

zu bringen seien. Interessanter war die Feststellung, ob auch zweibasische Säuren imstande sind, in die Stellung 5 der Barbitursäure einzugreifen. Wir wählten Oxalsäure und Phthalsäure.

Bei 3-stdg. Erhitzen von Barbitursäure mit der doppelten Menge entwässerter Oxalsäure auf 140–150° entstand eine rote Schmelze, die mit Wasser einen citronengelben Rückstand ließ. Er erwies sich bei fast quantitativer Ausbeute als Bibarbitursäure. Oxalylchlorid oder Oxalylbromid veränderten Barbitursäure nicht, weder bei vielstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade für sich noch unter Zugabe von Äther; auch Naturkupfer versagte als Katalysator.

Wurde Barbitursäure mit der 3-fachen Menge Phthalsäure-anhydrid bei Temperaturen zwischen 140 und 190° während mehrerer Stunden verschmolzen, so erfolgte keine merkliche Änderung. Aus wäßriger Lösung der Schmelze kristallisierte zuerst Phthalsäure, aus alkoholischer zuerst Barbitursäure. Wurde über 200° erhitzt, so entstanden dunkle, kohlige Massen.

Weiterhin wurde geprüft, ob sich Thio-barbitursäure acylieren läßt. Durch kochendes Essigsäure-anhydrid oder geschmolzenes Benzoesäure-anhydrid wurden unerfreuliche, dunkle Massen erhalten.

Schließlich prüften wir, ob der Acetylrest der Acetyl-barbitursäure sich mit Aldehyden umsetzt, wobei unter Bildung eines neuen Ringsystems flavon-ähnliche Stoffe hätten entstehen können. Das gelang nicht: so nicht mit Benzaldehyd in Eisessig oder in Äther und Piperidin oder in wäßrig-alkalischer Lösung oder in chlorwasserstoff-haltigem Eisessig. Stets wurde die Acetyl-barbitursäure unverändert zurückerhalten. Die Einzelheiten dieser Versuche sind in der Dissertation des Hrn. Dr. Köhler beschrieben.

Breslau, Chemisches Institut der Universität.

430. Zoltán Földi: Beitrag zur Kenntnis der Arsinsäure-Synthese mit Hilfe von Diazoniumsalzen.

[Aus d. Laborat. d. Fabrik »Chinoia« in Budapest.]

(Eingegangen am 27. September 1923.)

Da in letzterer Zeit von verschiedenen Seiten¹⁾ mehrere Veröffentlichungen erschienen sind, die sich mit der Diazosynthese aromatischer Arsinsäuren beschäftigen, sehe ich mich veranlaßt, einige Ergebnisse meiner eigenen Arbeiten auf diesem Gebiete mitzuteilen, die mir zur Frage des bisher unbekannten Reaktionsmechanismus einige nützliche Beiträge zu liefern scheinen.

Die Reaktion zwischen Diazoniumsalzen und arseniger Säure verläuft bekanntlich in der Regel nur in schwach alkalischer, ausnahmsweise auch in schwach saurer Lösung und liefert als Endprodukt der Synthese ausschließlich Arsinsäuren. Da vor einigen Jahren die aromatischen Arsinchlorüre gewisse technische Bedeutung erlangt haben, war eine direkte Synthese von aromatischen Chlorarsin-Derivaten aus aromatischen Aminen von besonderem Interesse. Diese direkte Synthese suchte ich durch geeignete Umformung der Bartschen Reaktion zu verwirklichen. Zur Darstellung der Chlorarsine sollte die arsenige Säure in Form von Arsentrichlorid zur Anwendung kommen; da aber das Arsentrichlorid in wäßriger Lösung einer starken hydrolytischen Spaltung unterworfen ist, konnte ein Erfolg nur durch Arbeiten in mit

¹⁾ H. Schmidt, A. 421, 159 [1920]; Kalb, A. 423, 39 [1921]; Lieb, B. 54, 1511 [1921]; Bart, A. 429, 57 [1922].

Chlorwasserstoff vollkommen gesättigten Lösungen erwartet werden. Dieser Gedankengang bildete den Ausgangspunkt der vorliegenden Abhandlung.

Zu meinen Versuchen habe ich das *p*-Toluidin gewählt, da einerseits dessen Diazoniumsalze in wäßriger Lösung, wie auch in trockner Form verhältnismäßig beständig sind, und andererseits auch die Bartsche Reaktion mit dieser Base ziemlich glatt verläuft. Wenn man *p*-Toluidin in Salzsäure-Lösung mit Natriumnitrit wie üblich diazotiert, die Diazonium-Lösung unter Köhlen mit Salzsäuregas sättigt und nach Abfiltrieren vom abgeschiedenen Kochsalz mit Arsentrichlorid versetzt, entsteht nach kurzem Schütteln ein Brei von farblosen, derben, körnigen Krystallen ohne irgend eine Spur von Stickstoff-Entwicklung. Die abgesaugte und über Schwefelsäure getrocknete Substanz raucht schwach an der Luft und hat einen eigentümlichen Geruch. Sie kann mit Phenolen und Aminen gekuppelt werden — ein Zeichen, daß die Diazonium-Gruppe intakt geblieben ist. Das wird noch weiter dadurch bestätigt, daß die wäßrige Lösung nach Zugabe von Alkalihydroxyd unter den charakteristischen Farben- und Geruchs-Erscheinungen der Bartschen Reaktion sofort Stickstoff entwickelt. Die Substanz verpufft beim Erhitzen. In Wasser löst sie sich unter Zurücklassung von Arsentrioxyd; ihre wäßrige Lösung reagiert auf Kongo stark sauer. In bicarbonathaltiger Lösung kann die arsenige Säure mit Jod titriert werden, wobei die Bildung dunkelfarbiger Diazoniumperjodide den Endpunkt des Titrierens anzeigt. Mithin liegt in diesem Körper ohne Zweifel eine Additionsverbindung von Diazoniumchlorid und Arsentrichlorid vor.

Je nach den Versuchsbedingungen können auf diesem Wege folgende vier Körper dargestellt werden:

- I. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}, \text{AsCl}_3$, II. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}, 2 \text{AsCl}_3$,
 III. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}, \text{AsCl}_2 \cdot \text{OH}$, IV. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{Cl}, \text{AsCl}_3, \text{AsCl}_2 \cdot \text{OH}$.

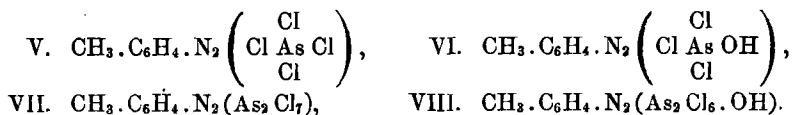
I und II sind äußerst labil und besonders empfindlich gegen Wasser; sie sind sehr schwer rein darzustellen und konnten nur bei vereinzelten Versuchen (mit den Verbindungen III resp. IV mehr oder weniger verunreinigt) isoliert werden. Zu ihrer Entstehung ist eine mit Salzsäuregas unter Köhlen vollkommen gesättigte Lösung notwendig; bei unzureichender Sättigung entstehen infolge teilweiser Hydrolyse die Körper III resp. IV, die ziemlich beständig, sogar aus warmem Alkohol umkrystallisierbar sind.

Die a priori gegebene Möglichkeit, daß der arsenhaltige Rest in den aromatischen Kern eingetreten sei unter Bildung der mit I–IV isomeren Verbindungen Ia–IVa:

- Ia. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{AsCl}_2) \cdot \text{N}_2\text{Cl}, \text{HCl}$, IIa. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{AsCl}_2) \cdot \text{N}_2\text{Cl}, \text{HCl}, \text{AsCl}_3$,
 IIIa. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{AsCl}_2) \cdot \text{N}_2\text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$, IVa. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{AsCl}_2) \cdot \text{N}_2\text{Cl}, \text{AsCl}_2 \cdot \text{OH}, \text{HCl}$,

ließ sich durch die Feststellung ausschließen, daß bei der Kupplung mit *p*-Toluidin in verd. essigsaurer Lösung vollkommen arsenfreies *p*-Diazamino-toluol in guter Ausbeute erhalten wurde.

Nach Werners Theorie können den Einlagerungs-Verbindungen I und III die Strukturformeln V und VI zugeschrieben werden, während II und IV



im Sinne der Formeln VII und VIII ein zweikerniges Anion enthalten sollten. V und VI sind die *p*-Toluoldiazoniumsalze der tetrachloro-

resp. der trichloro-hydroxo-arsenigen Säure. Salze dieser Säuren, wie auch die freien Säuren selbst sind, meines Wissens, bisher unbekannt. Organische Salze der analog gebauten tetrajodo-arsenigen Säure (HAsJ_4) sind dagegen in großer Zahl beschrieben, z. B.²⁾ das Jodid $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{As} \cdot \text{AsJ}_4$, in welchem das quaternäre Tetraäthylarsonium-Radikal die Rolle des Kations spielt. Das in neuester Zeit beschriebene *p*-Nitro-benzoldiazonium-Salz³⁾ der tetrachloro-antimonigen Säure, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2\text{SbCl}_4$, weist eine vollkommene Analogie mit V auf. Dagegen fehlen die Hydroxo-halogeno-arsenigsäuren und deren Salze noch in der Literatur; nur beim Antimon konnte ich eine teilweise Analogie in dem Cäsiumsalz der Hydroxo-pentachloro-antimonsäure, $\text{Cs}(\text{SbCl}_5 \cdot \text{OH})$ ⁴⁾, finden. Die den Salzen VII und VIII zugrunde liegenden zweikernigen chloro- und hydroxo-chloro-arsenigen Säuren, $\text{HCl}[\text{As}_2\text{Cl}_6]$ und $\text{HCl}[\text{As}_2\text{Cl}_5 \cdot \text{OH}]$, sind ebenfalls unbekannt, nur beim Antimon kennt man eine gleichgebaut und in freiem Zustande existierende Chlorosäure: $\text{HCl}[\text{SbCl}_3]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ⁵⁾.

Auffallend ist die Erscheinung, daß man VIII sehr leicht in VI überführen kann; es genügt nämlich ein einfaches Umfällen von VIII aus absol. Alkohol mit trockenem Äther, um aus dem komplexen zweikernigen Anion das eine Arsenatom abzulösen.

Die Verbindungen VI und VIII können auch aus festen Diazoniumsalzen dargestellt werden, wenn man festes *p*-Toluoldiazoniumchlorid (nach Knoevenagel dargestellt) und Arsentrichlorid in konz. alkohol. Lösung zusammenbringt. Je nach dem angewendeten Verhältnis der Reaktionsteilnehmer krystallisiert dann in einigen Minuten VI oder VIII aus. Bei VI kann die Ausscheidung durch Zusatz von trockenem Äther vervollkommenet werden, bei VIII ist der Äther-Zusatz unzulässig, weil man sonst den Körper VI statt VIII erhält. Bemerkenswert ist, daß die Salze V und VII auf diesem Wege überhaupt nicht dargestellt werden konnten, obgleich als Lösungsmittel absol. Alkohol angewandt wurde.

Von den weiteren Eigenschaften der chloro-arsenigsauren Diazoniumsalze ist hervorzuheben, daß sie, infolge der leichten Veränderlichkeit des komplexen Anions durch alkalische Mittel, in wäßriger Lösung mit Alkalien unter schnell vorübergehender kirschroter Färbung Stickstoff entwickeln. Amine, wie Anilin und Diäthylamino-äthanol, erzeugen in alkohol. Lösung eine tiefrote, beständige Färbung unter mäßiger Stickstoff-Entwicklung. Mit trockenem Pyridin übergossen, verwandelt sich die farblose Substanz in ein ziegelrotes Pulver. In wäßriger oder alkohol. Lösung werden die chloro-arsenigsauren Salze durch Gattermannsches Kupferpulver unter heftiger Stickstoff-Entwicklung zersetzt; diese Zersetzung erfolgt auch in Suspensionen in Benzol, Äther, Chloroform und anderen organischen Lösungsmitteln. Cuprochlorid wirkt analog. Silberoxyd in alkohol. Aufschlammung ruft ebenfalls heftige Gasentwicklung hervor, unter Auftreten von starkem Aldehyd-Geruch. Bei der Zersetzung mit Kupferpulver in alkohol. Lösung entsteht vorübergehend ein kanariengelber, breiiger Niederschlag, der sich bei weiterem Zugeben von Kupferpulver unter heftiger Stickstoff-Entwicklung auflöst.

²⁾ Werner, Neuere Anschauungen, IV. Aufl., S. 111.

³⁾ C. 1923, I 107.

⁴⁾ Werner, Neuere Anschauungen, IV. Aufl., S. 173.

⁵⁾ Werner, Neuere Anschauungen, IV. Aufl., S. 168.

Die durch Kupferpulver in alkohol. Lösung hervorgerufene Zersetzung der Diazoniumchloroarsenite ist ein recht verwickelter Vorgang. Unter den Zersetzungsprodukten konnten Di-*p*-tolyl, *p*-Kresol-äthyläther, Arsensäure, *p*-Tolylarsinsäure und *p*-Tolylarsinsäure-äthylester, sowie *p*-Toluolchlorarsin, mit Cuprochlorid in komplexer Bindung, nachgewiesen werden, von denen Di-*p*-tolyl und *p*-Kresol-äthyläther ihre Entstehung schon bekannten Reaktionen der Diazoniumsalze verdanken. Neu ist nur die Bildung aromatischer Arsenderivate, wie der *p*-Tolylarsinsäure; diese Säure bildete sich bisher allerdings nur in ziemlich untergeordneter Menge (etwa 20% der theoretischen), da die Nebenwirkung des Lösungsmittels vorwiegt, wichtig ist jedoch trotzdem die Tatsache, daß das in dem Anion eines Diazoniumsalzes vorhandene Arsen überhaupt in den im Kation befindlichen aromatischen Kern einzutreten vermag, und zwar unter solchen Versuchsbedingungen (in saurer Lösung), die bei der Einführung der Sulfo-, Sulfinsäure-, Halogen-, Cyan- und Rhodangruppe gewöhnlich angewendet werden. In indifferenten organischen Lösungsmitteln, wie Xylol, suspendiert, liefern die Diazoniumchloroarsenite beim Erhitzen ebenfalls aromatische Arsenverbindungen — wahrscheinlich, wie noch eingehender untersucht werden soll, Chlorarsine.

Nachdem somit festgestellt worden ist, daß in dem chloroarsenigsauren Diazoniumsalz VI die Stickstoffatome entweder mit Kupferpulver oder durch Erhitzen entfernt und so das Chloroarsenigsäure-Anion unter Umwandlung des 3-wertigen Arsens in 5-fünfwertiges mit dem aromatischen Kern verknüpft werden kann, liegt die Annahme nahe, daß die Arsinsäure-Synthese auch in der Bartschen bezgl. Schmidtschen Ausführungsform durch die vorausgehende Bildung eines unbeständigen arsenigsauren Diazoniumsalzes eingeleitet wird, und in der Tat gelang mir der Nachweis einer (allerdings nur vorübergehenden) Existenz von Diazoniumarseniten.

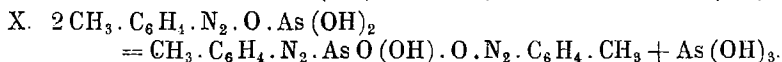
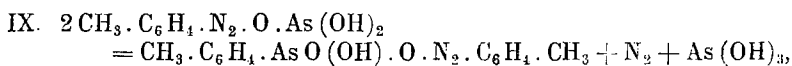
Um solche Diazoniumarsenite darzustellen, versuchte ich vorerst, das saure, in fester Form rein darstellbare *p*-Toluoldiazoniumsulfat mit Bariumarsenit umzusetzen. Das hierzu benutzte Arsenit hatte die Zusammensetzung $\text{Ba}(\text{HAS}_2\text{O}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$; es war also das saure Salz der meta-arsenigen Säure. Äquimolekulare Mengen der beiden Salze wurden bei starker Kühlung (Kältegemisch) mit Wasser verrührt. Die trübe Flüssigkeit blieb kurze Zeit farblos, dann nahmen die Bariumarsenit-Körnchen rasch eine hellstrohgelbe Färbung an, jedoch ohne wahrnehmbare Stickstoff-Entwicklung. Das zunächst in fein verteilter Form ausgefällte Bariumsulfat verwandelte sich in wenigen Minuten in einen flockigen, voluminösen Niederschlag. Die Flüssigkeit reagierte auf Lackmus alkalisch. Eine abfiltrierte Probe enthielt weder Barium-, noch Sulfat-Ionen; die Umsetzung war somit eine vollständige. Die Titration eines aliquoten Teils mit Jod zeigte, daß noch alles Arsen in dreiwertiger Form vorhanden war. Das klare gelbliche Filtrat gab mit einem Tropfen Natronlauge eine purpurrote Färbung, die einige Sekunden blieb; dann schlug sie plötzlich unter Stickstoff-Entwicklung und Auftreten einer milchigen Trübung in strohgelb um. Die Lösung, in welcher sich das Diazoniumsulfat mit dem Bariumarsenit umgesetzt hatte, schied infolge Zersetzung des Diazonium-Ions beim Stehenlassen über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur schmutzig-rötliche Flocken ab, unter Beibehaltung der Fähigkeit, mit Natronlauge unter Rotfärbung Stickstoff zu entwickeln. Auch der ursprüngliche Arsenigsäure-Gehalt konnte durch Titrieren mit Jod wiedergefunden werden.

Somit ist die Existenzfähigkeit eines Diazoniumarsenits in wäßriger Lösung bei Vorhandensein überschüssiger arseniger Säure (4 Mol. Säure

auf 1 Mol. Diazonium-Ion) nachgewiesen worden. Versuche, das Diazoniumarsenit in reiner, fester Form zu isolieren, blieben allerdings ohne Erfolg. Als z. B. äquimolekulare Mengen von Diazoniumsulfat und saurem Bariummetaarsenit in einer Reibschale innig gemischt wurden, verwandelte sich das weiße Gemisch innerhalb weniger Minuten in ein hellgelblich-fleischrotes Pulver unter Auftreten eines eigentümlichen Geruchs. Auch nach 5-tägigem Stehen im Exsiccator zeigte dieses Pulver kein äußeres Merkmal einer Zersetzung. Es liegt in ihm sicherlich das gesuchte Diazoniumarsenit, mit Bariumsulfat und überschüssiger arseniger Säure verunreinigt, vor, da nach raschem Umrühren mit Alkohol und sofortigem Filtrieren im Filtrat Sulfat-Ion nicht mehr nachgewiesen werden konnte — ein Zeichen, daß die Umsetzung auch in Pulverform vollständig abgelaufen war. Während dieser Behandlung mit Alkohol trat Stickstoff-Entwicklung auf, und auch eine Probe des tieforangeroten Filtrats gab mit Natronlauge eine schwache Stickstoff-Entwicklung. Äther erzeugte in dem alkoholischen Filtrat eine milchige Trübung, aus der sich nach mehrtägigem Stehen feine Krystalle bildeten, jedoch nur in außerordentlich kleiner Menge.

Es wurde dann weiter versucht, Diazoniumarsenit in wäßriger Lösung ohne Überschuß an Arsenigsäure-Ionen darzustellen. Die Lösung dieser Aufgabe durch Zusammenbringen von Diazoniumhydroxyd- mit Arsenigsäure-Lösungen scheiterte an der Unmöglichkeit der Darstellung von unzersetzter Diazoniumhydroxyd-Lösung. Versetzt man nämlich *p*-Toluoldiazoniumsulfat mit der berechneten Menge Bariumhydroxyd in wäßriger Lösung, so kann das in feinsten Verteilung ausgefallene Bariumsulfat nur mit vieler Mühe abfiltriert werden, und inzwischen sind dann bereits weitgehende Zersetzungen eingetreten. Es wurde nunmehr vom Abfiltrieren des Bariumsulfats abgesehen und Diazoniumsulfat, Baryt und arsenige Säure im Verhältnis $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{OH} : \text{Ba}(\text{OH})_2 : \text{As}(\text{OH})_3$ in verd. Lösung zusammengebracht. Hierbei entstand ohne wahrnehmbare Stickstoff-Entwicklung eine hellstrohgelbe, flockig trübe, gegen Lackmus alkalische Flüssigkeit. Die alkalische Reaktion geht jedoch in kurzer Zeit (10–20 Min.) zurück, und nach längerem Stehen (über Nacht) bei gewöhnlicher Temperatur tritt sogar schwach saure Reaktion auf. Dabei wurde etwa die Hälfte der arsenigen Säure durch Titrieren mit Jod unverändert wiedergefunden.

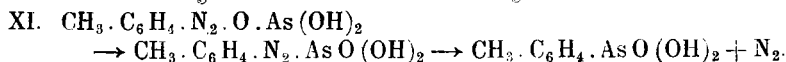
Es sollte demgemäß unter diesen Verhältnissen eine der beiden folgenden Reaktionen ablaufen:



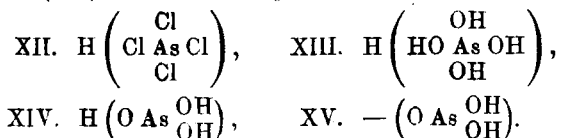
Die Reaktion IX ist eigentlich die Bartsche Umsetzung, die infolge Bildung von Arsinsäure und Mangel an Alkali auf dem halben Wege unter Synthese des Diazoniumsalzes der Tolyarsinsäure stehengeblieben ist. Bei der Reaktion X bildet sich die hypothetische Diazoarsinsäure bzw. deren Diazoniumsalz.

Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten die richtige Auswahl zu treffen, wurde die sonst kaum wahrnehmbare Stickstoff-Entwicklung quantitativ verfolgt. Zu diesem Zweck wurde die Umsetzung in geschlossenen, mit einem Eudiometer verbundenen Gefäß ausgeführt. Es wurde hierbei

festgestellt, daß sich beim Zusammengießen der Reagenzien sofort Stickstoff entwickelt. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung und dem Ablesen der Gasmenge wurde in einem aliquoten Teil der Flüssigkeit die unveränderte Menge der arsenigen Säure, wie auch die Alkalinität gegen Lackmus (Säure-Verbrauch) bestimmt. Aus den drei Daten: entwickelter Stickstoff, umgesetzte arsenige Säure und Titer-Rückgang der Reaktionsflüssigkeit konnten dann einige Folgerungen gezogen werden. Den Reaktionen IX und X ist nämlich gemeinsam, daß der Säuretiter-Rückgang der Lösung mit der Umwandlung des Arsenigsäure-Ions in der Weise zusammenhängt, daß beim Eintreten der neutralen Reaktion eben erst die Hälfte der arsenigen Säure umgesetzt sein muß. Die jeweils gefundenen Titer-Abnahmen müssen danach den gleichzeitig festgestellten Arsenigsäure-Abnahmen äquimolekular sein. Dieser Zusammenhang ließ sich bei wiederholten Versuchen immer wieder mit befriedigender Annäherung wirklich feststellen. Dagegen blieb die Stickstoffmenge immer hinter der aus der Titerabnahme und dem Arsenigsäure-Verbrauch berechneten beträchtlich zurück. Dies kann nur damit erklärt werden, daß beide Reaktionen IX und X gleichzeitig ablaufen, wobei X als die primäre Reaktion anzusehen ist. Demnach kann die Reaktion IX in die folgenden Zwischenstufen aufgelöst werden:



Die Bartsche Arsinsäure-Synthese könnte somit folgendermaßen gedeutet werden: Das Diazoniumarsenit lagert sich in Diazoarsinsäure um, die dann weiterhin Stickstoff abspaltet unter Bildung von Arsinsäure. Der exakte Nachweis dieses Reaktionsverlaufes fehlt allerdings noch; immerhin liefern aber meine Versuche bereits ein Beobachtungsmaterial, das für die Wahrscheinlichkeit der obigen Deutung spricht. Nur soviel kann als sicher betrachtet werden, daß den Ausgangspunkt der Arsinsäure-Synthese das Diazoniumarsenit bildet. Diese Vermutung ist schon von Hrn. H. Schmidt⁶⁾ ausgesprochen worden, ohne daß er jedoch eine befriedigende Erklärung für den Übergang des Arsenigsäure-Ions in die Arsinsäure-Gruppe zu geben vermochte. Diese Erklärung ergibt sich aber ungezwungen, wenn man die arsenige Säure nach der Wernerschen Theorie analog der tetrachlorarsenigen Säure (XII) als Verbindung XIII bzw. in der niedrigeren Hydrat-



stufe als Verbindung XIV auffaßt. Sie fungiert mithin als eine einbasische und nicht, wie Schmidt annimmt, als eine zweibasische Säure. Besonders gegen Alkali-Kationen, zu denen eben auch das Diazonium-Ion zu zählen ist, wirkt die arsenige Säure meist als einbasische Säure. Im Arsenigsäure-Ion (XV) ist somit die Arsinsäure-Gruppe schon vorgebildet. Die Arsinsäure-Bildung kann nun so erklärt werden, daß das in der zweiten Sphäre des zentralen Arsenatoms befindliche Diazonium-Kation in die erste Sphäre eintritt unter Umwandlung des 3-wertigen Arsens in 5-wertiges und die gebildete Diazo-arsinsäure dann weiterhin Stickstoff abspaltet (siehe XI).

⁶⁾ A. 421, 159 [1920].

Beschreibung der Versuche.

p-Toluoldiazoniumsalz der pentachloro-oxo-diarsenigen Säure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 (\text{As}_2\text{Cl}_5\text{O})$.

21.4 g *p*-Toluidin (1 Mol.) wurden, in 60 ccm konz. Salzsäure und 80 ccm Wasser gelöst, mit 14 g Natriumnitrit diazotiert und die Diazonium-Lösung mit Salzsäuregas unter 5° gesättigt. Nach Abfiltrieren vom Kochsalz wurden 72 g Arsenrichlorid (2 Mol.) unter kräftigem Schütteln zugegeben; es bildete sich rasch ein Brei von weißen, glänzenden Krystallen, die nach einigem Stehen im Kältegemisch scharf abgenutscht wurden. Nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure auf dem Tonteller ergab sich eine Ausbeute von 70 g.

Die Substanz, die unter mäßig heftiger Zersetzung um 94–98° schmilzt, enthält 41.2% Chlor und 28.8% Arsen. Sie kann danach als das *p*-Toluoldiazoniumsalz der hexachloro-hydroxo-diarsenigen Säure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 (\text{As}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{OH})$, oder als die Molekülverbindung, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \text{Cl}, \text{AsCl}_3, \text{AsCl}_2(\text{OH})$ (Mol.-Gew. 498.8; ber. Cl 42.65, As 30.06), aufgefaßt werden. Die Verbindung raucht an der Luft und riecht nach Salzsäure; sie verliert beim Aufbewahren im Exsiccator (besonders über festem Kali) Salzsäure und geht in das Diazoniumsalz der pentachloro-oxo-diarsenigen Säure über: $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 (\text{As}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{OH}) = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 (\text{As}_2\text{Cl}_5\text{O}) + \text{HCl}$. Zu dieser Umwandlung ist etwa eine Woche erforderlich.

Das Rohprodukt wurde in 3 Teile geteilt: Probe I wurde über Chlorcalcium unter gewöhnlichem Druck, Probe II, über Schwefelsäure im Vakuum, Probe III über Ätzkali unter gewöhnlichem Druck bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Die folgende Zusammenstellung zeigt die Schmelzpunkte und Zusammensetzung der Endprodukte:

	Schmelzpunkt	Chlor	Arsen
Probe I:	105°	38.1 0/0	30.8 0/0
» II:	105°	38.2 0/0	30.6 0/0
» III:	108°	37.5 0/0	29.6 0/0

während sich aus der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 (\text{As}_2\text{Cl}_5\text{O})$, Mol.-Gew. 462.33, die Werte berechnen: N 6.06 0/0, Cl 38.35 0/0, As 32.43 0/0.

Das Pentachloro-oxo-Salz kann im dunklen Exsiccator einige Wochen ohne bemerkbare Veränderung aufbewahrt werden. An der Luft zieht es rasch Feuchtigkeit an. In feuchtem Zustand zersetzt es sich schnell. Es ist aus Alkohol umkrystallisierbar. 1 Tl. löst sich in 2 Tln. warmem (40°) absol. Alkohol. Die alkohol. Lösung scheidet beim Verdunsten prächtig ausgebildete, auf der Oberfläche schwimmende, hohle Oktaeder ab, ganz ähnlich, wie sie für Jodkalium oder Chlornatrium charakteristisch sind. Die umkrystallisierte, schwach rötlich gefärbte Substanz schmilzt scharf bei 111–112° unter stürmischer Gasentwicklung.

Die Analyse von Präparaten aus verschiedenen Versuchen zeigt gewisse Schwankungen:

	Cl	As	N
Präparat I:	38.3 0/0	30.9 0/0	6.5 0/0 nach Dumas
» II:	38.15 0/0	31.4 0/0	5.9 0/0 ⁷⁾
» III:	38.4 0/0	32.0 0/0	5.85 0/0 ⁷⁾
» IV:	38.1 0/0	30.2 0/0	5.8 0/0 ⁷⁾
Berechnete Werte:	38.35 0/0	32.43 0/0	6.06 0/0

⁷⁾ Der Diazonium-Stickstoff wurde durch Kochen freigemacht und im Azotometer gemessen.

Will man beim Umkrystallisieren aus Alkohol die Abscheidung durch Zusatz von Äther rascher herbeiführen, oder wäscht man das mit Alkohol umkrystallisierte Salz mit Äther nach, so erhält man das unten beschriebene Diazoniumsalz der trichloro-hydroxo-arsenigen Säure vom Zers.-Pkt. 84—90°.

Arbeitet man bei der Darstellung des Chloro-diarsenigsäure-Salzes mit einer an Salzsäuregas vollkommen gesättigten Lösung, so erhält man einen Körper mit 45.4—45.9% Chlor, der an der Luft stark raucht. Er ist das *p*-Toluoldiazoniumsalz der heptachloro-diarsenigen Säure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{As}_2\text{Cl}_7$ (ber. Chlorgehalt 47.96%) in mäßig unreiner Form.

Das pentachloro-oxo-diarsenigsäure Salz konnte auch aus festem *p*-Toluoldiazoniumchlorid dargestellt werden. Man löst 10 g (1 Mol.) desselben in 30 ccm absol. Alkohol auf und gibt 24 g Arsentrichlorid (2 Mol.) zu. Unter mäßiger Selbsterwärmung tritt ohne jede Stickstoff-Entwicklung Krystallisation ein. Nach dem Abkühlen wird abgenutscht und mit wenig kaltem absol. Alkohol nachgewaschen. Ausbeute 21 g. Zers.-Pkt. 110°.

Ber. Cl 38.35, As 32.43, N 6.06. Gef. Cl 37.75, 37.82, As 31.2, 30.6, N 5.88, 5.84.

p-Toluoldiazoniumsalz der trichloro-hydroxo-arsenigen Säure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 (\text{AsCl}_3 \cdot \text{OH})$.

Löst man 3 g des Diazoniumsalzes der pentachloro-oxo-diarsenigen Säure in 8 ccm absol. Alkohol unter mäßigem Erwärmen und setzt 20 ccm trocknen Äther zu, so entsteht eine milchige Trübung, die sich beim Reiben rasch in einen feinen weißen Krystallbrei umwandelt. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit Äther und Trocknen über Schwefelsäure erhält man 1.4 g des Trichloro-hydroxo-Salzes als weißen krystallinischen Körper. Es schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei etwa 90°.

Ber. Cl 33.5, As 23.6, N 8.83. Gef. Cl 33.9, 33.7, As 22.9, 23.3, N 8.60, 9.10 (nach Dumas).

Diese Verbindung scheint sehr leicht in die untenstehende anhydrische Form $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{AsCl}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{AsCl}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (Mol.-Gew. 616.90; ber. Cl 34.49, As 24.30, N 9.08) überzugehen, da bei den meisten Versuchen immer ein Produkt mit 34.4% Chlor erhalten wurde. Dieses Anhydrosalz schmilzt etwas höher, bei ca. 100—105°.

Das Trichloro-hydroxo-Salz bzw. dessen Anhydro-Form kann auch aus festem *p*-Toluoldiazoniumchlorid dargestellt werden, wobei man auf 1 Mol. Diazoniumchlorid 1 Mol. Arsentrichlorid anwendet. Aus 10 g Diazoniumchlorid und 12 g Arsentrichlorid, gelöst in etwa 25 ccm absol. Alkohol, erhält man 13 g Substanz vom Zers.-Pkt. 96°.

p-Toluoldiazoniumsalz der tribromo-hydroxo-arsenigen Säure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 (\text{AsBr}_3 \cdot \text{OH})$.

5.3 g *p*-Toluidin werden in 20 ccm stark konzentrierter (ca. 60-proz.) Bromwasserstoffsäure und 20 ccm Wasser heiß gelöst und nach dem Abkühlen mit Natriumnitrit wie üblich diazotiert. Andererseits werden 15.8 g Arsentribromid mit 20 ccm konz. Bromwasserstoffsäure übergossen, durch gelindes Erwärmen geschmolzen, durch kräftiges Schütteln in der Säure gut emulgiert und dann auf einmal zu der kalten Diazoniumbromid-Lösung hinzugegeben. Nach intensivem Schütteln entsteht ein citronengelber Brei, der nach gründlichem Durcharbeiten in der Reibschale abgesaugt wird. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure wurde das Rohprodukt in 90 ccm Alkohol gelöst und mit 400 ccm trockenem Äther ausgefällt. Die

getrocknete Substanz wiegt 16 g und schmilzt bei 105°. Sie ist schwach gelb gefärbt; mit Wasser übergossen, verschwindet die gelbe Farbe sofort, und es entsteht eine farblose klare Lösung.

Für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2(\text{AsBr}_3 \cdot \text{OH})$ (450.84) ber. 53.18% Brom, für $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{AsBr}_3 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ (883.66) ber. 54.27% Brom; gef. 54.0% Brom.

Die Diazoniumsalze der halogeno-arsenigen, wie auch der halogeno-diarsenigen Säure sind in wäßriger Lösung stark hydrolytisch gespalten; ihre wäßrige Lösungen entwickeln mit Natronlauge Stickstoff, dessen Menge bei Anwehdung von konz. Lauge der theoretischen nahe kommt, so daß diese Umsetzung besonders bei den Chloro-diarsenigsäure-Salzen zur qualitativen Bestimmung des Stickstoffs geeignet ist. Mit *p*-Toluidin in schwach essigsaurer Lösung geben sie in theoretischer Ausbeute *p*-Diazoaminotoluol.

Beim Erwärmen über 100° zersetzen sie sich explosionsartig. Das resultierende braune Öl löst sich teilweise in verd. Natronlauge. Der unlösliche Anteil erwies sich nach Geruch und Mikro-Kochpunktbestimmung als *p*-Chlor-toluol. Der in Alkali gelöste Anteil scheidet sich nach dem Ansäuern mit Salzsäure zuerst milchig aus, dann geht er in einen flockigen, weißen Niederschlag über, der sich in überschüssiger Salzsäure beim Erwärmen auflöst. Das Produkt riecht stark nach Anis; seinen Eigenschaften entsprechend, sollte es aus dem *p*-Tolylchlorarsin entstandenes *p*-Toluolarsinoxyd sein.

Verhalten gegen Gattermannsches Kupferpulver: Beim Zufügen des Metallpulvers geben die Halogeno-arsenite in alkoholischer Lösung heftige Stickstoff-Entwicklung, während die Gasentwicklung in wäßriger Lösung bedeutend mäßiger ist und in konz. salzsaurer Lösung fast vollkommen ausbleibt. Die reaktionsfördernde Wirkung des ersterwähnten Lösungsmittels kann nicht durch die bekannte Einwirkung des Alkohols auf Diazoniumsalze erklärt werden, da Suspensionen der festen Chloroarsenite selbst in den meisten organischen Lösungsmitteln (Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol) durch Kupferpulver heftig zersetzt werden.

Um die Zersetzung zu verfolgen, wurde eine Lösung von Diazoniumchloroarsenit durch Zusammenbringen von 5.88 g festem *p*-Toluoldiazoniumchlorid (1 Mol.) und 7 g Arsenrichlorid (1 Mol.) in 25 ccm Alkohol dargestellt und ohne vorheriges Isolieren portionsweise mit Kupferpulver (aus 30 g krystallisiertem Kupfersulfat dargestellt und mit Alkohol sorgfältig entwässert) versetzt. Nach jeder Zugabe von Kupfer tritt mäßige Stickstoff-Entwicklung auf, die beim Umrühren sofort aufhört. Das Kupfer geht schnell in Lösung unter Entstehen eines breiartigen, kanariengelben Niederschlags. Bei weiterer Zugabe von Kupfer wird diese gelbe Diazo-Kupferverbindung unter kräftiger Gasentwicklung zerstört; es resultiert eine grünlichgelbe Lösung, die beim Stehenlassen über Nacht eine tiefblatgrüne Färbung annimmt. Es wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, einige Stunden gekocht und sodann der Alkohol abgetrieben. Das alkoholische Destillat schied nach Verdünnen mit Wasser etwa 0.5 ccm Öl aus, das durch Geruch, spez. Gewicht und Siedepunkt als *p*-Kresol-äthyläther erkannt wurde. Die rückständige wäßrige Lösung wurde vom Cuproxyd abfiltriert und im Vakuum eingeeengt. Die Lösung trübte sich beim Erkalten schwach milchig; die ölige Trübung verwandelte sich bei längerem Stehen in winzige Nadelchen, die nach Aussehen und Schmelzpunkt (118°) als *p*-Ditolyl betrachtet werden dürfen. Die abfiltrierte Lösung gab beim Ansäuern mit Salzsäure ein schweres Öl, das nach mehrtägigem Stehen krystallinisch wurde. Nach dem Absaugen und Trocknen wog es 1.05 g. Es war *p*-Tolylarsinsäure in ziemlich reiner Form.

0.343 g der rohen Säure wurden titriert (Indicator Aurin); verbraucht 15.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Lauge.

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2$ (216.07). Ber. Säurezahl 259.7. Gef. Säurezahl 253.2.

Die rohe Säure wurde in Ammoniak gelöst und mit Chlorcalcium heiß gefällt. Das feinkörnige, rasch absitzende Calciumsalz wurde abgenutscht, gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2684 g Subst.: 0.1450 g CaSO_4 .

$\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO}_3 \text{Ca}$ (254.12). Ber. Ca 15.77. Gef. Ca 15.90.

Cuprochlorid verhält sich ganz wie Kupferpulver: In die alkoholische Lösung des Chlorarsenits eingetragen, ruft es Stickstoff-Entwicklung hervor unter vorübergehender Bildung eines gelben Niederschlages, der aber bald verschwindet unter Entstehen einer blattgrünen Lösung.

481. W. Borsche und B. Schacke: Untersuchungen über die Substitutionsprodukte des Biphenylenoxyds (II.)¹⁾.

[Aus d. Allgem. chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1923.)

Biphenylenoxyd kann sowohl als phenyl-substituiertes Benzol-Derivat wie auch als Phenoläther betrachtet werden. Jeder seiner Benzolkerne trägt also zwei Substituenten, die in demselben Sinne (nach *o*- und *p*-Stellung) dirigieren, in *o*-Stellung zueinander, so daß sie sich in ihrer Einwirkung auf die Platzwahl neu eintretender Substituenten nicht unterstützen, sondern entgegenarbeiten. Das Endergebnis der Substitution ist deshalb nicht ohne weiteres vorauszusehen, um so weniger, als nach dem Eintritt eines Substituenten auch noch die Frage zu beantworten bleibt, ob der nächste denselben Benzolkern aufsuchen oder den noch nicht substituierten bevorzugen wird. Es hat den einen von uns schon vor einer ganzen Reihe von Jahren gelockt, diesen verwickelten Verhältnissen experimentell nachzugehen. Die Schwierigkeiten, die damals noch der Beschaffung von Biphenylenoxyd entgegenstanden, haben aber die Versuche dazu, die er zusammen mit W. Bothe unternahm, nicht über die ersten Anfänge hinausgedeihen lassen. Wir haben sie jetzt, da Biphenylenoxyd inzwischen technisch zugänglich geworden ist, wieder aufgenommen und möchten im folgenden über ihre bisherigen Ergebnisse berichten.

Unsere gemeinsame Untersuchung knüpfte beim Nitro-biphenylenoxyd $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{O} \cdot \text{NO}_2$ vom Schmp. 181–182° wieder an, das schon 1908 von Borsche und Bothe beschrieben wurde. Wir haben es zur Azoxy- und Azoverbindung reduziert, es in eine Nitro- und weiter in eine Amino-biphenylenoxyd-sulfonsäure verwandelt und vor allem das Amin daraus erneut zu bearbeiten begonnen, einmal bezüglich seiner Brauchbarkeit zum Aufbau heterocyclischer Biphenylenoxyd-Abkömmlinge (Di-biphenylenoxyd-indigo, einfachstes Acridon der Biphenylenoxyd-Gruppe), sodann im Hinblick auf sein Verhalten bei weiterer Substitution. Wenn man seine Diacetylverbindung in geeigneter Weise nitrirt, bekommt man die Diacetylverbindung eines Nitro-amins $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)$, das, wie aus den Reaktionen des zugehörigen Diamins hervorgeht, die Nitrogruppe am gleichen Kern wie die Aminogruppe und dieser benachbart enthält. Entfernt man daraus die Aminogruppe, so gelangt man zu einem Isomeren des bei 181–182° schmelzenden Nitro-biphenylenoxyds, das auch in den Mutterlaugen von der Darstellung des letzteren enthalten zu sein

¹⁾ I. Mitteilung: B. 41, 1940 [1908].