

H<sub>2</sub>O-Bestimmung: 0.6211 g der im Vakuum-Exsiccator neben Chlorcalcium getrockneten Sbst. verloren bei 100° 0.0139 g H<sub>2</sub>O.

Ber. für Monohydrat 2.67, gef. 2.24 H<sub>2</sub>O.

Wasserfreie Substanz: 6.407 mg Sbst.: 1.535 mg CoSO<sub>4</sub>. — 0.2250 g Sbst.: 20.7 ccm N (21.5°, 761 mm). — 0.2386 g Sbst.: 0.1672 g AgJ.

[en<sub>2</sub>Co(C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N)]<sub>2</sub>. Ber. Co 8.98, N 10.66, J 36.64. Gef. Co 9.11, N 10.68, J 37.88.

Bonn, Chem. Institut d. Universität, im November 1927.

#### 14. H. Lieb und O. Wintersteiner: Über Diphenylamin- und Triphenylamin-arsinsäuren, I. Mitteilung (gemeinsam mit Walter Frost): Die Einwirkung von Arsensäure auf Diphenylamin.

[Aus d. Mediz.-chem. Institut d. Universität Graz.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1927.)

Bei den Versuchen zur Darstellung der Phenylierungsprodukte der Arsanilsäuren, also der Diphenylamin- und Triphenylamin-arsinsäuren, zogen wir auch die Béchampsche Reaktion, d. i. die direkte Arsenierung aromatischer Amine durch Verschmelzen mit Arsensäure, die unseres Wissens bisher weder auf sekundäre, noch auf tertiäre Amine mit Erfolg angewendet war, in den Kreis unserer Studien. Dabei trat ein interessantes Ergebnis zutage.

Für die ersten Versuche stand als Ausgangsmaterial ein altes Diphenylamin von bräunlicher Farbe und dem Schmp. 51° (statt 54°) aus der Sammlung des Institutes zur Verfügung. Beim Zusammenschmelzen gleicher Mengen dieses Präparates mit Arsensäure, wobei die Temperatur allmählich auf 180° gesteigert wurde, emulgierten sich die anfangs scharf getrennten Flüssigkeiten, die vorher leicht bewegliche Schmelze wurde allmählich dickflüssig und braun und nach 10 Min. unter Schwarzfärbung fest. Nach dem Auskochen der Reaktionsmasse mit Soda-Lösung, wobei der größte Teil als schwarzer, in keinem Lösungsmittel löslicher Rückstand übrig blieb, fiel aus der filtrierten und erkalteten Lösung beim Ansäuern eine gelblichweiße, amorphe Substanz von saurem Charakter aus, die beim Verbrennen Diphenylamin- und Arsendämpfe unter Verkohlung abgab. Es schien also in der Tat die erwartete Synthese gelungen zu sein. Bei Wiederholung der Arsenierung mit reinem Diphenylamin konnte jedoch überraschenderweise unter keinen Umständen die gesuchte Säure isoliert werden. Schon während des Schmelzens trat die früher beobachtete Mischung der beiden Flüssigkeitsschichten nicht ein, und die Schmelze lief bei etwa 140—160° unter Schwarzfärbung plötzlich zu einem harten Klumpen zusammen, während außerdem eine große Menge flüssigen Diphenylamins übrigblieb. Das Gelingen der Reaktion schien also von der Anwesenheit eines Katalysators abhängig zu sein, der in dem unreinen Diphenylamin enthalten sein konnte, obschon sich in der Literatur keine Angaben über die Anwendung von Katalysatoren bei der Arsenierung nach Béchamps finden.

Weitere Versuche ergaben nun, daß der Zusatz einer kleinen Menge des unreinen Diphenylamins zu dem reinen Präparat genügte, um die Synthese durchzuführen. Auf der Suche nach dem Stoff, der die Kondensation be-

günstigte, war daran zu denken, daß sich das Jahrzehnte alte Diphenylamin durch Luft-Oxydation oder anderweitige Einflüsse zum geringen Teil in einen Stoff verwandelt haben konnte, der bei der obigen Reaktion die Rolle des Katalysators spielte, zumal das Präparat beim Verbrennen keinen sichtbaren Rückstand lieferte, und auch beim Lösen in Lösungsmitteln keine Spur eines unlöslichen Restes beobachtet wurde. War dies der Fall, so schien es möglich, daß man durch längeres Erhitzen des reinen Diphenylamins an der Luft den Oxydationsprozeß beschleunigen und die katalytisch wirkenden Verunreinigungen hervorrufen konnte. Zu diesem Zweck wurde einerseits reines Diphenylamin längere Zeit zum Sieden erhitzt (302°), andererseits durch geschmolzenes Diphenylamin bei 100° Luft hindurchgesaugt. In beiden Fällen trat Bräunung und nach mehreren Stunden Dunkelbraun- bis Schwarzfärbung auf. Der Zusatz einer kleinen Menge des so behandelten Diphenylamins zum reinen Produkt genügte ebenfalls, um die Arsenierung in Gang zu bringen.

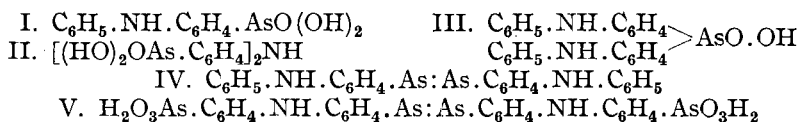
Weitere Versuche ergaben dann, daß auch andere organische, wie auch anorganische Verbindungen sich als mehr oder weniger wirksame Katalysatoren erwiesen, so z. B. das Nitro-benzol — nicht dagegen Xylol —, ferner Eisessig, konz. Salzsäure und schließlich sogar Wasser. Letzteres erscheint um so sonderbarer, als es sich bei der Arsenierung um eine Kondensation unter Wasser-Austritt handelt, so daß man eher glauben sollte, ein wasser-abspaltendes Mittel anwenden zu müssen. Dies war jedoch erfolglos, wie ein Versuch unter Zusatz von Chlorzink zeigte.

Es hat demnach den Anschein, als ob die verschiedenen Stoffe, die die Reaktion beschleunigen, hier nur die Rolle eines Lösungsmittels spielen, welches sowohl dem Diphenylamin, als auch der Arsensäure gemeinsam ist. Diese Erklärung dürfte auch für das verunreinigte, teilweise oxydierte Diphenylamin gelten. Es ist schon beim Zerreiben im Mörser durch seine etwas schmierige Beschaffenheit vom reinen Produkt zu unterscheiden. Da aber bekanntlich Schmierer oft lösend wirken, so ist dieser eigenartige Katalysator zumindest kein Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme, daß nämlich jene Stoffe die Reaktion beschleunigen, in denen beide Reaktions-Komponenten löslich sind oder, was dasselbe ist, für welche beide Ausgangsstoffe als Lösungsmittel dienen und daher fähig sind, beide Flüssigkeiten äußerst fein zu emulgieren.

Der Arsenierungs-Prozeß aromatischer Amine ist bekanntlich ein völliges Analoges zur Sulfanilsäure-Bildung aus schwefelsaurem Anilin. Zunächst wird auch in unserem Falle das arsensaure Diphenylamin entstehen, das sich dann in die Diphenylamin-*p*-arsinsäure umlagert. Dabei spielen sich aber, wie bei den meisten Arsenierungen nach Béchamps, Nebenreaktionen ab, wie Verkohlung und Oxydation des Amins durch die Arsensäure. Die Ausbeute wird also vom Verhältnis der Geschwindigkeit der Salz-Bildung und Umlagerung zu der der Nebenreaktionen abhängig sein. Die erstere richtet sich jedoch nach dem Gleichgewichtszustand zwischen Amin, Säure und Salz, der schließlich seinerseits von der Basizität des Amins abhängig ist. Je stärker also das Amin ist, desto mehr verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts. Daher liefert auch das Anilin als starke Base bei der Arsenierung 80—90% Ausbeute, während sich beim Diphenylamin, einer sehr schwachen Base, auch unter den günstigsten Bedingungen nur eine Rohausbeute von 18% erzielen ließ. Im acetylierten Diphenyl-

amin ist die Basizität praktisch aufgehoben, weshalb es überhaupt nicht mehr arsenierbar war. Für die Größe der Ausbeute sind maßgebend die Höhe der Schmelztemperatur, das Mengenverhältnis zwischen Diphenylamin und Arsensäure, sowie besonders auch die Menge des Wassers, das dabei zugesetzt werden muß. Die günstigste Temperatur wurde mit 145° ermittelt. Zwar trat schon bei 110—120° Arsenierung ein, wobei weiße, in allen Lösungsmitteln unlösliche Nebenprodukte erhalten wurden; die Ausbeuten waren jedoch unter sonst gleichen Bedingungen geringer. Temperaturen über 145° bewirkten stärkere Verkohlung. In Bezug auf das Mengenverhältnis zwischen Diphenylamin (Mol.-Gew. 169) und Arsensäure (Mol.-Gew. 151) erwies sich ein nicht zu großer Überschuß an letzterer, und zwar 12 g Arsensäure auf 10 g Diphenylamin, am vorteilhaftesten. Ein Überschuß an Amin veranlaßte Bildung von später zu besprechenden, alkali-löslichen Nebenprodukten, aus denen sich die Diphenylamin-arsinsäure schwer vollständig isolieren ließ. Ein größerer Überschuß an Arsensäure (15 g auf 10 g Amin) bewirkte sehr raschen Verlauf der Reaktion, stärkere Verkohlung und geringere Ausbeute (1.5 g). In einer größeren Versuchsreihe wurde weiter festgestellt, daß bei einem Gemisch von 10 g Diphenylamin und 10 g Arsensäure eine Wassermenge von 1.5 ccm das Maximum an Ausbeute liefert (3 g Rohprodukt).

Aus dem Soda-Auszug der Schmelze erhält man beim Ansäuern ein rein weißes, amorphes Produkt, welches aus sehr verdünnter wäßriger Lösung oder aus konz. alkohol. Lösung durch Ausfällen mit Wasser krystallisiert erhalten werden kann. Da jedoch auch nach mehrmaliger Reinigung die Analysen-Werte für Kohlenstoff um 2—3% gegenüber dem für die Diphenylamin-*p*-arsinsäure berechneten Werte zu niedrig waren, mußte ein zweiter Körper beigemischt sein. Durch fraktionierte Krystallisation des Ammoniumsalzes aus alkohol. Lösung gelang es schließlich, diesen zweiten Körper für sich abzuscheiden, der sich als Diphenylamin-*p*, *p'*-diarsinsäure (II) erwies. Darauf konnte auch die einfache Diphenylamin-*p*-arsinsäure (I) analysenrein erhalten werden.



Die *para*-Stellung der Arsinsäure-Gruppe in diesen Säuren wurde zwar nicht experimentell bewiesen; da aber bei allen derartigen Arsenierungen das Arsen in die *para*-Stellung zum Stickstoff tritt, falls diese frei ist, kann man wohl auch hier mit größter Wahrscheinlichkeit das gleiche annehmen, zumal die Diphenylamin-*o*-arsinsäure, worüber wir in einer weiteren Mitteilung berichten werden, etwas andere Eigenschaften zeigt.

Neben diesen beiden Arsinsäuren entsteht noch eine dritte, die sich aus einem Produkt isolieren ließ, welches meistens, jedoch nicht immer erhalten wurde, selbst wenn sich die Reaktion anscheinend unter den gleichen Bedingungen abspielte. Dieses Produkt ist im Soda-Auszug mit dunkelblaugrüner Farbe gelöst und fällt daraus schon in der Siedehitze beim Ansäuern als blaugüne Schmiere aus, die beim Erkalten erstarrt, während die Diphenylamin-mono- und -diarsinsäuren in der Hitze gelöst bleiben. Aus dieser blaugrünen Substanz läßt sich die dritte Arsinsäure mit Alkohol ausziehen. Es ist dies eine sekundäre Arsinsäure, deren Bildung ja auch

bei der Arsenierung anderer Amine vielfach beobachtet wurde, und zwar die sekundäre Bis-diphenylamin-*p*-arsinsäure (III).

Der Körper konnte jedoch trotz der verschiedensten Bemühungen weder krystallisiert, noch völlig analysenrein erhalten werden. Für die angegebene Formulierung spricht wohl auch die Eigenschaft, daß das Produkt aus alkalischer Lösung beim Ansäuern vor den beiden anderen Säuren ausfällt, also weniger sauer reagiert, und sich in dieser Beziehung so wie andere sekundäre Arsinsäuren verhält.

Der in Alkohol unlösliche Anteil des blaugrünen, alkali-löslichen Nebenproduktes, aus welchem die Säure III abgetrennt werden konnte, mußte sich durch Oxydation des Diphenylamins gebildet haben, wofür schon die intensive Färbung spricht. In Anbetracht seiner Löslichkeit in Alkalien, seiner Unlöslichkeit in Säuren und seines Arsengehaltes dürfte er eine primäre oder sekundäre Arsinsäuregruppe enthalten. Auf eine nähere Untersuchung mußten wir wegen seiner leichten Zersetzlichkeit und der Schwierigkeit der Reinigung verzichten.

Wie schon erwähnt, setzt sich die Hauptmenge des Diphenylamins mit der Arsensäure zu einem festen Produkt um, das je nach der angewendeten Schmelztemperatur im alkalischen Medium heller oder dunkler blaugrün, in saurer Flüssigkeit dagegen mehr bräunlich gefärbt ist. Es war dafür kein Lösungsmittel zu finden. Nur in konz. Schwefelsäure löste es sich mit tiefblauer Farbe und fiel aus der Lösung beim Eingießen in Wasser wieder in braunen Flocken aus. Die auf diese Weise gereinigte Substanz enthielt nur noch etwa 3% Arsen. Der größte Teil der angewendeten Arsensäure war in der Mutterlauge des Rohproduktes der Arsinsäuren als arsenige Säure gelöst. Als Hauptreaktion findet also neben der Arsenierung eine Oxydation des Diphenylamins zu arsenfreien, wahrscheinlich hochmolekularen Produkten statt, was um so verständlicher ist, als ja das Diphenylamin in konz.-schwefelsaurer Lösung durch Oxydationsmittel zu ähnlichen Stoffen oxydiert wird, die ebenfalls tiefblaue Lösungen bilden.

Während das Diphenylamin noch schwach basische Eigenschaften besitzt — es ist z. B. noch leicht acetylierbar —, hat der Eintritt der stark sauren Arsinsäure-Gruppe die Basizität praktisch aufgehoben. Die Diphenylamin-arsinsäure war auf keine Weise mehr zu acetylieren, und auch die Versuche, das Acetyl-diphenylamin durch Verschmelzen mit Arsensäure direkt zu arsenieren, führten zu keinem Ergebnis.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß Harald Burton und Charles Stanley Gibson<sup>1)</sup> aus der *p*-Aminoverbindung des acetylierten Diphenylamins mittels der Bartschen Reaktion (Diazotieren und Kuppeln mit Na-Arsenit) die Acetyl-diphenylamin-*p*-arsinsäure und daraus durch Verseifung die Diphenylamin-*p*-arsinsäure (*p*-Anilinophenyl-arsinsäure) dargestellt haben, für welche letztere sie aus verd. Schwefelsäure den Schmp. 265° (unt. Zers.) angeben, während unsere Säure sich ziemlich scharf bei 286° unter Aufschäumen und Schwarzfärbung zersetzt.

Im Folgenden sei noch kurz auf die Versuche zur Darstellung der Reduktionsprodukte der Säuren I und II mittels unterphosphoriger Säure eingegangen. Im allgemeinen lassen sich aromatische Arsinsäuren mit diesem Reduktionsmittel bei Wasserbad-Temperatur glatt zu den entsprechenden Arsenverbindungen reduzieren. Bei der Diphenylamin-*p*-arsinsäure traten jedoch anfänglich Schwierigkeiten auf, was um so auffälliger war, als es uns bereits gelungen ist, die isomere Diphenylamin-*o*-arsinsäure auf diesem Wege glatt zu dem erwarteten Arsenobenzol zu reduzieren, worüber wir an anderer

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1926, 450—464 (C. 1926, I 3053).

Stelle berichten werden. Aus der Diphenylamin-*p*-arsinsäure (I) bildete sich beim Erhitzen mit unterphosphoriger Säure im siedenden Wasserbade zwar ebenfalls zunächst der gelbe Arsenkörper (IV), das *N,N'*-Diphenyl-*p,p'*-diamino-arsenobenzol. Ehe sich jedoch eine genügende Menge davon abgeschieden hatte, färbte er sich allmählich dunkler und wurde schließlich dunkelbraun. Solche Produkte zeigten nun einen bedeutend höheren As-Gehalt. Auch bei niedrigeren Temperaturen, bei 50°, traten dieselben Erscheinungen auf, nur dauerte es länger. Die Reduktion ging weiter, bevor noch der größere Teil der Säure sich zum gelben Produkt umgesetzt hatte. Daher wurde die Arsinsäure nach dem Lösen in Alkohol mit unterphosphoriger Säure im siedenden Wasserbade unter Schütteln behandelt. Sobald sich eine geringe Menge des gelben Produktes abgeschieden hatte, wurde davon rasch abgesaugt und das Verfahren mit dem Filtrat mehrmals wiederholt. Aber auch dieses Produkt wies, obwohl von eigelber Farbe, noch einen um 4% zu hohen As-Wert auf. Schließlich erhielten wir die Arsenoverbindung IV in ziemlich reiner Form dadurch, daß wir die Arsinsäure in einem Überschuß von 50-proz. unterphosphoriger Säure durch ganz kurzes Erhitzen im Wasserbade in Lösung brachten, rasch abkühlten und mehrere Stunden bei Zimmer-Temperatur stehen ließen. Das so erhaltene Reduktionsprodukt war von hellgelber Farbe, wies jedoch noch immer einen um 1.5–2% zu hohen As-Wert auf, was darauf hinweist, daß die Reaktion außerordentlich rasch weitergeht und zur Bildung sog. Polyarsenide führt. Solche Verbindungen erhielt Robert George Fargher<sup>2)</sup> bei der Reduktion einiger Derivate der Guajacol- und Veratrol-arsinsäuren. Auch dabei schieden sich zuerst gelbe Produkte ab, die mit fortschreitender Reaktion dunkler wurden und dann einen unerwartet hohen Arsen-Gehalt aufwiesen. Fargher gibt auch ein Schema und eine Erklärung über die Möglichkeit der Entstehung der Polyarsenide. Es ist sehr wahrscheinlich, daß auch in unseren Fällen die Reduktion in analoger Weise vor sich geht. Da jedoch die Einheitlichkeit der erhaltenen, gelbbraunen bis braunen Körper in keinem Falle bewiesen werden kann, was auch Fargher für seine Produkte hervorhebt, wollen wir einstweilen von der Aufstellung eines Reaktionsschemas und der Erörterung der Bildungsmöglichkeiten absehen, bis mehr experimentelles Material gesammelt ist. Es sei nur noch hervorgehoben, daß der Arsen-Gehalt der Reduktionsprodukte immer weiter ansteigt, je länger die Einwirkung der unterphosphorigen Säure dauert, daß man keine Haltepunkte feststellen kann, und daß die Reaktion offenbar erst dann anhält, wenn die Spaltung zwischen Diphenylamin und Arsen vollständig geworden ist. Merkwürdig ist ferner, daß die Zersetzung auch mit Alkohol allein weitergeht, falls die Umwandlung des reinen *N,N'*-Diphenyl-diamino-arsenobenzols bereits begonnen hat.

Die Reduktion der Diarsinsäure II, welche nach verschiedenen Versuchen schließlich in analoger Weise durchgeführt werden konnte, lieferte einen hellgelben Körper, der bei Einhaltung ganz verschiedener Reduktionszeiten und verschiedener Mengenverhältnisse stets nur rund 40% As enthält. Besonders auffallend war sein Verhalten gegen Alkalien und Ammoniak, worin er sich überraschenderweise mit gelber Farbe völlig löste und daraus mit Säuren wieder fällbar war. Da der Körper auf keine Weise krystallisiert

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **117**, 865 (C. 1920, III 541).

zu erhalten war, versuchten wir, ihn zwecks Reinigung in ein Salz, und zwar in das Magnesiumsalz, überzuführen, weil sich bei den Arsinsäuren im allgemeinen dieses am besten darstellen läßt. Mit Magnesiummixtur wurde auch hier ein Mg-Salz erhalten. Dieses eigentümliche Verhalten, sowie die Analysen-Ergebnisse sowohl des freien Reduktionsproduktes, als auch der Magnesiumverbindung ließen darauf schließen, daß von den beiden Arsinsäure-Gruppen der Diarsinsäure nur eine reduziert worden sein mußte, und somit zwei Moleküle sich zur *N, N'*-Diphenyl-*p, p'*-diamino-arsenobenzol-*p'', p'''*-diarsinsäure (V) vereinigt haben mußten.

Führt man die Reduktion bei höheren Temperaturen, bei 50° oder im siedenden Wasserbade, durch, so geht sie auch hier weiter, und es entstehen Verbindungen mit einem höheren Arsen-Gehalt, Polyarsenide. Von diesem war ein Körper mit einem Gehalt von 46% As noch glatt in Alkalien und Ammoniak mit orangegelber Farbe löslich und daraus mit Magnesiumsulfat als rotgelber Niederschlag ausfällbar. Es trat dabei eine geringe Zersetzung ein, da Knoblauch-Geruch, wahrscheinlich durch Arsenwasserstoff verursacht, zu beobachten war. Warum die beiden anderen Arsinsäure-Gruppen nicht reduziert wurden, können wir vorläufig nicht erklären.

### Beschreibung der Versuche.

Ohne auf die zahlreichen Versuche näher einzugehen, die der Ermittlung der günstigsten Reaktionsbedingungen dienten, soll nur die Arbeitsweise geschildert werden, unter der die besten Ausbeuten zu erzielen waren.

12 g Arsensäure und 10 g Diphenylamin werden mit 1.5 ccm Wasser in der Reibschale verrieben und in einer Schmelz-Eprouvette im Ölbad bei etwa 100° miteinander verschmolzen. Sobald Verflüssigung eingetreten ist, wird mit einer Turbine lebhaft gerührt und auf 140—145° erhitzt. Als Rührer verwendet man am besten einen Glasstab, an dessen unterem Ende in einer Kerbe ein Messingdrahtbügel befestigt ist, der sich der Form der Eprouvette anpaßt. Im Verlaufe von 10 Min. wird die obere, vom Diphenylamin gebildete Flüssigkeitsschicht allmählich geringer, bis sie sich gänzlich mit der unteren zu einer trüben, homogenen Flüssigkeit vereint. Man rührt dann bei gleicher Temperatur, während zuweilen starkes Schäumen eintritt, so lange, bis der Rührer stehen bleibt und auch mit der Hand nur noch schwer gedreht werden kann. Die dunkle, zähe Masse wird noch heiß aus dem Schmelzglas entfernt, in möglichst kleine Stücke zerbröckelt und in eine Lösung von 8 g Soda in 100 ccm Wasser eingetragen, wobei sie eine hellere, blaugrüne Farbe annimmt. Man erwärmt dann so lange, bis die Masse sich völlig aufgelöst bzw. suspendiert hat. Die zum Sieden erhitzte Lösung wird so lange mit Salzsäure versetzt, bis sich die feine Suspension zu Flocken vereinigt hat, welche heiß an der Saugpumpe abfiltriert werden. Den Rückstand kocht man nochmals mit 100 ccm Wasser und wenig Soda auf und wiederholt obiges Verfahren. Es lohnt sich, dann noch ein drittes Mal mit Soda-Lösung auszuziehen, wobei aber ohne anzusäuern filtriert wird, was meistens sehr langsam vonstatten geht. Das letzte, nochmals zum Sieden erhitzte, meistens tief blaugrüne Filtrat wird ziemlich stark angesäuert, wobei sich eine blaugrüne, geschmolzene Masse abscheidet, die man wieder heiß abfiltriert und zwecks Gewinnung der Bis-diphenylamin-arsinsäure aufbewahrt.

Die drei Filtrate, aus denen sich schon meistens ein Teil der Arsinsäuren krystallisiert oder amorph abgeschieden hat, versetzt man mit Salzsäure bis zur deutlich kongosauren Reaktion und läßt einige Stunden stehen. Dabei scheidet sich das Rohprodukt, ein Gemisch der Säuren I und II, in rein weißen, amorphen Flocken aus. In manchen Fällen, besonders bei Anwendung anderer Katalysatoren erhält man ein etwas verunreinigtes, gelbliches Produkt. Man macht dann die Flüssigkeit alkalisch, erhitzt zum Sieden und säuert nach Zusatz von etwas Tierkohle unter Rühren tropfenweise mit Salzsäure stark an. Die siedende Lösung filtriert man dann möglichst rasch. Den Filter-Rückstand kann man nochmals in Alkali und Wasser lösen, und damit wie vorher verfahren. Aus den Filtraten erhält man beim Erkalten eine farblose, aber wieder nur amorphe Substanz. Ausbeute an Rohprodukt: 3 g = 18% d. Th.

Im theoretischen Teil wurde bereits hervorgehoben, daß für gute Ausbeuten ein gewisses Mittelmaß an Wasser anzuwenden sei. Da die Möglichkeit bestand, daß die Ausbeute sich noch erhöhte, wenn man vom Anfang bis zum Ende der Reaktion stets die für die Arsenierung günstigste Konzentration des Wassers beibehielt, da aber andererseits die 1.5 ccm Wasser, die anfangs zugesetzt werden, bei 145° bald verdampft sind, wurde versucht, das Wasser in Form von überhitztem Wasserdampf durch eine gleichzeitig als Rührer dienende Thermometer-Capillare in das Innere der Schmelze einzublasen und durch Rühren mittels einer Turbine zu verteilen. Die Reaktion verlief ebenso, wie bei den früheren Versuchen, die Ausbeute betrug jedoch nur 1.7 g aus 10 g Arsensäure und 10 g Amin, offenbar deshalb, weil der Dampfstrom zu lebhaft war und es mit einem gewöhnlichen Dampfentwickler nicht gelang, einen gleichmäßigen, schwachen Dampfstrom zu erzeugen.

Die Trennung der Diphenylamin-*p*-arsinsäure von der Diphenylamin-*p, p'*-diarsinsäure wurde auf folgende Weise erreicht: Man löst das Rohprodukt in nicht zu wenig heißem, 96-proz. Alkohol (auf 1 g etwa 20 ccm), erwärmt einige Zeit und filtriert vom Ungelösten ab, welches hauptsächlich aus Diarsinsäure besteht. Sodann fügt man einige Tropfen Ammoniak zu, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Nach 2 stdg. Stehen hat sich das Ammoniumsalz der Diarsinsäure und je nach der Konzentration wenig oder gar kein Ammoniumsalz der Monoarsinsäure in Form von silberglänzenden, haarfeinen Krystallen abgeschieden, die abgesaugt und, da sie sich bei Zutritt der Luft-Feuchtigkeit leicht wieder lösen, rasch mit wenig Alkohol nachgewaschen und vom Filter genommen werden. Die Mutterlauge versetzt man nochmals mit etwas Ammoniak, wodurch meistens nach einiger Zeit noch etwas diarsinsaures Ammonium auskrystallisiert, welches zur ersten Menge gegeben wird. Den anfangs in Alkohol ungelöst gebliebenen Teil der Diarsinsäure löst man in einigen Tropfen Ammoniak, filtriert allenfalls, trägt in diese Lösung das früher auskrystallisierte Ammoniumsalz ein und fügt zwecks Umkrystallisierens reichlich Alkohol zu. Nach 2 Stdn. saugt man ab, löst in nicht zu wenig Wasser und säuert nach dem Erwärmen mit Salzsäure an. Beim Erkalten erhält man reine Diphenylamin-*p, p'*-diarsinsäure (II) in prächtigen Krystallrosetten.

Die von der Diarsinsäure befreite, ammoniakalisch-alkoholische Lösung wird mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Wasser versetzt, mit Salzsäure angesäuert und der Alkohol abdestilliert. Den zurückbleibenden, in Wasser suspendierten Krystallbrei verdünnt man mit dem mehrfachen Vol. Wasser, löst in Ammoniak und filtriert. Beim Ansäuern fällt die Diphenylamin-*p*-arsinsäure (I) in feinen, farblosen Nadeln aus. Sie ist, wenn einmal getrocknet, in Wasser

auch beim Kochen kaum wieder in Lösung zu bringen, obwohl sie sich beim Ansäuern ihrer nicht zu konzentrierten alkalischen Lösungen in der Siedehitze nicht abscheidet. In verd. Säuren geht sie bei längerem Kochen allmählich, wenn auch nur schwer, in Lösung. Zum Umkrystallisieren empfiehlt es sich daher, die Säure in Ammoniak oder Lauge und viel Wasser zu lösen und bei Siedehitze — allenfalls unter Zusatz von Tierkohle — anzusäuern. Beim langsamen Erkalten der heiß filtrierten Lösungen erhält man dann sehr lange, dünne Nadeln. In Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol ist die Säure, besonders beim Erwärmen, sehr leicht löslich, in Äther, Benzol und Chloroform unlöslich, in reinem Aceton und Essigester kaum löslich, sonderbarerweise dagegen auf Zusatz von Wasser, obwohl sie in letzterem unlöslich ist. In konz. Schwefelsäure löst sie sich selbst in der Wärme unzersetzt und fällt darauf mit Wasser in langen Nadeln wieder aus. Beim Kochen entsteht zuerst Blau-, dann Braunfärbung. Auf Zusatz von Salpetersäure zur schwefelsauren Lösung tritt nicht die Diphenylamin-Reaktion, sondern Rotbraunfärbung auf. Diese Arsinsäure hat keinen Schmelzpunkt; sie zersetzt sich vielmehr ziemlich scharf bei 286° unter Aufschäumen und Schwarzfärbung.

5.350 mg Sbst.: 9.63 mg CO<sub>2</sub>, 2.04 mg H<sub>2</sub>O. — 5.250 mg Sbst. (nach Kjeldahl-Pregl): 1.74 ccm *n*<sub>100</sub>-HCl. — 10.788 mg Sbst. (nach Wintersteiner<sup>3)</sup>): 7.39 ccm *n*<sub>100</sub>-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NaS (293.1). Ber. C 49.15, H 4.13, N 4.78, As 25.58.

Gef. „ 49.09, „ 4.27, „ 4.64, „ 25.57.

Die Alkali- und Ammoniums Salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Sie lassen sich gut krystallisiert erhalten, wenn man ihre möglichst konz. alkoholischen Lösungen mit starker Lauge, am besten mit sogen. Öllauge, oder mit konz. Ammoniak versetzt, während sich aus verdünnteren Lösungen amorphe Produkte abscheiden, mit Ausnahme des Ammoniumsalzes, welches in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und sich stets krystallisiert abscheidet. Auf diese Weise entstehen die sekundären Salze, von denen das Dinatriumsalz mit 8 Mol. Wasser krystallisiert.

5.480 mg Sbst. verloren bei 110° 1.692 mg H<sub>2</sub>O. — 5.480 mg lufttr. Sbst. = 3.763 mg getr. Sbst.: 1.592 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 11.718 mg lufttr. Sbst. (nach Wintersteiner): 4.86 ccm *n*<sub>100</sub>-Thiosulfat.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NaSNa<sub>2</sub> + 8 H<sub>2</sub>O (M.-G. 481.2). Ber. H<sub>2</sub>O 29.95, Na 9.56, As 15.58.

Gef. „ 30.88, „ 9.41, „ 15.54.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NaSNa<sub>2</sub> (337.1). Ber. Na 13.65. Gef. Na 13.70.

Das Magnesiumsalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung der Säure, ähnlich wie die meisten Mg-Salze der primären Arsinsäuren, nur beim Kochen mit Magnesia-Mixtur körnig aus.

Die Diphenylamin-*p*, *p'*-diarsinsäure (II) verhält sich in ihren Eigenschaften sehr ähnlich, auch gegenüber Aceton und Essigester. Sie ist nur nach dem Trocknen auch in Alkohol und Eisessig schwer in Lösung zu bringen. Beim Kochen der Lösung in konz. Schwefelsäure tritt zuerst nicht Blau-, sondern Rotfärbung und schließlich ebenfalls Braunfärbung ein, wodurch man die Diarsinsäure von der Monoarsinsäure unterscheiden kann. Ihr Ammoniumsalz ist in Alkohol schwer löslich. Sie zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 330–340° unter allmählicher Schwarzfärbung.

4.465 mg Sbst.: 5.69 mg CO<sub>2</sub>, 1.38 mg H<sub>2</sub>O. — 8.737 mg Sbst. (nach Dumas-Pregl): 0.272 ccm N (18°, 740 mm). — 8.634 mg Sbst. (nach Wintersteiner): 8.28 ccm *n*<sub>100</sub>-Thiosulfat.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>NaS<sub>2</sub> (M.-G. 417.0). Ber. C 34.53, H 3.14, N 3.36, As 35.95.

Gef. „ 34.75, „ 3.46, „ 3.56, „ 35.95.

<sup>3)</sup> Mikrochemie IV, 155 [1926].



## Abscheidung der Bis-diphenylamin-arsinsäure (III).

Das oben erwähnte, blaugrüne Produkt wird mit Alkohol ausgekocht. Die erkaltete, filtrierte Lösung wird mit dem 2—3-fachen Vol. Wasser versetzt, wobei es als bläulich-weiße Masse ausfällt. Zur weiteren Reinigung wird die auf Ton abgepreßte Substanz nochmals in Alkohol gelöst, mit Wasser ausgefällt und auf Ton abgepreßt. So erhält man ein rein weißes, amorphes Produkt, das beim Verbrennen Diphenylamin-Geruch verbreitet. Die Alkali- und Ammoniumsalze fallen aus ihren wäßrigen Lösungen auf Zusatz von Alkohol nur schmierig aus. Die Säure war daher auf diese Weise nicht zu reinigen.

3.288 mg Sbst.: 7.78 mg CO<sub>2</sub>, 1.46 mg H<sub>2</sub>O. — 11.459 mg Sbst. (nach Wintersteiner): 4.88 ccm  $n_{100}^{\circ}$ -Thiosulfat.

C<sub>24</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>As (M.-G. 444.2). Ber. C 64.84, H 4.77, As 16.88.  
Gef. „ 64.53, „ 4.97, „ 15.96.

## Darstellung des

*N, N'*-Diphenyl-*p, p'*-diamino-arsenobenzols (IV).

Nach vielen Vorversuchen, die weiter oben schon kurz erwähnt worden sind, führte schließlich folgendes Verfahren zu einem Körper mit annähernd richtigen Analysenwerten: 0.5 g möglichst fein kristallisierte Diphenylamin-*p*-arsinsäure werden in 12—15 ccm 50-proz. unterphosphoriger Säure suspendiert und auf wenige Sekunden unter lebhaftem Umrühren in ein siedendes Wasserbad gebracht. Der größte Teil geht rasch in Lösung, worauf man sofort abkühlt und vom Ungelösten absaugt. Erhitzt man nur einige Sekunden zu lange, so scheidet sich schon der Arsenkörper ab, wodurch die Filtration wesentlich verzögert wird. Die Lösung läßt man dann bei Zimmer-Temperatur etwa 5 Stdn. stehen, saugt den abgeschiedenen, hellgelben Niederschlag ab und wäscht ihn gründlich mit Wasser, Ammoniak und Alkohol, worauf man ihn sofort in einen Exsiccator über Schwefelsäure bringt, diesen evakuiert, mit Wasserstoff füllt und wieder evakuiert, um die Oxydation möglichst auszuschließen. Aus dem Filtrat lassen sich noch mehrmals nach je 5-stdg. Stehen weitere Mengen des Arsenkörpers gewinnen. Einmaliges längeres Stehenlassen führt bereits wieder zu Produkten mit höherem Arsengehalt. Die Arsenverbindung löst sich sehr wenig in Äthylalkohol, etwas leichter in Benzol. Mit Methylalkohol, Äther oder Chloroform tritt Verschmierung ein.

5.467 mg im Vak. getr. Sbst. verloren bei 105° im Wasserstoffstrom 0.112 mg H<sub>2</sub>O = 2.05 % H<sub>2</sub>O = 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O auf 1 Mol. Sbst. — 3.843 mg bei 100° getr. Sbst.: 0.093 mg Asche = 2.42 %; 7.93 mg CO<sub>2</sub>, 1.41 mg H<sub>2</sub>O. — 5.366 mg getr. Sbst. (nach Wintersteiner): 4.53 ccm  $n_{100}^{\circ}$ -Thiosulfat.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (M.-G. 486.1). Ber. C 59.25, H 4.15, As 30.84.  
Gef. „ 57.67, „ 4.21, „ 32.45.

Das Polyarsenid läßt sich am besten aus dem schon fertigen Arsenkörper darstellen. Man suspendiert diesen in einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und unterphosphoriger Säure und erhitzt unter dauerndem Schütteln so lange im siedenden Wasserbade, bis der Körper eine hellbraune Farbe angenommen hat. Er enthält dann 40—50 % As, ist in allen organischen und anorganischen Lösungsmitteln unlöslich und zersetzt sich schon um 100°.

Darstellung der *N, N'*-Diphenyl-*p, p'*-diamino-arsenobenzol-*p'', p'''*-diarsinsäure (V).

In gleicher Weise läßt sich aus der Diarsinsäure (II) die Arseno-Verbindung gewinnen, nur läßt man hier 15—20 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Hierbei entsteht weniger leicht Polyarsenid. Durch Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure läßt sich das anhaftende Wasser nicht vollständig entfernen. Das Trocknen bei höherer Temperatur erwies sich als nicht zweckmäßig wegen der teilweisen Anhydrierung der Säuregruppen. An der Luft ist die Säure stark hygroskopisch. Sie ist in Alkohol, Äther und Benzol unlöslich, auf Zusatz von Chloroform verschmiert sie. Sie löst sich jedoch leicht in Alkalien, Ammoniak und Soda-Lösung und fällt daraus mit Säure wieder in gelbroten Flocken aus. Das Polyarsenid entsteht durch Erwärmen des in unterphosphoriger Säure suspendierten Arsenokörpers.

4.105 mg Sbst.: 0.020 mg Asche; 5.81 mg CO<sub>2</sub>, 1.33 mg H<sub>2</sub>O. — 7.980 mg Sbst. (nach Wintersteiner): 8.48 ccm *n*<sub>100</sub>-Thiosulfat.

C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As<sub>4</sub> (M.-G. 734.04). Ber. C 39.23, H 3.02, As 40.85.  
Gef. „ 38.79, „ 3.64, „ 40.06.

Das Magnesiumsalz wurde gewonnen, indem die Säure in starkem Ammoniak gelöst und durch Zusatz übersättigter Chlorammonium-Lösung erst als Ammoniumsalz in Form eines gelben, amorphen Niederschlages gefällt wurde. Letzterer wurde durch Zentrifugieren gesammelt und zwecks weiterer Reinigung in Wasser gelöst; nach Zusatz von verd. Ammoniak, Chlorammonium und dem Dreifachen der berechneten Menge Magnesiumchlorid schied sich dann das Mg-Salz als amorpher, leuchtend gelber Niederschlag aus. Er ließ sich leicht zentrifugieren und durch Abgießen von der Mutterlauge trennen. Das Auswaschen geschah durch Suspendieren in absol. Alkohol und nachträgliches Zentrifugieren. Da das Salz nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure noch beträchtliche Mengen Wasser zurückhielt, wurde es für die Analyse im Wasserstoffstrom bei 150° getrocknet; es war hiernach außerordentlich hygroskopisch.

3.352 mg Sbst.: 4.50 mg CO<sub>2</sub>, 0.70 mg H<sub>2</sub>O. — 5.90 mg Sbst. (nach Wintersteiner): 6.01 ccm *n*<sub>100</sub>-Thiosulfat. — 5.920 mg Sbst. (nach Kjeldahl-Pregl): 1.49 ccm *n*<sub>100</sub>-HCl. — 4.094 mg Sbst.: 1.278 mg MgSO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As<sub>4</sub>Mg<sub>2</sub> (M.-G. 778.64). Ber. C 36.99, H 2.33, N 3.60, As 38.51, Mg 6.25.  
Gef. „ 36.61, „ 2.34, „ 3.52, „ 38.15, „ 6.31.

## 15. Ludwig Orthner: Über Aceton-Verbindungen des Pentaerythrits (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]  
(Eingegangen am 6. Dezember 1927.)

Es ist wichtig, durch die Untersuchungen von Derivaten des Pentaerythrits die Vorstellungen über die Baugesetze der Molekel C<sub>α</sub> zu prüfen und zu erweitern. Daher wurde der Pentaerythrit (I) auf sein Verhalten gegenüber Aceton untersucht.

Bei der Behandlung mit wasser-freiem Aceton und wasser-freiem Kupfersulfat bildet sich leicht die Di-aceton-Verbindung (II), während der Umsatz mit wäßrigem Aceton in salzsaurer Lösung die Mono-aceton-Verbindung (III) entstehen läßt.