

408. Euklid Sakellarios: Zur Kenntnis der Carbonsäuren der Diphenylarsinsäure, I. Mitteilung: Diphenylarsinsäure-*o*-carbonsäure.

(Eingegangen am 11. September 1926.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich gezeigt, daß bei der Kuppelung von *o*-Nitro-diazobenzol mit Phenyl-arsinoxyd-natrium in essigsaurer Lösung die *o*-Nitro-diphenylarsinsäure in befriedigender Ausbeute und von vorzüglichem Reinheitsgrad erhalten werden kann.

In der Absicht, Verbindungen mit ringförmig gebundenem Arsen herzustellen, bereitete ich mir die Diphenylarsinsäure-*o*-carbonsäure, indem ich diazotierte Anthranilsäure auf Phenyl-arsinoxyd-natrium in essigsaurer Lösung einwirken ließ. Die erzielten Ausbeuten waren gering. Die Stickstoff-Entwicklung beim Zusammenbringen der Komponenten war äußerst träge — ein Beweis, daß dieselben nicht miteinander reagierten. Man hätte erwarten können, daß die diazotierte Anthranilsäure, die, wie das *o*-Nitro-anilin, eine negative Gruppe in *o*-Stellung zur Diazogruppe enthält, sich in analoger Weise wie letztere verhalten würde; berücksichtigt man aber, daß der Diazoanhydrid-Ring ziemlich stabil ist, so kommt man leicht zum Verständnis dieses abweichenden Verhaltens der Diazo-anthranilsäure; das Diazoanhydrid kann nur durch Alkali gespalten werden.

Ich wandte mich daher der bekannten Methode der Kuppelung in alkalischer Lösung zu, und es gelang mir, auf diese Weise die gesuchte Säure in einer Ausbeute von 50% d. Th. zu erhalten.

Inzwischen ist dieselbe Säure von anderer Seite²⁾ dargestellt worden, und zwar einerseits durch Kuppeln von Diazobenzolchlorid mit Benzarsinoxyd in alkalischer Lösung, andererseits durch Umsetzung von diazotiertem Anilin mit Phenyl-arsinoxyd-natrium. Wie das Verfahren im einzelnen ausgeführt wurde und wie groß die Ausbeuten waren, geben die erwähnten Verfasser nicht an. Unsere Versuche zur Herstellung arsen-haltiger Ringe hatten dasselbe Ergebnis, wie die der HHrn. Aeschlimann und McClelland. Es gelang uns auf keine Weise, den zu erwartenden Ringschluß zu erzwingen. Da die diesbezüglichen Versuche in der Arbeit genannter Autoren ausführlich beschrieben worden sind und von uns nur bestätigt werden konnten, beschränken wir uns darauf, die Reaktion zwischen Diazo-anthranilsäure und Phenyl-arsinoxyd-natrium, die wir genau studiert haben, zu erörtern und einige Berichtigungen zu der Arbeit von Aeschlimann und McClelland anzufügen.

Die Diphenylarsinsäure-*o*-carbonsäure ist nicht das alleinige Produkt der Einwirkung von *o*-Diazo-benzoesäure auf Phenyl-arsinoxyd-natrium; bei der Kuppelung entsteht gleichzeitig ein rotes Harz, welches sich beim Ansäuern der Kuppelungsflüssigkeit abscheidet. Ich habe das Harz näher untersucht und gefunden, daß dasselbe hauptsächlich aus Benzoessäure und Azobenzol-*o,o'*-dicarbonsäure (Schmp. 237° unt. Zers.) besteht. Die Entstehung dieser Nebenprodukte ist leicht erklärlich; sie verdanken ihre Bildung der reduktiven Wirkung des Phenyl-arsinoxyds in alkalischer Lösung. Diese Wirkung haben wir im Falle der

¹⁾ B. 57, 1514 [1924].

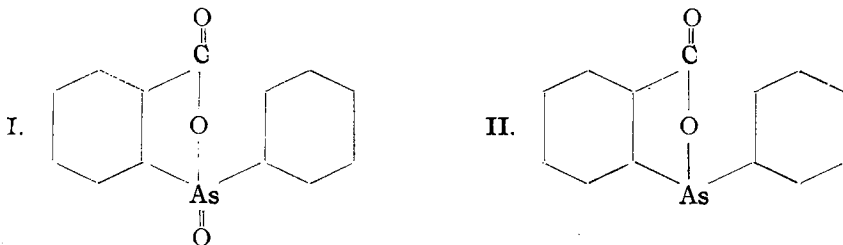
²⁾ Aeschlimann und McClelland, Soc. 125, 2025 [1924].

Kuppelung des *o*-Nitro-diazobenzols³⁾, bei welcher der Diazokörper zu Nitrobenzol reduziert wird, beobachtet. Benzoesäure entsteht durch totale, Azobenzol-dicarbonensäure durch partielle Reduktion der diazotierten Anthranilsäure. Eine solche partielle Reduktion ist auch von Kalb⁴⁾ bei der Kuppelung der *o*-Diazo-phenylarsinsäure mit Phenyl-arsinoxyd, bei welcher Azobenzol-*o,o'*-diarsinsäure als Nebenprodukt auftritt, beobachtet worden.

Die Entfernung der Nebenprodukte gelingt unschwer. Die Grundlage für das ausgearbeitete Trennungsverfahren bildete die verschiedene Löslichkeit der Diphenylarsinsäure-*o*-carbonsäure und der Nebenprodukte in Wasser. Säuert man die Kuppelungsflüssigkeit bis zur schwach kongosauren Reaktion mit Salzsäure an, so scheiden sich zunächst Benzoesäure und Azobenzol-dicarbonensäure größtenteils ab, dagegen bleibt die Diphenylarsinsäure-*o*-carbonsäure in Lösung. Beim Einengen der die Arsinsäure enthaltenden Lösung scheiden sich noch weitere Mengen der Nebenprodukte aus, von welchen die Lösung bei ca. 40° abfiltriert wird. Die Filtrate enthalten die gesuchte Diphenylarsinsäure-*o*-carbonsäure, die beim Abkühlen und Reiben der Gefäßwände mit dem Glasstab auskrystallisiert.

Die letzten Spuren der Nebenprodukte entfernt man durch Waschen des Niederschlages auf der Nutsche mit Essigester und Äther, worin die Säure unlöslich ist. Beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser, in welchem die Arsinsäure sehr leicht löslich ist, erhält man prächtige Krystallisationen. Es gelingt sehr leicht, 1–2 cm lange Krystalle zu gewinnen.

Im Gegensatz zu den Angaben von Aeschlimann und McClelland fand ich, daß die Diphenylarsinsäure-*o*-carbonsäure beim raschen Erhitzen im Schmelzpunkts-Röhrchen gegen 166° unt. Zers. schmilzt. Die Analyse hat, in Übereinstimmung mit den Angaben der HHrn. Aeschlimann und McClelland, gezeigt, daß die Säure in Form ihres inneren Anhydrids (I) vorliegt. Erwärmt man die Diphenylarsinsäure-*o*-carbonsäure mit Natrium-



bisulfit-Lösung auf dem Wasserbade auf 80°, so erhält man die entsprechende Verbindung mit 3-wertigem Arsen (II) ebenfalls in Form ihres inneren Anhydrids. Die Diphenylarsinsäure-*o*-carbonsäure läßt sich sehr schön aus wasser-freiem Essigester umkrystallisieren. Den Schmelzpunkt der aus warmem Essigester umkrystallisierten Substanz fand ich in Übereinstimmung mit Aeschlimann und McClelland bei 133°.

Beschreibung der Versuche.

Diphenylarsinsäure-*o*-carbonsäure.

67.2 g Phenyl-arsinoxyd werden unter Erwärmen in 160 ccm 5-n. Natronlauge und 266.5 ccm *n*-Natriumcarbonat-Lösung gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 800 ccm Wasser und 1000 g Eis zu; dann tropft

³⁾ vergl. B. 57, 1514 [1924].

⁴⁾ A. 423, 42.

man eine vorher alkalisierte Diazo-anthranilsäure-Lösung, dargestellt aus 56 g Anthranilsäure, 400 ccm Wasser, 144 ccm Salzsäure, 28.4 g Natriumnitrit und 1500 g Eis, ein. Unter mäßiger Stickstoff-Entwicklung und vorübergehender kirschroter Färbung tritt die Kuppelung ein.

Die Reaktionsflüssigkeit wird nach beendeter Reaktion über freier Flamme bis auf 3000 ccm eingedampft und mit HCl schwach auf Kongo angesäuert. Es scheidet sich ein rotes Harz ab. Man läßt auf 45° erkalten und filtriert vom Harz, sowie der krystallinisch ausgeschiedenen Benzoesäure rasch ab. Dann dampft man auf 1 l ein, trennt nochmals von der Benzoesäure und wenig Azobenzol-*o,o'*-dicarbonsäure ab, macht mit HCl stark kongosauer und läßt über Nacht im Eisschrank krystallisieren. Hiernach saugt man die Krystalle ab, wäscht sie mit kaltem Essigester auf der Nutsche und trocknet im Vakuum. Ausbeute 44.5 g. Die mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisierte Substanz schmilzt gegen 166° unter Gas-Entwicklung:

0.1043 g Sbst.: 0.0560 g $Mg_2As_2O_7$. — $C_{13}H_9O_3As$. Ber. As 26.00. Gef. As 25.88.

Aufarbeitung der Nebenprodukte.

Die Nebenprodukte, die eine rotorange Schmiere darstellen, werden wiederholt mit kochend heißem Wasser ausgezogen, wobei hauptsächlich die Benzoesäure in Lösung geht, die Azobenzol-*o,o'*-dicarbonsäure dagegen in Form eines rotorangen Pulvers zurückbleibt. Die Benzoesäure, einige Male aus heißem Wasser umkrystallisiert und dann sublimiert, schmolz bei 121°. Sie wurde außerdem durch ihren Äthylester charakterisiert.

Der rote Niederschlag wird in Natriumbicarbonat gelöst, von Verunreinigungen abfiltriert und mit Salzsäure gefällt. Der orange Niederschlag wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet. 7 g. Aus Eisessig und Alkohol umkrystallisiert, schmilzt er unter Aufschäumen und Braunfärbung bei 237°. Der Identitätsbeweis dieser Azobenzol-*o,o'*-dicarbonsäure mit der auf anderen Wegen dargestellten Substanz wurde dadurch erbracht, daß die Säure beim Erwärmen mit Zinnchlorür-Lösung Anthranilsäure lieferte, welche durch ihr schwer lösliches Kupfersalz und durch Überführung in den Anthranilsäure-methylester charakterisiert wurde.

Diphenylarsinigsäure-*o*-carbonsäure.

9 g Diphenylarsinsäure-*o*-carbonsäure werden fein gepulvert und auf einmal in 36 g Natriumbisulfit-Lösung (20-proz.) eingetragen. Man stellt dann auf das Wasserbad und erwärmt auf 80°. Hierbei tritt lebhaftere Reaktion ein, unter gleichzeitiger Ausscheidung eines schweren Öles, welches in der Wärme allmählich erstarrt. Man läßt erkalten, filtriert ab, trocknet und krystallisiert aus Essigester um. Schmp. 133°. Die Substanz ist in Alkalicarbonaten selbst in der Wärme fast unlöslich; auch Ätzalkalien vermögen nur sehr schwer, den Anhydrid-Ring aufzuspalten. Solche Lösungen lieferten beim Ansäuern nicht die freie Säure, sondern stets das Anhydrid (II).

Vorliegende Abhandlung lag seit 1923 im Manuskript fertig vor, ihre Veröffentlichung verzögerte sich jedoch aus äußeren Gründen bis heute.

Eleusis, 5. September 1926.