

66. Hugo Bauer: Über Resorcín-arsinsäure und einige ihrer Derivate und Reduktionsprodukte.

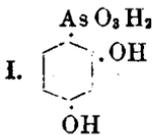
[Aus d. Chem. Abteilung des Georg Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 22. März 1915.)

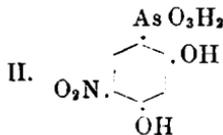
Im Verlaufe seiner Untersuchungen über organische Arsenverbindungen erschien es Ehrlich wünschenswert, arsenhaltige Abkömmlinge des Resorcins darzustellen und zu diesem Zweck die Arsenierung des Resorcins zu versuchen. Dabei zeigte es sich, daß Arsensäure schon bei Wasserbadtemperatur glatt auf Resorcín substituierend wirkt¹⁾. Die Leichtigkeit, mit der diese Reaktion erfolgte, war überraschend, da die bisher ausgeführten Arsenierungen bei einer Temperatur von 150—200° vor sich gingen²⁾, und veranlaßte weitere Versuche. Hierbei trat jedoch entweder die oxydierende Eigenschaft der Arsensäure in den Vordergrund, der Verbindungen wie Brenzcatechin, Hydrochinon, Pyrogallol und Guajacol unterlagen, oder es trat überhaupt keine Reaktion bei diesen milden Bedingungen ein. Die *meta*-disubstituierten Verbindungen erscheinen bei dieser Arsenierung bevorzugt, denn außer Resorcín zeigten sich sein Mono- und Dimethyläther reaktionsfähig, dann auch *m*-Aminophenol in Form seines Carbäthoxy-Derivates. Die letzterwähnte Reaktion soll in einer späteren Abhandlung beschrieben werden.

Der Eingriff der Arsensäure in das Resorcín erfolgt in *ortho*-Stellung zur einen und *para*-Stellung zur anderen Hydroxylgruppe. Die Konstitution der so entstandenen Resorcín-arsinsäure (I.) ergibt sich aus den weiter unten angeführten Konstitutionsbeweisen ihres Dinitro-Derivates und der daraus erhaltenen Arsenoverbindung.

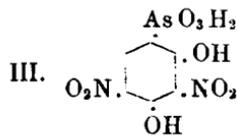
Durch Nitrieren in konzentriert-schwefelsaurer Lösung lassen sich nach einander zwei Nitrogruppen einführen; bei Temperaturen unter 0° tritt nur eine Nitrogruppe ein, eine zweite beim Erwärmen auf etwa 60°.



Resorcín-arsinsäure



2,4-Dioxy-5-nitro-phenyl-arsinsäure,
Nitro-resorcín-arsinsäure

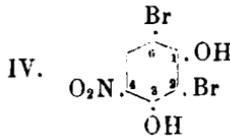


2,4-Dioxy-3,5-dinitro-phenyl-arsinsäure,
Dinitro-resorcín-arsinsäure.

¹⁾ D. R.-P. 272 690.

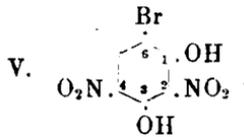
²⁾ Nur Indol (D. R.-P. 240793) reagiert schon bei Wasserbad-Temperatur mit Arsensäure, wobei jedoch nicht der Benzolkern, sondern der Pyrrolkern in Reaktion tritt.

Beide Nitroverbindungen zeigen die bei Arsinsäuren schon oft beobachtete Eigenschaft, daß der Arsensäurerest durch Brom ersetzbar ist. Bei der Bromierung der Mononitro-Verbindung tritt noch ein zweites Atom Brom in den Kern und die so erhaltene Substanz



erwies sich als identisch mit dem von Dahmer¹⁾, sowie von Raiford und Heyl²⁾ dargestellten 2,6-Dibrom-4-nitro-resorcin.

Hiermit war die Stellung der Nitrogruppe in 5 (Formel II) festgelegt. Zweifelhaft konnte nur bleiben, welches von den beiden Bromatomen an Stelle des Arsensäurerestes getreten war. Hierüber gab die Bromierung der Dinitro-resorcin-arsinsäure Klarheit, die, wie die Analyse ergab, ein bisher unbekanntes Dinitro-brom-resorcin vom Schmp. 89—90° lieferte, dem nur folgende Formel zukommen kann:



2,4-Dinitro-6-brom-resorcin

Wenn der Arsensäurerest die Stellung zwischen den Hydroxylgruppen eingenommen hätte, so hätte bei der Bromierung das zuerst von Typke³⁾ erhaltene 2-Brom-4,6-dinitro-resorcin vom Schmp. 192,5° entstehen müssen. Aus der so festgelegten Konstitution der Dinitro-resorcin-arsinsäure folgt die Richtigkeit der oben für die Resorcin-arsinsäure selbst, wie für ihr Mononitro-Derivat angenommenen Formeln.

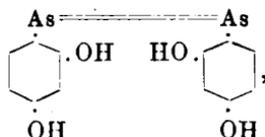
Kuppelt man Dinitro-resorcin-arsinsäure mit Diazo-*p*-nitranilin, so entsteht ein braunroter Farbstoff, der in Alkali schwer mit roter Farbe löslich ist und sich als frei von Arsen erweist. Die Azogruppe ist also an Stelle des Arsenrestes getreten. Die Resorcin-arsinsäure selbst und ihre Mononitro-Verbindung kuppeln dagegen, ohne den Arsenrest abzuspalten.

Das Hauptziel dieser Arbeit bildete die Darstellung der biologisch wichtigen Reduktionsprodukte, die zum Teil auf Schwierigkeiten

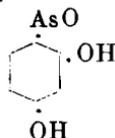
¹⁾ A. 333, 360 [1904]. ²⁾ Am. 41, 209 [1910].

³⁾ B. 16, 555 [1883].

stieß. Zeichnen sich schon die Reduktionsprodukte der 4-Oxyphenyl-arsinsäure, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$, durch größere Unbeständigkeit im Vergleich zu den amino-substituierten Arsenverbindungen aus, so ist die Zersetzlichkeit bei den Reduktionsprodukten der Resorcin-arsinsäure so stark geworden, daß die Isolierung des Arseno-resorcins:



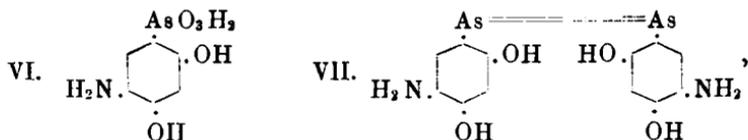
sowie des 2,4-Dioxy-phenyl-arsenoxyds:



in reinem Zustande nicht gelang.

Das zum Arsen in *ortho*-Stellung befindliche Phenol-Hydroxyl übt einen besonders nachteiligen Einfluß auf die Beständigkeit dieser Verbindungen mit dreiwertigem Arsen aus¹⁾.

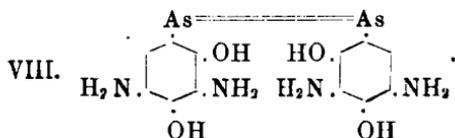
Die Einführung von Amino-Gruppen macht diese Komplexe bedeutend widerstandsfähiger. Die 2,4-Dioxy-5-nitro-phenyl-arsinsäure läßt sich durch partielle Reduktion zunächst in die zugehörige Aminosäure VI, durch weitere Reduktion in das



2,4-Dioxy-5-amino-phenyl-arsinsäure,
Amino-resorcin-arsinsäure

2,4,2',4'-Tetraoxy-5,5'-diamino-arsenobenzol (Formel VII) überführen.

Die durchgreifende Reduktion der Dinitro-resorcin-arsinsäure führte zum 2,4,2',4'-Tetraoxy-3,5,3',5'-tetramino-arsenobenzol:



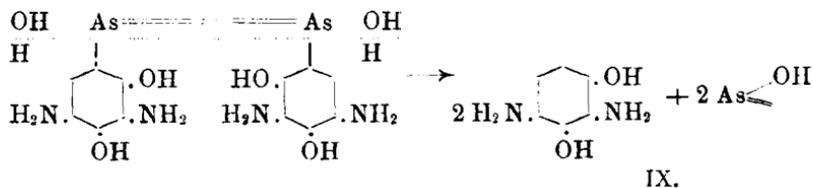
¹⁾ Die *ortho*-ständige Aminogruppe erhöht gleichfalls die Unbeständigkeit. Vergl. P. Karrer, B. 47, 2277 [1914]; s. weiter unten.

Die Verbindungen Formel VI, VII und VIII fallen dadurch auf, daß sie durch den Luftsauerstoff in alkalischer Lösung zu blauen Farbstoffen der Indophenol-Reihe oxydiert werden. Die *p*-Amino-phenol-Gruppierung, die diese Farbstoffbildung bedingt, erhöht auch die Toxizität der Verbindungen bedeutend und wurde durch Acetylierung der Aminogruppen ausgeschaltet.

Eigenartig ist das Verhalten der Arseno-Verbindung Formel VIII gegen salpetrige Säure. In salzsaurer Lösung entsteht mit Nitrit zunächst eine dunkle Fällung, dann eine hellgelbe Diazolösung, die mit Resorcin dunkelrot kuppelt. In essigsaurer Lösung entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag, der sofort tiefbraun wird und durch weiteres Behandeln mit Salzsäure und Nitrit nicht in die Diazo-Verbindung überzuführen ist. Der tiefbraune Niederschlag ist in Natronlauge mit ebensolcher Farbe löslich und stellt wahrscheinlich einen Farbstoff vom Bismarckbraun-Typus dar, der unter Abstoßung des Arsenrestes entstanden ist.

Ebenso tritt eine Abspaltung des Arsenrestes ein, wenn die Substanz in soda-alkalischer Lösung mit Diazo-*p*-nitranilin gekuppelt wird, wobei ein braunroter Farbstoff entsteht.

Die Arseno-Verbindungen Formel VII und VIII sind sowohl als Chlorhydrate wie auch als Natriumsalze in Wasser löslich und in der Kälte längere Zeit beständig. Erhitzt man dagegen die Lösungen der Chlorhydrate in reinem Wasser kurze Zeit, so tritt eine hydrolytische Abspaltung des Arsenrestes ein. Dieser Vorgang ist von Karrer¹⁾ bei dem 2,4,2',4'-Tetraamino-arsenobenzol beobachtet worden. Im Falle des Tetraoxy-tetraamino-arsenobenzols (Formel VIII) entsteht als arsenfreies Spaltungsstück 2,4-Diamino-resorcin, das in Form seines Chlorhydrates isoliert und identifiziert werden konnte:

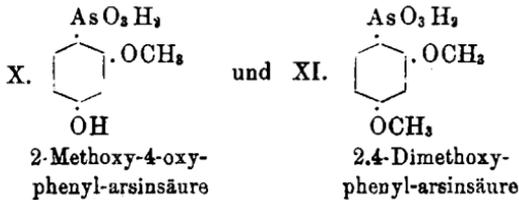


Die Bildung dieses Körpers ist zugleich ein neuer Beweis für die Konstitution der Verbindung. Das Verhalten des 2,4-Diamino-resorcins gegen salpetrige Säure ist dem des Tetraoxy

¹⁾ l. c.

tetraamino-arsenobenzols analog und wird im experimentellen Teil beschrieben.

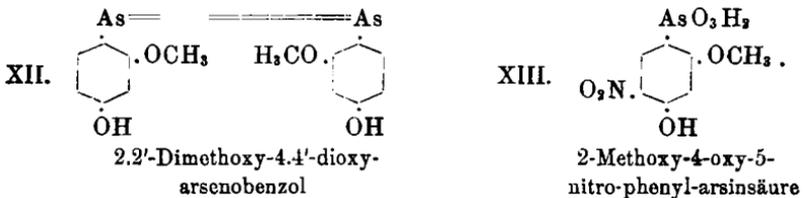
Ebenso wie Resorcin lassen sich auch sein Monomethyl- und sein Dimethyläther leicht mit Arsensäure in Reaktion bringen. Den dabei gebildeten Arsensäuren kommen folgende Formeln zu:



Die Dimethoxy-phenyl-arsinsäure konnte auch durch Methylieren der Resorcin-arsinsäure erhalten werden, wenn auch nur in schlechter Ausbeute und nicht vollkommen reinem Zustande.

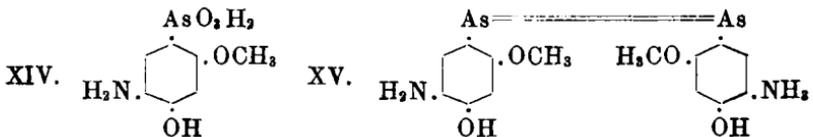
Im Gegensatz zur Resorcin-arsinsäure ist bei ihrem 2-Methyläther die Arsenverbindung (XII.) gut zu erhalten und auch längere Zeit beständig.

Durch Nitrieren wurde aus dem 2-Methyläther eine Mononitro-Verbindung (XIII.) dargestellt.

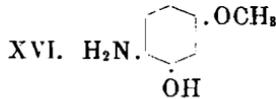


Hingegen gelang es nicht, eine zweite Nitrogruppe einzuführen, da bei allen Versuchen einer stärkeren Nitrierung der Arsenrest abgespalten wurde.

Die partielle Reduktion der Nitro-Verbindung führte zur 2-Methoxy-4-oxy-5-amino-phenyl-arsinsäure (Formel XIV), aus der durch weitere Reduktion 2.2'-Dimethoxy-4.4'-dioxo-5.5'-diamino-arsenobenzol (Formel XV) erhalten wurde.

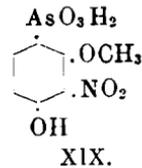
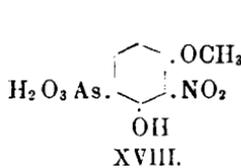
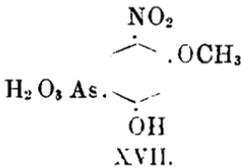


Die Spaltung des Chlorhydrats durch Erhitzen mit Wasser lieferte einen noch unbekanntem Amino-resorcin-monomethyläther¹⁾, dem Formel XVI zukommen muß:

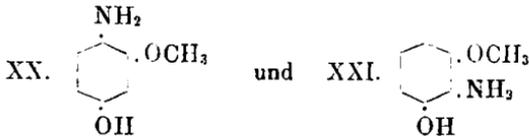


4-Amino-resorcin-1-methyläther

Bei der Aufstellung der letzten drei Konstitutionsformeln ist die Voraussetzung gemacht, daß bei der Arsenierung des Resorcin-monomethyläthers der Arsensäurerest nicht zwischen die beiden Hydroxylgruppen tritt, eine Annahme, die nach allem Vorhergehenden als sicher erscheint. Es bleibt dann noch die Entscheidung zu treffen, ob die Arsensäure die *para*-Stellung zur Hydroxyl- oder zur Methoxy-Gruppe aufgesucht hat. Berücksichtigt man noch, daß auch für den Eintritt der Nitro-Gruppe zwei Möglichkeiten vorhanden sind, so kommen außer Formel XIII noch folgende 3 Formeln für das Nitro-Derivat in Betracht:



Träfen die beiden ersten Formeln zu, so hätten bei der hydrolytischen Spaltung der Arseno-Verbindung die beiden folgenden Amino-resorcin-methyläther entstehen müssen, die beide schon bekannt sind²⁾:



Da dies nicht der Fall ist, ist hiermit bewiesen, daß die Arsenierung in *para*-Stellung zum freien Hydroxyl erfolgt ist und zu der Verbindung Formel X geführt hat. Bei der Nitrierung dieser Substanz waren die beiden Nitrokörper Formel XIII und XIX zu erwarten. Formel XIX wird hinfällig, da die Spaltung der Arseno-Verbindung dann zu der Substanz Formel XXI hätte führen müssen.

¹⁾ Henrich und Rhodius, B. 35, 1484 [1902] haben dieselbe Substanz in gelöster Form in Händen gehabt, aber nicht isoliert und untersucht. Das von Bechhold, B. 22, 2382 [1889] erhaltene, unreine Produkt, bei dem Bechhold dieselbe Konstitution vermutet, ist mit dem unsrigen nicht identisch.

²⁾ Henrich und Rhodius, B. 35, 1485 und 1479 [1902].

Die biologische Prüfung der Derivate und Reduktionsprodukte der Resorcin-arsinsäure ergab eine erhebliche Toxizität, die aber nicht mit einer entsprechenden Heilwirkung parallel ging.

Experimenteller Teil.

Resorcin-arsinsäure, 2,4-Dioxy-phenyl-arsinsäure (Formel I).

110 g Resorcin wurden mit 171 g käuflicher Arsensäure-Lösung von 75° Bé (ca. 83%) auf dem Wasserbade erhitzt. Nachdem zunächst Lösung eingetreten war, schieden sich allmählich Krystalle aus, und nach einigen Stunden hatte sich ein dicker Brei des Reaktionsprodukts gebildet. Es erwies sich als vorteilhaft, etwa 2 Tage im offenen Gefäß zu erhitzen. Der Krystallkuchen wurde dann mit Eisessig zerrieben, abgesaugt und durch öfteres Waschen mit Eisessig vom Ausgangsmaterial befreit. Die schneeweiße Krystallmasse wurde auf dem Wasserbad getrocknet.

Die auf dem Wasserbad eingedampfte Mutterlauge ergab noch einen zweiten, weniger reinen Anschuß. Die Gesamtausbeute betrug 145 g. Durch langsames Eindunsten der wäßrigen Lösung unter Zusatz von Eisessig im Exsiccator wurden prächtige, derbe Krystalle vom Schmp. 191° erhalten.

0.1840 g Sbst.: 0.2089 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.2029 g Sbst.: 0.1349 g Mg₂As₂O₇.

C₆H₇O₅As. Ber. C 30.77, H 2.99, As 32.05.

Gef. » 30.96, » 3.02, » 32.10.

Die Resorcin-arsinsäure ist in Wasser sehr leicht löslich, leicht in Alkohol und Methylalkohol, schwer in Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Eisenchlorid-Lösung gibt dunkle Rotfärbung, ammoniakalische Silberlösung wird auch in der Wärme nicht reduziert.

Hr. Geheimrat Prof. Dr. Groth hat uns die folgenden krystallographischen Angaben zur Verfügung gestellt, wofür wir ihm sowie Hrn. Dr. Steinmetz, der die Untersuchungen ausführte, unsern besten Dank aussprechen.

Triklin pinakoidal. $a:b:c = 0.8088:1:0.4349$.

$\alpha = 84^{\circ} 21\frac{1}{4}'$. $\beta = 104^{\circ} 40\frac{1}{2}'$. $\gamma = 79^{\circ} 31\frac{1}{2}'$.

Prismen a (100), b (010), m (110) mit den Endflächen g (011), c (001). Vollkommen nach b (010) spaltbar.

Nitro-resorcin-arsinsäure.

2,4-Dioxy-5-nitro-phenyl-arsinsäure (Formel II).

46.8 g Resorcin-arsinsäure ($\frac{1}{5}$ Mol.) wurden in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und mit einem Gemisch von 14 ccm

Salpetersäure 1.4 mit dem gleichen Volum Schwefelsäure unter 0° unter kräftigem Rühren nitriert. Dabei empfiehlt es sich, um die Bildung eines dicken Breis zu vermeiden, zunächst nur etwa zwei Drittel der Resorcin-arsinsäure einzutragen, dann die Hälfte des Nitriergemisches zuzugeben und schließlich nach Zugabe des Restes¹⁾ der Arsinsäure zu Ende zu nitrieren. Nach dem Stehen über Nacht wurde auf Eis gegossen und die abgeschiedene Nitroverbindung abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 41,7 g. Zur Reinigung wurde die Substanz aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und so in schwach gelblichen Nadeln, die zwei Moleküle Krystallwasser enthielten, erhalten. Durch Trocknen bei 110° verlor die Substanz das Wasser, wurde farblos und schmolz dann bei 223° unter Zersetzung.

0.1820 g Sbst.: 0.1554 g CO₂, 0.0505 g H₂O. — 0.1784 g Sbst.: 6.75 ccm N (18°, 750 mm). — 0.2428 g Sbst.: 0.1201 g Mg₂As₂O₇. — 0.2581 g Sbst.: 0.0294 g Krystallwasser.



Ber. C 22.86, H 3.18, N 4.45, As 23.81. Krystallwasser 11.43.

Gef. » 23.14, » 3.10, » 4.37, » 23.88. » 11.39.

Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol. Eisenchloridlösung gibt Rotfärbung.

Dinitro-resorcin-arsinsäure.

2.4-Dioxy-3.5-dinitro-phenyl-arsinsäure (Formel III).

46.8 g Resorcin-arsinsäure ($\frac{1}{5}$ Mol.) wurden in 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure suspendiert und unter Kühlung und Rühren mit einem Gemisch von 30 ccm Salpetersäure 1.4 und 30 ccm Schwefelsäure versetzt. Die Temperatur wurde auf etwa +20° gehalten, dann wurde allmählich auf 60° erwärmt und einige Stunden gerührt. Das Gemisch wurde auf Eis gegossen, nach mehreren Stunden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet. Die Ausbeute betrug 50 g. Zur Reinigung wurde die Substanz aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und so in gelben Krystallen erhalten, die nach dem Zerreiben ein fast weißes Pulver darstellten und bei 206° unter Zersetzung schmolzen. Der Schmelzpunkt liegt auffälligerweise tiefer als der der Mononitroverbindung.

0.1712 g Sbst.: 0.1402 g CO₂, 0.0280 g H₂O. — 0.2633 g Sbst.: 8.25 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NH₃). — 0.2566 g Sbst.: 0.1244 g Mg₂As₂O₇.

¹⁾ Die Stickstoffbestimmung wurde nach Kjeldahl ausgeführt.

$C_6H_5O_9N_2As$. Ber. C 22.22, H 1.54, N 8.64, As 23.15.
Gef. » 22.33, » 1.83, » 8.77, » 23.41.

Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, leicht in Aceton, schwerer in Eisessig. Eisenchloridlösung gibt dunkle Orange-färbung.

Bromierung der Nitro-resorcin-arsinsäure.

2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin (Formel IV).

3.15 g Nitro-resorcin-arsinsäure ($\frac{1}{100}$ Mol.) wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und mit 1.1 ccm Brom ($\frac{1}{100}$ Mol.) versetzt. Beim Verdünnen mit Wasser krystallisierte eine orangefarbene Substanz, die sich als frei von Arsen erwies und bei 147—148° schmolz, also als identisch mit dem schon bekannten 2.6-Dibrom-4-nitro-resorcin (Formel IV) anzusehen ist, dessen Schmelzpunkt von Dahmer¹⁾ zu 148—149° angegeben wird.

Bromierung der Dinitro-resorcin-arsinsäure.

2.4-Dinitro-6-brom-resorcin (Formel V).

13 g Dinitro-resorcin-arsinsäure ($\frac{1}{100}$ Mol.) wurden in 80 ccm Alkohol gelöst und mit 2.2 ccm Brom versetzt. Die Lösung wurde mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und, nachdem ein geringer Überschuß von Brom mit Bisulfit entfernt war, auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Alkohol verjagt war und aus der zurückbleibenden wäßrigen Lösung sich ein orangefarbenes Öl abgeschieden hatte. Das Öl erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die abgesaugt und ausgewaschen wurde. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wurden gelbe Prismen erhalten, die bei 89—90° schmolzen.

0.1829 g Sbst.: 0.1738 g CO_2 , 0.0222 g H_2O . — 0.3001 g Sbst.: 10.7 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NH_3 . — 0.3353 g Sbst.: 0.2332 g AgBr.

$C_6H_3O_6N_2Br$. Ber. C 25.81, H 1.08, N 10.04, Br 28.67.
Gef. » 25.92, » 1.36, » 9.98, » 29.60.

Amino-resorcin-arsinsäure.

[2.4-Dioxy-5-amino-phenyl]-arsinsäure (Formel VI).

32.5 g Nitro-resorcin-arsinsäure ($\frac{1}{10}$ Mol.) wurden mit 300 ccm Wasser und 100 ccm 10n-Natronlauge in Lösung gebracht und mit 70 g Natriumhydrosulfit versetzt. Unter starker Erwärmung trat Reduktion ein, die nunmehr farblose Lösung wurde filtriert, abgekühlt und mit 62 ccm Eisessig neutralisiert. Hierbei schied sich die Aminosäure in dicken, weißen Flocken in quantitativer Ausbeute ab. Zur Reinigung wurde die Substanz in verdünnter Salzsäure gelöst, kurze

¹⁾ A. 333, 360 [1904].

Zeit mit Tierkohle in der Kälte gerührt und durch Zusatz von Natriumacetat wieder ausgefällt. Es wurden so farblose, zu Büscheln vereinigte Nadelchen erhalten, die ein Molekül Krystallwasser enthielten. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen färbte sich die Substanz bei etwa 150° dunkel und zersetzte sich bei weiterer Temperaturerhöhung, ohne einen Schmelzpunkt aufzuweisen.

0.1905 g Sbst.: 0.1924 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.1749 g Sbst.: 7.55 ccm N (14°, 756.5 mm). — 0.2399 g Sbst.: 0.1391 g Mg₃As₂O₇.

C₆H₈O₅NAs + H₂O. Ber. C 26.97, H 3.75, N 5.24, As 28.09.

Gef. » 27.55, » 3.58, » 5.10, » 27.99.

Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Aceton. Die Lösung in Mineralsäuren wird mit Natriumacetat gefällt, die Lösung in Alkalien färbt sich an der Luft durch Bildung eines Indophenol-Farbstoffes rasch blau. Ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte reduziert. Mit Nitrit entsteht eine gelbe Diazolösung, die mit Resorcin blaurot kuppelt.

Acetylierung. 27 g Amino-resorcin-arsinsäure wurden in 120 ccm 2*n*-Natronlauge unter Zusatz von Wasser gelöst und mit 30 ccm Essigsäureanhydrid kräftig durchgerührt. Hierbei trat Erwärmung ein, und beim Abkühlen krystallisierte das Acetylderivat aus.

Es ist in Wasser ziemlich löslich, leicht löslich in konzentrierter Salzsäure, schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

2.4.2'.4'-Tetraoxy-5.5'-diamino-arsenobenzol (Formel VII).

Im Folgenden ist die Darstellung aus Nitro-resorcin-arsinsäure durch durchgreifende Reduktion beschrieben. Bequemer gestaltet sich die Gewinnung durch Reduktion der Amino-resorcin-arsinsäure, die sich in der bei der Acetylverbindung angegebenen Weise durchführen läßt.

6.5 g Nitro-resorcin-arsinsäure wurden mit 20 ccm Alkohol, 25 ccm Salzsäure (1.19) und 25 g Zinnchlorür bei gelinder Wärme behandelt, wobei zunächst die Reduktion nur zur Amino-resorcin-arsinsäure führt, während sich nur eine Spur Arsenverbindung bildet, von der nach Zusatz von 20 ccm Eisessig abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde unter Rühren eingetropt in eine eiskalte Mischung von 30 ccm Salzsäure (1.19), 20 ccm Eisessig und 1 ccm Jodwasserstoffsäure (1.7). Hierbei schied sich die gelbe Arsenverbindung in Form ihres Chlorhydrats ab, das, nach Zusatz von weiteren 40 ccm Eisessig, in Kohlen säure-Atmosphäre auf einem gehärteten Filter abgesaugt wurde. Nach dem Waschen mit Eisessig und Äther wurde im Hochvakuum getrocknet.

Die dunkelgelbe Substanz ist in Wasser leicht löslich. Natronlauge fällt zunächst die Base aus und löst, im Überschuß zugesetzt,

diese wieder auf. Die alkalische Lösung oxydiert sich bei Luftzutritt rasch unter Blaufärbung.

Diacetylverbindung des 2.4.2'.4'-Tetraoxy-5.5'-diamino-
arsenobenzols.

3 g Acetamino-resorcin-arsinsäure wurden in 30 ccm unterphosphoriger Säure 1.136¹⁾ gelöst, filtriert und nach Zusatz von 1 ccm Jodwasserstoffsäure (1.7) als Katalysator bei gewöhnlicher Temperatur gerührt. Allmählich schied sich die gelbe Arsenoverbindung aus, die nach Zusatz von Wasser in Kohlensäure-Atmosphäre abgesaugt und mit ausgekochtem, destilliertem Wasser gut ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen im Hochvakuum stellte die Substanz ein gelbes Pulver dar, das unlöslich in Wasser, leicht in Natronlauge löslich ist.

2.4.2'.4'-Tetraoxy-3.5.3'.5'-tetraamino-arsenobenzol
(Formel VIII).

13 g Dinitro-resorcin-arsinsäure wurden in 35 ccm Wasser heiß gelöst und in 80 ccm Salzsäure (1.19) gegossen, wobei ein Teil sich wieder ausschied. Bei 35—40° wurden nun 80 g Zinnchlorür eingebracht. Es entstand so eine klare, gelbe Lösung, die Diamino-resorcin-arsinsäure enthielt. Zur Reduktion des Arsensäurerestes wurde nun eine Lösung von 2 g Jodkalium in wenig Wasser zugesetzt und die Flüssigkeit in 500 ccm eiskalte Salzsäure (1.19) unter Rühren eingetropt. Das Tetrachlorhydrat der Arsenoverbindung schied sich als feiner, gelber Niederschlag ab, der in Kohlensäure-Atmosphäre abgesaugt und zuerst mit Salzsäure (1.12), dann mit Eisessig und schließlich mit Äther gewaschen wurde. Ausbeute 9.1 g.

Die Substanz stellt ein mattgelbes Pulver dar, das sich in Wasser mit dunkelgelber, in verdünnter Salzsäure mit hellgelber Farbe löst. Beim Erwärmen der wäßrigen Lösung tritt die im Folgenden beschriebene Zersetzung ein. Natronlauge fällt die Base und löst im Überschuß mit brauner Farbe, ebenso Soda und Bicarbonat. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft blau unter Bildung eines Indophenol-Farbstoffes. Das Verhalten gegen salpetrige Säure und Diazoverbindungen ist im theoretischen Teil beschrieben.

Acetylierung. Da die alkalische Lösung des Tetraoxy-tetraamino-arsenobenzols sehr empfindlich ist, muß mit möglichster Beschleunigung gearbeitet werden. Das Chlorhydrat wurde in Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure gelöst, mit überschüssigem Essigsäureanhydrid unterschichtet und unter heftigem Umschwenken mit Natronlauge versetzt. Im ersten Augenblick erfolgte klare Lösung, dann trat sofort der gelbe Nieder-

¹⁾ P. Karrer, B. 47, 2276 [1914].

schlag des Acetyl-Derivats auf, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf Ton im Hochvakuum stollte die Substanz eine braune, hornige Masse dar, die sich leicht pulverisieren ließ und leicht in Soda und Bicarbonat löslich war.

Hydrolytische Spaltung des Tetraoxy-tetraamino-arsenobenzols: Bildung von 2.4-Diamino-resorcin (Formel IX).

3 g Chlorhydrat der Arsenverbindung wurden in Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Nach einigen Minuten wurde von dem gebildeten, braunen Niederschlag abfiltriert und das wasserhelle Filtrat nach Zusatz von etwas Salzsäure im Vakuum eingedunstet. Es wurden so farblose Krystalle erhalten, die frei von Arsen waren und sich durch Analyse und Eigenschaften als das Dichlorhydrat des 2.4-Diamino-resorcins erwiesen.

0.1980 g Sbst.: 9.35 ccm $\frac{1}{5}$ -n. NH_3 .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$, 2 HCl. Ber. N 13.14. Gef. N 13.22.

Die Substanz gibt die von Fitz¹⁾ beschriebene, schön violette Färbung mit Eisenchlorid, die rasch in schmutzigbraun übergeht, ebenso die von Liebermann und Kostanecki²⁾ angegebene kornblumenblaue Färbung, wenn einige Kryställchen des Chlorhydrates in Chloroform suspendiert, mit ein paar Tropfen Natronlauge versetzt und mit Wasser verdünnt werden.

Über das Verhalten gegen salpetrige Säure ist bisher nichts berichtet worden. In salzsaurer Lösung erzeugt Nitrit zunächst Grünfärbung, dann sofort eine dunkelgelbe Diazoverbindung, die mit Resorcin blaurot kuppelt. In essigsaurer Lösung entsteht mit Nitrit eine dunkelgrüne Fällung, die sich sofort in einen dunkelbraunen, in Alkali löslichen Farbstoff verwandelt, der durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure, auch nach Zusatz von Salzsäure, nicht verändert wird.

Diazo-*p*-nitranilin kuppelt mit der sodaalkalischen Lösung des Diamino-resorcins zu einem braunroten Farbstoff. Die beiden Farbstoffe, von denen der erstgenannte wahrscheinlich der Bismarckbraun-Reihe angehört, sind wohl identisch mit den aus dem Tetraoxy tetraamino-arsenobenzol erhältlichen.

[2-Methoxy-4-oxy-phenyl]-arsinsäure (Formel X).

100 g frisch destillierter Resorcin-monomethyläther wurden mit 160 g Arsensäure von 75° Bé ungefähr 50 Stunden auf dem Wasser-

¹⁾ B. 8, 633 [1875].

²⁾ B. 17, 881 [1884].

bad erhitzt. Die krümelige Schmelze wurde mit Eisessig zerrieben, abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Es wurden so 63 g farblose Krystalle vom Schmp. 205° erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 209°.

0.1795 g Sbst.: 0.2233 g CO₂, 0.0591 g H₂O. — 0.3224 g Sbst.: 0.2017 g Mg₂As₂O₇.

C₇H₉O₅As. Ber. C 33.87, H 3.63, As 30.24.

Gef. » 33.93, » 3.68, » 30.20.

Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther.

2.2'-Dimethoxy-4.4'-dioxy-arsenobenzol (Formel XII).

3 g [2-Methoxy-4-oxy-phenyl]-arsinsäure wurden in 10 ccm Wasser und 30 ccm unterphosphoriger Säure 1.136 gelöst, mit Eis gekühlt und mit 3 g Jodkalium, das in wenig Wasser gelöst war, versetzt. Nach einstündigem Rühren wurde die abgeschiedene Arsenverbindung abgesaugt und mit viel ausgekochtem, destilliertem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen stellte sie ein gelbes Pulver dar, das leicht löslich in Natronlauge, unlöslich in Soda war.

[2-Methoxy-4-oxy-5-nitro-phenyl]-arsinsäure (Formel XIII).

Die Nitrierung in Schwefelsäure gab schwankende Ausbeuten. Gleichmäßigere Resultate wurden in Eisessig erhalten.

15 g [Methoxy-oxy-phenyl]-arsinsäure wurden mit 30 ccm Eisessig und 30 ccm Salpetersäure 1.4 vermischt, wobei die Temperatur nicht über 35° steigen durfte, und 2 Tage stehen gelassen. Der beim Verdünnen mit Wasser abgeschiedene Niederschlag wog nach dem Auswaschen und Trocknen 8 g und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser (Tierkohle) bei 237°.

0.1791 g Sbst.: 0.1790 g CO₂, 0.0488 g H₂O. — 0.1648 g Sbst.: 6.35 ccm N (14°, 760 mm). — 0.2652 g Sbst.: 0.1304 g Mg₂As₂O₇.

C₇H₅O₇NAs + H₂O. Ber. C 27.01, H 3.22, N 4.50, As 24.12.

Gef. » 27.26, » 3.05, » 4.57, » 23.74.

Hellgelbe Krystalschüppchen, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig.

[2-Methoxy-4-oxy-5-amino-phenyl]-arsinsäure (Formel XIV).

15.5 g [2-Methoxy-4-oxy-5-nitro-phenyl]-arsinsäure wurden mit 150 ccm Wasser und 50 ccm 10*n*-Natronlauge in Lösung gebracht und mit 35 g Natriumhydrosulfit versetzt. Unter Erwärmung erfolgte Reduktion. Die filtrierte Lösung wurde mit 31 ccm Eisessig neutralisiert, wobei sich die Aminosäure als dicker, weißer Niederschlag abschied. Ausbeute 14 g. Zur Analyse wurde die Substanz in ver-

dünnter Salzsäure gelöst, kalt mit Tierkohle geschüttelt und mit Natriumacetat wieder ausgefällt. Es wurden so zu Büscheln vereinigte Nadelchen erhalten, die sich beim Erhitzen bei etwa 120° dunkel färbten und bei höherer Temperatur sich vollständig zersetzten, ohne einen Schmelzpunkt zu zeigen. Sie enthielten 2 Moleküle Krystallwasser.

0.1767 g Sbst.: 0.1862 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.1675 g Sbst.: 6.6 ccm N (17°, 752 mm). — 0.2638 g Sbst.: 0.1380 g Mg₃As₂O₇.

C₇H₁₀O₃NAs + 2 H₂O. Ber. C 28.09, H 4.68, N 4.68, As 25.08.

Gef. » 28.74, » 4.56, » 4.58, » 25.25.

Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Eisessig. Die gelbliche Diazoverbindung kuppelt rot mit Resorcin. Ammoniakalische Silberlösung liefert in der Kälte eine rotbraune Lösung, in der Wärme scheidet sich Silber aus.

2.2'-Dimethoxy-4.4'-dioxy-5.5'-diamino-arsenobenzol (Formel XV).

3 g [2-Methoxy-4-oxy-5-amino-phenyl]-arsinsäure, 15 ccm unterphosphorige Säure 1.136 und 2 g Jodkalium, in wenig Wasser gelöst, wurden 1 Stunde stehen gelassen. Die klare, gelbe Lösung wurde unter gutem Rühren in Kohlensäure-Atmosphäre in 400 ccm Aceton eingetropt. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag des unterphosphorigsauren Salzes der Arsenoverbindung war gut filtrierbar und wurde mit Aceton, dann mit Äther ausgewaschen. Nach dem Trocknen stellte er ein lockeres, gelbes Pulver dar, das sich leicht in Wasser löste. Natronlauge erzeugte den gelben, schleimigen Niederschlag der Base, der sich im Überschuß des Alkalis wieder auflöste. Die alkalische Lösung färbt sich, auf Papier gegossen, rot.

Das Chlorhydrat wird erhalten, wenn anstatt in Aceton in konzentrierte Salzsäure eingetropt wird.

Hydrolytische Spaltung des 2.2'-Dimethoxy-4.4'-dioxy-5.5'-diamino-arsenobenzols: Bildung von 4-Amino-resorcin-1-methyläther (Formel XVI).

5 g des salzsauren Salzes der Arsenoverbindung wurden in Wasser gelöst und einige Minuten gekocht. Die ausgeschiedenen, braunen Flocken wurden abfiltriert und das wasserhelle Filtrat mit ein paar Tropfen konzentrierter Salzsäure im Vakuum eingedunstet. Am nächsten Tage hatten sich schöne, farblose Krystallnadeln des Chlorhydrats des 4-Amino-resorcin-1-methyläthers abgeschieden, die sich beim Erhitzen dunkel färbten und bei ungefähr 220° zersetzten.

0.1848 g Sbst.: 0.3249 g CO₂, 0.0930 g H₂O. — 0.2285 g Sbst.: 6.55 ccm $\frac{1}{2}n$ -NH₃. — 0.2686 g Sbst.: 0.2176 g AgCl.

C₇H₉O₃N, HCl. Ber. C 47.86, H 5.70, N 7.98, Cl 20.23.
Gef. » 47.95, » 5.63, » 8.03, » 20.03.

Natronlauge oder Soda rufen in der Lösung des Chlorhydrats Gelbfärbung hervor. Sehr rasch scheiden sich dann rote Flocken aus, die in überschüssigem Alkali, sowie in Äther unlöslich sind und offenbar ein Oxydationsprodukt¹⁾ darstellen. Eisenchloridlösung erzeugt Rotfärbung. Die Diazolösung ist gelb²⁾ und kuppelt intensiv rot mit Resorcin. Aus ammoniakalischer Silberlösung wird momentan Silber abgeschieden.

[2.4-Dimethoxy-phenyl]-arsinsäure (Formel XI).

28 g Resorcin-dimethyläther wurden mit 50 g Arsensäure von 75° Bé auf dem Wasserbade erhitzt. Die anfangs getrennten Schichten vermischten sich unter öfterem Rühren allmählich, und nach etwa 8 Tagen war eine tief violette Schmelze entstanden. Sie wurde mit Eisessig zerrieben, abgesaugt und mit Eisessig gewaschen, wobei farblose Krystalle zurückblieben. Diese wurden aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert und in Form von seideglänzenden Nadelchen vom Schmp. 242—243° erhalten. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 23.3 g.

0.1716 g Sbst.: 0.2318 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — 0.2498 g Sbst.: 0.1459 g As₂S₃.

C₈H₁₁O₅As. Ber. C 36.64, H 4.20, As 28.63.
Gef. » 36.84, » 4.09, » 28.23.

Mäßig löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, sehr schwer löslich in Äther.

Methylierung der Resorcin-arsinsäure.

11.7 g Resorcin-arsinsäure wurden in Wasser gelöst und mit 50 ccm 10*n*-Natronlauge und 50 g Dimethylsulfat, also einem sehr großen Überschuß, 1 Tag lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das Dimethylsulfat wurde nach und nach in kleineren Mengen zugesetzt. Die Eisenchloridreaktion blieb sehr stark bestehen, beim Ansäuern mit Salzsäure fiel kein Niederschlag der schwer

¹⁾ Das Oxydationsprodukt dürfte dem Phenoxazinkörper, der von Henrich und Rhodius, B. 35, 1481 [1902], bei der Oxydation des 2-Amino-resorcin-monomethyläthers (Formel XXI) erhalten wurde, ähnlich sein.

²⁾ Die Färbung ist für *o*-Oxy-diazoverbindungen charakteristisch. Der zum Vergleich hergestellte 2-Amino-resorcin-1-methyläther von Henrich und Rhodius, B. 35, 1479 [1902], gibt eine rote Diazolösung, die tief rot, mit etwas blauerer Nuance, mit Resorcin kuppelt.

löslichen Dimethoxysäure aus. Deshalb wurde mit Magnesia-Mischung in der Hitze das Gemisch der Magnesiumsalze gefällt, mit wenig Wasser angeteigt und mit Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel eine geringe Menge einer schwer löslichen Arsinsäure aus, die, aus heißem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, den Schmp. 222° zeigte. Nach nochmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt der in schönen Nadelchen erhaltenen Substanz auf 231°. Eine Mischprobe mit bei 242—243° schmelzender Dimethoxyphenyl-arsinsäure schmolz bei 234°. Die Substanz stellt also höchstwahrscheinlich eine etwas verunreinigte Dimethoxyphenyl-arsinsäure dar.

67. H. Lecher: Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels.

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 19. März 1915.)

Die aromatischen Disulfide sind die formellen Analoga der Hexaaryl-äthane:

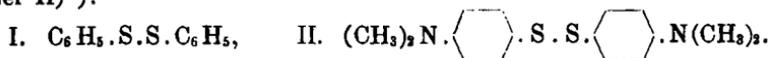


Die interessante Eigentümlichkeit dieser Äthane ist bekanntlich ihr Dissoziationsvermögen in freie Radikale. Die Dissoziation hat ihre Ursache in einer merkwürdigen Valenzverteilung: die vierte Valenz der Äthan-Kohlenstoffe wird durch die Nachbarschaft der Arylgruppen außerordentlich geschwächt.

Zweck der folgenden Untersuchung ist die Feststellung, ob die Arylgruppen in aromatischen Disulfiden einen ähnlichen Einfluß auf die zweite Valenz des Schwefels ausüben.

Nachdem Wieland¹⁾ Dissoziation bei einem Tetraaryl-hydrazin nachgewiesen, Pummerer²⁾ eine solche bei aromatischen Peroxyden wahrscheinlich gemacht hat, erschien es nicht uninteressant, das Verhalten eines so valenzkräftigen Elementes, wie es der Schwefel ist, in der angedeuteten Richtung zu prüfen.

Untersucht wurden vorläufig das Phenyldisulfid (Formel I) und das 1.1'-Bis-dimethylamino-diphenyl-4.4'-disulfid (Formel II)³⁾:



¹⁾ Wieland und Lecher, B. 45, 2600 [1912]. — Wieland und Müller, A. 401, 233 [1913].

²⁾ Pummerer und Cherbuliez, B. 47, 2957 [1914].

³⁾ Merz und Weith, B. 19, 1571 [1886]. Dieses Disulfid soll in der folgenden Arbeit kurz *p*-Dimethylanilino-disulfid genannt werden.