssigkeit vorhandene Arsensäure ausgefällt wird. Von diesem Niederschlag wird abgenutzt und das klare Filtrat zum Sieden erhitzt, wobei dann das in der Hitze schwer lösliche Magnesiumsalz der 2-Methyl-phenyl-1-arsinsäure ausfällt. Es wird abgenutzt, mit heißem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen.

Zur Gewinnung der freien Arsinsäure wird das Magnesiumsalz durch Erhitzen mit 52 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.12 und etwas Wasser zerlegt. Aus der filtrierten, klaren Lösung krystallisiert die 2-Methyl-phenyl-1-arsinsäure in guter Ausbeute aus. Aus Wasser umkrystallisiert bildet sie zentimeterlange farblose Nadeln, die bei 160° schmelzen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> La Coste und Michaelis fanden den Schmelzpunkt bei 159—160° A. 201, 255.

Die Ausbeute aus 53 g *o*-Toluidin betrug bis zu 20 g umkry-  
stallisierte Methyl-phenyl-arsinsäure.

#### 2-Methyl-5-nitro-phenyl-1-arsinsäure (Formel II).

5 g der 2-Methyl-phenyl-1-arsinsäure werden in ein Gemisch von 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 20 g Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.49 bei einer Temperatur zwischen + 20—35° eingetragen. Man läßt die Mischung  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen und gießt dann in das sechsfache Volumen Wasser. Die Hauptmenge der Schwefelsäure wird durch konzentrierte Natronlauge abgestumpft, worauf sich dann beim Erkalten die 2-Methyl-5-nitro-phenyl-1-arsinsäure in schönen, filzigen Nadeln ausscheidet. Sie ist reinweiß, in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Bei 230° färbt sie sich braun, um bei 261° zu schmelzen.

Isomere Nitro-methyl-phenyl-arsinsäuren, die ja bei der Nitrierung eventuell gleichzeitig entstehen könnten, wurden nicht beobachtet.

Die Arsenbestimmung bereitete erhebliche Schwierigkeiten, da die 2-Methyl-5-nitro-phenyl-arsinsäure sich selbst beim Erhitzen mit Salpeter-Schwefelsäure auf 320° im Rohr nicht vollkommen zersetzt. Die Substanz wurde deshalb zuerst durch trocknes Erhitzen und Glühen im Rohr zerstört.

0.1641 g Sbst.: 0.1966 g CO<sub>2</sub>, 0.0474 g H<sub>2</sub>O. — 0.1880 g Sbst.: 0.1124 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 32.18, H 3.08, As 28.74.  
Gef. » 32.67, » 3.23, » 28.85.

#### Stilben-Farbstoff vom Mikadobraun-Typus.

30 g der 2-Methyl-5-nitro-phenyl-arsinsäure werden in einem Gemisch von 150 ccm 10-n. Natronlauge und 50 ccm Wasser gelöst und  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade auf 90° erwärmt, bis die Schmelze tiefbraun gefärbt ist. Dann verdünnt man mit dem zehnfachen Volumen Wasser und säuert mit konzentrierter Salzsäure an, wobei der Farbstoff in rotbraunen, voluminösen Flocken ausfällt. Die ganze Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt, der Niederschlag heiß abgenußt, mit heißem Wasser gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Er ist in allen geprüften Solvenzien, ausgenommen Alkalien, unlöslich. Zweifellos liegt ein kompliziertes Farbstoffgemisch von Dinitroso-, Azoxy- und Azo-stilben-diarsinsäure vor. Es wurde darum auch auf ein Analysieren des nicht einheitlichen Produktes verzichtet.

#### 5.5'-Dinitro-2.2'-stilben-1.1'-diarsinsäure (Formel V).

5 g der 2-Methyl-5-nitro-phenyl-1-arsinsäure werden mit 50 ccm 10-n. Natronlauge, 50 ccm Wasser und 35 ccm Natriumhypochlorit-

lösung von 5.5 % Chlorgehalt auf dem Wasserbad 5 Minuten auf 90° erwärmt. Dann wird die noch heiße Flüssigkeit mit konzentrierter Salzsäure angesäuert, wobei ein dicker Krystallbrei der Dinitrostilben-diarsinsäure ausfällt. Die Verbindung ist reinweiß, hübsch krystallisiert, sehr schwer löslich in kaltem und heißem Wasser und Alkohol. Die alkalische Lösung gibt, mit etwas Aceton erwärmt, ein rotbraunes Kondensationsprodukt; beim Erwärmen mit etwas Phenylhydrazin tritt eine rote Färbung auf.

0.1705 g Sbst.: 0.2012 g CO<sub>2</sub>, 0.0394 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. Ber. C 32.43, H 2.31.

Gef. » 32.17, » 2.59.

### 5.5'-Diamino-2.2'-stilben-1.1'-diarsinsaures Natrium (VII).

20 g des Stilbenfarbstoffes (Dinitroso-azoxystilben-diarsinsäure) werden in 200 ccm 10-n. Natronlauge und 400 ccm Wasser gelöst und am Rückflußkühler 12 Stunden lang gekocht, wobei man nach und nach 50 g Zinkstaub zufügt. Die dunkelbraune Lösung entfärbt sich bald, doch bei Zutritt von Luft tritt anfangs immer wieder Braunfärbung ein, wie bei einer Küpe. Nach mehrstündigem Kochen mit Zinkstaub kommt die Braunfärbung nach Luftzutritt immer weniger zum Vorschein und nach etwa 12 Stunden ist die Reaktion nahezu vollständig. Dann wurde noch mit etwa 30 g Natriumhydrosulfit versetzt und heiß direkt in verdünnte überschüssige Salzsäure filtriert. Dabei fällt ein braunes, amorphes Produkt aus, das noch sehr unrein ist. Es wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, dann in 50–80 ccm 10-prozentiger Sodalösung heiß gelöst und zur vollständigen Entfärbung mit ca. 20 g Hydrosulfit gekocht. Hernach wird heiß filtriert. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung herrlich schillernde, gelbbraune Blättchen ab, die das Dinatriumsalz der 5.5'-Diamino-2.2'-stilben-1.1'-diarsinsäure sind. Man nutsch ab, wäscht mit Eiswasser, Alkohol und Äther aus und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um.

Dieses Dinatriumsalz ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht, in heißem jedoch sehr leicht löslich. Es enthält Krystallwasser und ist überdies recht hygroskopisch. Ein im absoluten Vakuum getrocknetes Präparat enthielt 4 Moleküle Krystallwasser. Es entweicht beim Trocknen bei 110–120° nur langsam, wobei dann die Krystallblättchen zerfallen. Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch.

0.1230 g Sbst.: 0.1348 g CO<sub>2</sub>, 0.0446 g H<sub>2</sub>O. — 0.1478 g Sbst.: 2.75 ccm  $\frac{1}{2}$ -n. HCl (Kjeldahl). — 0.0968 g Sbst.: 0.0525 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.5146 g Sbst. getrocknet bei 120° verloren 0.0610 g H<sub>2</sub>O.





Ber. C 29.28, H 3.83, N 4.87, As 26.10, H<sub>2</sub>O 12.54.

Gef. » 29.88, » 4.06, » 5.21, » 26.16, » 11.85.

Die 5.5'-Diamino-2.2'-stilben-diarsinsäure (Formel VI) wird aus dem Natriumsalz gewonnen, indem man die wäßrige Lösung dieses Salzes mit Mineralsäure bis zur eben kongosauren Reaktion versetzt. Dabei fällt die Diamino-stilben-diarsinsäure in gelben Flocken aus. Sie ist leicht löslich in Alkalien, auch in überschüssiger Mineralsäure. Die salzsaure Lösung gibt mit Dimethylamino-benzaldehyd einen roten Niederschlag der Schiffschen Base.

0.1833 g Sbst.: 0.2444 g CO<sub>2</sub>, 0.0585 g H<sub>2</sub>O. — 0.1612 g Sbst.: 0.1104 g Mg<sub>2</sub>As<sub>7</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. Ber. C 36.67, H 3.49, As 32.75.

Gef. » 36.36, » 3.57, » 33.04.

#### 5.5'-Diamino-1.1'-arseno-2.2'-stilben (Formel VIII).

Diese Verbindung wird bei der durchgreifenden Reduktion der Diamino-stilben-diarsinsäure erhalten. Man löst z. B. 3 g des Dinatriumsalzes in 100 ccm warmem Wasser, fügt dann eine Lösung von 20 g Hydrosulfit in 100 ccm Wasser und erwärmt dieses Gemisch einige Zeit auf 50—60°. Die ausgeschiedenen gelben Flocken werden abgesaugt und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Die Verbindung ist unlöslich in Alkalien und auch sehr wenig löslich in überschüssiger Mineralsäure.

#### 2-Methyl-3.5-dinitro-4-oxy-phenyl-arsinsäure (Formel XI).

9 g 2-Methyl-4-oxy-phenyl-arsinsäure werden in 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst, die Lösung unterhalb 0° abgekühlt und bei ca. — 5° ein Gemisch von 7 g Salpetersäure (d = 1.4) und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure zugetropft. Nachher läßt man die Temperatur allmählich auf + 18° steigen, läßt 1/2 Stunde stehen und gießt schließlich auf 150 g Eis. Es scheidet sich bald ein dicker Krystallbrei der 2-Methyl-3.5-dinitro-4-oxy-phenyl-arsinsäure aus. Die Verbindung wird aus heißem Wasser, in dem sie sich leicht löst, unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Sie wird dann in prachtvollen, bis 2 cm langen, gelben Nadeln erhalten, die krystallwasserhaltig sind. Beim Trocknen bei 75° im Trockenschrank verlieren sie das Krystallwasser, werden weiß und verwittern.

Die Substanz gibt, mit konzentrierter Natronlauge erwärmt, einen Stilbenfarbstoff.

Stickstoffbestimmung der bei 75° getrockneten Verbindung: 0.2317 g Sbst. 7.0 ccm 1/5-n. Säure (nach Kjeldahl).

C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>As. Ber. N 8.69. Gef. N 8.47.

## 2-Methyl-4-chlor-phenyl-1-arsinsäure (Formel XII).

45 g *p*-Chlor-*o*-toluidin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \cdot \text{Cl}$ , werden in 200 ccm Salzsäure

vom spez. Gewicht 1.19 und 300 ccm Wasser fein suspendiert und hierauf bei  $+5^\circ$  mit 150 ccm 2-fachnormaler Nitritlösung diazotiert, wobei eine klare Lösung resultiert. Zu dieser Diazolösung fügt man nach und nach eine Lösung von 130 g Natriumarsenit in etwa 200 ccm Wasser und gibt dann tropfenweise so viel 10-fachnormale Natronlauge zu, bis die Reaktion der Flüssigkeit stark alkalisch ist (ca. 200 ccm). Hierbei tritt Stickstoffentwicklung auf. Nach beendeter Reaktion oxydiert man den unverbrauchten Arsenik durch Zusatz von 75 ccm 30-prozentigem Wasserstoffsperoxyd und setzt dann 2 l  $\frac{2}{3}$ -normaler Magnesiummischung zu, wodurch alle Arsensäure ausgefällt wird. Dieser Niederschlag wird abgenutscht, das Filtrat zum Sieden erhitzt und das hierbei ausfallende Magnesiumsalz der 2-Methyl-4-chlor-phenyl-arsinsäure an der Saugpumpe abgesaugt. Die Ausbeute an Magnesiumsalz beträgt nur etwa 8 g.

Zur Gewinnung der freien Säure wird das Magnesiumsalz durch Erhitzen mit 30 ccm konzentrierter Salzsäure + 200 ccm Wasser zerlegt. Aus der heiß filtrierten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die 2-Methyl-4-chlor-phenyl-arsinsäure in weißen Nadeln aus. Sie ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Bei  $195^\circ$  erweicht sie, um bei  $199^\circ$  zu schmelzen.

0.2250 g Sbst.: 0.1402 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3\text{ClAs}$ . Ber. As 29.9. Gef. As 30.07.

## 2-Methyl-4-chlor-5-nitro-phenyl-1-arsinsäure (Formel XIII).

Die Nitrierung der 2-Methyl-4-chlor-phenyl-arsinsäure verläuft folgendermaßen:

5 g werden bei einer Temperatur zwischen  $30^\circ$  und  $40^\circ$  in ein Gemisch von 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 20 ccm konzentrierter Salpetersäure eingetragen. Diese Mischung läßt man  $\frac{1}{4}$  Stunde stehen und gießt dann in 300 ccm Wasser. Hierbei fällt die 2-Methyl-4-chlor-5-nitro-phenyl-1-arsinsäure in weißen, glänzenden Blättchen aus; sie ist leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. Aus Wasser umkrystallisiert, bildet sie prachtvolle große Schuppen. Schmp.  $215^\circ$ .

0.1187 g Sbst.: 0.0588 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{NClAs}$ . Ber. Cl 12.02. Gef. Cl 12.25.

## Stilben-Farbstoff aus 4-Chlor-5-nitro-2-methyl-phenyl-arsinsäure.

3 g 2-Methyl-4-chlor-5-nitro-phenyl-arsinsäure werden mit 5 ccm Wasser und 15 ccm 10-fachnormaler Natronlauge  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem

Wasserbad erwärmt, dann die Schmelze mit 200 ccm Wasser verdünnt und angesäuert. Hierbei fällt der Stilbenfarbstoff in braunroten Flocken aus; er wird mit heißem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen. Die Farbe der alkalischen Lösung ist etwas violetter als diejenige der nicht chlorierten Verbindung.

Die Analyse ergab, daß Chlor in nennenswertem Betrag durch die Natronlauge-Behandlung nicht verdrängt wurde.

4.4'-Dichlor-5.5'-dinitro-2.2'-stilben-1.1'-diarsinsäure  
(Formel XVI).

5 g der 2-Methyl-4-chlor-5-nitro-phenyl-arsinsäure werden mit 40 ccm Natriumhypochlorit-Lösung von 5.5% Chlorgehalt, 30 ccm 10-fachnormaler Natronlauge und 20 ccm Wasser 5 Minuten lang auf dem Wasserbad auf 90° erwärmt; hierauf wird mit Salzsäure in der Hitze angesäuert. Die Stilbenverbindung fällt als weißes, krystallinisches Pulver aus. Sie ist sehr schwer löslich in heißem Wasser.

0.2352 g Sbst.: 0.1104 g AgCl.

$C_{14}H_{10}O_{10}N_2Cl_2As_2$ . Ber. Cl 11.94. Gef. Cl 11.61.

5.5'-Diamino-4.4'-dioxy-1.1'-arseno-2.2'-stilben (Formel XVIII).

5 g der 4.4'-Dichlor-5.5'-dinitro-2.2'-stilben-diarsinsäure wurden in 50 ccm 10-n. Natronlauge und 10 ccm Natriumhypochlorit-Lösung von 5.5% Chlorgehalt 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt; dann wird mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Dabei fällt die 5.5'-Dinitro-4.4'-dioxy-2.2'-stilben-diarsinsäure in gelblichbraunen Flocken aus. Dieser mit Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wird in verdünnter Natronlauge gelöst und nach bekannter Methode mit Hydrosulfit oder einer heißen, jodkalihaltigen, salzsauren Zinnchlorürlösung reduziert.

Die erhaltene gelbbraune Arsenverbindung löst sich leicht in Natronlauge und enthält nach der Analyse kein Chlor mehr. In Säuren ist sie unlöslich. Die Arsenbestimmung ergab etwas zu hohe Werte, eine Reinigungsmethode konnte nicht gefunden werden.