

$C_{17}H_{19}O_3N$ ,  $C_{23}H_{17}O_2N + 4 H_2O$  (696.6).

Ber. C 68.94, H 6.37, N 4.02, 3  $H_2O$  7.76, 4  $H_2O$  10.35.

Gef. „ 69.10, „ 6.49, „ 4.10, „ 7.68, „ 10.33.

0.1600 g Sbst. bei 80° getrocknet: 0.4504 g  $CO_2$ , 0.0844 g  $H_2O$ . — 0.2003 g Sbst. bei 80° getrocknet: 8.2 ccm trocken. N (22°, 730 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N$ ,  $C_{23}H_{17}O_2N$  (624.5). Ber. C 76.89, H 5.81, N 4.49. Gef. C 76.80, H 5.88, N 4.55.

Häufig umkrystallisierte Proben und Mutterlaugen-Krystallisationen zeigten auch hier immer die gleiche Drehung. 0.1215 g, in Chloroform zu 10 ccm gelöst:  $\alpha_D = -1.61^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -66.3^\circ$ ,  $[M]_D = -415^\circ$ . Die aus dem Morphinsalz wiedergewonnene Säure war optisch inaktiv.

### 345. Ernst Maschmann: Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, I.: Über carboxylierte aromatische Arsensäuren und Arsenverbindungen.

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

(Eingegangen am 25. Juli 1924.)

Carboxylierte aromatische Arsensäuren und Arsenverbindungen sind mehrere bekannt geworden<sup>1)</sup>. Die Einführung der Carboxygruppe in den Benzolkern von Arsenverbindungen setzt deren therapeutische Wirkung herab, so daß Paul Ehrlich der Carboxygruppe eine dystherapeutische Wirkung zuerkannte. Im nachfolgenden werden einige neu dargestellte carboxylierte Arsensäuren beschrieben, die für eine Arbeit, deren Ergebnisse später veröffentlicht werden sollen, benötigt wurden.

Durch die schöne Reaktion von H. Bart<sup>2)</sup> gelingt es meist leicht, wenn auch manchmal mit geringer Ausbeute, den Arsensäurerest in den Kern aromatischer Verbindungen einzuführen. Zur Gewinnung der 2-Carboxy-5-nitro-phenyl-1-arsensäure (II) wurde nach Bart die o-Methylphenylarsensäure dargestellt, diese nach den Angaben von P. Karrer<sup>3)</sup> in die 2-Methyl-5-nitro-phenylarsensäure (I) verwandelt, und in letzterer die Methylgruppe mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung zur Carboxygruppe oxydiert. Die Oxydation ergibt eine befriedigende Ausbeute. Die Reduktion der Nitro-methyl-phenylarsensäure (I) und der Nitro-carboxy-phenylarsensäure (II) zu den betreffenden Amino-säuren (VI), (III) gelingt, sowohl mit Natrium-amalgam in methylalkoholischer Lösung, als auch mit Ferrosulfat in wäßrig-alkalischer Lösung, doch ist die Ausbeute durch Bildung von unvollständig reduzierten Arsensäuren mäßig. Die Aminogruppe läßt sich unter anderem acylieren und diazotieren. Die schwefelsaure Diazolösung der Säure III liefert durch Verkochen die 2-Carboxy-5-oxy-phenyl-1-arsensäure (IV), deren Isolierung verlustreich ist.

Durch Verrühren der Diazolösung mit einer Kupfercyanür-Lösung und durch Verseifen des entstandenen Nitrils mit Ätzkali gelangt man zur 2,5-Dicarboxy-phenylarsensäure (V). Die Säure VI diente weiterhin als Ausgangskörper zur Darstellung der 2-Methyl-5-carboxy-phenylarsensäure (VII). Die Diazolösung der Säure VI wird mit einer Kupfercyanür-

<sup>1)</sup> W. La Coste, A. 208, 1 [1881]; A. Michaelis, A. 320, 271 [1901]; O. und R. Adler, B. 41, 933 [1908]; A. Berthelm, B. 41, 1857 [1908]; R. Kahn und L. Benda, B. 41, 3861 [1908]; A. Michaelis, B. 48, 870 [1915]; P. Karrer, B. 48, 1058 [1915].

<sup>2)</sup> A. 429, 55 [1922].

<sup>3)</sup> P. Karrer, l. c.

Lösung bei 70° verrührt. Ohne das Nitril zu isolieren, wird die filtrierte Reaktionslösung mit festem Ätzkali versetzt, über freier Flamme stark eingedampft, und das Filtrat mit Salzsäure (D.I.19) kongosauer gemacht. Die Säure VII fällt krystallinisch und schwach gefärbt aus. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht sie in die vorerwähnte 2.5-Dicarboxy-phenylarsinsäure (V) über. Die Nitrierung der 2-Methyl-5-carboxy-phenylarsinsäure mit 1 Mol. Salpetersäure (D.I.42) verläuft bei 0° so, daß eine Nitrogruppe in 3-Stellung in den Kern eintritt. Diese 2-Methyl-3-nitro-5-carboxy-phenylarsinsäure (VIII) wird am besten mit Ferrosulfat in alkalischer Lösung, weniger gut mit Natriumamalgam zur Amino-säure IX reduziert.

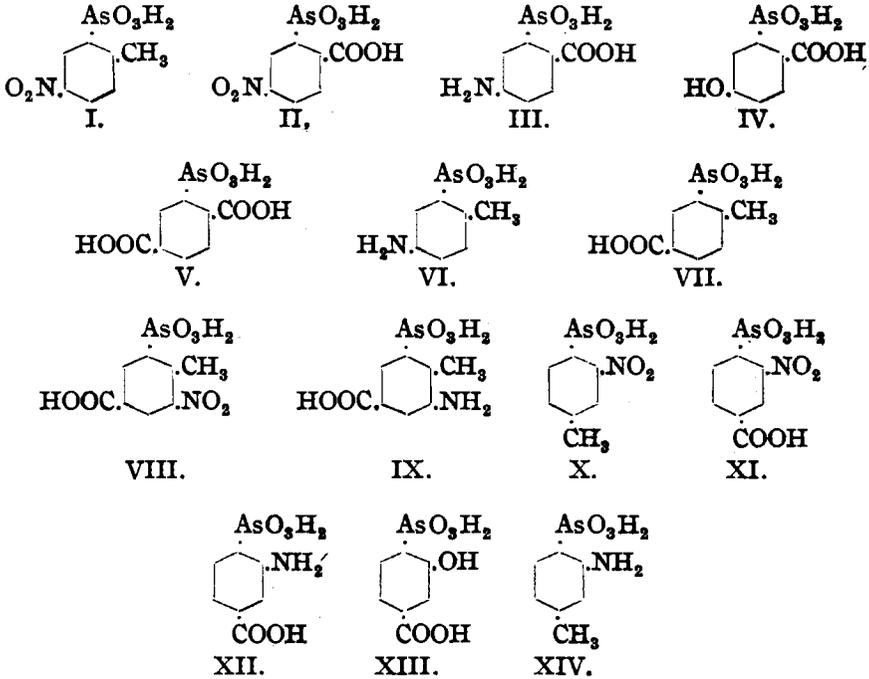
Die Übertragung der Bartschen Reaktion auf das 1-Amino-2-nitro-4-methyl-benzol führt in glatter Reaktion und guter Ausbeute zur 2-Nitro-4-methyl-phenyl-1-arsinsäure (X). Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man sie in feinen farblosen Nadeln vom Zers.-Pkt. 241—242°. Die Reduktion der Nitro- zur Amino-säure XIV gelingt, wenn auch mit mäßiger Ausbeute, durch Ferrosalze in alkalischer Lösung und mit Hydrosulfit in stark alkalischer Lösung. Während die Säure X glatt und mit guter Ausbeute durch Natrium-amalgam in die Amino-säure XIV übergeführt wird, war es nicht möglich mit dieser Methode, die aus der Säure X durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehende 2-Nitro-4-carboxy-phenylarsinsäure (XI) zur Amino-säure XII zu reduzieren. Es zeigte sich, daß dabei der Arsenrest abgespalten wird, da er durch die zwei negativen Substituenten in *o*- und *p*-Stellung nur locker am Benzolkern verankert ist<sup>4)</sup>. Die Reduktion gelingt, wenn auch mit mäßiger Ausbeute, mit Ferrosalzen. Zur Gewinnung der 2-Oxy-4-carboxy-phenylarsinsäure (XIII) aus der 2-Amino-4-carboxy-phenylarsinsäure (XII) wird die schwefelsäure, auf dem Wasserbade angewärmte, Lösung der Amino-säure unter Rühren tropfenweise mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzt und bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung verrührt. Da die Isolierung der Oxy-säure aus der Reaktionslösung wegen ihrer leichten Löslichkeit sehr verlustreich ist, wurde aus der verkochten Lösung mittels unterphosphoriger Säure das 2.2'-Dioxy-4.4'-dicarboxy-arsenobenzol in gelben Flocken abgeschieden und dieses durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in die 2-Oxy-4-carboxy-phenylarsinsäure (XIII) verwandelt.

Arsenverbindungen sind von den Arsinsäuren II, IV, VIII, XI dargestellt worden. Durch Reduktion der carboxylierten Arsinsäuren mittels Hydrosulfit scheiden sich nicht die reinen Arsenverbindungen aus der Lösung ab, denn es bilden sich wasserlösliche Arsenkörper, in die wahrscheinlich die Sulfogruppe eingetreten ist<sup>5)</sup>. Die 2-Nitro-4-carboxy-phenylarsinsäure läßt sich auch nicht mit unterphosphoriger Säure zur Arsenverbindung reduzieren. Schon in der Kälte färbt sich die hellgelbe Lösung allmählich dunkler und scheidet schwarzbraune Flocken ab, während bei Zusatz von Jodkalium die Lösungsfarbe über rot in schwarzgrün übergeht unter Abspaltung des Arsenrestes und Bildung arsenreicherer Körper. Die Reduktion gelingt nur durch Zinnchlorür-Salzsäure in Gegenwart von Jodwasserstoffsäure bei Raumtemperatur. Die Arsenverbindungen

<sup>4)</sup> P. Karrer, B. 47, 2275 [1914]; H. Bauer, B. 48, 509 [1915].

<sup>5)</sup> P. Karrer, B. 48, 1058 [1915].

sind hellgelb bis dunkelgelb gefärbte, amorphe Körper, die in Alkalicarbonaten und Ätzalkalien löslich sind.



### Beschreibung der Versuche.

#### 2-Methyl-5-amino-phenyl-1-arsinsäure (VI).

13 g 2-Methyl-5-nitro-phenylarsinsäure (I) werden in 100 ccm 10-n. Natronlauge und 200 ccm Wasser gelöst und in eine 80° warme Lösung von 86 g Ferrosulfat in 200 ccm Wasser unter Turbinieren langsam eingegossen. Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Verrühren wird mit 500 ccm heißem Wasser verdünnt und filtriert. Der Schlamm wird gut mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat, das bei richtig durchgeführter Reduktion nur schwach gelblich gefärbt ist, wird bis zur Salzabscheidung eingeengt und mit Salzsäure (D.I.19) stark sauer gemacht. Nach dem Stehen über Nacht im Eisschrank wird die ausgefallene Krystallmasse und orange Flocken abfiltriert, das Filtrat mit 10-n. Lauge neutralisiert und mit 6 ccm Eisessig versetzt. Es fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der aus Wasser umkrystallisiert in farblosen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten wird. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, beginnt die Säure sich bei 200° zu verfärben und unter Zersetzung bei 235—236° zu schmelzen. Sie ist in heißem Wasser ziemlich, in kaltem sehr schwer löslich. Ausbeute 8 g oder ca. 70% d. Th.

Die Reduktion mit Eisenpulver und wenig Eisenchlorid ergibt ein reineres Rohprodukt, jedoch schlechtere Ausbeute.

0.2312 g Sbst.: 0.3110 g CO<sub>2</sub>, 0.0940 g H<sub>2</sub>O. — 0.2634 g Sbst.: 22.90 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfat (nach R. Stollé).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NaAs. Ber. C 36.36, H 4.33, As 32.47. Gef. C 36.70, H 4.55, As 32.60.

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

26.1 g 2-Methyl-5-nitro-phenylarsinsäure (I) werden in 100 ccm *n*-Natronlauge und 400 ccm Wasser gelöst und in die auf 75–80° erwärmte neutrale Lösung portionsweise unter Turbinieren 35 g feingepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen. Sobald sich Braunstein gebildet hat, geht die Oxydation lebhafter vor sich. Wenn alles eingetragen ist, wird die Temperatur langsam gesteigert und nach dem Entfärben zum Kochen erhitzt. Setzt sich der Braunstein gut ab, so wird mit 500 ccm heißem Wasser versetzt und filtriert. Der Schlamm wird gut mit heißem Wasser ausgewaschen. Das gesammelte Filtrat, stark eingengt, mit Tierkohle aufgekocht und filtriert, wird mit Salzsäure (D.I.12) kongosauer gemacht. Die zu Übersättigung neigende Lösung erstarrt durch Reiben der Gefäßwand zu einem Krystallbrei. Ausbeute 20.5 oder 70% d. Th. Zur Analyse wird aus Wasser mit wenig Tierkohle umkrystallisiert. Die feinen Nadeln schmelzen, nachdem sie sich von 210° an langsam verfärben, unter Zersetzung bei 264 bis 265°. Die Säure ist in Wasser ziemlich löslich, leicht in Methylalkohol, löslich in Äthylalkohol.

0.1277 g Sbst.: 0.1356 g CO<sub>2</sub>, 0.0243 g H<sub>2</sub>O. — 0.2635 g Sbst.: 0.1398 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>NAs. Ber. C 28.86, H 2.06, As 25.77. Gef. C 29.00, H 2.10, As 25.61.

## 2-Carboxy-5-amino-phenyl-1-arsinsäure (III).

14.5 g 2-Carboxy-5-nitro-phenylarsinsäure werden in 300 ccm Methylalkohol gelöst, mit 400 g 4-proz. Natrium-amalgam versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Unter öfterem Umschwenken wird bis zum Aufhören der Wasserstoff-Entwicklung erwärmt. Während der Reduktion treten orange Flocken auf. Dauer 5–6 Stdn. Der Alkohol wird soweit wie möglich abgedampft, der Rückstand in 75 ccm Wasser aufgenommen und die vom Quecksilber abgegossene Lösung mit 75 ccm Salzsäure (D.I.19) versetzt. Nach längerem Stehen in der Kälte wird von Flocken und anorganischen Salzen abfiltriert und mit konz. Lauge neutralisiert. Durch wenig Essigsäure wird die krystallinische Abscheidung der Säure vervollständigt. Ausbeute 9 g oder ungefähr 70% d. Th. Die aus wenig Wasser in Nadeln erhaltene Säure schmilzt unter Zersetzung bei 219–220°. Sie ist in Wasser leicht löslich.

0.2400 g Sbst.: 0.2850 g CO<sub>2</sub>, 0.0696 g H<sub>2</sub>O. — 0.2528 g Sbst.: 19.55 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-*n*. Thio-sulfat (nach R. Stollé).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>NAs. Ber. C 32.18, H 3.06, As 28.74. Gef. C 32.30, H 3.25, As 29.00.

## 2-Carboxy-5-oxy-phenyl-1-arsinsäure (IV).

13 g Amino-säure III werden in 100 ccm Wasser und 10 g konz. Schwefelsäure gelöst und mit 50 ccm *n*-Natriumnitrit-Lösung diazotiert. Die Diazolösung, mit Tierkohle versetzt, wird durch Einleitung von Wasserdampf verkocht. Das Filtrat, eingengt und neutralisiert, scheidet die Oxy-säure in Form von Blättchen ab. Die Ausbeute ist mäßig. Die Säure zeigt einen unscharfen Zersetzungspunkt. Sie ist leicht löslich in Wasser, löslich in Methylalkohol und ziemlich löslich in Äthylalkohol.

0.1275 g Sbst.: 0.1507 g CO<sub>2</sub>, 0.0342 g H<sub>2</sub>O. — 0.2701 g Sbst.: 0.1628 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>As. Ber. C 32.05, H 2.67, As 28.63. Gef. C 32.23, H 3.00, As 29.10.

## 2-Methyl-5-carboxy-phenyl-1-arsinsäure (VII).

12 g 2-Methyl-5-amino-phenylarsinsäure (VI) werden in 50 ccm Wasser und 18 ccm Salzsäure (D.I.12) gelöst und mit 50 ccm *n*-Natriumnitrit-

Lösung bei 0° diazotiert. Das beim Abkühlen ausfallende Chlorhydrat geht dabei vollständig in Lösung. Die hellrote Diazolösung wird in eine Lösung von 12.5 g Kupfersulfat und 14 g Kaliumcyanid in 100 ccm Wasser bei 70° eingerührt und bis zum Erkalten verrührt. Über Nacht wird die Lösung im Eisschrank aufbewahrt, dann von dem Niederschlag abfiltriert und unter Zusatz von 30 g Ätzkali über freier Flamme bis zur Krystallabscheidung eingedampft. Nach dem Erkalten wird von den ausgefallenen anorganischen Salzen abgesaugt, und das Filtrat mit Salzsäure (D.I.19) kongosauer gemacht. Die Säure fällt in krystallinischer Form aus. Durch Umkrystallisieren aus Salzsäure und dann aus Wasser erhält man sie in farblosen zentimeterlangen Nadeln, die im Schmelzpunktsröhrchen bis 300° keine Veränderung zeigen. Die Säure löst sich sehr leicht in warmer Salzsäure, leicht in Wasser, ziemlich in Methylalkohol und schwer in Äthylalkohol. Ausbeute an reiner Substanz 8.5 g oder 62% d. Th.

0.2640 g Sbst.: 0.3556 g CO<sub>2</sub>, 0.0852 g H<sub>2</sub>O. — 0.2220 g Sbst.: 17.20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfat (nach R. Stollé).

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>As. Ber. C 36.92, H 3.46, As 28.85. Gef. C 36.74, H 3.61, As 29.00.

#### 2.5-Dicarboxy-phenyl-1-arsinsäure (V).

13 g Säure VII werden in 50 ccm *n*-Natronlauge und 200 ccm Wasser gelöst und bei 75–80° portionsweise mit 17.5 g Kaliumpermanganat versetzt. Wenn sich aus der zum Kochen erwärmten Lösung der Braunstein flockig absetzt, wird filtriert und der Schlamm gut mit heißem Wasser ausgewaschen. Aus dem stark eingeeengten Filtrat scheidet sich die Säure beim Ansäuern krystallinisch ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zeigt sie einen unscharfen Zersetzungspunkt. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0.1654 g Sbst.: 0.2020 g CO<sub>2</sub>, 0.0381 g H<sub>2</sub>O. — 0.2479 g Sbst.: 0.1340 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.  
C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>As. Ber. C 33.10, H 2.41, As 25.86. Gef. C 33.31, H 2.56, As 26.10.

#### 2-Methyl-3-nitro-5-carboxy-phenyl-1-arsinsäure (VIII).

5.2 g 2-Methyl-5-carboxy-phenylarsinsäure werden in 25 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und unter Rühren bei 0° tropfenweise mit 1.8 g Salpetersäure (D.I.4) versetzt. Dann läßt man die Temperatur auf 10° steigen und verrührt 1 Stde. Die Lösung wird auf Eis gegossen, wobei die 2-Methyl-3-nitro-5-carboxy-phenylarsinsäure krystallinisch ausfällt. Feine Nadeln aus Wasser, die bei 300° noch keine Veränderung zeigen. Ziemlich löslich in Wasser.

0.1218 g Sbst.: 0.1404 g CO<sub>2</sub>, 0.0296 g H<sub>2</sub>O. — 0.2676 g Sbst.: 0.1349 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.  
C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>NAs. Ber. C 31.47, H 2.62, As 24.59. Gef. C 31.44, H 2.72, As 24.34.

#### 2-Methyl-3-amino-5-carboxy-phenyl-1-arsinsäure (IX).

6.1 g Nitro-säure VIII werden in 40 ccm 10-*n*. Natronlauge und 80 ccm Wasser gelöst und in eine stark gerührte 80° warme Lösung von 35 g Ferrosulfat in 80 ccm Wasser gegeben. Wenn der Schlamm sich gut absetzt, wird filtriert, mit viel heißem Wasser nachgewaschen und das Filtrat bis zur Krystallabscheidung eingedampft. Das mit Salzsäure (D.I.19) stark kongosauer gemachte Filtrat wird längere Zeit gekühlt, dann von den ausgefallenen anorganischen Salzen abfiltriert und mit konz. Lauge neutralisiert. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure und Reiben der Gefäßwand fällt ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag aus. Aus Wasser erhält man die Aminosäure in feinen, verfilzten Nadeln. Sie ist löslich in Wasser und Methylalkohol.

0.2091 g Sbst.: 0.2694 g CO<sub>2</sub>, 0.0697 g H<sub>2</sub>O. — 0.2578 g Sbst.: 0.1463 g Mg<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>NAs. Ber. C 34.91, H 3.64, As 27.27. Gef. C 35.14, H 3.73, As 27.40.

#### 2-Nitro-4-methyl-phenyl-1-arsinsäure (X).

15.2 g 1-Amino-2-nitro-4-methyl-benzol werden in 100 ccm kochender Salzsäure (D.I.12) portionsweise unter Rühren eingetragen und noch kurze Zeit weitergekocht. Dann werden 500 ccm kochendes Wasser zugegeben, worauf fast alles in Lösung geht. Unter Rühren wird abgekühlt und bei + 5° mit 8.3 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser diazotiert. Nachdem  $\frac{1}{4}$  Stde. verrührt wurde, stumpft man die überschüssige Säure vorsichtig mit *n*-Lauge ab, so daß Kongopapier nicht mehr gebläut wird; dabei soll die Temperatur nicht über + 10° steigen. Nun wird unter kräftigem Turbinieren eine Lösung von 20 g Natriumarsenit in 200 ccm Wasser in dünnem Strahle zugegeben. Nachdem die heftige Stickstoff-Entwicklung, die man durch Äther-Zusatz mäßigen kann, nachgelassen hat, läßt man langsam *n*-Lauge zutropfen, so daß die Lösung nicht zu alkalisch wird; es genügen ca. 150 ccm *n*-Lauge. Danach wird noch 1 Stde. gerührt, dann vom abgeschiedenen Harz abfiltriert und stark eingeeengt. Die eingeengte, mit Tierkohle aufgekochte, braune Lösung wird klar filtriert und mit konz. Salzsäure kongosauer gemacht. Dabei fällt die Arsinsäure krystallinisch und hellgelb gefärbt aus. Ausbeute 20 g oder 77% d. Th. Aus Mutterlauge lassen sich noch nach der Bartschen „Oxydationsmethode“ 3 g gewinnen, so daß die gesamte Ausbeute 88% d. Th. ist.

Die aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisierte Säure schmilzt unter Zersetzung bei 241–242°. Im Reagensglas erhitzt, zersetzt sie sich unter Feuererscheinung. Sie ist in heißem Wasser ziemlich, in kaltem sehr schwer löslich. In Methylalkohol ist sie löslich, in Äthylalkohol löst sie sich schwer.

0.2108 g Sbst.: 0.2505 g CO<sub>2</sub>, 0.0643 g H<sub>2</sub>O. — 0.2348 g Sbst.: 11.2 ccm N (19°, 760 mm). — 0.2534 g Sbst.: 19.45 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*. Thiosulfat (nach R. Stollé).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>NAs.

Ber. C 32.18, H 3.07, N 5.36, As 28.74. Gef. C 32.42, H 3.41, N 5.58, As 29.00.

#### 2-Nitro-4-carboxy-phenyl-1-arsinsäure (XI).

26.1 g 2-Nitro-4-methyl-phenylarsinsäure werden in 100 ccm *n*-Lauge und 400 ccm Wasser gelöst und in die auf 75–80° erwärmte Lösung unter kräftigem Turbinieren in kleinen Portionen 35 g feingepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen. Dann wird die Temperatur langsam gesteigert und, wenn Entfärbung eingetreten ist, zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung gibt man 500 ccm siedendes Wasser, läßt den Braunsteinschlamm absitzen und filtriert noch heiß. Mit heißem Wasser wird mehrmals der Schlamm ausgewaschen. Das gesammelte Filtrat wird auf dem Wasserbad stark eingeeengt, mit Tierkohle aufgekocht, klar filtriert und nach dem Erkalten kongosauer gemacht. Ausbeute an analysenreiner Säure 18 g oder 62% d. Th. Die zu Büscheln vereinigten Nadeln schmelzen unter Zersetzung bei 226–227°. Sie ist in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser ziemlich löslich; Methylalkohol löst sie leicht, Äthylalkohol schwer.

0.2420 g Sbst.: 0.2569 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O. — 0.2602 g Sbst.: 17.97 ccm  $\frac{1}{10}$ -*n*. Thiosulfat (nach R. Stollé).

C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>NAs. Ber. C 28.87, H 2.07, As 25.77. Gef. C 28.96, H 2.00, As 25.95.

#### 2-Amino-4-carboxy-phenyl-1-arsinsäure (XII).

14.5 g 2-Nitro-4-carboxy-phenylarsinsäure werden in 100 ccm 10-*n*. Natronlauge und 175 ccm Wasser gelöst und in kräftigem Strahle

unter Turbinieren in eine 80° warme Lösung von 86 g Ferrosulfat in 200 ccm Wasser einfließen gelassen. Es wird so lange bei 75° verrührt, bis sich der schwarze Schlamm gut absetzt. Darauf wird mit 300 ccm heißem Wasser versetzt und filtriert. Nach gutem Auswaschen des Schlammes mit heißem Wasser wird das Filtrat bis zur Krystallabscheidung eingedampft, mit konz. Salzsäure stark kongosauer gemacht und einige Stunden im Eisschrank aufbewahrt. Nachdem von anorganischem Salz abfiltriert ist, wird mit 10-n. Lauge neutralisiert und mit 5 ccm Eisessig versetzt. Die fast farblose krystallinische Abscheidung beträgt 8 g, das sind ca. 62% d. Th. Zur Analyse wurde aus wenig Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, und zwar so, daß das farblose Filtrat im Exsiccator langsam eingeengt wurde. Dabei kommt die Säure in farblosen, seidigen Nadeln vom Zers.-Pkt. 225—226° heraus. Sie ist in Wasser leicht löslich, löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol. Ihre Diazolösung gibt mit R-Salz eine blaurote Färbung.

0.3132 g Sbst.: 14.10 ccm N (20°, 746 mm). — 0.2514 g Sbst.: 0.1497 g  $Mg_2As_2O_7$ .  
 $C_7H_8O_6NAs$ . Ber. N 5.36, As 28.74. Gef. N 5.15, As 28.75.

Acetylierung: 5.8 g 2-Amino-4-carboxy-phenyl-1-arsinsäure werden in 20 ccm n-Lauge gelöst und mit 3 g Essigsäure-anhydrid kräftig verrührt. Alsbald beginnt die krystallinische Abscheidung des Acetylderivates. Man versetzt mit wenig Salzsäure, um eventuell nicht-acetylierte Säure in Lösung zu halten.

0.2500 g Sbst.: 16.28 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat (nach R. Stollé).  
 $C_9H_{10}O_6NAs$ . Ber. As 24.75. Gef. As 25.05.

#### 2-Oxy-4-carboxy-phenyl-1-arsinsäure (XIII).

13 g 2-Amino-4-carboxy-phenylarsinsäure werden in 100 ccm Wasser suspendiert, mit 10 g konz. Schwefelsäure in Lösung gebracht, und die auf dem Wasserbade erwärmte Lösung wird unter Rühren mit 50 ccm n-Natriumnitrit-Lösung tropfenweise versetzt. Es wird bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung erwärmt. Das Filtrat wird mit 90 ccm unterphosphoriger Säure (D.I.15) versetzt und so lange bei Raumtemperatur verrührt, bis keine Zunahme der gelben Flocken mehr wahrzunehmen ist (ca. 1 Stde.). Nach dem Absaugen und ausgiebigen Waschen mit Wasser wird der noch feuchte Niederschlag in eine Porzellanschale gebracht und unter Köhlen mit so viel 30-proz. Wasserstoffsperoxyd versetzt, bis vollständige Entfärbung eingetreten und der Niederschlag in Lösung gegangen ist. Aus der heißfiltrierten Lösung scheiden sich beim Abkühlen, besonders wenn man im Exsiccator noch etwas einengt, farblose Nadeln ab. Die Ausbeute ist mäßig. Die Säure zersetzt sich, ohne einen scharfen Zers.-Pkt. zu zeigen. In heißem wie in kaltem Wasser ist sie leicht löslich.

0.1705 g Sbst.: 0.2012 g  $CO_2$ , 0.0394 g  $H_2O$ . — 0.2936 g Sbst.: 22.62 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfat (nach R. Stollé).

$C_7H_4O_6As$ . Ber. C 32.05, H 2.67, As 28.63. Gef. C 32.17, H 2.59, As 28.90.

#### 2-Amino-4-methyl-phenyl-1-arsinsäure (XIV).

13 g 2-Nitro-4-methyl-phenylarsinsäure (X) werden in 350 ccm Methylalkohol gelöst und mit 350 g 4-proz. Natrium-amalgam versetzt. Unter öfterem Umschütteln wird auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Wasserstoff-Entwicklung mehr wahrzunehmen ist. Dann wird nach dem Erkalten vom Quecksilber abgossen und der Methylalkohol möglichst vollständig abdestilliert. Der Rückstand wird mit 75 ccm Wasser aufgenommen und mit 75 ccm Salzsäure (D.I.19) versetzt. Nach dem Stehen

über Nacht wird von anorganischen Salzen und orangegefärbten Flocken abfiltriert, das Filtrat mit 28 ccm 10-n. Lauge neutralisiert und mit 5 ccm Eisessig versetzt. Der entstandene hellbraune Niederschlag wird aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Beim langsamen Erkalten kommen zentimeterlange Nadeln aus der Lösung. Ausbeute 7 g oder 61% d. Th. Die Säure zersetzt sich bei 185°. Sie ist leicht in Wasser, ziemlich in Methylalkohol und schwer in Äthylalkohol löslich. Aus mineral-saurer Lösung wird die Säure durch Natriumacetat ausgefällt. Mit Nitrit entsteht eine hellgelbe Diazolösung, die mit Resorcin blaurot kuppelt.

0.2428 g Subst.: 0.3250 g CO<sub>2</sub>, 0.1028 g H<sub>2</sub>O. -- 0.2520 g Subst.: 22.20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Thio-sulfat (nach R. Stollé).

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>3</sub>. Ber. C 36.52, H 4.33, As 32.47. Gef. C 36.36, H 4.70, As 32.74.

#### 2.2'-Dicarboxy-5.5'-diamino-arsenobenzol.

2.9 g 2-Carboxy-5-nitro-phenylarsinsäure (II), in 15 ccm Eisessig suspendiert, werden mit 30 ccm unterphosphoriger Säure (D.I.15) und 1 g Jodkalium bei 50–60° ungefähr 30 Min. verrührt. Die Reaktionsflüssigkeit wird mit Wasser verdünnt, das ausgeschiedene hellgelbe Reduktionsprodukt abgesaugt und unter Stickstoff gut mit Wasser ausgewaschen. Das so erhaltene 2.2'-Dicarboxy-5.5'-diamino-arsenobenzol ist in Soda und verd. Alkalien leicht löslich. Durch Eingießen der alkalisierten Lösungen in Alkohol-Äther werden die Alkalisalze in Form hellgelber Flocken abgeschieden. Die Aminogruppe läßt sich leicht diazotieren.

#### 2.2'-Dicarboxy-5.5'-dioxy-arsenobenzol.

5.2 g 2-Carboxy-5-oxy-phenylarsinsäure (IV) werden in 25 ccm unterphosphoriger Säure (D.I.15) und 25 ccm Wasser suspendiert, mit 2 g Jodkalium versetzt und bei Raumtemperatur verrührt. Nach ungefähr 45 Min. wird mit Wasser verdünnt und das hellgelbe Reduktionsprodukt unter Stickstoff abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen. Die Arseno-Verbindung ist in Soda und verd. Alkalien leicht löslich.

#### 2.2'-Dimethyl-3.3'-diamino-5.5'-dicarboxy-arsenobenzol.

3 g 2-Methyl-3-nitro-5-carboxy-phenylarsinsäure (VIII) werden in 25 ccm unterphosphoriger Säure (D.I.15) und 25 ccm Wasser suspendiert, mit 1 g Jodkalium versetzt und unter Rühren auf dem Wasserbade erwärmt. Nach ungefähr 30 Min. wird mit Wasser verdünnt und das gelbe Reduktionsprodukt abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Es ist in Soda und Alkalien leicht löslich. Aus der alkalisierten Lösung fällt Alkohol-Äther die Alkaliverbindung in gelben Flocken aus.

#### 4.4'-Dicarboxy-2.2'-diamino-arsenobenzol.

5.8 g 4-Carboxy-2-nitro-phenylarsinsäure (XI) werden mit 10 ccm Wasser und 30 ccm Salzsäure (D.I.19) übergossen und bei Raumtemperatur unter Rühren portionsweise mit 30 g Zinnchlorür versetzt. Nachdem noch 1 g Jodkalium zur Reaktionslösung gegeben ist, wird sie in 250 ccm eiskalte Salzsäure (D.I.19) eingetropfelt und noch kurze Zeit verrührt. Es scheidet sich das Dichlorhydrat der Arseno-Verbindung in gelben Flocken ab, das in einer Stickstoff-Atmosphäre abgesaugt und mit Salzsäure, Eisessig und dann mit Äther gewaschen wird. Die Arseno-Verbindung ist in Wasser löslich. Mit Soda und Alkalien wird zuerst die Base ausgefällt, die im Überschuß der Fällungsmittel leicht löslich ist. Die Aminogruppe läßt sich leicht diazotieren.