

**44. A. Bertheim†: Über sekundäre aliphatisch-aromatische Arsinsäuren und deren Reduktionsprodukte, speziell 3.3-Diamino-4.4-dioxy-diphenyl-dimethyl-diarsin<sup>1)</sup>.**

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

(Eingegangen am 16. Februar 1915.)

»Die von Ehrlich geschaffene und so überaus glanzvoll durchgeführte Chemotherapie der Arsenverbindungen hat die chemische Synthese und die biologische Untersuchung äußerst zahlreicher Arsenverbindungen bedingt.

Mit verschwindenden Ausnahmen gehören alle diese Körper zur Klasse der primären aromatischen Arsenverbindungen, d. h. sie enthalten auf einen Benzolkern ein Arsenatom.

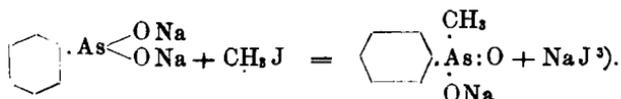
Es erschien daher von großem Interesse, auch weiter solche Substanzen in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen, die auf ein Arsenatom mehr als einen organischen Rest enthalten. Sieht man von den bereits bekannten aliphatischen Verbindungen ab, so bieten sich chemisch-systematisch in erster Linie dar solche Körper, welche auf ein Arsenatom einen aliphatischen und einen aromatischen Rest enthalten. Diese Körper erscheinen biologisch interessant, weil einmal in ihrem Benzolkern haptophore Gruppen wie bei den primären Arsenverbindungen angebracht werden können, andererseits stellen sie Verbindungen vom Kakodyltypus dar, und die Kakodylsäure ist eine interessante Substanz, insofern über ihre medizinische Bedeutung die Ansichten sich diametral gegenüberstehen, wie dies zugleich mit einschlägigen Versuchen noch neuerdings von Castelli<sup>2)</sup> gezeigt worden ist.

<sup>1)</sup> Die nachfolgende Arbeit wurde von meinem leider zu früh verstorbenen Mitarbeiter, Hrn. Prof. Dr. A. Bertheim ausgeführt, und die in Anführungszeichen gesetzte Einleitung ist von ihm kurz vor seinem unerwarteten Tode niedergeschrieben worden. Der übrige Teil wurde von Dr. Hugo Bauer nach den hinterlassenen Aufzeichnungen zusammengestellt. Bertheim hat dieses interessante Kapitel der sekundären Arsinsäuren mit seinem bekannten großen Geschick und ganz besonderer Liebe bearbeitet und sich noch über die schönen, prächtig krystallisierten Körper sehr gefreut. In der Tat war es überraschend, daß Verbindungen vom Kakodyltypus im Gegensatz zu den amorphen Arsenverbindungen in solcher schönen Krystallform aufzutreten vermögen. Es ist tief zu beklagen, daß diese Arbeit den Abschluß eines so begabten und seiner Wissenschaft mit solcher Hingabe gewidmeten Lebens darstellen muß.

P. Ehrlich.

<sup>2)</sup> Archiv für Schiffs- und Tropenhygiene 16, 605 [1912].

Es sind nun derartige aromatisch-aliphatische sekundäre Arsinverbindungen bisher kaum bekannt gewesen<sup>1)</sup>. Einen neuen Weg zu ihrer Synthese haben Ehrlich und Bertheim<sup>2)</sup> beschritten. Sie haben damals die Vermutung ausgesprochen, daß ihre Methode allgemeiner Anwendung fähig sein dürfte. Diese Annahme habe ich nun in vollem Maße bestätigen können. In der Tat, läßt man auf ein beliebiges, primäres aromatisches Arsinoxyd bei Gegenwart von Alkali ein Halogenalkyl einwirken, so findet mehr oder minder lebhaftere Reaktion statt derart, daß eine sekundäre, aromatisch-aliphatische Arsinsäure gebildet wird:



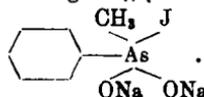
Diese bleibt als Natriumsalz in Lösung, aus der sie durch Ansäuern abgeschieden oder in andern Fällen mit Hilfe besonderer Methoden isoliert werden kann.«

Als besonders reaktionsfähig erwiesen sich die Alkyljodide, während die Chloride sich nur langsam oder erst beim Erwärmen umsetzen. Außer Methyl- und Äthyljodid wurden auch Isoamyljodid und Benzylchlorid, das im Gegensatz zu den rein aliphatischen Chloriden leicht reagierte, in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Die durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Phenyl-arsinoxyd entstehende Phenyl-benzyl-arsinsäure zeigt die interessante Eigenschaft, durch Salzsäure wieder in die Komponenten zurückverwandelt zu werden:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{As}(\text{O.OH})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{AsO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Der bei Anwendung der Alkyljodide bei der Reaktion sich bildende Jodwasserstoff erwies sich bei der Isolierung der Arsinsäuren als störend und mußte entfernt werden. Durch Zusatz von Silbernitrat bei Gegenwart von Salpetersäure wurde das Jodsilber abgeschieden, und aus dem Filtrat wurde durch Neutralisation mit Ammoniak das Silbersalz der Arsinsäure ausgefällt, aus dem sich dann

<sup>1)</sup> Vergl. Winmill, Soc. 101, 720 ff. [1912].      <sup>2)</sup> B. 43, 925 [1910].

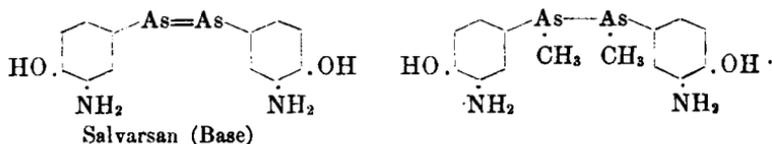
<sup>3)</sup> Intermediär dürfte ein Anlagerungsprodukt entstehen:



Der Hergang entspricht, wie schon von Ehrlich und Bertheim l. c. bemerkt, der Bildung primärer aliphatischer Arsinsäuren aus Natriumarsenit und Halogenalkyl, also der sogenannten Meyerschen Reaktion, als deren Erweiterung er sich darstellt.

die freie Säure gewinnen ließ. Der Umweg über die Silbersalze wurde vermieden, wenn die Reaktionsflüssigkeit mit Chlorsilber bis zur Entfernung der Jodionen behandelt wurde. Aus dem Filtrat konnte dann die Arsinsäure durch Ansäuern ausgeschieden werden.

Von den Substitutionsprodukten des Phenylarsinoxyds bot außer der atoxyigen Säure (*p*-Amino-phenyl-arsinoxyd) besonders das 3-Nitro-4-oxy-phenyl-arsinoxyd Interesse, da bei durchgreifender Reduktion das durch seine Beziehung zum Salvarsan bemerkenswerte 3.3-Diamino-4.4-dioxy-diphenyl-dimethyl-diarsin entsteht:



Die dem Salvarsan und dessen Base eigentümliche hellgelbe Farbe ist hier durch Aufhebung der Arsen-Doppelbindung vollständig verschwunden, ein Vorgang, der sich auch in biologischer Beziehung bemerkbar macht: die Giftigkeit ist dem Salvarsan gegenüber erhöht, während die therapeutische Wirkung herabgesetzt ist. Im Gegensatz zu Salvarsan und den meisten Arseno-Verbindungen ließen sich die Salze der Substanz in schön krystallisierter Form erhalten.

Auch die hier beschriebenen sekundären Arsinsäuren zeichnen sich durchweg durch eine hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus. Ebenso wie die Kakodylsäure zeigen sie amphoteren Charakter, in dem sie sowohl mit Basen wie mit Säuren Salze bilden. Hervorzuheben ist ihre große Beständigkeit gegen Oxydation durch Salpetersäure. Die zur Analyse mit Salpetersäure im Einschlußrohr auf 250° erhitzten Substanzen waren nach einem Tage noch nicht vollständig zersetzt. Beim Verdünnen mit Wasser schieden sich Flocken ab, und beim folgenden Ammoniakalisch-machen trat Rotfärbung auf, die offenbar durch eine Nitroverbindung hervorgerufen wurde. Ein Erhitzen von zweitägiger Dauer erwies sich zur vollkommenen Oxydation der Verbindungen als notwendig.

### Experimentelles.

#### Phenylarsinoxyd + Methyljodid.

#### Phenyl-methyl-arsinsäure, $(C_6H_5)(CH_3)AsO.OH$ .

16.8 g Phenyl-arsinoxyd ( $\frac{1}{10}$  Mol) wurden mit 80 ccm Alkohol und 20 ccm 10*n*-Natronlauge in Lösung gebracht und mit 8 ccm Methyljodid versetzt. Unter lebhafter Erwärmung trat Reaktion ein.

Das Gemisch wurde über Nacht stehen gelassen und mit 300 ccm Wasser aufgenommen. Zur Entfernung des Jodwasserstoffs wurde unter Umrühren eine Lösung von 25 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser zugetropft, während gleichzeitig mit 50 ccm Salpetersäure 1.12 angesäuert wurde. Das ausgeschiedene Jodsilber wurde abgesaugt, das Filtrat mit ganz wenig Tierkohle versetzt und durch ein dickes Faltenfilter geklärt. Nach einem weiteren Zusatz von einer Lösung von 25 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser wurde das Silbersalz durch Zutropfen von 17 ccm konzentriertem Ammoniak unter kräftigem Rühren ausgefällt. Zur völligen Neutralisation erwies sich noch ein kleiner Zusatz von Ammoniak als notwendig. Der dicke, weiße Niederschlag des Silbersalzes wurde abgesaugt, erst mit 50-prozentigem, dann mit 96-prozentigem Alkohol, schließlich mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 22.1 g. Das trockne Silbersalz stellte eine zähe Masse dar, die sich schwer zerreiben ließ und dabei stark elektrisch wurde.

0.2819 g Sbst.: 0.1313 g AgCl.

$C_7H_8O_2AsAg$ . Ber. Ag 35.18. Gef. Ag 35.06.

#### Isolierung der Säure.

20.85 g Silbersalz, 200 ccm Wasser und 35 ccm 2*n*-Salzsäure wurden in einem weithalsigen Kolben unter Turbinieren längere Zeit erhitzt. Vom Chlorsilber wurde abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbad bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft. Beim Erkalten schieden sich prachtvolle, derbe Prismen ab, die zu massiven Gebilden vereinigt waren. Die Ausbeute betrug nach dem Abpressen auf Ton und Trocknen im Exsiccator 9.3 g, aus der Mutterlauge wurden noch 3.3 g erhalten. Zum Umkrystallisieren wurden 3 g in 6 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle heiß gelöst, dazu 30 ccm Aceton gefügt und filtriert. Nach weiterem Zusatz von 30 ccm Aceton begann alsbald die Krystallisation. Die abgeschiedenen, feinen, reinweißen, seidenglänzenden Nadelchen wurden mit Aceton und Äther gewaschen und zeigten einen Schmelzpunkt von 179.5° (nach vorherigem Erweichen).

Die Phenyl-methyl-arsinsäure ist sehr löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer in Aceton und Äther. Die wäßrige Lösung reagiert nicht auf Methylorange, wohl aber auf Lackmus und läßt sich mit Bariumhydroxyd titrieren.

0.1751 g Sbst.: 0.2694 g CO<sub>2</sub>, 0.0673 g H<sub>2</sub>O. — 0.1623 g Sbst.: 0.2499 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O. — 0.2035 g Sbst.: 0.1591 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

$C_7H_8O_2As$ . Ber. C 42.00, H 4.50, As 37.50.

Gef. » 41.96, 41.99, » 4.30, 4.23, » 37.75.

Titration mit Bariumhydroxyd: 0.4132 g Sbst.: 20.67 ccm  $\frac{1}{10}n$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.  
Ber. 20.66 ccm.

### Salze der Phenyl-methyl-arsinsäure.

Das Bariumsalz wurde erhalten, indem die Säure in überschüssigem Barytwasser gelöst wurde. Der Überschuß wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt und das Filtrat vom Bariumcarbonat auf dem Wasserbade eingedampft. Der so erhaltene Sirup lieferte über Schwefelsäure ein weißes, hygroskopisches Pulver, dessen wäßrige Lösung schwach sauer auf Lackmus reagierte.

Das Bleisalz wurde durch Auflösen von Bleioxyd in der Säure erhalten und stellte ein weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver dar.

Quecksilberchlorid liefert mit der mit Ammoniak möglichst genau neutralisierten Säurelösung einen weißen Niederschlag eines Quecksilbersalzes, das schwerer löslich war als das Silbersalz.

Das Chlorhydrat wird durch Wasser hydrolytisch gespalten und läßt sich mit Bariumhydroxyd bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator titrieren.

0.3141 g Sbst.: 0.1876 g AgCl. — 0.3048 g Sbst.: 25.42 ccm  $\frac{1}{10}n$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

$C_7H_9O_2As, HCl$ . Ber. HCl 15.43. Gef. HCl 15.19, 15.20.

Das Nitrat wird aus der wäßrigen Lösung der Säure durch Zusatz von verdünnter Salpetersäure als krystallinischer Niederschlag ausgefällt.

0.3054 g Sbst.: 23.14 ccm  $\frac{1}{10}n$ -Ba(OH)<sub>2</sub>.

$C_7H_9O_2As, HNO_3$ . Ber. HNO<sub>3</sub> 23.95. Gef. HNO<sub>3</sub> 23.89.

### Phenyl-arsinoxyd + Äthyljodid.

#### Phenyl-äthyl-arsinsäure, $(C_6H_5)(C_2H_5)AsO.OH$ .

Methode I. Die Darstellung des Silbersalzes sowie die Isolierung der freien Säure wurde wie bei der Methylverbindung vorgenommen. Beim Eindampfen der Säurelösung schied sich die Säure zunächst in braunen Öltropfen ab, die allmählich erstarrten und aus Essigester umkrystallisiert wurden.

Methode II. 8.4 g Phenyl-arsinoxyd ( $\frac{1}{20}$  Mol) wurden mit 40 ccm Alkohol und 10 ccm 10*n*-Natronlauge in Lösung gebracht und mit 4 ccm Jodäthyl (mit Quecksilber entfärbt) versetzt. Nach längerem Stehenlassen wurde mit 150 ccm Wasser verdünnt und die entstandene Trübung mit Äther ausgeschüttelt. Unter heftigem Rühren wurde nun frisch gefälltes Chlorsilber aus 12.5 g Silbernitrat eingetragen, bis eine filtrierte Probe sich als frei von Iodion erwies. Das vom Jodsilber abgesaugte Filtrat wurde mit so viel Salzsäure versetzt, bis die Reaktion auf Kongopapier eben auftrat, und nach Zusatz von Tierkohle auf dem

Wasserbad konzentriert. Nach dem Abfiltrieren von der Tierkoble wurde auf dem Wasserbade, zuletzt unter gutem Umrühren, zur Trockne eingedampft. Das so erhaltene Gemenge von Sirup mit Krystallen wurde im Vakuum getrocknet und aus Essigester umkrystallisiert. Ausbeute 7.8 g. Unter dem Mikroskop erscheint die Substanz in Form von farblosen, vierseitigen, mit Pyramiden kombinierten Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei raschem Erhitzen bei 108° (nach vorherigem Erweichen).

Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform, Alkohol, Methylalkohol und Eisessig. Aceton löst etwas schwerer, ebenso Benzol. Äther und Petroläther lösen schwer.

0.1646 g Sbst.: 0.2702 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O. — 0.2012 g Sbst.: 0.1474 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>As. Ber. C 44.86, H 5.14, As 35.05.

Gef. » 44.77, » 4.93, » 35.37.

#### Phenyl-arsinoxyd + Isoamyljodid.

Phenyl-isoamyl-arsinsäure, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)AsO.OH.

16.8 g Phenyl-arsinoxyd ( $\frac{1}{10}$  Mol), 80 ccm Alkohol, 20 ccm 10*n*-Natronlauge und 16.2 ccm Isoamyljodid wurden vermischt und nach 7-tägigem Stehen ohne Rücksicht auf eine geringe, krystallinische Ausscheidung mit 250 ccm gesättigter Kochsalzlösung und 50 ccm Wasser versetzt. Zur Entfernung unverändert gebliebenen Ausgangsmaterials wurde das Amyl-jodid mit Äther extrahiert und in der wäßrigen Schicht das Arsinoxyd durch Zusatz von 3.5 ccm 10-proz. Wasserstoffsperoxyd oxydiert. Eine mit Wasser stark verdünnte Probe, die mit Essigsäure, Natriumacetat, Stärkelösung und einem Tropfen  $\frac{1}{20}$  *n*-Jodlösung sofort stehenbleibende Blaufärbung gab, zeigte, daß alles oxydiert war. Die wäßrige Lösung wurde nunmehr im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und mit 12 ccm Eisessig angesäuert. Dabei trat eine Störung durch eine dunkle, ätherlösliche, durch Bisulfit nicht entfärbbare Substanz ein. Die braune Ätherlösung wurde im Exsiccator eingedunstet und hinterließ eine braungelbe Masse (15.7 g), die aus Wasser unter Zusatz von Tierkoble umkrystallisiert wurde. Es wurden so prachtvoll, farblose, z. T. sternförmig gruppierte Prismen erhalten, die der Methyl-phenyl-arsinsäure sehr ähnelten. Der Schmelzpunkt lag (nach vorherigem Erweichen) bei 108°.

Sehr leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, leicht in Äther, Aceton, Eisessig, Chloroform, Essigester, Benzol, schwer in Ligroin. In Wasser erhitzt schmilzt die Substanz zuerst, um sich dann zu lösen.

0.1610 g Sbst.: 0.3056 g CO<sub>2</sub>, 0.0924 g H<sub>2</sub>O. — 0.1978 g Sbst.: 0.1212 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>As. Ber. C 51.56, H 6.64, As 29.30.

Gef. » 51.77, » 6.42, » 29.58.

[*p*-Amino-phenyl]-arsinnoxid + Methyljodid.

[*p*-Amino-phenyl]-methyl-arsinsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{AsO} \cdot \text{OH}$ .

Das Silbersalz wurde aus 22 g [*p*-Amino-phenyl]-arsinnoxid nach der bei der Phenyl-methyl-arsinsäure gegebenen Vorschrift in einer Ausbeute von 26 g erhalten. Es zersetzte sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung schwarzer Flocken, ließ sich jedoch bei raschem Arbeiten aus Wasser umkrystallisieren, wenn dem Filtrat Alkohol zugesetzt wurde.

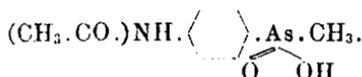
Die Isolierung der freien Säure aus dem Silbersalz geschah ebenfalls wie bei der Phenyl-methyl-arsinsäure, die Ausbeute war jedoch schlecht. Besser eignet sich das bei der Phenyl-äthyl-arsinsäure unter Methode II angegebene Verfahren, nach dem sich die Säure direkt in freiem Zustande gewinnen läßt. Sie wurde aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert und so als zartes Krystallpulver vom Schmp.  $201^\circ$  (nach vorherigem Erweichen) erhalten.

0.1746 g Sbst.: 0.2493 g  $\text{CO}_2$ , 0.0746 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1782 g Sbst.: 10.9 ccm N ( $19^\circ$ , 743 mm).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NAs}$ . Ber. C 39.07, H 4.65, N 6.51.  
Gef. » 38.94, » 4.78, » 6.99.

[*p*-Acetamino-phenyl]-arsinnoxid + Methyljodid.

[*p*-Acetamino-phenyl]-methyl-arsinsäure,



11.25 g [*p*-Acetamino-phenyl]-arsinnoxid ( $\frac{1}{20}$  Mol), 40 ccm Alkohol, 10 ccm 10*n*-Natronlauge und 4 ccm Methyljodid wurden vermischt, wobei lebhafte Erwärmung auftrat. Nach zweitägigem Stehen wurde mit 80 ccm Wasser verdünnt und mit 9 ccm Eisessig angesäuert. Beim Stehen schieden sich schöne, weiße, schneesternartig gruppierte Nadelchen aus. Ausbeute 9.3 g. Aus siedendem Wasser wurden prachtvolle, derbe, mit Pyramiden kombinierte Prismen erhalten, die, nach vorherigem Erweichen, bei  $260^\circ$  unter Zersetzung schmolzen.

Sehr löslich in Eisessig und 50-prozentiger Essigsäure, löslich in Alkohol und Methylalkohol, nicht löslich in Aceton und Essigester.

0.1604 g Sbst.: 0.2455 g  $\text{CO}_2$ , 0.0670 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1992 g Sbst.: 0.1190 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ ; — 0.2048 g Sbst.: 0.1248 g  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ .

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NAs}$ . Ber. C 42.02, H 4.67, As 29.18.  
Gef. » 41.74, » 4.67, » 28.84, 29.42.

## Phenyl-arsinoxyd + Benzylchlorid.

Phenyl-benzyl-arsinsäure,  $C_6H_5(C_6H_5 \cdot CH_2) \cdot AsO \cdot OH$ .

8.4 g Phenyl-arsinoxyd ( $\frac{1}{20}$  Mol), 40 ccm Alkohol, 10 ccm 10*n*-Natronlauge und 6.86 ccm frisch destilliertes Benzylchlorid wurden vermisch 3 Tage stehen gelassen. Die vom reichlich ausgeschiedenen Chlornatrium abgesaugte Flüssigkeit wurde mit 150 ccm Wasser verdünnt und vom unveränderten Benzylchlorid durch Ausäthern befreit. Die wäßrige Lösung wurde mit 2*n*-Salzsäure bis zum Eintritt der Reaktion auf Methylorangepapier versetzt, wozu 20 ccm verbraucht wurden. Es schied sich eine starke, milchig-weiße Trübung aus, die sofort zu einem Krystallbrei gestand. Ausbeute 11 g. Die aus Alkohol umkrystallisierte Säure krystallisierte in prachtvollen, rein weißen, glänzenden Nadeln, die bei raschem Erhitzen bei 206—207° schmolzen (nach vorherigem Erweichen).

Schwer löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol und Eisessig, schwer in Aceton und Äther.

0.1660 g Sbst.: 0.3444 g  $CO_2$ , 0.0696 g  $H_2O$ . — 0.1658 g Sbst.: 0.3456 g  $CO_2$ , 0.0684 g  $H_2O$ . — 0.2571 g Sbst.: 0.1464 g  $Mg_2As_2O_7$ .

$C_{13}H_{13}O_2As$ . Ber. C 56.52, H 4.71, As 27.17.

Gef. » 56.58, 56.85, » 4.69, 4.62, » 27.49.

Die Phenyl-benzyl-arsinsäure wird durch heiße, konzentrierte Salzsäure in die Komponenten Benzylchlorid und Phenyl-arsinoxyd bezw. Phenyl-arsindichlorid gespalten. Das Benzylchlorid scheidet sich als milchige Trübung ab, die mit Äther extrahierbar und am Geruch leicht zu erkennen ist. Der wäßrige Anteil gibt auf Zusatz von unterphosphoriger Säure weiß-gelbliche Flocken von Arsenobenzol.

## [3-Nitro-4-phenol]-arsinoxyd + Methyljodid.

[3-Nitro-4-phenol]-methyl-arsinsäure,  $HO \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{As} \cdot \text{CH}_3$ .

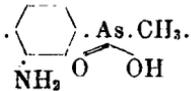
45.8 g [Nitro-phenol]-arsinoxyd ( $\frac{1}{5}$  Mol), 160 ccm Methylalkohol, 60 ccm 10*n*-Natronlauge und 16 ccm Methyljodid wurden vermisch, wobei ziemlich lebhaft Erwärmung auftrat. Nach eintägigem Stehen wurde mit 600 ccm Wasser verdünnt, filtriert und mit 75 ccm Eisessig angesäuert. Es trat starke Krystallisation ein, die Ausbeute betrug 48.4 g. Aus 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert, erschien die Substanz unter dem Mikroskop in Form flacher, mit Pyramiden kombinierter Prismen. Schmp. 232—233° unter Zersetzung.

Schwer löslich in Wasser und Methylalkohol, leicht in Methylalkohol + etwas Salzsäure, leicht in Eisessig. Nicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Äther.

0.1629 g Sbst.: 0.1941 g CO<sub>2</sub>, 0.0484 g H<sub>2</sub>O. — 0.1630 g Sbst.: 8.05 ccm N (18°, 756 mm). — 0.2015 g Sbst.: 0.1222 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>NAs. Ber. C 32.18, H 3.07, N 5.36, As 28.74.  
Gef. » 32.50, » 3.32, » 5.76, » 29.28.

Partielle Reduktion der [Nitro-phenol]-methyl-arsinsäure.

[3-Amino-4-phenol]-methyl-arsinsäure, HO. .As.CH<sub>3</sub>.

Versuche, die [Nitro-phenol]-methyl-arsinsäure mit überschüssigem Natriumhydrosulfid direkt in Diamino-dioxy-diphenyl-dimethyl-diarsin überzuführen, ergaben ein unreines Produkt. Die stufenweise Reduktion lieferte ein gutes Resultat.

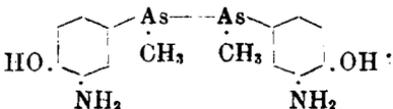
26.1 g [Nitro-phenol]-methyl-arsinsäure ( $\frac{1}{10}$  Mol) wurden in 240 ccm Wasser und 20 ccm 10*n*-Natronlauge gelöst, auf +5° abgekühlt und auf einmal mit 65 g Natriumhydrosulfid versetzt. Die Temperatur stieg schnell auf 35°. Die Lösung wurde noch warm filtriert und mit 26 ccm Salzsäure 1.12 angesäuert, wobei vorübergehende Rotbraunfärbung auftrat. Das auskristallisierte, schwach gelbliche Produkt wurde mit Eiswasser gewaschen. Ausbeute 11.7 g. Durch Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle wurden schöne, etwas gefärbte Nadeln erhalten, die unter starker Zersetzung bei 206—207° nach vorherigem Dunklerwerden schmolzen.

Reduziert Fehlingsche und Tollenssche Lösung. Natriumnitrit liefert eine citronengelbe, lösliche Diazoverbindung, die mit Resorcin rot kuppelt.

0.1622 g Sbst.: 0.2172 g CO<sub>2</sub>, 0.0598 g H<sub>2</sub>O. — 0.1600 g Sbst.: 9.65 ccm N (20°, 751 mm). — 0.2075 g Sbst.: 0.1392 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NAs. Ber. C 36.36, H 4.33, N 6.66, As 32.47.  
Gef. » 36.52, » 4.12, » 6.94, » 32.39.

Reduktion der [3-Amino-4-phenol]-methyl-arsinsäure.

3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-diphenyl-dimethyl-diarsin, .

4.62 g [Amino-phenol]-methyl-arsinsäure ( $\frac{2}{100}$  Mol) wurden in 50 ccm unterphosphoriger Säure 1.136<sup>1)</sup> aufgelöst und mit 0.5 ccm Jodwasserstoffsäure 1.7 versetzt. Rasch schied sich ein dicker Brei

<sup>1)</sup> Vergl. P. Karrer, B. 47, 2276 [1914].

des Reduktionsproduktes ab, der nach  $\frac{1}{2}$  Stunde mit 50 ccm Wasser verdünnt, in Kohlensäure-Atmosphäre abgesaugt und mit viel Aceton, dann mit Äther gewaschen wurde. Die Ausbeute an dem schön krystallinischen, weißen Produkt (rautenförmige Kryställchen unter dem Mikroskop) betrug nach dem Trocknen im Hochvakuum 5.1 g.

Die Substanz erwies sich als ein Hypophosphit. Verdünnte Natronlauge, Salzsäure und Schwefelsäure lösen leicht (Salvarsan bildet ein schwer lösliches Sulfat!), Soda löst nicht. Natriumnitrit gibt gelbe Diazolösung. Fehlingsche und Tollenssche Lösung wird reduziert. Die Substanz reizt die Schleimbäute und verpufft beim Einbringen in Salpetersäure 1.53 unter lebhafter Feuererscheinung.

0.1651 g Sbst.: 0.1874 g  $\text{CO}_2$ , 0.0674 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1718 g Sbst.: 9.7 ccm N (20.5°, 758 mm). — 0.2537 g Sbst.: 0.1463 g  $\text{As}_2\text{S}_5$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2$ , 2  $\text{H}_3\text{PO}_2$  Ber. C 31.82, H 4.55, N 5.30, As 28.41.  
Gef. » 30.96, » 4.57, » 6.55, » 27.88.

#### Darstellung des Chlorhydrats aus dem Hypophosphit.

4.62 g Aminophenol-methyl-arsinsäure wurden wie oben reduziert, der noch feuchte Niederschlag des Hypophosphits wurde in eine mit Kohlensäure gefüllte Schüttelflasche von  $\frac{3}{4}$  l gebracht und in einem Zuge mit 200 ccm Methylalkohol und 5.2 ccm Salzsäure 1.12 übergossen. Nachdem unter Umschütteln leicht Lösung eingetreten war, wurden unter Wasserkühlung 400 ccm Salzsäure 1.19 in mehreren Portionen zugesetzt. Die Krystallisation begann sehr bald, und nach  $\frac{3}{4}$  Stunden wurde der Niederschlag des Chlorhydrats in Kohlensäure-Atmosphäre abgesaugt und mit Eisessig und absolutem Äther ausgewaschen. Die Substanz stellte nach dem Trocknen im Hochvakuum ein krystallinisches, weißes Pulver dar, das die Schleimbäute heftig reizt. Ausbeute 4.3 g. Klar und leicht in Wasser löslich, ohne auf Kongopapier zu reagieren.

0.2568 g Sbst.: 0.1614 g AgCl.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}_2$ , 2HCl. Ber. Cl 15.14. Gef. Cl 15.54.