

Da aber schon Benzisoxazolon recht ausgeprägt sauer ist, so würde II eine starke (und nicht, wie Tanasescu meint, eine schwache) Säure darstellen — ebenso wie *N*-Oxy-isatin erheblich saurer ist als Isatin. Die Laugen-Löslichkeit müßte also viel größer sein als sie ist. Ferner wäre, nach allen Erfahrungen über die Einwirkung von Diazo-methan auf tautomere Stoffe, bei der Reaktion des *o*-Nitro-benzaldehyds mit Diazo-methan die Bildung des Methyläthers von II zu erwarten, während die wirklich erhaltenen Produkte alle nur aus I entstanden sein können.

Man wird also nach wie vor darauf verzichten müssen, die direkten Kraftfeld-Beziehungen zwischen Nitrogruppe und *o*-ständiger Seitenkette mit den hergebrachten strukturellen Symbolen zum Ausdruck zu bringen<sup>4)</sup>. Selbst für das „Nitraldin“, bei dem diese Beziehungen am drastischsten hervortreten, hat sich schließlich eine im strukturellen Sinne intakte Nitrogruppe ergeben.

#### 174. O. Wintersteiner und H. Lieb: Über Diphenylamin- und Triphenylamin-arsinsäuren (II. Mitteilung).

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

(Eingegangen am 5. April 1928.)

Bei der direkten Arsenierung von Diphenylamin nach Béchamps ließen sich, wie wir in der I. Mitteilung<sup>1)</sup> berichteten, nur verhältnismäßig kleine Ausbeuten an Diphenylamin-*p*-arsinsäure erzielen. Da die Ergebnisse dieser Reaktion bei den Nitro- und Amino-diphenylaminen noch unerfreulicher waren, wie wir später zeigen werden, versuchten wir die Kondensationsreaktion von Ullmann<sup>2)</sup> als aussichtsreichste Möglichkeit zur Darstellung dieser Gruppe von Verbindungen. Es war zu erwarten, daß sich Arsanilsäure, ebenso wie andere primäre Amine, mit Brom-benzol und seinen Derivaten bei Gegenwart von Kupferpulver und Kaliumcarbonat in Nitro-benzol oder Amylalkohol als Lösungsmittel zu Diphenylamin-arsinsäuren würde kondensieren lassen. Dieser Weg mußte auch wegen der genau bekannten Stellung von Substituenten in solchen Verbindungen von größtem Vorteil sein.

Für die ersten Versuche wählten wir die am leichtesten zugängliche *p*-Arsanilsäure, die mit Brom-benzol zur Diphenylamin-*p*-arsinsäure nach Ullmann kondensiert werden sollte. Diese Reaktion ließ sich nach unseren bisherigen Versuchen nicht verwirklichen. Die *p*-Arsanilsäure löst sich einerseits in Nitro-benzol sehr wenig, andererseits zersetzt sie sich im siedenden Lösungsmittel allmählich. Aber auch mit Amylalkohol, worin sich die Säure in der Wärme löst, war die Reaktion nicht durchführbar. Dieses Verhalten steht in völligem Einklang mit Beobachtungen, die I. Goldberg bei der *p*-Amino-benzoesäure gemacht hat<sup>3)</sup>. Auch diese Verbindung ließ sich mit Brom-benzol nach Ullmann nicht zur Phenylamino-benzoesäure kondensieren, während die *o*-Amino-benzoesäure unter analogen Bedingungen mit Leichtigkeit zu phenylieren war. „Es scheint also“, sagt Goldberg, „daß die saure Carboxyl- bzw. Carbonylgruppe in Gegenwart von Kupfer dem Amino-Wasserstoff eine gewisse Beweglichkeit verleiht, wenn die Aminogruppe in *o*-Stellung oder direkt mit der sauren Gruppe verbunden

<sup>4)</sup> Ausgenommen sind die Fälle, bei welchen über den Benzolring hinweg die Bildung von Nitronsäuren in Frage kommt.

<sup>1)</sup> B. 61, 107 [1928].

<sup>2)</sup> A. 355, 312 [1907].

<sup>3)</sup> B. 40, 4541 [1907].

ist.“ Denn auch in solchen Verbindungen, in denen die Aminogruppe mit der sauren Carbonylgruppe direkt verbunden ist, wie z. B. in den Säure-amiden, tritt der Amino-Wasserstoff mit Brom-benzol in Reaktion. In unserem Falle waren aber auch die Versuche mit der acetylierten *p*-Arsanilsäure erfolglos. Ebenfalls negativ verliefen bisher die Kondensationsversuche von *m*-Arsanilsäure mit Brom-benzol.

Um so günstiger gestalteten sich die Kondensationsversuche von *o*-Arsanilsäure mit Brom-benzol und seinen Substitutionsprodukten nach Ullmann, wobei sich Amylalkohol als Lösungsmittel bestens bewährte, während mit Nitro-benzol bei Temperaturen um 200° und darüber offenbar wegen der dabei auftretenden Zersetzungsvorgänge keine Erfolge zu erzielen waren. Bei 10–11-stdg. Erhitzen eines Gemisches von *o*-Arsanilsäure und überschüssigen Brom-benzol in Amylalkohol unter Zusatz von Kaliumcarbonat, einer Spur Kupferpulver und Kupferjodür oder Kaliumjodid bei einer Ölbad-Temperatur von 130–140° wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, aus welchem sich die Diphenylamin-*o*-arsinsäure (I), allerdings in nicht sehr befriedigender Ausbeute (rund 50% an reiner Säure), isolieren ließ.

Überraschenderweise entstand, insbesondere bei Versuchen, in welchen die Ölbad-Temperatur auf 160–165° gehalten wurde, eine zweite Säure, die sich infolge ihrer Unlöslichkeit in Aceton von der Diphenylamin-*o*-arsinsäure, welche darin löslich ist, trennen ließ und als Triphenylamin-*o*-arsinsäure (Diphenylamino-phenyl-*o*-arsinsäure) (II) vom Zers.-Pkt. 150° identifiziert werden konnte. Die Bildung dieser Säure ist um so auffallender, als sich die Anthranilsäure, wie Goldberg<sup>4)</sup> gezeigt hat, mit Brom-benzol bei Gegenwart von Kupfer nicht direkt zur Triphenylamin-*o*-carbonsäure kondensieren läßt. Auch in der *N*-Phenyl-anthranilsäure, dem Analogon zur Diphenylamin-*o*-arsinsäure, ließ sich unter Verwendung von Brom-benzol das Imino-Wasserstoffatom nicht durch die Phenylgruppe ersetzen. Erst als Goldberg statt Brom-benzol das Jod-benzol auf die Phenyl-anthranilsäure einwirken ließ, war die weitere Phenylierung glatt durchführbar. Die Beweglichkeit des Amino- bzw. Imino-Wasserstoffs ist offenbar infolge der Nachbarschaft der stark sauren Arsinsäuregruppe in unserem Falle größer als bei der Anthranil- bzw. Phenyl-anthranilsäure.

Da in vielen Fällen die acetylierten Amine nach Goldberg<sup>5)</sup> leichter reagieren und bessere Ausbeuten liefern, stellten wir auch Kondensationsversuche von *o*-Acetarsanilsäure mit Brom-benzol an. Bei 10-stdg. Erhitzen des Gemisches in Amylalkohol auf 140° ließ sich in analoger Weise in verhältnismäßig guter Ausbeute die Diphenyl-acetamid-*o*-arsinsäure ([Phenyl-acetyl-amino]-phenyl-*o*-arsinsäure) (III) vom Zers.-Pkt. 158° gewinnen.

Unter den gleichen Bedingungen, wie mit Brom-benzol verläuft die Kondensation zwischen *o*-Arsanilsäure und *p*-Dibrom-benzol. Auch hier entsteht zwischen 130–140° hauptsächlich die *p'*-Brom-diphenylamin-*o*-arsinsäure (4'-Brom-diphenylamin-2-arsinsäure) (IV) (Schmp. 80°) in befriedigender Ausbeute.

Beim Erhitzen des gleichen Reaktionsgemisches auf 150–160° kommt es auch hier zur Triphenylamin-Kondensation unter Bildung der bei 215° schmelzenden [Bis-(*p*-brom-phenyl)-amino]-phenyl-*o*-arsinsäure (V).

<sup>4)</sup> B. 40, 2448 [1907].

<sup>5)</sup> B. 40, 4542 [1907].

Die drei isomeren Brom-benzoensäuren lassen sich mit *o*-Arsanilsäure in analoger Weise zu den entsprechenden Diphenylamin-Derivaten kondensieren. Fast quantitative Ausbeuten erhält man mit *o*-Brom-benzoensäure in Amylalkohol bei 10-stdg. Erhitzen auf 150—155°; hierbei entsteht die *o'*-Carboxy-diphenylamin-*o*-arsinsäure (2'-Carboxy-diphenylamin-2-arsinsäure) (VI), die sich ziemlich scharf bei 237° zersetzt. Mit *m*-Brom-benzoensäure bildet sich — ebenfalls in guter Ausbeute — die *m'*-Carboxy-diphenylamin-*o*-arsinsäure (3'-Carboxy-diphenylamin-2-arsinsäure) (VII) vom Zers.-Pkt. 238°.

Beide Säuren wurden, als unsere Versuche bereits in Gang waren, von Harold Burton und Charles Stanley Gibson<sup>6)</sup> aus Anthranil- bzw. *m*-Amino-benzoensäure mit *o*-Bromphenyl-arsinsäure in Nitro-benzol bzw. Amylalkohol als Lösungsmittel nach Ullmann dargestellt. Für die *o*-Carboxysäure geben sie einen Schmp. von 243° (unt. Zers.) an, für die *m*-Carboxysäure einen Schmp. von 238—239° (unt. Zers.). Ihre Ausbeute an *o*-Säure war jedoch bedeutend geringer.

Die Kondensationsversuche mit der *p*-Brom-benzoensäure verliefen weniger glatt. Die Ausbeuten sind sehr mäßig. Unter den bei der *o*-Verbindung angegebenen Bedingungen erhielten wir nach 20-stdg. Erhitzen schließlich die *p'*-Carboxy-diphenylamin-*o*-arsinsäure (4'-Carboxy-diphenylamin-2-arsinsäure) (XII) vom Zers.-Pkt. 210°. Unter Zusatz von Kupferjodür statt Kaliumjodid scheint die Kondensation etwas anders zu verlaufen. Diese Versuche sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

Von den drei isomeren Brom-nitro-benzolen reagieren die *p*- und *m*-Verbindungen bei 8-stdg. Erhitzen mit *o*-Arsanilsäure in Amylalkohol auf 140—145° ziemlich glatt, so daß Ausbeuten von rund 60% an reinen Kondensationsprodukten erhalten wurden. Die *p'*-Nitro-diphenylamin-*o*-arsinsäure (4'-Nitro-diphenylamin-2-arsinsäure) (IX) zersetzt sich unscharf bei 245—250°, die *m*-Verbindung zwischen 205—210°.

Für die Darstellung der *o'*-Nitro-diphenylamin-*o*-arsinsäure (2'-Nitro-diphenylamin-2-arsinsäure) (XI) darf das Gemisch von *o*-Bromnitro-benzol und *o*-Arsanilsäure in Amylalkohol nur auf 100—110° erhitzt werden. Bei höheren Temperaturen entstand unter teilweiser Verharzung ein dunkelrotbraunes Kondensationsprodukt, das nicht krystallinisch zu erhalten war. Die *o'*-Nitro-diphenylamin-*o*-arsinsäure bekommt man durch Umfällen aus verd. Lauge in rotbraunen Nadeln, die sich bei 245° zersetzen.

Die Bildung von Triphenylamin-arsinsäuren beobachteten wir bei unseren bisherigen Kondensationen weder mit den Brom-nitro-benzolen, noch mit den Brom-benzoensäuren. Aus unseren Versuchen mit diesen Verbindungen ergibt sich, daß die *o*-Bromderivate viel leichter reagieren und bessere Ausbeuten liefern, als die beiden anderen Isomeren, vermutlich weil auch hier die unmittelbare Nachbarschaft einer sauren Gruppe das Bromatom beweglicher macht.

Schließlich berichten wir noch über die Ergebnisse jener Versuche, in denen die drei isomeren Nitro-diphenylamine mit Arsensäure direkt nach Béchamps verschmolzen wurden. Da in allen ähnlichen Fällen das Arsen in die *para*-Stellung zur Aminogruppe tritt, war hier die Bildung von nitro-substituierten Diphenylamin-*p*-arsinsäuren zu erwarten. Aus

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London 1927, 247 (C. 1927, I 2424).

einem gut verriebenen Gemisch von gleichen Gewichtsteilen *m*-Nitro-diphenylamin und Arsensäure, welches unter Zusatz einer Spur Wasser 10—15 Min. auf 140—150° erhitzt worden war, ließ sich, allerdings mit sehr geringer Ausbeute (kaum 10%), die *m'*-Nitro-diphenylamin-*p*-arsinsäure (3'-Nitro-diphenylamin-4-arsinsäure) (XII) isolieren, die sich über 330° allmählich zersetzt. Unter analogen Bedingungen erhält man aus *o*-Nitro-diphenylamin und Arsensäure die *o'*-Nitro-diphenylamin-*p*-arsinsäure (2'-Nitro-diphenylamin-4-arsinsäure) (XIII) vom Zers.-Pkt. 342° in ebenfalls sehr geringer Ausbeute. Die *p'*-Nitro-diphenylamin-*p*-arsinsäure (XIV), die unter ähnlichen Bedingungen wiederum nur in geringer Ausbeute entsteht, zersetzt sich zwischen 320° und 340°. Mit unterphosphoriger Säure lassen sich diese drei Säuren zu den entsprechenden Arsenobenzolen reduzieren.

### Beschreibung der Versuche.

[Bearbeitet von Mousa Basilious (Verb. I—VI),  
Fr. Seelich (Verb. VII—XI) und H. Mayer (Verb. XII—XIV)].

Diphenylamin-*o*-arsinsäure,  $C_6H_5.NH.C_6H_4.AsO_3H_2$  (I).

2 g *o*-Arsanilsäure, dargestellt nach Kalb<sup>7)</sup>, 6 ccm Brom-benzol, 8 ccm Amylalkohol (Sdp. 128—132°) und 3 g wasser-freies Kaliumcarbonat werden mit Spuren von Kupferpulver und Kupferjodür unter Anwendung eines Rührwerkes 11 Stdn. im Ölbad auf 130—140° erhitzt. Nach dem Abblasen des Amylalkohols und überschüssigen Brom-benzols mit Wasserdampf fällt aus dem dunkelbraunen, alkalischen Filtrat beim Ansäuern mit Salzsäure ein dunkelgraubraunes Reaktionsprodukt, das sich zu einem Klumpfen zusammenballt. Dieses Rohprodukt löst man unter Erwärmen in Aceton, filtriert von der geringen Menge eines unlöslichen Anteiles ab und behandelt das Filtrat mit Tierkohle. Auf Zusatz von wenig konz. Natronlauge (Öllauge) fällt allmählich ein Natriumsalz. Nach dem Absaugen der hellbraunen Abscheidung löst man diese in Wasser, erwärmt und säuert schwach bis zur lackmus-sauren Reaktion an. Ein dunkelbraunes, harziges Produkt scheidet sich ab. Aus dem hellgelben Filtrat fällt die Diphenylamin-*o*-arsinsäure nach dem Ansäuern bis zur kongosauren Reaktion bei längerem Stehen in weißlichgelben Nadeln. Aus der braunen, harzigen Masse lassen sich weitere Mengen der Säure gewinnen, indem man in Alkohol löst, in der Hitze vorsichtig Wasser und hernach einige Tropfen Salzsäure zusetzt. Beim Abkühlen scheidet sich wieder ein Teil harzig ab, während sich aus der hellgelben, schwach getrübbten Lösung nach längerem Stehen wieder Nadeln ausscheiden. In dieser Weise läßt sich fast die gesamte harzige Masse verarbeiten. Ausbeute 50—60%. Die Säure ist in Methyl- und Äthylalkohol, in Aceton und Essigester leicht löslich, in Nitro-benzol in der Wärme löslich, in Wasser sehr schwer löslich, in Äther, Chloroform, Benzol praktisch unlöslich. Die gelblich-grüne Lösung der Säure in wenig konz. Salpetersäure färbt sich auf Zusatz von konz. Schwefelsäure tief rot. Die gelbliche Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Salpetersäure burgunderrot. Aus den Lösungen in Aceton oder Alkohol krystallisiert die Säure bei vorsichtigem Wasser-Zusatz und längerem Stehen in farblosen Nadeln, die bei 162° (unkorr.) schmelzen.

<sup>7)</sup> A. 423, 55 [1921].

3.719 mg Sbst.: 6.73 mg CO<sub>2</sub>, 1.36 mg H<sub>2</sub>O. — 12.526 mg Sbst.: 8.51 ccm *n*/<sub>100</sub>-Thio-sulfat (nach Wintersteiner<sup>8)</sup>).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>NAs (293.06). Ber. C 49.14, H 4.12, As 25.52. Gef. C 49.35, H 4.09, As 25.46.

Für die Darstellung des Natriumsalzes löst man die Säure in absol. Alkohol und gibt einen kleinen Überschuß hochkonz. Natronlauge (Öllauge) zu. Sogleich scheidet sich das Dinatriumsalz in glänzenden, farblosen Nadeln ab, die in luft-trocknem Zustand 6 Mol. Krystallwasser enthalten.

8.791 mg lufttr. Sbst. verloren im Vakuum bei 110° 2.164 mg H<sub>2</sub>O. — 6.627 mg getr. Sbst.: 2.801 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NAsNa<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O (441.13). Ber. H<sub>2</sub>O 24.49. Gef. H<sub>2</sub>O 24.68.

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NAsNa<sub>2</sub> (337.05). Ber. Na 13.65. Gef. Na 13.68.

### Triphenylamin-*o*-arsinsäure, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (II).

Bei 11-stdg. Erhitzen des früher angegebenen Gemisches in Amylalkohol auf 160–170° entsteht, neben einer kleinen Menge von Diphenylamin-*o*-arsinsäure, in der Hauptmenge die Triphenylamin-*o*-arsinsäure. Sie bleibt bei Behandlung des nach der Wasserdampf-Destillation mit Salzsäure ausgefällten Rohproduktes mit Aceton darin ungelöst, besonders wenn das Rohprodukt vorher durch Umfällen, sowie durch Behandeln mit Tierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt worden war. Die Säure scheidet sich aus Äthylalkohol bei längerem Stehen in farblosen, prismatischen Kryställchen ab, die sich bei 150° zersetzen. Sie ist in Methyl- und Äthylalkohol in der Wärme leicht, in Wasser sehr schwer, in Äther und Aceton nicht löslich. Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von wenig Salpetersäure intensiv grün (Triphenylamin-Reaktion nach Merz und Weith<sup>9)</sup>). Im luft-trocknen Zustand hält sie Krystall-Lösungsmittel (Wasser und Alkohol) fest. Brauchbare Analysenwerte erhält man erst nach dem Trocknen im Vakuum bei 110°. Ausbeute aus 2 g Arsanilsäure 0.9 g.

3.988 mg Sbst.: 8.50 mg CO<sub>2</sub>, 1.56 mg H<sub>2</sub>O. — 8.547 mg Sbst.: 4.53 ccm *n*/<sub>100</sub>-Thio-sulfat.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NAs (369.1). Ber. C 58.52, H 4.37, As 20.31. Gef. C 58.13, H 4.38, As 19.87.

### Diphenyl-acetamid-*o*-arsinsäure, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(CO.CH<sub>3</sub>).C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (III).

Die *o*-Acetarsanilsäure wird aus *o*-Arsanilsäure durch Übergießen mit überschüssigem Essigsäure-anhydrid dargestellt, wobei besonders beim Erwärmen auf dem Wasserbade die Masse unter starker Wärme-Entwicklung für einen Augenblick völlig in Lösung geht, worauf die acetylierte Säure sich gleich wieder ausscheidet. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 215°. Sie kondensiert sich unter den gleichen Bedingungen wie die freie Säure bei 10-stdg. Erhitzen auf 140° mit Brom-benzol. Das mit Salzsäure ausgefällte Reaktionsprodukt löst man in Aceton, behandelt die Lösung mit Tierkohle und läßt das Filtrat davon nach Zusatz von Wasser in der Wärme und einigen Tropfen verd. Salzsäure stehen. Allmählich scheiden sich braun gefärbte Krystalle ab. Versetzt man das Filtrat davon weiter mit Wasser bis zur Bildung einer schwachen Trübung, so scheiden sich allmählich wieder prismatische Krystalle aus, die sich bei 158° zersetzen. Die Löslichkeit der Säure entspricht der der Diphenylamin-*o*-arsinsäure. Mit konz. Salpetersäure entsteht zuerst eine gelbe, dann braune, dann olivgrüne und schließlich dunkelgrüne Färbung, die auf Zusatz von konz. Schwefelsäure in tiefblau umschlägt. Ihre Lösung

<sup>8)</sup> Mikrochemie IV, 155 [1926].

<sup>9)</sup> B. 6, 1517 [1873].

in konz. Schwefelsäure ist farblos; auf Zusatz von konz. Salpetersäure färbt sie sich braun.

11.296 mg Sbst.: 6.79 ccm  $n_{100}$ -Thio-sulfat.

$C_{14}H_{14}O_4NAs$  (334.07). Ber. As 22.37. Gef. As 22.54.

*p'*-Brom-diphenylamin-*o*-arsinsäure (IV).

1 g *o*-Arsanilsäure, 1.1 g *p*-Dibrom-benzol, 10 ccm Amylalkohol, 1.5 g Kaliumcarbonat und Spuren von Kupfer und Kupferjodür werden unter Rühren 5 Stdn. auf 130—140° erhitzt. Das in der früher angegebenen Weise gewonnene Rohprodukt löst man in Methylalkohol, behandelt mit Tierkohle, versetzt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung und läßt einige Tage stehen. Die sich abscheidenden Krystalle sind braun gefärbt. Aus der Mutterlauge, die sich auf weiteren Wasser-Zusatz wieder trübt, erhält man allmählich weitere Mengen von Säure in fast farblosen Nadeln. Die Löslichkeits-Verhältnisse sind gleich jenen der Säure I. Die reine Säure schmilzt bei 80°. Sie löst sich in konz. Salpetersäure mit blauer Farbe, die bald in rot umschlägt. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine grünliche Lösung, die auf Zusatz von Salpetersäure rot wird.

3.627 mg Sbst.: 5.13 mg CO<sub>2</sub>, 1.03 mg H<sub>2</sub>O. — 4.365 mg Sbst.: 2.13 mg AgBr. — 9.187 mg Sbst.: 4.98 ccm  $n_{100}$ -Thio-sulfat.

$C_{12}H_{11}O_3NBrAs$  (371.97). Ber. C 38.71, H 2.98, Br 21.49, As 20.15.

Gef. „ 38.57, „ 3.18, „ 20.77, „ 20.32.

[Bis-(*p*-brom-phenyl)-amino]-phenyl-*o*-arsinsäure,  
(Br. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>N. C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (V).

Beim 12-stdg. Erhitzen eines Gemisches von *o*-Arsanilsäure und überschüssigem *p*-Dibrom-benzol (1 : 4) in Amylalkohol auf 150—160° ist aus der nach der Wasserdampf-Destillation mit Lauge versetzten und filtrierten Lösung mit Salzsäure ein Rohprodukt zu isolieren, das sich in Aceton löst und dann mit Tierkohle behandelt wird. Aus der braunen Lösung scheidet sich die Säure bei vorsichtigem Wasser-Zusatz allmählich in seidenglänzenden, farblosen Krystallen ab. Nach dieser Reinigung ist sie in Aceton sehr schwer löslich, und läßt sich von allenfalls beigemengter, in Aceton leicht löslicher Säure (IV) trennen. Die reine, aus Aceton umkrystallisierte Arsinsäure schmilzt bei 215°, ist in Äther unlöslich, in Wasser sehr schwer, in Aceton schwer löslich, in Methyl- und Äthylalkohol, besonders in der Wärme, leicht löslich. Ihre hellgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich mit Salpetersäure braun. Die gelbe Lösung in konz. Salpetersäure färbt sich auf Zusatz von konz. Schwefelsäure grünlichbraun, dann braun. Die Eisessig-Lösung der Säure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens konz. Salpetersäure hellgrün bis gelblichgrün.

5.079 mg Sbst.: 7.73 mg CO<sub>2</sub>, 1.32 mg H<sub>2</sub>O. — 3.903 mg Sbst.: 2.69 mg AgBr. — 8.478 mg Sbst.: 3.25 ccm  $n_{100}$ -Thio-sulfat.

$C_{18}H_{14}O_3NBr_2As$  (526.91). Ber. C 40.98, H 2.67, Br 30.34, As 14.23.

Gef. „ 41.51, „ 2.91, „ 29.33, „ 14.37.

*o'*-Carboxy-diphenylamin-*o*-arsinsäure (VI).

5 g *o*-Arsanilsäure, 4.8 g (theoret. 4.64 g) *o*-Brom-benzoesäure und 7.5 g Kaliumcarbonat werden unter Zusatz einer Spur Kupfer und Kaliumjodid in 35 ccm Amylalkohol suspendiert und unter Rühren 10 Stdn. auf 145—155° erhitzt. Das Gemisch färbt sich dabei allmählich dunkelbraun.

Bei gut gelungener Kondensation bleibt nach der Wasserdampf-Destillation nur ein geringer Rückstand von Kupfer. Mit verd. Salzsäure fällt die Carboxysäure in fast farblosen Flocken aus. Man krystallisiert diese am besten aus Eisessig um und erhält so die Säure in farblosen Nadeln, die sich ziemlich scharf bei 237° zersetzen. Aus der Eisessig-Mutterlauge gewinnt man beim Einengen noch einen kleinen Teil. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ. Die Säure ist in Äther, Aceton, Benzol unlöslich, in Wasser sehr schwer, in Methyl- und Äthylalkohol in der Wärme leicht löslich, aus Alkohol scheidet sie sich allmählich in prismatisch geformten Krystallen ab. In Eisessig löst sie sich in der Kälte wenig, in der Hitze leicht. Die gelbbraune Lösung in konz. Salpetersäure wird auf Zusatz von konz. Schwefelsäure rotviolett. Die grünlichgelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich mit Salpetersäure braun bis braunrot.

4.371 mg Sbst.: 7.42 mg CO<sub>2</sub>, 1.51 mg H<sub>2</sub>O. — 8.567 mg Sbst.: 0.323 ccm N (19°, 735 mm). — 4.929 mg Sbst.: 2.91 ccm *n*<sub>100</sub>-Thio-sulfat.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NAs (337.07). Ber. C 46.28, H 3.58, N 4.15, As 22.23.  
Gef. „ 46.30, „ 3.87, „ 4.26, „ 22.13.

Aus einer absol.-alkoholischen Lösung der Säure fällt hier auf Zusatz von Öllauge das Mononatriumsalz in farblosen Krystallen, die jedoch wechselnde Mengen von Krystallwasser enthalten.

4.275 mg bei 115° im Vakuum getr. Sbst.: 0.81 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>NAsNa (359.06). Ber. Na 6.41. Gef. Na 6.14.

#### *m'*-Carboxy-diphenylamin-*o*-arsinsäure (VII).

Die *m*-Brom-benzoessäure läßt sich unter sonst gleichen Bedingungen wie die *o*-Säure mit *o*-Arsanilsäure kondensieren. Nach der Wasserdampf-Destillation verdünnt man mit Wasser auf das Dreifache und versetzt vorsichtig mit Salzsäure bis zur eben schwach lackmussauren Reaktion. Von dem entstehenden graubraunen Niederschlag wird filtriert und das Filtrat bis zur stark kongosauren Reaktion angesäuert. Den entstehenden, fast farblosen, flockigen Niederschlag löst man in Methylalkohol, behandelt mit Tierkohle und fällt dann die Säure mit Wasser. Durch Einengen des Filtrates gewinnt man noch die restlichen Mengen. Beim Umkrystallisieren aus verd. Essigsäure erhält man die Säure in kleinen, gelblichen Nadeln, die sich bei 235—238° zersetzen. Ausbeute rund 60%. Die Löslichkeits-Verhältnisse entsprechen denen der Säure VI, nur in Eisessig ist sie bedeutend leichter löslich. Sie gibt mit Schwefelsäure und Salpetersäure keine charakteristische Farbenreaktion.

5.205 mg Sbst.: 8.89 mg CO<sub>2</sub>, 1.79 mg H<sub>2</sub>O. — 8.294 mg Sbst.: 4.90 ccm *n*<sub>100</sub>-Thio-sulfat.  
C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>NAs (337.07). Ber. C 46.28, H 3.58, As 22.23. Gef. C 46.27, H 3.71, As 22.14.

#### *p'*-Carboxy-diphenylamin-*o*-arsinsäure (VIII).

Die Kondensationsversuche mit *p*-Brom-benzoessäure lieferten unter sonst gleichen Bedingungen und Mengenverhältnissen erst nach 20-stdg. Erhitzen die besten Ausbeuten. Sie sind jedoch durchaus nicht befriedigend. Die Aufarbeitung ist gleich der bei der Säure VII beschriebenen. Aus verd. Essigsäure erhält man nadelförmige Krystalle, die sich bei 210° zersetzen. Die Löslichkeits-Verhältnisse entsprechen ungefähr denen der *m*-Verbindung, nur ist die *p*-Säure in Alkohol und Essigsäure in der Kälte etwas schwerer löslich.

Keine charakteristische Farbenreaktion mit Schwefelsäure bzw. Salpetersäure.

6.290 mg Sbst.: 10.68 mg CO<sub>2</sub>, 2.01 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>NA<sub>3</sub> (337.07). Ber. C 46.28, H 3.58. Gef. C 46.31, H 3.58.

*p'*-Nitro-diphenylamin-*o*-arsinsäure (IX).

2 g *o*-Arsanilsäure, 2.2 g (theoret. 2.15 g) *p*-Brom-nitro-benzol und 3 g Kaliumcarbonat werden unter Zusatz von Kupferpulver und Kupferjodür in amyalkoholischer Suspension 8 Stdn. auf 145—150° erhitzt. Nach der Wasserdampf-Destillation säuert man das alkalische Filtrat bis zur kongosauren Reaktion mit Salzsäure an und löst das ausgefällte Rohprodukt in Eisessig. Die heiße Lösung versetzt man mit heißem Wasser bis zum Auftreten einer leichten Trübung, die man durch Essigsäure eben wieder in Lösung bringt. Beim Abkühlen fällt die Säure allmählich als mehr oder minder stark gelb gefärbter Niederschlag, teils krystallinisch, teils amorph. Aus großen Mengen von Wasser umkrystallisiert, erhält man sie in feinen, nur ganz schwach gelblichen Nadeln, die sich unscharf zwischen 245° und 250° zersetzen. Aus Eisessig oder Äthylalkohol krystallisiert sie in prismatischen, stark gelb gefärbten Formen. Es bleibt jedoch ein größerer Teil in den Mutterlaugen. Beim vorsichtigen Ansäuern einer sehr stark verdünnten, alkalischen Lösung mit Essigsäure erhält man Nadeln und Prismen nebeneinander. In Äther, Aceton, Benzol ist die Säure unlöslich, in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Essigester, besonders in der Wärme, löslich. In Wasser ist sie auch in der Hitze sehr schwer löslich. Mit konz. Schwefelsäure entsteht intensive Rotfärbung, die auf Zusatz von Salpetersäure in gelb umschlägt. Mit konz. Salpetersäure entsteht Gelbfärbung. Ausbeute etwa 60%.

3.795 mg Sbst.: 6.01 mg CO<sub>2</sub>, 1.22 mg H<sub>2</sub>O. — 8.846 mg Sbst.: 5.19 ccm *n*/<sub>100</sub>-Thio-sulfat.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As (338.06). Ber. C 42.59, H 3.28, As 22.18. Gef. C 42.83, H 3.42, As 22.00.

*m'*-Nitro-diphenylamin-*o*-arsinsäure (X).

Unter ganz gleichen Bedingungen läßt sich *m*-Brom-nitro-benzol mit *o*-Arsanilsäure kondensieren. Das rohe Kondensationsprodukt wird mit Aceton am Rückflußkühler extrahiert, in viel Wasser gebracht, aufgeköcht, wobei ein Teil in Lösung geht. Den restlichen Teil bringt man durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge völlig in Lösung. Überschüssige Lauge ist zu vermeiden. Die siedende, schwach alkalische Lösung säuert man mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion an, worauf beim Erkalten die Säure in hellgelben, glänzenden Nadeln ausfällt, die sich zwischen 205° und 210° zersetzen. Die Löslichkeits-Verhältnisse entsprechen denen der Säure IX. Mit konz. Schwefel- bzw. Salpetersäure tritt keine charakteristische Farbenreaktion auf.

5.005 mg Sbst.: 7.78 mg CO<sub>2</sub>, 1.55 mg H<sub>2</sub>O. — 7.806 mg Sbst.: 4.66 ccm *n*/<sub>100</sub>-Thio-sulfat.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>As (338.06). Ber. C 42.59, H 3.28, As 22.18. Gef. C 42.40, H 3.46, As 22.37

*o'*-Nitro-diphenylamin-*o*-arsinsäure (XI).

Hier wird das Gemisch mit *o*-Brom-nitro-benzol 6 Stdn. lang nur auf 110° erhitzt. Höheres Erhitzen führt zur Bildung amorpher, dunkelbrauner Kondensationsprodukte von saurer Natur, die auch in überschüssiger Salz-

säure löslich sind. Das rohe Kondensationsprodukt wird in viel Wasser unter Zusatz von Natronlauge in der Hitze gelöst. Aus der heißen Lösung fällt die Säure nach dem Ansäuern beim Erkalten in rötlichbraunen Nadeln aus. Durch mehrmaliges Umfällen reinigt man sie weiter. Sie zersetzt sich bei 245°. Die Löslichkeits-Verhältnisse auch dieser Säure sind im allgemeinen gleich denen der Säure IX. Gegen konz. Schwefel- bzw. Salpetersäure verhält sie sich ebenfalls wie diese.

4.578 mg Sbst.: 7.22 mg CO<sub>2</sub>, 1.31 mg H<sub>2</sub>O. — 12.216 mg Sbst.: 7.22 ccm  $n_{100}$ -Thio-sulfat.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>As (338.06). Ber. C 42.59, H 3.28, As 22.18. Gef. C 42.75, H 3.19, As 22.15.

#### *m'*-Nitro-diphenylamin-*p*-arsinsäure (XII).

4 g *m*-Nitro-diphenylamin, dargestellt nach I. Goldberg<sup>10)</sup>, werden mit 4 g Arsensäure nach Zusatz von 3 Tropfen Wasser gut verrieben, auf 140–150° erwärmt und unter Rühren bei dieser Temperatur 10–15 Min. weiter erhitzt. Die erkaltete Schmelze wird mit heißer Sodalösung ausgezogen, vom Unlöslichen filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Dabei fällt das Kondensationsprodukt bereits in hellgelben Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt allerdings nur 0.4–0.5 g. Völlig rein erhält man die Säure durch Umfällen über das Natriumsalz, welches aus ihrer alkoholischen Lösung auf Zugabe von möglichst wenig Öllauge ausfällt. Sie läßt sich auch aus verd. Alkohol krystallisieren. Ihr Dinatriumsalz krystallisiert mit 3 Mol. Wasser.

#### *o'*-Nitro-diphenylamin-*p*-arsinsäure (XIII).

Diese Säure erhält man unter analogen Bedingungen beim Verschmelzen von 2 g *o*-Nitro-diphenylamin und 2 g Arsensäure unter Zugabe von 2 Tropfen Wasser bei 15 Min. langem Erhitzen auf 145–150°. Die Rohausbeute beträgt 0.24 g. Größere Mengen von Arsensäure wirken ungünstig. Sie wird ebenfalls über das Natriumsalz gereinigt und bildet eigelbe Nadeln, die sich bei 343° zersetzen. Ein Dinatriumsalz, dargestellt aus der alkohol. Lösung der Säure mit Öllauge, krystallisiert mit 6 Mol. Wasser.

#### *p'*-Nitro-diphenylamin-*p*-arsinsäure (XIV).

2 g *p*-Nitro-diphenylamin werden mit 2 g Arsensäure unter Zusatz einer Spur Wasser verrieben und 15 Min. unter Rühren auf 155–160° erhitzt. Die weitere Verarbeitung erfolgt, wie vorher erwähnt. Die Rohausbeute beträgt 0.26 g. Die über das Natriumsalz umgefällte und gereinigte Säure bildet feine, gelbe Nadeln, die sich über 320° zersetzen.

Analysen ad XII.: 4.346 mg Sbst.: 6.84 mg CO<sub>2</sub>, 1.30 mg H<sub>2</sub>O. — 5.510 mg Sbst.: 0.42 ccm N (733 mm, 22°). — 10.550 mg Sbst.: 5.84 ccm  $n_{100}$ -Thio-sulfat.

Analysen ad XIII.: 4.386 mg Sbst.: 6.88 mg CO<sub>2</sub>, 1.45 mg H<sub>2</sub>O. — 5.795 mg Sbst.: 0.444 ccm N (24°, 728 mm). — 7.78 mg Sbst.: 4.49 ccm  $n_{100}$ -Thio-sulfat.

Analysen ad XIV.: 5.042 mg Sbst.: 7.92 mg CO<sub>2</sub>, 1.53 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>As (338.06). Ber. C 42.59, H 3.28, N 8.28, As 22.18.

Für XII. Gef. „ 42.92, „ 3.50, „ 8.31, „ 22.21.

„ XIII. „ „ 42.78, „ 3.69, „ 8.43, „ 22.41.

„ XIV. „ „ 42.84, „ 3.39.

<sup>10)</sup> B. 40, 4545 [1906].

Natriumsalz von XII.: 8.230 mg Subst. verloren beim Trocknen bei 110° im Vakuum 1.165 mg H<sub>2</sub>O. — 7.295 mg Subst.: 2.219 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>AsNa<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O (436.1). Ber. H<sub>2</sub>O 12.39, Na 10.55. Gef. H<sub>2</sub>O 12.33, Na 9.85.

Natriumsalz von XIII.: 8.215 mg Subst. verloren beim Trocknen bei 110° im Vakuum 1.865 mg H<sub>2</sub>O. — 8.10 mg Subst.: 2.365 mg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>AsNa<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O (490.15). Ber. H<sub>2</sub>O 22.06, Na 9.39. Gef. H<sub>2</sub>O 22.07, Na 9.43.

## 175. W. Manchot und H. Gall: Über einwertiges Mangan (II. Mitteil.).

[Aus d. Anorgan. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 4. April 1928.)

Vor etwa einem Jahr haben wir gezeigt<sup>1)</sup>, daß das komplexe Cyanür des zweiwertigen Mangans, K<sub>4</sub>MnCy<sub>6</sub>, durch Reduktionsmittel wie Devardasche Legierung oder Aluminiumgries zur einwertigen Stufe reduziert wird. Wir haben die einwertige Manganstufe durch ihren Jodverbrauch, ihre Wasserstoff-Entwicklung und ihre starken Reduktionswirkungen, welche sie in weit höherem Grade als die zweiwertige Stufe besitzt, genau gekennzeichnet.

Wir haben uns natürlich auch mit der Isolierung fester Salze des einwertigen Mangans beschäftigt, nur hatten wir geglaubt, in Anbetracht der zweifellosen Priorität unserer Entdeckung des einwertigen Mangans die weitere Beschäftigung mit diesem Gegenstand, die auch nach verschiedenen anderen Richtungen geht, in einem etwas langsameren Tempo betreiben zu können, zumal wir gleichzeitig durch Arbeiten auf anderem und verwandtem Gebiet, die zum Teil inzwischen publiziert wurden, in Anspruch genommen waren.

Vor kurzem haben Grube und Brause<sup>2)</sup> unsere Beobachtungen bestätigt, indem sie das gleiche Kalium-mangan(II)-cyanid wie wir, K<sub>4</sub>MnCy<sub>6</sub>, der kathodischen Reduktion unterworfen haben. Sie haben sich auch mit der Isolierung eines festen Salzes beschäftigt. Unsere Beobachtungen weichen von denjenigen von Grube und Brause nach verschiedenen Richtungen wesentlich ab. Die Verhältnisse sind bezüglich der Zusammensetzung der isolierbaren Salze weit komplizierter, als man aus den Angaben der genannten Autoren schließen möchte. Eben das ist auch die Ursache, daß wir nicht so rasch mit den Ergebnissen unserer Versuche an die Öffentlichkeit treten konnten.

Darstellung des Natrium-mangan(I)-cyanides, Na<sub>5</sub>MnCy<sub>6</sub>.

Wenn man die Reduktion des Kalium-mangan(II)-cyanids in der von uns angegebenen Weise mit Natronlauge und Aluminiumgries durchführt, so beobachtet man feste, weiße Abscheidungen, die, abfiltriert, sich mit tief braungelber Farbe in Wasser lösen. Zweckmäßiger ist es natürlich, für die Gewinnung eines Natriumsalzes von vornherein gleich von der komplexen Natriumverbindung Na<sub>4</sub>MnCy<sub>6</sub> des zweiwertigen Mangans auszugehen. Dieses Natriumsalz, in analoger Weise wie das Kaliumsalz darstellbar, ist wie dieses sehr schön kristallisiert, unterscheidet sich jedoch durch seine braunrötliche Farbe von dem stahlblauen Kaliumsalz. Auch ist es

<sup>1)</sup> B. 60, 191 [1927].

<sup>2)</sup> B. 60, 2273 [1927].