

177. Hans Lieb: Aromatische Diarsinsäuren und deren Reduktionsprodukte (I. Mitteilung).

[Aus d. Medizinisch-chemischen Institut der Universität in Graz.]

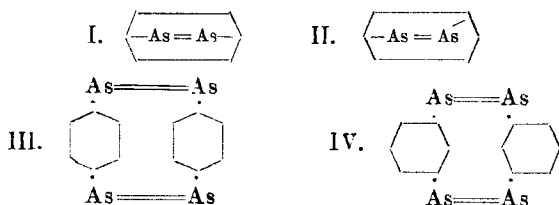
(Eingegangen am 7. April 1921.)

Trotz der großen Zahl von aromatischen Arsenverbindungen, die im letzten Jahrzehnt dargestellt wurden, waren bei Beginn meiner Versuche Verbindungen mit mehr als einem Arsen an einem Benzolkern nicht bekannt. Dieser Umstand veranlaßte mich, die Darstellung von Phenylendiarsinsäuren in Angriff zu nehmen, zumal auch voraussichtlich diese Säuren bei der Reduktion arsenobenzol-artige Verbindungen mit zwei Arsenatomen an einem Benzolkern liefern konnten.

Die Erwartung, daß die Einführung eines zweiten Arsensäure-Restes in den Benzolkern nach ähnlichen Methoden möglich sein werde, wie sie mit bestem Erfolge zur Gewinnung von Phenylmonoarsinsäuren in Verwendung stehen¹⁾, wurde voll erfüllt. Phenylarsinsäure und substituierte Phenylarsinsäuren werden in neuerer Zeit mit guter Ausbeute durch Diazotieren der entsprechenden Amine und Kupfeln mit arseniger Säure bei möglichst neutraler Reaktion dargestellt, wobei die Kupplung unter spontaner Stickstoff-Entwicklung erfolgt. Ebenso erhielt ich aus Amino-phenylarsinsäuren (Arsanilsäuren) über die Diazoniumverbindungen mit arseniger Säure die bisher nicht bekannten *p*- und *m*-Phenylendiarsinsäuren, $(\text{HO})_2\text{OAs} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$ ²⁾. Es sind dies aus Wasser in farblosen Krystallblättchen gut krystallisierende Verbindungen, die sich, ohne zu schmelzen, bei hoher Temperatur zersetzen, sich in Soda unter Kohlensäure-Entwicklung sehr leicht lösen, schön krystallisierende, krystallwasserhaltige Natriumsalze geben und mit phosphoriger Säure beim Erhitzen über 200° im geschlossenen Rohr gelbe, amorphe, sehr arsenreiche, wahrscheinlich sauerstoff-freie Verbindungen liefern, die in keinem Lösungsmittel löslich sind. Der Reduktionsprozeß konnte in zweifacher Weise verlaufen sein:

1) H. Schmidt, A. 421, 159 [1920]; dort sind auch weitere Literaturangaben und theoretische Erörterungen über den Reaktionsmechanismus zu finden.

2) Nach Vollendung meiner Arbeit fand ich erst im D. R.-P. Nr. 250264, F. d. l. 10, 1254 (C. 1912, II 882), daß bereits H. Barth die Benzol-*p*-diarsinsäure aus *p*-Amino-phenylarsinsäure über die Diazoverbindung dargestellt hat. Die *o*-Phenylendiarsinsäure wurde erst jüngst von Kalb, A. 423, 72 [1921], dargestellt.



Die Entscheidung der Frage, ob sich die Verbindungen I. und II., das monomere *p*- und *m*-Phenylendiarsin oder die dimeren Verbindungen III. und IV. gebildet haben, war mir bisher nicht möglich, da die Molekulargewichts-Bestimmungen wegen der Unlöslichkeit der Körper in allen Lösungsmitteln nicht durchführbar sind. Dies wird erst durch die Untersuchung von Reduktionsprodukten, dargestellt aus einem Gemisch von substituierten und nicht-substituierten Diarsinsäuren, möglich sein. Daß jedoch arsenobenzol-artige Verbindungen von obiger Struktur vorliegen, geht daraus hervor, daß Arsenobenzole, wie z. B. das Dinitro-arsenobenzol¹⁾, ganz gleiche Eigenschaften zeigen. Sie sind gerade so, wie die Reduktionsprodukte aus den Diarsinsäuren unlösliche, gelbe, amorphe Pulver, die durch Oxydationsmittel sehr leicht zu den entsprechenden Arsinsäuren reoxydiert werden.

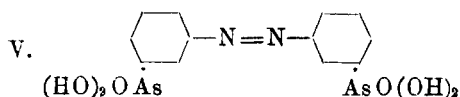
Obwohl die Arsenwerte für die Formeln I. oder II. etwas zu niedrig sind und besser auf Arsinoxyd-Verbindungen der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{As}_2\text{O}_2$ stimmen, so können Arsinoxyde doch nicht vorliegen, da diese, wenn schon nicht in Wasser, so doch in Lauge löslich sind. Die zu niedrigen Arsenwerte sind dadurch erklärlich, daß die Reduktionsprodukte wegen ihrer Unlöslichkeit weder durch Umkrystallisieren noch durch Umfällen gereinigt werden können und wohl auch zum Teil schon durch den Luft-Sauerstoff oxydiert werden. Nur die den Formeln III. und IV. entsprechenden azoxybenzol-artigen Formeln von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{As}_2\text{O}_2$ können noch in Erwägung gezogen werden, da auch diese ähnliche Eigenschaften aufweisen dürften wie die vorliegenden Reduktionsprodukte.

Über den Reaktionsverlauf von den Amino-phenylarsinsäuren zu den Phenylendiarsinsäuren möchte ich an dieser Stelle nur hervorheben, daß ein Unterschied zwischen der *para*- und der *meta*-Verbindung zu beobachten war. Die Phenylendiarsinsäuren wurden zuerst nach eigenen Berechnungen, später, als die Arbeit von H. Schmidt²⁾ erschienen war, nach dessen Angaben in der Weise gewonnen, daß nach dem Diazotieren in stark schwefelsaurer Lösung ein Teil der überschüssigen Säure mit Lauge neutralisiert wurde, so daß die Dia-

¹⁾ Michaelis und Lösner, B. 27, 263 [1894]. ²⁾ l. c.

zoniumlösung noch deutlich sauer blieb. In die hierauf auf 0° abgekühlte Lösung wurde die alkalische Arsenitlösung in einem Schuß eingegossen und dabei die Säure-Lauge-Verhältnisse so gestaltet, daß die Lösung nach der Kupplung gerade schwach alkalisch reagierte. Daraus konnte dann allerdings in recht mäßiger Ausbeute die *p*-Phenylendiarsinsäure isoliert werden. Ein arsenhaltiges Nebenprodukt von saurer Natur, das in größerer Menge beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit Salzsäure ausfiel, muß erst untersucht werden.

Als ich nun unter genau denselben Bedingungen die *m*-Phenylendiarsinsäure darstellen wollte, war es schon auffällig, daß die Stickstoff-Entwicklung in der Kälte kaum wahrnehmbar war und erst beim Erwärmen auf 50° allmählich stärker wurde. Tatsächlich gelang es auch nicht, die gewünschte Diarsinsäure zu isolieren, dafür aber in recht guter Ausbeute eine in orangegelben Nadeln krystallisierende, arsen- und stickstoff-haltige Säure zu fassen und deren Natriumsalz in krystallisierter Form darzustellen. Die Analysen sprechen für die Azobenzol-*m, m'*-diarsinsäure¹⁾ (V.).



In diesem Falle trat also gar kein Arsen in den Kern ein; es kam vielmehr zu einer Azokupplung unter dem reduzierenden Einfluß der arsenigen Säure; denn ohne Zusatz der Arsenit-Lösung konnte die Azodiarsinsäure nicht erhalten werden.

Die *m*-Phenylendiarsinsäure wurde jedoch mit guter Ausbeute in der Weise erhalten, daß die saure Diazoniumlösung nach dem Abkühlen auf 0° zuerst durch Zusatz von Lauge gerade neutralisiert und in die neutrale oder kaum noch schwach saure Lösung die alkalische Arsenit-Lösung in einem Guß zugegeben wurde. Plötzlich auftretende starke Stickstoff-Entwicklung ließ schon erkennen, daß der gewünschte Reaktionsverlauf eingetreten war.

Bei der Durchführung der mitzuteilenden Versuche erfreute ich mich zum Teil der Unterstützung seitens der HHrn. Dr. Rottmann und Dr. Wintersteiner, denen ich auch an dieser Stelle danken möchte²⁾.

¹⁾ Die Azobenzol-*p, p'*-diarsinsäure wurde von Karrer, B. 45, 2362 [1912], auf anderem Wege gewonnen. Die Azobenzol *o, o'*-diarsinsäure wurde erst jüngst von Kalb, A. 423, 59 [1921], als Nebenprodukt bei der Diazotierung der *o*-Arsanilsäure erhalten.

²⁾ Inzwischen wurden auch die 4-Nitro-phenyl-1.2-diarsinsäure und als Nebenprodukt die Azobenzol *m, m'*-dinitro *o, o'*-diarsinsäure dargestellt.

Versuche.

Darstellung der *p*-Phenylendiarsinsäure.

Als Ausgangsmaterial diente das im Handel unter dem Namen »Atoxyl«¹⁾ erhältliche Natriumsalz der *p*-Amino-phenylarsinsäure (*p*-Arsanilsäure), das gewöhnlich mit 4 Mol. Wasser krystallisiert. 10 g (0.032 Mol.) Atoxyl wurden in 400 ccm Wasser gelöst, 26.1 ccm (0.13 Äquiv.) 5-n. Schwefelsäure zugesetzt und diese Lösung nach dem Abkühlen auf 8° mit 2.2 g (0.032 Mol.) Natriumnitrit diazotiert. Nach weiterem Abkühlen der Diazoniumsalz-Lösung auf 1—0° wurden 15.7 ccm (0.0785 Äquiv.) 5-n. Natronlauge und dann in die noch deutlich saure Lösung unter kräftigem Rotieren in einem Guß 17 ccm (0.034 Mol.) alkalische Natriumarsenit-Lösung²⁾ gegossen, welcher vorher nach den Angaben von H. Schmidt 1.5 ccm (0.0071 Äquiv.) 5-n. Schwefelsäure zugesetzt worden waren. Aus der gerade noch schwach alkalisch reagierenden Lösung, die sich rotbraun gefärbt hatte, entwich augenblicklich stürmisch Stickstoff. Nachdem die Lösung bei Zimmertemperatur längere Zeit gestanden hatte, wurde sie auf 50—60° erwärmt, wobei sich die Färbung verstärkte. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure deutlich angesäuert und dabei in größerer Menge ein Nebenprodukt von saurer Natur ausgefällt, das erst näher untersucht werden muß. Das Filtrat wurde eingedampft, der Verdampfungsrückstand mit Alkohol mehrmals ausgekocht, die rotbraune alkoholische Lösung filtriert, der Alkohol zum größeren Teil abdestilliert und die stark eingeeengte Lösung in eine Schale ausgegossen. Nach kurzem Stehen beginnt die Diarsinsäure sich krystallinisch abzuscheiden. Aus den Mutterlaugen gewinnt man bei langsamem Eindunsten ebenso große Mengen der nur schwach braun gefärbten Säure. Die Rohsäure enthält noch etwas Arsenik und anorganische Salze beigemischt. Um sie völlig farblos zu erhalten, muß man sie in wäßriger Lösung mit Tierkohle, die man vorteilhaft auch schon nach der Kupplung anwenden kann, kochen und die Lösung dann auf ein kleines Volumen einengen. Daraus krystallisiert die *p*-Phenylendiarsinsäure in farblosen, oft nadelförmig aussehenden Blättchen. Sie ist in Wasser, besonders in der Wärme ziemlich leicht löslich, in reinem Zustand in Alkohol sehr schwer löslich, unlöslich in Äther, Aceton, Benzol. Die Ausbeute war

¹⁾ Der Firma E. Merck in Darmstadt sei für die Ermöglichung dieser Untersuchungen durch Überlassung von 25 g Atoxyl auch an dieser Stelle bestens gedankt.

²⁾ H. Schmidt, A. 421, 168 [1920]; 50 ccm der Natriumarsenit-Lösung sind auf 0.1 Mol. Diazoverbindung zu rechnen. (198 g As₂O₃ in 800 ccm 5-n. Kalilauge gelöst und auf 1000 ccm aufgefüllt.)

bisher sehr mäßig, rd. 1.5 g aus 5 g Atoxyl; eine genaue Ausbeutebestimmung war jedoch noch nicht möglich.

5.607 mg Sbst.: 4.60 mg CO₂, 1.30 mg H₂O. — 10.633 mg Sbst.: 10.01 mg-Mg₂As₂O₇. — 7.992 mg Sbst.: 7.61 mg Mg₂As₂O₇.

C₆H₃O₆As₂ (325.98). Ber. C 22.09, H 2.47, As 45.99.

Gef. » 22.37, » 2.59, » 45.45, 45.96.

Zur Darstellung des Natriumsalzes wurde die Substanz in verdünnter Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion gelöst und dann Alkohol im Überschuß zugesetzt. Es trat milchige Trübung auf, aus der sich beim Stehen wohl ausgebildete Nadeln entwickelten. Das Natriumsalz krystallisiert unter diesen Bedingungen mit 14 Mol. Wasser.

6.110 mg lufttrockne Sbst.: 2.49 mg CO₂, 2.78 mg H₂O. — 7.870 mg Sbst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 120° 3.085 mg Wasser.

C₆H₅O₆As₂Na₃ + 14 H₂O. Ber. C 11.18, H 5.16, H₂O 39.16.

C₆H₄O₆As₂Na₄ + 14 H₂O. » » 10.81, » 4.84, » 37.76.

Gef. » 11.11, » 5.09, » 39.20.

4.770 mg getrocknete Sbst.: 3.16 mg CO₂, 0.65 mg H₂O.

C₆H₅O₆As₂Na₃. Ber. C 18.37, H 1.29.

C₆H₄O₆As₂Na₄. » » 17.39, » 0.97.

Gef. » 18.07, » 1.52.

Darstellung der Azobenzol-*m,m'*-diarsinsäure.

3 g (0.014 Mol.) *m*-Amino-phenylarsinsäure wurden in etwa 150 ccm Wasser unter Zusatz von 8.9 ccm (0.045 Äquiv.) 5-*n*. Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, die Lösung auf 6° abgekühlt und mit 1.2 g (0.017 Mol.) Natriumnitrit diazotiert, dann auf 3° weiter abgekühlt und mit 2.4 ccm 5-*n*. Kalilauge versetzt, so daß die Lösung noch deutlich sauer blieb. Nach dem Abkühlen auf 0° wurden rasch 8.5 ccm alkalische Arsenitlösung zugegossen, die vorher mit 0.6 ccm 5-*n*. Schwefelsäure versetzt worden war. Einen Augenblick färbte sich die Flüssigkeit violettrot, um sogleich in orange überzugehen. Gleichzeitig war eine ganz schwache Gasentwicklung bemerkbar. Die Lösung reagierte nach der Kupplung gerade noch schwach sauer. Bei langsamem Erwärmen bei Zimmertemperatur wurde die Stickstoff-Entwicklung stärker und die Flüssigkeit allmählich dunkelrot. Schließlich wurde noch auf 40—50° erwärmt und nach längerem Stehen mit Salzsäure angesäuert, wobei geringe Mengen eines rotbraunen Produktes ausfielen. Das Filtrat davon wurde nach dem Kochen mit Tierkohle auf ½ seines Volumens eingengt und stehen gelassen. Die Säure schied sich als rotbraunes Pulver ab. Sie wurde abgesaugt, in verd. Sodalösung gelöst, mit verd. Salzsäure in Krystallnadeln gefällt und durch Lösen und Füllen weiter gereinigt. Da sie in den

gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich oder nur äußerst schwer löslich ist, wurde sie über das Natriumsalz rein dargestellt. Nach Lösen der Säure in einem geringen Überschuß von Soda wurde Alkohol bis zum Auftreten einer Trübung zugesetzt. Nach mehrstündigem Stehen schied sich das Natriumsalz in orangegelben Nadeln ab. Aus der wäßrigen Lösung des Salzes gewinnt man auf Zusatz von verd. Salzsäure die Azobenzol-diarsinsäure in langen dunkelorangegelben Nadeln. Sie ist in Wasser äußerst schwer löslich und hat keinen Schmelzpunkt. Beim Erhitzen zeigt sie um 240° schwache Gasentwicklung und färbt sich bei weiterem Erhitzen dunkel. Beim Verbrennen zersetzt sie sich plötzlich, was auch die Kohlenstoffbestimmung ungünstig zu beeinflussen scheint.

4.870 mg Sbst.: 5.83 mg CO₂, 1.22 mg H₂O. — 5.455 mg Sbst.: 6.54 mg CO₂, 1.85 mg H₂O. — 5.002 mg Sbst.: 0.297 ccm N (17°, 740 mm). — 7.202 mg Sbst.: 5.17 mg Mg₂As₂O₇.

C₁₂H₁₂O₆N₂As₂ (480.04).

Ber. C 33.48, H 2.81, N 6.51, As 34.86.

Gef. » 32.65, 32.70, » 2.80, 2.77, » 6.67, » 34.65.

Das Natriumsalz krystallisiert wahrscheinlich mit 11 Mol. Krystallwasser. Es liegt das Tri- oder Tetra-natriumsalz vor.

6.716 mg lufttrockene Sbst.: 5.27 mg CO₂, 2.76 mg H₂O. — 6.187 mg Sbst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 120° 1.794 mg Wasser.

C₁₂H₉O₆N₂As₂Na₃ + 11 H₂O. Ber. C 21.62, H 4.69, H₂O 29.45.

C₁₂H₈O₆N₂As₂Na₄ + 11 H₂O. » » 20.99, » 4.41, » 28.59.

Gef. » 21.40, » 4.60, » 29.00.

5.074 mg getrocknete Sbst.: 5.53 mg CO₂, 0.93 mg H₂O. — 4.393 mg getrocknete Sbst.: 4.835 mg CO₂, 0.88 g H₂O.

C₁₂H₉O₆N₂As₂Na₃: Ber. C 30.77, H 1.85.

C₁₂H₈O₆N₂As₂Na₄: » » 29.39, » 1.65.

Gef. » 30.02, 29.73, » 2.11, 2.05.

Darstellung der *m*-Phenylendiarsinsäure.

5 g (0.023 Mol.) *m*-Amino-phenylarsinsäure (*m*-Arsanilsäure), dargestellt aus *m*-Nitro-phenylarsinsäure durch Reduktion mit Na-Amalgam in methylalkoholischer Lösung nach Berthelm¹⁾, wurden in 15 ccm 5-n. Schwefelsäure (0.075 Äquiv.) und 250 ccm Wasser gelöst, die Lösung auf 7—8° abgekühlt und mit 2 g (0.029 Mol.) Natriumnitrit diazotiert, die Diazoniumsalz-Lösung auf 3° abgekühlt und mit 15 ccm 5-n. Kalilauge neutralisiert. In diese Lösung wurden nach weiterem Abkühlen auf 0° in einem Guß 14 ccm (0.028 Mol.) alkalische Arsenitlösung, dargestellt nach H. Schmidt²⁾, gegossen. Sofort trat

¹⁾ B. 41, 1655 [1908]; 44, 3297 [1911].

²⁾ l. c.

starke Stickstoff-Entwicklung auf, und die Flüssigkeit färbte sich gelbbraun. Nach mehrstündigem Stehen, wobei die Lösung rote Färbung annahm, wurde mit Salzsäure angesäuert. Dabei fielen geringe Mengen eines rotbraunen, in Alkali löslichen und durch Säuren wieder fällbaren, amorphen Produktes aus, von dem abfiltriert wurde. Nachdem das Filtrat zur Trockne eingedampft war, wurde der Rückstand mehrmals mit Alkohol ausgekocht und die filtrierte alkoholische Lösung eingengt. Während des Einengens fielen noch geringe Mengen anorganischer Salze aus, von denen abfiltriert wurde, worauf die dunkelrote Lösung noch weiter auf ein ganz kleines Volumen (etwa 10 ccm) bis zur Sirupdicke eingengt wurde. Nach längerem Stehen erstarrte sie beim Verreiben mit wenig Alkohol und Wasser zu einem rotgelben Krystallbrei, der abgesaugt und zur Entfernung des der farblosen Diarsinsäure anhaftenden roten Farbstoffes und der schmierigen Produkte mit Essigester gewaschen wurde. Dabei löste sich allerdings auch ein Teil der Säure, die sich aber beim Eindunsten des Essigesters wieder abscheidet und zurückgewonnen werden kann. Der dann nur noch schwach gelb gefärbte Rückstand wurde in Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Aus der auf ein kleines Volumen eingengten Lösung, die stark sauer reagierte, schied sich die *m*-Phenylendiarsinsäure in farblosen Blättchen aus. Sie ist in Wasser und 96-proz. Alkohol leicht löslich, in Essigester schwer, in Aceton und Äther kaum löslich. Sie hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei hoher Temperatur unter Verpuffen.

5.670 mg Sbst.: 4.65 mg CO₂, 1.24 mg H₂O. — 14.894 mg Sbst.: 14.13 mg Mg₂As₂O₇.

C₆H₅O₆As₂ (325.98). Ber. C 22.09, H 2.47, As 45.99.

Gef. » 22.37, » 2.45, » 45.95.

Auf Zusatz von Sodalösung zur Säure bildet sich unter lebhafter Kohlensäure-Entwicklung das leicht wasserlösliche Natriumsalz, das sich auf Zusatz von Alkohol in farblosen Krystallnadeln abscheidet. Im lufttrocknen Zustand enthält es 10 Mol. Krystallwasser. Die Analysen sowohl des lufttrocknen, wie auch des bei 120° im Vakuum getrockneten Salzes sprechen für das Trinatriumsalz.

8.125 mg lufttrockne Sbst.: 3.735 mg CO₂, 3.34 mg H₂O. — 7.747 mg Sbst. verloren beim Trocknen im Vakuum bei 120° 2.472 mg Wasser. — 10.427 mg Sbst. verloren beim Trocknen 3.385 mg Wasser.

C₆H₅O₆As₂Na₃ + 10H₂O. Ber. C 12.59, H 4.40, H₂O 31.49.

C₆H₄O₆As₂Na₄ + 10H₂O. » » 12.12, » 4.07, » 30.32.

Gef. » 12.54, » 4.60, » 31.92, 31.51.

5.215 mg getrocknete Sbst.: 3.50 mg CO₂, 0.75 mg H₂O.

C₆H₃O₆As₂Na₃. Ber. C 18.37, H 1.29.

C₆H₄O₆As₂Na₄. » » 17.39, » 0.97.

Gef. » 18.30, » 1.54.

Reduktion der *m*- und *p*-Phenylendiarsinsäure.

Die Reduktion der Diarsinsäuren wurde mit phosphoriger Säure vorgenommen, dabei festgestellt, daß sie erst beim Erhitzen der Lösungen im geschlossenen Rohr über 200° eintritt und zwar bei der *para*-Verbindung bei 210—220°, bei der *meta*-Verbindung bei 220—235°. 0.3 g Diarsinsäure wurden in Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Sodalösung, um keine zu große Flüssigkeitsmenge zu erhalten, gelöst, zur Lösung 0.6—0.7 g phosphorige Säure gegeben — völlige Reduktion fordert theoretisch 0.45 g — und hierauf in eine Hartglasröhre eingeschmolzen. Weichglasröhren sind hierfür nicht geeignet, da das Glas durch die phosphorige Säure sehr stark angegriffen wird und die Röhren explodieren. Nach 2—3-stündigem Erhitzen auf 210—220° bzw. bis 235° war der Röhreninhalt von einer hellgelben amorphen Masse erfüllt. Nach oftmaligem Auswaschen des gebildeten amorphen Produktes mit großen Mengen von Wasser, am besten unter Verwendung der Zentrifuge, um die phosphorige und Phosphorsäure zu entfernen, wurde der Niederschlag abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und auf einen Tonteller gestrichen. Getrocknet wurde das Produkt teils im Vakuum über Schwefelsäure, teils bei 120°. Die Ausbeute war sehr befriedigend. Trotz gründlichen Waschens war es noch aschehaltig und wurde daher mit verd. Salzsäure, mit Natronlauge und wieder mit Wasser behandelt. Erst dadurch gelang es, die anorganischen Verunreinigungen bis auf einen geringen Rest zu entfernen. Die Reduktionsprodukte sind gelbe amorphe Pulver, die sich bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen zersetzen und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich sind. Durch verd. Salpetersäure werden sie bei schwachem Erwärmen, durch konz. Salpetersäure schon in der Kälte zu den Diarsinsäuren oxydiert. Mit dieser erfolgt die Reaktion sehr stürmisch, bei der *meta*-Verbindung sogar unter Feuererscheinung. Ebenso leicht werden die Verbindungen durch Wasserstoffsperoxyd in die Diarsinsäuren verwandelt. Beim Kochen mit Amylalkohol gehen sie ebenfalls in Lösung, und aus der Lösung scheidet sich beim Abkühlen ein farbloses, amorphes Produkt ab.

Zur Analyse wurden die durch Auswaschen mit Salzsäure, Natronlauge und Wasser gereinigten und entweder bei 120° oder im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Produkte verwendet. Die gefundenen Werte stimmen mit der Annahme einer sauerstoff-freien Verbindung nicht überein, sondern stehen vielmehr im Einklang mit einer Verbindung, die 2 O-Atome im Molekül enthält.

a) Reduktionsprodukt aus der *p*-Phenylendiarsinsäure:

• 5.588 mg Sbst.: 0.130 mg Asche, 6.20 mg CO₂, 1.11 mg H₂O. — 4.218 mg Sbst.: 0.085 mg Asche, 4.67 mg CO₂, 0.87 mg H₂O. — 11.166 mg Sbst.: 14.20 mg Mg₂As₂O₇. — 9.276 mg Sbst.: 11.44 mg Mg₂As₂O₇.

$C_{12}H_3As_4$.	Ber. C 31.86,	H 1.79,	As 66.35.
$C_{12}H_3As_4O_2$.	» » 29.76,	» 1.67,	» 61.95.
	Gef. » 30.98, 30.82,	» 2.28, 2.36,	» 62.17, 59.54.

b) Reduktionsprodukt aus der *m*-Phenylendiarsinsäure:

4.984 mg Sbst. / 0.376 mg Asche, 5.075 mg CO_2 , 0.92 mg H_2O . — 5.800 mg Sbst.: 0.045 mg Asche, 5.66 mg CO_2 , 0.92 mg H_2O . — 10.844 mg Sbst.: 13.73 mg $Mg_2As_2O_7$.

Gef. C 30.04, 29.38, H 2.23, 1.96, As 61.13.

178. Edmund Speyer und Sigurd Siebert: Über die Reduktion des Dihydro-thebainons.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 26. Mai 1921.)

M. Freund und Edmund Speyer¹⁾ haben dem durch Wasserstoff-Katalyse von Thebain entstandenen Dihydro-thebainon unter Zugrundelegung der von Knorr vorgeschlagenen Thebain-Formel die Konstitution I. zugeschrieben.

Wir haben nunmehr Versuche angestellt, ob das Dihydro-thebainon durch geeignete Reduktionsmittel zu weiteren Reduktionen befähigt ist, und bedienten uns zu diesem Zweck der Tafelschen elektrolytischen Reduktionsmethode an präparierten Blei-Elektroden. Da im Dihydro-thebainon in Stellung 6 eine Ketogruppe vorhanden ist, so war zunächst zu erwarten, daß die Reduktion an dieser Stelle einsetzen würde und zwar entweder unter Bildung einer sekundären Alkoholgruppe oder einer CH_2 -Gruppe. Es erwies sich aber, daß bei der Reduktion kein einheitliches Produkt entstand; es bildeten sich vielmehr zwei Verbindungen, von welchen die eine in fixen Alkalien unlöslich, die andere hierin löslich war. Bei dem alkaliumlöslichen Körper war die in Stellung 6 befindliche Ketogruppe zum sekundären Alkohol reduziert und außerdem das phenolische Hydroxyl des Dihydro-thebainons durch Wasserstoff ersetzt. Die Verbindung entstand in einer Ausbeute von etwa 70% und besaß die empirische Formel $C_{18}H_{25}NO_2$. Den Beweis für die Abwesenheit des phenolischen Hydroxyls der Base erbrachten die Versuche mit Dimethylsulfat, mit Jodmethyl und mit Toluol-*p*-sulfonsäure-methylester. Durch keines dieser Reagenzien gelang es, eine phenolische Hydroxylgruppe nachzuweisen. Die Anwesenheit einer sekundären Alkoholgruppe konnte durch die Behandlung mit Phosphorpentachlorid nachgewiesen

¹⁾ B. 53, 2250 [1920].