

Amylnitrit diazotiert. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit verd. methylalkoholischer Salzsäure gewaschen. Beim Trocknen im Vakuum-Exsiccator wird der tiefgelbe, feinkrystalline Komplexkörper ebenfalls braun und harzig.

Mit verd. Alkalilauge wird unter reichlicher Stickstoff-Entwicklung die Stibinsäure gebildet.

88. Hans Schmidt und Friedrich Hoffmann:

Ein inneres Diazobenzolchlorid-arsinchlorür-Komplexsalz und seine Umsetzung zur *p*-Phenylarsinsäure¹⁾. (Über aromatische Arsenverbindungen, II.²⁾)

[Aus d. Organ. Institut d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 1. Februar 1926.)

Amino-substituierte Arylarsinchlorüre vom Typus $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsCl}_2$ geben beim Diazotieren gelbgefärbte schwerlösliche Diazoverbindungen, die wie die in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Antimonverbindungen ebenfalls als innere Komplexsalze aufzufassen sind.

Zur Herstellung der vom *p*-Amino-phenylarsinchlorür sich ableitenden Diazoverbindung haben wir es vorgezogen, nicht direkt das genannte Chlorür zu diazotieren, was ebenfalls zum Ziele führt, sondern zuerst die entsprechende Amino-phenylarsinsäure, und dann in der gebildeten *p*-Diazo-phenylarsinsäure mit schwefliger Säure den Arsinsäure-Rest zu reduzieren.

Mit dieser Methode hat bereits Kalb^{2a)} *o*-Amino-phenylarsinsäure behandelt. Er beobachtete, wenn er die salzsaure Lösung von *o*-Diazo-phenylarsinsäure in wäßrige schweflige Säure eingoß, im ersten Augenblick eine tiefgelbe Lösung, die sich schnell unter Stickstoff-Entwicklung entfärbte.

Die intensiv gelbe Farbe halten wir für ein Anzeichen, daß ein inneres *o*-Diazo-phenylarsinchlorür-Komplexsalz, wenn auch nur für einige Augenblicke vorhanden ist. Es ist sehr unbeständig und zerfällt sogleich — besonders unter den genannten Bedingungen — in *o*-Oxyphenylarsinoxyd-anhydrid (nach Kalb) und Stickstoff.

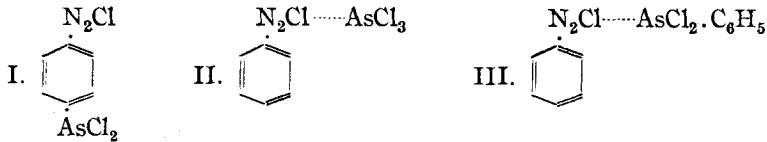
Haltbarer ist (außer der *meta*-Verbindung) besonders die inner-komplexe Diazoverbindung des *p*-Amino-phenylarsinchlorürs, die wir isolieren und untersuchen konnten. Wir erhielten sie durch Einleiten von schwefliger Säure (unter Zusatz von einer Spur Jod) in die stark salzsaure, gekühlte Lösung von *p*-Diazo-phenylarsinsäure als sattgelben Niederschlag in fast quantitativer Ausbeute.

Die Verbindung ist als ein Sonderfall der von Földi³⁾ beschriebenen Doppelsalze von Diazobenzolchlorid und Arsentrichlorid (II) anzusehen. Auch hier ist (siehe die voranstehende Arbeit) die starke Färbung durch den Nebervalenzring verständlich gemacht, während die einfache Formel I sie nicht, erklärt.

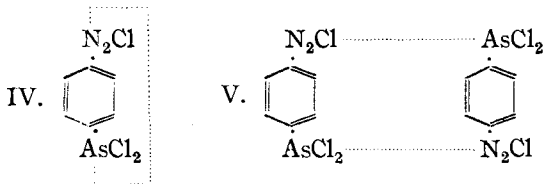
¹⁾ Auszug aus der Dissertation von Friedrich Hoffmann, Dresden 1925.

²⁾ I. Mitteilung: A. 421, 159 [1920]. ^{2a)} A. 423, 39 [1921].

³⁾ B. 56, 2489 [1923].



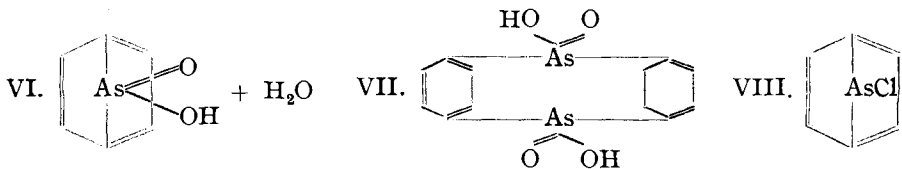
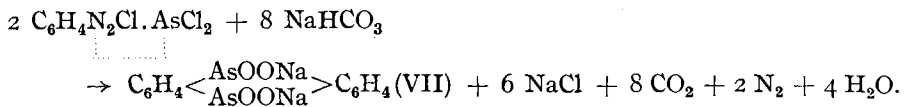
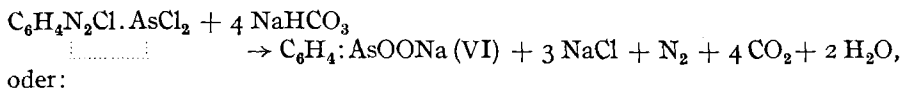
Die Verbindung II (nach Földi) ist farblos, von ihr über die noch unbekannt Verbindung III ist unser neuer Körper mit der Formel IV als farbiges inneres Komplexsalz abzuleiten⁴⁾. Eine Formulierung nach V halten wir zur Erklärung der Farbigkeit für unbefriedigend und wegen des monomolekularen Umsetzungsproduktes für unwahrscheinlich.



Die Verbindung hat ähnliche Eigenschaften wie das *p*-Chlor-*m*-diazobenzolchlorid-stibinchlorür-Komplexsalz; mit Wasser wird sie entfärbt, ohne sich zu lösen.

Besonders untersucht haben wir die Einwirkung von Alkalien. Auch hier konnte, wie in der voranstehenden Arbeit für die Antimonverbindung gesagt, eine Wechselwirkung zwischen $-\text{N}_2\text{Cl}-$ und $-\text{AsCl}_2$ -Rest, eine Art innere Diazo-Synthese erwartet werden. In der Tat tritt unter den für die Diazo-Synthese der Arsinsäuren geeigneten Bedingungen, d. i. neutrale oder schwach alkalische Reaktion, Stickstoff-Entwicklung ein, und es werden Arsinsäuren gebildet. In bicarbonat-alkalischer Lösung erhielten wir ein Produkt von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_4:\text{AsOOH} + \text{H}_2\text{O}$.

Die Reaktion könnte am gleichen Benzolkern oder zwischen zwei Molekülen verlaufen sein:



⁴⁾ In Analogie zur Formulierung des Doppelsalzes nach Földi (l.c.), $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_2(\text{Cl} \cdot \text{As} \cdot \text{Cl})$,

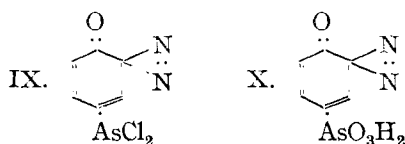
würde man die Formel IV $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2) \cdot (\text{Cl} \cdot \text{As} \cdot \text{Cl})$ schreiben.

Die Entscheidung zwischen den Formeln VI und VII wurde durch Bestimmung des Molekulargewichts getroffen, und zwar, da die Arsinsäure selbst zu wenig löslich ist, an dem durch schweflige Säure entstehenden Reduktionsprodukt VIII, das sich als monomolekular erwies. Somit ist auch die Arsinsäure als monomolekular (VI) anzusehen, als eine *p*-Phenylarsinsäure, bei der der Arsinsäure-Rest mit zwei Valenzen an zwei Kohlenstoffatome des gleichen Benzolkerns gebunden ist. Die innere Diazo-Synthese ist also in diesem Falle verwirklicht.

Nicht unerwähnt sei die hellbräunliche Färbung der Arsinsäure und des Chlorürs, die wir nicht als Eigenfarbe ansehen möchten, deren Entfernung aber nicht gelungen ist.

Die Diazoverbindung des *m*-Amino-*p*-oxy-phenylarsinchlorürs, die wir auch herstellten, ist nur blaßgelb gefärbt. Sie löst sich im Gegensatz zu dem oben beschriebenen *p*-Diazobenzolchlorid-arsinchlorür-Komplexsalz spielend mit hellgelber Farbe in Wasser und in Alkohol. Die wäßrige Lösung färbt sich am Licht unter langsamer Stickstoff-Entwicklung rot.

Offenbar ist diese Verbindung ein Diazo-phenol (Chinon-diazid) von der Formel IX, entsprechend der von H. Schmidt⁵⁾ beschriebenen Arsinsäure X.



Die Zusammensetzung — es liegt kein salzsaures Salz wie in Substanz IV vor⁶⁾ — und die genannten Eigenschaften zeigen, daß eine komplexe Bindung zwischen dem modifizierten Diazo-Rest und der $-AsCl_2$ -Gruppe bei diesem Körper nicht anzunehmen ist.

Beschreibung der Versuche.

p-Diazobenzolchlorid-arsinchlorür-Komplexsalz, $C_6H_4-4-N_2Cl-1-AsCl_2$ (IV).

11 g *p*-Amino-phenylarsinsäure werden in 60 ccm 5-n. Salzsäure gelöst und nach Zugabe von 30 g Eis mit 10-n. Nitrit-Lösung diazotiert, filtriert und mit 60 ccm eisgekühlter Salzsäure (D. 1.17) versetzt. Unter weiterer äußerer Eiskühlung wird schweflige Säure eingeleitet und nach einigen Minuten 1 Tropfen 1-n. Jodwasserstoffsäure, in 3 ccm Salzsäure (D. 1.17) verteilt, als Katalysator zugegeben. Darauf setzt nach wenigen Augenblicken die Abscheidung eines feinkrystallinen, gelben Körpers ein. Man leitet dann noch weitere 10 Min. ein, saugt ab, wäscht mit eisgekühlter Salzsäure (D. 1.17), darauf 2-mal mit Eisessig und 2-mal mit Äther. Nach dem Trocknen an der Luft erhält man fast 12 g eines zarten, gelben Pulvers, das, auf dem Platinblech erhitzt, sich plötzlich zersetzt (im Schmelzpunktsrohr etwa bei 100°).

0.1909 g Sbst.: 0.2817 g AgCl. 0.2128 g Sbst.: 15.45 ccm n_{10}^{20} -Thiosulfatlösung.
 $C_6H_4N_2Cl_3As$ (285.39). Ber. As 26.3, Cl 37.3. Gef. As 27.2, Cl 36.5.

⁵⁾ B. 57, 1147 [1924].

⁶⁾ Aus stark salzsaurer Lösung wird zwar eine Verbindung mit einem Mol. HCl erhalten. Das ist aber nur locker gebunden und wird schon beim Lösen in Methylalkohol abgespalten; siehe unten.

Aus den Analysen ist zu schließen, daß durch hydrolytische Spaltung ein geringer Teil des Chlors durch $-OH$ ersetzt ist (vergl. die Beobachtung Földis, l. c., mit den Doppelsalzen $C_6H_5N_2Cl \dots As(OH)Cl_2$).

Durch direktes Diazotieren von *p*-Amino-phenylarsinchlorür in salzsaurer wäßriger oder besser mit Amylnitrit in salzsaurer alkohol. Lösung erhält man die gleiche Verbindung.

Übergießt man die gelbe Substanz mit Wasser, so wird sie entfärbt, ohne in Lösung zu gehen, und allmählich entweicht Stickstoff. Methylalkohol löst in der Kälte nicht, verändert auch nicht die Farbe. Beim Stehen oder Erwärmen tritt Lösung unter Stickstoff-Entwicklung ein. Auch beim Aufkochen in Benzol, Eisessig usw. tritt Zersetzung ein. In verd. Alkalien löst sich die Substanz unter Stickstoff-Entwicklung und Bildung von Arsinsäure. In Bicarbonatlösung erhält man

p-Phenylenarsinsäure, $C_6H_4-1.4-AsOOH + H_2O$ (VI).

12 g *p*-Diazobenzolchlorid-arsinchlorür-Komplexsalz werden in eine Suspension von 40 g Natriumbicarbonat in 300 g Wasser und Eis unter Rühren eingetragen, wobei unter Kohlensäure-Entwicklung eine klare, hellgelbe Lösung entsteht. Beim weiteren Rühren setzt energische Stickstoff-Entwicklung ein, und die Lösung wird rot. Nach etwa 2 Stdn. enthält die Flüssigkeit keine Diazoverbindung mehr (Kupplungsprobe). Man filtriert und fällt die gebildete Arsinsäure durch Ansäuern mit Salzsäure (kongo-sauer). Der braune, flockige Niederschlag wird abgesaugt und gut mit Wasser ausgewaschen, getrocknet, darauf nochmals mit Wasser im Mörser angerührt, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 7 g und mehr, d. i. 70% d. Th.

Hellbräunliches, stickstoff-freies Pulver, in Alkalien und Ammoniak mit rötlicher Farbe leicht löslich. Magnesiamixtur ruft auch beim Kochen — keine Fällung hervor. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Methylalkohol, etwas besser in alkohol. Salzsäure. Es gelang nicht, die bräunliche Färbung durch wiederholtes Umlösen und Behandeln mit Tierkohle ganz zu entfernen.

0.1563 g Sbst.: 15.36 ccm n_{10} -Thiosulfatlösung⁷⁾. 0.1782 g Sbst.: 0.1369 g As_2S_5 . — 0.9973 g Sbst.: 0.0856 g H_2O .

$C_6H_7O_3As$ (202). Ber. As 37.1, 1 Mol. H_2O 8.9. Gef. As 37.2, 37.1, H_2O 8.6.

0.1668 g Sbst. (im evakuierten Exsiccator entwässert): 18.15 ccm n_{10} -Thiosulfatlösung.

$C_6H_5O_2As$ (184). Ber. As 40.8. Gef. As 40.8.

Die entwässerte Substanz zieht an der Luft nicht ganz ein Mol. Wasser in wenigen Stunden wieder an.

p-Phenylenchlorarsin, $C_6H_4-1.4-AsCl$ (VIII).

6 g *p*-Phenylenarsinsäure werden in konz. alkohol. Salzsäure gelöst und in die Lösung unter Kühlung in Eis schweflige Säure eingeleitet. Nach 5 Min. gibt man 1 Tropfen *n*-Jodwasserstoffsäure hinzu, worauf das Chlorür bald als eigentümlich rötlich-grau gefärbter Niederschlag fällt, der abgesaugt, mit etwas verd. alkohol. Salzsäure gewaschen und getrocknet wird⁸⁾. Die

⁷⁾ Die Substanz gehört zu den schwer aufschließbaren organischen Arsenverbindungen. Es wurden nach Rupp und Lehmann 0.15 g Substanz mit 10 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und 2 g Permanganat in kleinen Portionen eingetragen. Nach jedem Zusatz wird erhitzt, bis der Kolbeninhalt klar geworden ist.

⁸⁾ Reduziert man in wäßriger Salzsäure (D. 1.12), so erhält man ein Produkt, das in den genannten Lösungsmitteln nicht ganz klar löslich ist.

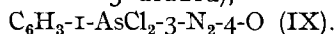
Substanz ist ein voluminöses, hellrötlich-braunes Pulver — es gelang nicht, die Farbe zu entfernen — von elektrischen Eigenschaften. Im Schmelzpunktsröhrchen über 100° geringes Aufblähen, über 200° Erweichen. Sie ist wenig löslich in Methylalkohol, Benzol, Aceton, besser in Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

0.4186 g Sbst. in 37.2 g Chloroform: Δ 0.21°. — 0.1878 g Sbst.: 19.60 ccm n_{10} -Thiosulfatlösung. 0.2048 g Sbst.: 0.1598 g AgCl.

C_6H_4ClAs (186.45). Ber. As 40.2, Cl 19.0, Mol.-Gew. 186.

Gef. „ 39.13, „ 19.3, „ 19.3.

1-Arsinchlorür-3.4-diazophenol (1-Arsinchlorür-3.4-chinon-3-diazid),



12 g *m* Amino-*p*-oxy-phenylarsinsäure werden in 60 ccm 5-*n*. Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit 10-*n*. Nitrit-Lösung diazotiert, wobei in reichlicher Menge das 1-Arsinsäure-3.4-chinon-3-diazid (X) ausfällt⁹⁾. Durch Zugabe von 60 ccm eiskalter Salzsäure (D. 1.17) bringt man das Diazid wieder in Lösung und leitet in die klare dunkelgelbe Lösung schweflige Säure ein. Nach 5 Min. gibt man 1 Tropfen 1-*n*. Jodwasserstoffsäure in 3 ccm Salzsäure (D. 1.17) hinzu, worauf beim weiteren Einleiten die Abscheidung eines hellgelben Körpers einsetzt. Sobald sich dieser nicht mehr vermehrt (etwa nach 15 Min.), saugt man ab, wäscht mit eisgekühlter Salzsäure (D. 1.17), darauf mit Eisessig und Äther und trocknet. Blaßgelbes, etwas filziges Pulver, verfärbt sich schnell am Licht gelbbraun, schließlich dunkelrot. Auf dem Platinblech erhitzt, verglimmt die Substanz, ohne zu schmelzen.

0.1495 g Sbst.: 0.2119 g AgCl. 0.1538 g Sbst.: 10.70 ccm n_{10} -Thiosulfatlösung.

$C_6H_3ON_2Cl_2As$ (301.4). Ber. As 25.0, Cl 35.3. Gef. As 26.08, Cl 35.06.

Die Verbindung löst sich spielend in Wasser oder Alkohol. Die hellgelbliche Lösung in Wasser wird beim Stehen am Licht rot, gleichzeitig setzt langsame Stickstoff-Entwicklung ein. Verdünnte Alkalien lösen, beim Stehen entweicht Stickstoff und die Lösung färbt sich rot. Durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Äther verliert die Substanz 1 Mol. Salzsäure:

0.1505 g Sbst.: 11.52 ccm n_{10} -Thiosulfatlösung. — 0.3187 g Sbst.: 0.3353 g AgCl.

$C_6H_3ON_2Cl_2As$ (264.91). Ber. As 28.3, Cl 26.8. Gef. As 28.7, Cl 26.0.

Der etwas zu geringe Chlorgehalt zeigt, daß auch ein geringer Teil des am Arsen gebundenen Chlors bei der Behandlung mit Methylalkohol abgespalten wird.

⁹⁾ vergl. H. Schmidt, B. 57, 1147 [1924].