

ein, so bemerkt man eine vorübergehende purpurrote Färbung und erhält schließlich eine gelbe Lösung. Verreibt man die Krystalle mit festem Kali, so färben sie sich zunächst grün und dann dunkelviolet.

0.0985 g Sbst.: 0.2244 g CO₂, 0.0568 g H₂O.

C₉H₁₀O₃. Ber. C 62.23, H 6.53. Gef. C 62.02, H 6.45.

Tribenzoat des Oxy-β-orcins: 0.3 g Oxy-β-orcin wurden in 6 ccm Pyridin gelöst, mit 0.3 g Benzoesäure-anhydrid versetzt und 1/2 Stde. auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Dann wurde das Produkt in Wasser eingegossen und der dabei entstandene, klebrige Niederschlag, nach gründlichem Waschen mit Wasser, aus Alkohol umkrystallisiert. Die so erhaltene Substanz bildet feine, weiße, in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Prismen vom Schmp. 156°. Ausbeute 0.6 g.

0.0942 g Sbst.: 0.2572 g CO₂, 0.0408 g H₂O.

C₂₉H₂₂O₈. Ber. C 74.66, H 4.76. Gef. C 74.45, H 4.85.

185. G. A. Rasuwajew: Merichinoide Derivate der Phenarsazinreihe (II. Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss. in Leningrad.]

(Eingegangen am 2. Januar 1929.)

In der vorausgegangenen Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß verschiedene Dihydro-phenarsazin-As-Derivate mit ungleicher Leichtigkeit ein Atom Wasserstoff pro Molekül unter Bildung intensiv gefärbter Lösungen merichinoider Derivate addieren können. Diese Lösungen zeichneten sich durch scharf ausgeprägte Radikal-Eigenschaften aus: sie addierten unter Entfärbung Halogene, Stickoxyd, Luft-Sauerstoff.

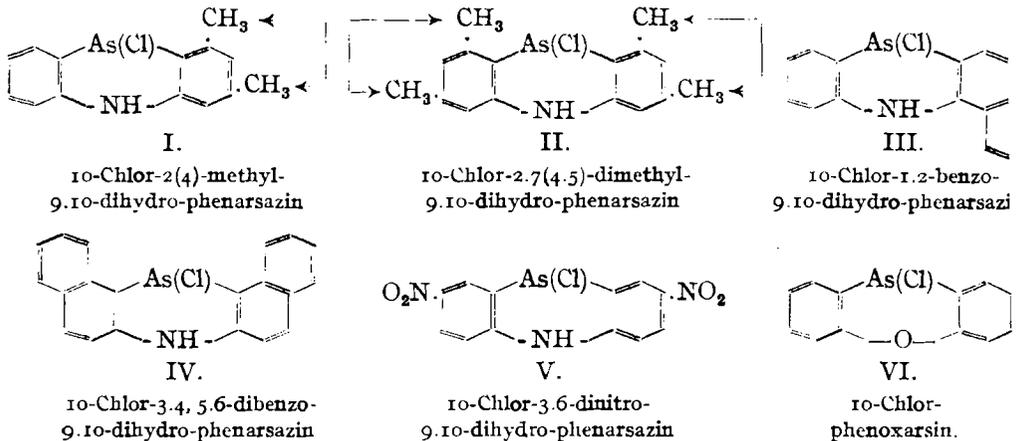
Eine genauere Untersuchung der Einwirkung von Sauerstoff auf die ungesättigten farbigen Lösungen der reduzierten Dihydro-phenarsazin-Derivate hat erwiesen, daß hier zwei Reaktionen nebeneinander hergehen: die erste, sehr schnell verlaufende, besteht in der Abspaltung des bei der Reduktion angelagerten Wasserstoffs, und die zweite, langsam verlaufende, ist die weitere Oxydation des betreffenden Derivates zu Phenarsazinsäure, C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{c} \text{As}(:\text{O})(\text{OH}) \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_4$ ²⁾. Die Sauerstoff-Absorption durch die reduzierte Lösung verläuft anfangs schnell, verlangsamt sich dann aber plötzlich stark, wobei die Lösung ihre Färbung verliert; die Menge des absorbierten Sauerstoffs entspricht annähernd 1/4 Mol. auf 1 Mol. der untersuchten Verbindung, d. h. der zur Abspaltung des bei der Reduktion addierten Wasserstoff-Atoms notwendigen Menge; die weitere Oxydation dauert viele Tage.

Je nach dem am As-Atom haftenden Substituenten verläuft die Reduktions-Reaktion mehr oder weniger leicht und vollständig. Am leichtesten wird das Formiat reduziert, schwerer das Chlorid; das Jodid widersteht der Reduktion.

¹⁾ B. 62, 605 [1929].

²⁾ B. 62, 609 [1929], Z. 4 v. u. ist statt „Phenarsinsäure“, Phenarsazinsäure zu lesen.

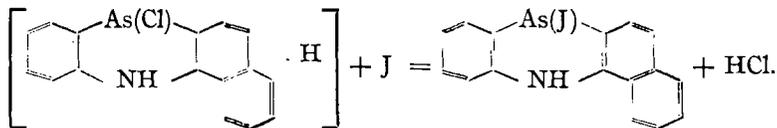
Es war nun interessant, aufzuklären, wie die in den Benzolkernen des Dihydro-phenarsazins haftenden Substituenten die Reduktion beeinflussen; zu diesem Zweck wurden folgende Verbindungen untersucht:



Die letzte Verbindung (VI) wurde dargestellt, um zu prüfen, ob andere heterocyclische As-Derivate ähnliche Produkte partieller Reduktion liefern.

Es hat sich erwiesen, daß nur die drei ersten Derivate (I, II, III) beim Erwärmen mit Ameisensäure 1 Atom Wasserstoff pro Molekül der zu untersuchenden Verbindung addieren, indem sie intensiv gefärbte Lösungen bilden, die sich bei der Einwirkung von Luft-Sauerstoff entfärben. Beim Erwärmen dieser entfärbten Lösungen stellt sich die Färbung wieder ein, um bei neuer Einwirkung von Luft-Sauerstoff abermals zu verschwinden. Diese Reaktion kann vielfach hintereinander wiederholt werden. Die Menge des angelagerten Wasserstoffs wurde aus dem bei der Reaktion sich entwickelnden Kohlendioxyd berechnet, entsprechend der Formel $H.COOH = H_2 + CO_2$.

Bei der Einwirkung von Halogenen auf die reduzierten Lösungen verschwindet die intensive Färbung in dem Augenblick, wo die Menge des Halogens 1 Atom Halogen pro Molekül des Ausgangs-Phenarsazins entspricht. Die Reaktion verläuft genau wie beim 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin, d. h. es wird HCl abgespalten und das einwirkende Halogen an das As-Atom angelagert, unter Bildung des entsprechenden Halogen-Derivates; z. B.



Die Färbung der reduzierten Lösungen ist noch intensiver als beim 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin: bei den Methyl- und Dimethylderivaten ist sie intensiv rot, beim 10-Chlor-1,2-benzo-9,10-dihydro-phenarsazin dunkelviolett.

Die Abhängigkeit der Reduktions-Reaktion vom As-Substituenten ist die gleiche: Chlor-Derivate reagieren ziemlich leicht, Brom-Derivate schwer, die Jod-Derivate lassen sich auch bei längerem Erhitzen mit Ameisensäure nicht reduzieren.

Beschreibung der Versuche.

Oxydation einer reduzierten Lösung von 10-Chlor-9,10-dihydrophenarsazin (Fig. 1).

Eine gewogene Menge des Chlorids wurde der Reduktion unterworfen, indem ihre ameisensaure Lösung im Laufe von 6 Min. im Stickstoff-Strom zum Sieden erhitzt wurde³⁾. Nach Erkalten des Reaktions-Gefäßes wurde der Stickstoff aus dem Apparat abgepumpt und statt seiner rasch Sauerstoff eingeführt. Alle 2 Min. wurde das Gefäß gleichmäßig geschüttelt und alle 5 Min. die Menge des absorbierten Sauerstoffs in der mit dem Apparat verbundenen Sauerstoff-Bürette abgelesen.

0.8143 g Chlorid wurden in 60 ccm Ameisensäure reduziert. Die Sauerstoff-Absorption verlief folgendermaßen:

Zeit nach dem Sauerstoff-Einlaß	Menge des absorbierten Sauerstoffs während des zugehörigen Zeit-Intervalls	seit Beginn der Oxydation	Temperatur	Druck
5 Min.	1.5	1.5	22°	753.1 mm
10 „	2.0	3.5		
15 „	2.0	5.5		
20 „	2.1	7.6		
25 „	2.4	10.0		
30 „	2.5	12.5		
35 „	2.5	15.0		
45 „	0.0	15.0	oder 13.5 bei 0° und 760 mm.	
55 „	0.0	15.0	Zur Entfärbung der Lösung wurden absorbiert 81.6% der theoret. Menge.	
75 „	0.2	15.2		
105 „	0.2	15.4		
135 „	0.2	15.6		
165 „	0.4	16.0		
195 „	0.5	16.5		
225 „	0.4	16.9		
12 Stdn.	2.0	18.9		

Zur Reaktion verwendet wurden 0.00294 Mol. Chlorderivat; bis zur Entfärbung wurden 0.00060 Mol. O₂ oder 81.6% der theoretischen Sauerstoff-Menge absorbiert.

Oxydation der reduzierten Formiat-Lösung.

Die Reaktion wurde genau wie die obige durchgeführt. 0.6655 g Oxyd wurden in 50 ccm Ameisensäure gelöst. Beim Stehen der Lösung trat Reduktion ein, nach 24 Stdn. war die Lösung dunkelrot und undurchsichtig; zur Beendigung der Reduktion wurde die Lösung 2 Min. erwärmt. Die Oxydation der abgekühlten Lösung verlief folgendermaßen:

³⁾ Der Apparat wurde in der I. Mitteilung (B. 62, 611 [1929]) beschrieben.

Zeit nach dem Sauerstoff- Einlaß	Menge des absorbierten Sauerstoffs während des zugehörigen Zeit-Intervalls	seit Beginn der Oxydation	Temperatur	Druck
5 Min.	1.8 ccm	1.8 ccm	24°	758.7 mm
10 „	1.6 „	3.4 „		
15 „	2.0 „	5.4 „		
20 „	2.0 „	7.4 „		
25 „	1.8 „	9.2 „		
30 „	2.0 „	11.2 „		
35 „	2.5 „	13.7 „		
40 „	1.3 „	15.0 „	Entfärbung.	Entspricht 13.5 ccm
45 „	1.0 „	16.0 „		bei 0° u. 760 mm.
50 „	0.3 „	16.3 „		
55 „	0.2 „	16.5 „		
65 „	0.2 „	16.7 „		
85 „	0.2 „	16.9 „		
100 „	0.2 „	17.1 „		
130 „	0.4 „	17.5 „		
190 „	0.8 „	18.3 „		
24 Stdn.	8.0 „	26.3 „		

0.00266 Mol. Oxyd absorbierten bis zur Entfärbung 0.00060 Mol. Sauerstoff (= 90.2 % der theoretischen Menge).

Die Lösung wurde an der Luft stehen gelassen. Nach dem Verdunsten der Ameisensäure verblieben ziemlich große, gräuliche Krystalle, die in Alkali löslich und durch Säure schwach gelblich wieder fällbar sind. Nach Analyse und Eigenschaften ist es die von Wieland⁴⁾ beschriebene Phenarsazinsäure; sie schmilzt unt. Zers. bei etwa 325°.

Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Alkali: 0.2532 g Sbst. verbraucht. 9.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali, was einem Säure-Gehalt von 99.39 % entspricht. — 0.2598 g Sbst. verbraucht. 9.39 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Alkali (99.41 % Säure). — 0.1450 g Sbst.: 10.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Ber. As 27.25. Gef. As 27.66.

Reduktion von 10-Chlor-1.2-benzo-9.10-dihydro-phenarsazin und Oxydation der reduzierten Lösung (Fig. 2).

Beide Reaktionen wurden mit derselben abgewogenen Substanzmenge ausgeführt. Erst wurde sie in ameisensaurer Lösung im Stickstoffstrom erhitzt, wobei das entwickelte CO₂, wie bei der Reduktion des Dihydrophenarsazins in der früheren Arbeit beschrieben, bestimmt wurde. Dann wurde der Apparat mit Sauerstoff gefüllt und die reduzierte Lösung oxydiert. Auch hier fand zunächst rasche Sauerstoff-Absorption statt, bis Entfärbung der Lösung eintrat; dies erforderte etwa $\frac{1}{4}$ Mol. Sauerstoff auf 1 Mol. der untersuchten Substanz. Dann verlangsamte sich die Absorption plötzlich sehr stark. Bei weiterer Oxydation kann man an der Oberfläche der Lösung grünliche Schlieren beobachten. Besser erzielt man eine Färbung der sich oxydierenden Lösung, wenn man eine gewisse Menge derselben an der Luft unter einer Xylol- oder Toluol-Schicht schüttelt. Je nach dem Zeitpunkt des Schüttelns erhält man blaue bis grüne Nuancen. Eine intensive Färbung

⁴⁾ A. 423, 22 [1921].

erhält man beim Oxydieren mit Wasserstoffsuperoxyd. Das intensiv gefärbte Oxydationsprodukt konnte nicht isoliert werden, da es sehr unbeständig ist; beim Stehen schlägt die Färbung bald in braunrot um.

I. Bestimmung: 0.4870 g Sbst. entwickelten bei 4 Min. langem Erwärmen mit 100 ccm Ameisensäure 0.0282 g CO₂.

Zeit nach dem Sauerstoff-Einlaß	Menge des absorbierten Sauerstoffs während des zugehörigen Zeit-Intervalls	seit Beginn der Oxydation	Temperatur	Druck
10 Min.	0.9 ccm	0.9 ccm	23°	772.9 mm
20 „	1.5 „	2.4 „		
30 „	3.0 „	5.4 „		
40 „	1.8 „	7.2 „		
50 „	1.4 „	8.6 „	Entfärbung.	Entspricht 7.5 ccm bei 0° u. 760 mm.
60 „	0.0 „	8.6 „		
70 „	0.0 „	8.6 „		
120 „	0.0 „	8.6 „		
160 „	0.3 „	8.9 „		
240 „	0.7 „	9.6 „		
300 „	0.4 „	10.0 „		
24 Stdn.	1.2 „	11.2 „		

0.00149 Mol. Chlorderivat entwickelten 0.00064 Mol. CO₂ (= 86.6% der theoretischen Menge) und absorbierten bis zur Entfärbung 0.00033 Mol. O₂ (= 89.7%).

Nach der Reaktion setzte sich ein Teil des Chlor-dihydro-phenarsazins (0.221 g) im Niederschlag in Form gelber Krystalle (Schmp. 216–217°) ab, die sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe lösten und beim Erwärmen mit Ameisensäure eine gegen Luft-Sauerstoff empfindliche violette Färbung annahmen.

0.2362 g Sbst.: 14.17 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.1657 g Sbst.: 10.08 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Ber. As 22.94. Gef. As 22.50, 22.81.

II. Bestimmung: 0.4118 g Sbst. in 100 ccm Ameisensäure entwickelten bei 4 Min. langem Erwärmen 0.0270 g CO₂.

Zeit nach dem Sauerstoff-Einlaß	Menge des absorbierten Sauerstoffs während des zugehörigen Zeit-Intervalls	seit Beginn der Oxydation	Temperatur	Druck
10 Min.	2.2 ccm	2.2 ccm	19.5°	773.5 mm
20 „	1.7 „	3.9 „		
30 „	1.5 „	5.4 „		
40 „	0.8 „	6.2 „		
50 „	0.2 „	6.4 „		
60 „	0.2 „	6.6 „		
70 „	0.2 „	6.8 „	Entfärbung.	Entspricht 6.47 ccm bei 0° u. 760 mm.
80 „	0.0 „	6.8 „		
90 „	0.0 „	6.8 „		
175 „	0.1 „	6.9 „		
190 „	0.2 „	7.1 „		
220 „	0.6 „	7.7 „		
280 „	0.6 „	8.3 „		
24 Stdn.	3.8 „	12.1 „		

0.00126 Mol. Chlorderivat entwickelten 0.00061 Mol. CO₂ (= 96.9% der theoretischen Menge) und absorbierten bis zur Entfärbung 0.00029 Mol. O₂ (= 92.1%).

III. Bestimmung: 0.3957 g Sbst. in 100 ccm Ameisensäure entwickelten beim Erwärmen 0.0222 g CO₂.

Zeit nach dem Sauerstoff-Einlaß	Menge des absorbierten Sauerstoffs während des zugehörigen Zeit-Intervalls	seit Beginn der Oxydation	Temperatur	Druck
10 Min.	2.5 ccm	2.5 ccm	22.5°	766.2 mm
20 „	2.0 „	4.5 „		
30 „	1.4 „	5.9 „		
40 „	0.4 „	6.3 „		
50 „	0.6 „	6.9 „	Entfärbung. Entspricht 6.26 ccm bei 0° u. 760 mm.	
60 „	0.0 „	6.9 „		
70 „	0.0 „	6.9 „		
80 „	0.0 „	6.9 „		

0.00121 Mol. Chlorderivat entwickelten 0.00051 Mol. CO₂ (= 85 % der theoretischen Menge) und absorbierten bis zur Entfärbung 0.00028 Mol. O₂ (= 92.5 %).

IV. Bestimmung: 0.5017 g Chlorderivat entwickelten bei der Reduktion durch Erwärmen mit 100 ccm Ameisensäure 0.0313 g CO₂; zur Entfärbung der Lösung wurden 9.4 ccm O₂ (bei 0° und 760 mm) benötigt.

0.00153 Mol. Chlorderivat entwickelten 0.00071 Mol. CO₂ (= 92.4 % der theoretischen Menge) und absorbierten 0.00042 Mol. O₂ (= 109 %).

Anlagerung von Brom in der reduzierten Lösung des 10-Chlor-1.2-benzo-9.10-dihydro-phenarsazins.

Die Reaktion wurde in einem zylindrischen Gefäß mit angeschmolzenem Rückflußkühler ausgeführt; das Ende des letzteren war mit Absorptionsapparaten verbunden, damit das bei der Reduktion entwickelte CO₂ bestimmt werden konnte. In einen seitlichen Tubus des Gefäßes war ein T-Stück eingesetzt, in dessen eine Öffnung das die Brom-Lösung zuführende Büretten-Ende eingelassen wurde, während durch die andere Öffnung ein Stickstoffstrom geleitet wurde. Die Reduktion wurde durch 4 Min. langes Erhitzen der Lösung zum Sieden im Stickstoffstrom erreicht. Nachdem das Reaktionsgefäß etwas abgekühlt war, wurde zu der noch warmen Lösung aus der Bürette eine etwa $\frac{1}{20}$ — $\frac{1}{10}$ -n. Lösung von Brom in Chloroform zugefügt, deren Titer jedesmal vor dem Versuch bestimmt wurde. Da das Brom-Derivat schwerer löslich ist als das Chlor-Derivat und durch seine Ausscheidung die Bestimmung des Endpunktes der Titration erschwert, ist es ratsam, die Reaktion in warmer Lösung durchzuführen.

I. Bestimmung: 0.4915 g Sbst. entwickelten beim Erhitzen mit 100 ccm Ameisensäure 0.0308 g CO₂. Zur Entfärbung der Lösung wurden 15.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Bromlösung benötigt. 0.00150 Mol. Chlorderivat entwickelten 0.00068 Mol. CO₂ (= 90.7 % der theoretischen Menge) und addierten 0.00154 Mol. Brom (= 102.7 %). Die in eine Kristallierschale gebrachte Lösung setzte innerhalb 24 Stdn. etwa 0.40 g 10-Brom-1.2-benzo-9.10-dihydro-phenarsazin (= ca. 71.6 % der theoretischen Ausbeute) ab.

II. Bestimmung: 0.3913 g Sbst. entwickelten bei der Reduktion 0.0300 g CO₂; zur Entfärbung wurden 12.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Bromlösung verbraucht. — 0.00120 Mol. Chlorderivat entwickelten 0.00068 Mol. CO₂ (= 115 % der theoretischen Menge) und addierten 0.00123 Mol. Brom (= 102.5 %). Aus der Lösung kristallisierte 0.37 g Bromderivat (= 83 %).

III. Bestimmung: 0.4149 g Sbst. erforderten bis zur Entfärbung 11.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Bromlösung. — 0.00127 Mol. Chlorderivat addierten 0.00117 Mol. Brom (= 92.1 %).

IV. Bestimmung: 0.4658 g Sbst. erforderten bis zur Entfärbung 13.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Bromlösung. — 0.00142 Mol. Chlorderivat addierten 0.00133 Mol. Brom (= 93.4 %).

Das bei diesen Reaktionen erhaltene 10-Brom-1.2-benzo-9.10-dihydro-phenarsazin schmolz, aus Xylol umkristallisiert, bei 209⁰.

0.2754 g Sbst.: 15.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.4839 g Sbst.: 12.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lösung.

Ber. As 20.19, Br 21.53. Gef. As 20.43, Br 21.30.

Anlagerung von Jod in der reduzierten Lösung des 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazins.

Diese Reaktion wurde in gleicher Weise wie die vorhergehende ausgeführt. Zur reduzierten violetten Lösung wurde bis zur Entfärbung etwa

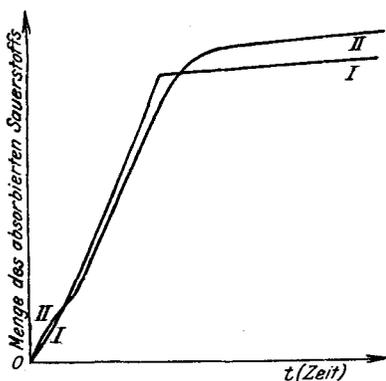


Fig. 1.

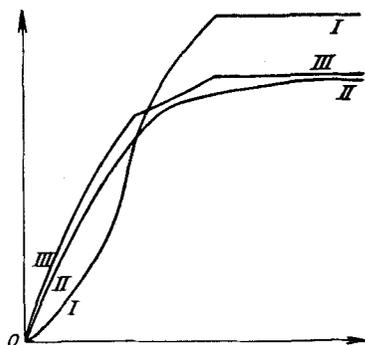


Fig. 2.

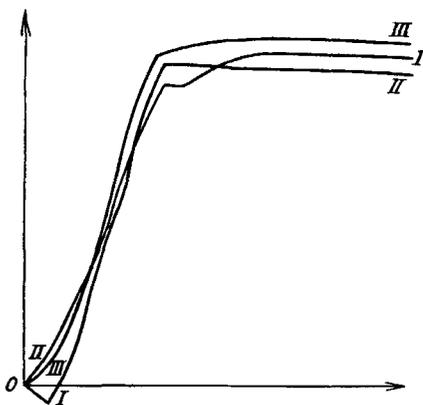


Fig. 3.

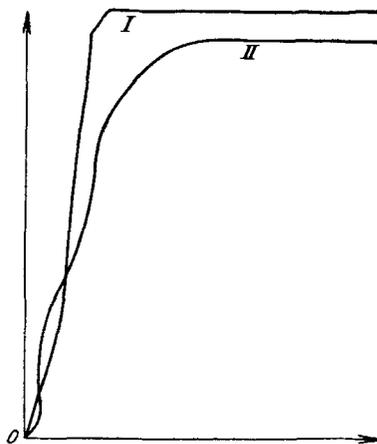


Fig. 4.

$\frac{1}{30}$ -n. alkohol. Jod-Lösung zugefügt. Das Jodid ist in der Kälte noch schwerer löslich als das Bromid; durch Ausscheidung während des Titrierens erschwert es die genaue Bestimmung des Endpunktes; es ist von Vorteil,

die Lösung beim Titrieren heiß zu halten. Dies ist in diesem Fall mit keiner Gefahr verbunden, da das Jod-Derivat beim Kochen seiner Ameisensäuren Lösung nicht mehr reduziert wird. Diese Reaktion schafft also die Möglichkeit, zu beurteilen, ob das gesamte Chlorid reduziert worden ist.

Bei wiederholtem Erhitzen darf die Färbung nicht wieder erscheinen, falls die Reduktion vollständig gewesen ist. Um die Menge des bei der Reaktion entwickelten Chlorwasserstoffs zu bestimmen, wurde die von dem beim Abkühlen ausgeschiedenen Jodid abfiltrierte Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich noch ein kleiner Rest des in Lösung gebliebenen Jod-Derivats abschied; dieser wurde gleichfalls abfiltriert; dann wurde das Filtrat mit einer Silbernitrat-Lösung versetzt und dem Niederschlag das Silberchlorid mit Ammoniak entzogen.

I. Bestimmung: 0.4470 g Sbst. in 100 ccm Ameisensäure erforderten bis zur Entfärbung 12.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. Neues Erhitzen rief keine neue Färbung hervor. Aus der Lösung wurden 0.1770 g AgCl erhalten. 0.00137 Mol. Chlorderivat addierten 0.00124 Mol. Jod (= 90.7 % der theoretischen Menge). Gefunden: HCl 89.9 % der theoretischen Menge.

II. Bestimmung: 0.1320 g Sbst. in 50 ccm Ameisensäure erforderten zur Entfärbung 3.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. 0.000413 Mol. Chlorderivat addierten 0.000385 Mol. Jod (= 93.2 % der theoretischen Menge). Aus der Lösung krystallisierten beim Erkalten 0.134 g Jodid (= 79.4 % der theoretischen Ausbeute).

III. Bestimmung: 0.2078 g Sbst. erforderten 6.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. 0.000635 Mol. Chlorderivat addierten 0.000605 Mol. Jod (= 95.2 % der theoretischen Menge). Erhalten 0.226 g Jod-Derivat (= 85.1 %).

IV. Bestimmung: 0.1269 g Sbst. erforderten 3.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. 0.000388 Mol. Chlorderivat addierten 0.000380 Mol. Jod (= 98 % der theoretischen Menge). Erhalten 0.133 g Jodid (= 81.9 %).

V. Bestimmung: 0.1236 g Sbst. erforderten nach 2-maligem Erhitzen 3.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. 0.000378 Mol. Chlorderivat addierten 0.000380 Mol. Jod (= 100.6 % der theoretischen Menge). Erhalten 0.137 g Jod-Derivat (= 86.5 %).

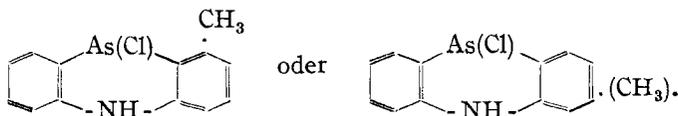
Das bei dieser Reaktion entstehende 10-Jod-1,2-benzo-9,10-dihydro-phenarsazin stellt lange, orangerote Nadeln dar (Schmp. 202 bis 203⁰); es löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; Ameisensäure Lösungen färben sich auch bei langem Kochen nicht.

0.1320 g Sbst. verbraucht. 6.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.1536 g Sbst. verbraucht. 7.23 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.2691 g Sbst. verbraucht. 6.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lösung.

Ber. As 17.90, J 30.32. Gef. As 17.90, 17.64, J 29.80.

10-Chlor-2(4)-methyl-9,10-dihydro-phenarsazin (I).

Wurde durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Phenyl-m-tolyl-amin in *o*-Dichlor-benzol als Lösungsmittel nach Burton und Gibson⁵⁾ dargestellt. Da das As-Atom beim Ringschluß in *ortho*-Stellung zum Stickstoff eingreift, so kann bei dem Produkte dieser Reaktion die Methylgruppe die Stellung 2 oder 4 einnehmen (diese Frage ist nicht entschieden):



⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 2241.

Das erhaltene Produkt, aus Xylol umgelöst, stellt gelbe Krystalle (Schmp. 195–196°) dar. Mit konz. Schwefelsäure geben sie eine charakteristische rote Färbung. Beim Erwärmen einer ameisensauren Lösung erscheint eine gegen Luft-Sauerstoff empfindliche tiefrote Färbung. Mit Überchlorsäure entsteht eine rote Färbung, desgl. mit Chlor- oder Trichlor-essigsäure, jedoch geht die letztgenannte Färbung beim Stehen in dunkelblau über.

0.2175 g Sbst. verbraucht. 15.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.2495 g Sbst. verbraucht. 17.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Ber. As 26.29. Gef. As 26.19, 26.26.

Reduktion des 10-Chlor-2(4)-methyl-9,10-dihydro-phenarsazins und Oxydation der reduzierten Lösung mit Sauerstoff (Fig. 3).

Diese Reaktion wurde unter denselben Bedingungen ausgeführt wie die Reduktion des 10-Chlor-1.2-benzo-9,10-dihydro-phenarsazins. Die sorgfältig zerriebene Substanz (ca. 0.5 g) wurde durch 5 Min. langes Erwärmen mit 75 ccm Ameisensäure reduziert, bei der sich anschließenden Oxydation trat die Entfärbung der Lösung etwas früher ein, als nach der Berechnung erwartet wurde.

I. Bestimmung: 0.5477 g entwickelten bei der Reduktion 0.0477 g CO₂. Die Absorption von Sauerstoff verlief folgendermaßen:

Zeit nach dem Sauerstoff-Einlaß	Menge des absorbierten Sauerstoffs während des zugehörigen Zeit-Intervalls	seit Beginn der Oxydation	Temperatur	Druck
5 Min.	1.0 ccm	1.0 ccm	25°	755.7 mm
10 „	1.0 „	2.0 „		
15 „	0.8 „	2.8 „		
20 „	1.2 „	4.0 „		
25 „	1.6 „	5.6 „		
30 „	1.4 „	7.0 „		
35 „	1.0 „	8.0 „		
40 „	0.0 „	8.0 „		
50 „	0.4 „	8.4 „		
60 „	0.4 „	8.8 „		
80 „	0.2 „	9.0 „		
120 „	0.4 „	9.4 „		
180 „	0.4 „	9.8 „		
210 „	0.8 „	10.6 „		
240 „	0.4 „	11.0 „		
270 „	0.6 „	11.6 „		
300 „	0.8 „	12.4 „		
350 „	0.0 „	12.4 „		
24 Stdn.	7.0 „	19.7 „		

Entfärbung. Entspricht 7.75 ccm bei 0° u. 760 mm.

0.00188 Mol. Chlorderivat entwickelten 0.00107 Mol. CO₂ (114 % der theoretischen Menge) und absorbierten bis zur Entfärbung 0.00035 Mol. O₂ (= 74.5 %).

II. Bestimmung: 0.5031 g Sbst. entwickelten bei der Reduktion 0.0342 g CO₂.

Zeit nach dem Sauerstoff-Einlaß	Menge des absorbierten Sauerstoffs während des zugehörigen Zeit-Intervalls	seit Beginn der Oxydation	Temperatur	Druck
5 Min.	ausgeschied. 0.5 ccm		23°	745.3 mm
10 „	absorb. bis 0.0 „	0.5 „		
15 „	„ „ 1.5 „	2.0 „		
20 „	„ „ 2.0 „	4.0 „		
25 „	„ „ 1.5 „	5.5 „		
30 „	„ „ 3.0 „	8.5 „		
35 „	„ „ 0.0 „	8.5 „		
55 „	„ „ 0.0 „	8.5 „		
24 Stdn.	„ „ 4.5 „	13.0 „		

Entfärbung. Entspricht 7.5 ccm bei 0° u. 760 mm.

0.00173 Mol. Chlorderivat entwickelten 0.00078 Mol. CO₂ (= 90.2 % der theoretischen Menge) und absorbierten bis zur Entfärbung 0.00034 Mol. O₂ (= 78.7 %).

III. Bestimmung: 0.5635 g Sbst. entwickelten bei der Reduktion 0.0476 g CO₂.

Zeit nach dem Sauerstoff-Einlaß	Menge des absorbierten Sauerstoffs während des zugehörigen Zeit-Intervalls	seit Beginn der Oxydation	Temperatur	Druck
5 Min.	0.4 ccm	0.4 ccm	23.5°	754.0 mm
10 „	1.3 „	1.7 „		
15 „	1.5 „	3.2 „		
20 „	1.5 „	4.7 „		
25 „	2.0 „	6.7 „		
30 „	2.3 „	9.0 „		
40 „	0.2 „	9.2 „		
50 „	0.2 „	9.4 „		
65 „	0.3 „	9.7 „		
140 „	0.5 „	10.2 „		
24 Stdn.	4.0 „	14.2 „		

Entfärbung. Entspricht 8.0 ccm bei 0° u. 760 mm.

0.00193 Mol. Chlorderivat entwickelten 0.00106 Mol. CO₂ (= 109.8 % der theoretischen Menge) und absorbierten bis zur Entfärbung 0.00036 Mol. O₂ (= 74.6 %).

IV. Bestimmung: 0.3031 g Sbst. entwickelten bei der Reduktion 0.0210 g CO₂. 0.00104 Mol. Chlorderivat entwickelten 0.00048 Mol. CO₂ (= 92.3 % der theoretischen Menge).

Anlagerung von Brom in der reduzierten Lösung von 10-Chlor-2(4)-methyl-9,10-dihydro-phenarsazin.

Zu der durch Erwärmen im Stickstoffstrom reduzierten Lösung wurde eine etwa $\frac{1}{20}$ -n. Lösung von Brom in Chloroform bis zur Entfärbung zugefügt.

I. Bestimmung: 0.3915 g Sbst. wurde durch 5 Min. langes Erwärmen mit 75 ccm. Ameisensäure reduziert. Bis zum Verschwinden der Färbung mußten 11.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Bromlösung zugegeben werden. 0.00133 Mol. Chlorderivat addierten 0.00117 Mol. Brom (= 87.7 % der theoretischen Menge).

II. Bestimmung: 0.3074 g Sbst. benötigten 9.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Bromlösung. 0.00105 Mol. Chlorderivat addierten 0.00095 Mol. Brom (= 90.1 % der theoretischen Menge).

Das nach der Reaktion sich abscheidende 10-Brom-2(4)-methyl-9.10-dihydro-phenarsazin stellt gelbe Nadeln dar, die unt. Zers. unscharf bei ca. 220⁰ schmelzen.

0.1949 g Sbst.: 11.45 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — Ber. As 22.84. Gef. As 22.50.

Anlagerung von Jod in der reduzierten Lösung von 10-Chlor-2(4)-methyl-9.10-dihydro-phenarsazin.

Eine abgewogene Probe des sorgfältig zerriebenen Chlor-Derivats wurde durch 5 Min. langes Erwärmen mit 80 ccm Ameisensäure im Stickstoffstrom reduziert. Zu der noch heißen Lösung wurde eine titrierte, ungefähr $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ -n. alkohol. Jod-Lösung zugegeben. Die entfärbte Lösung wurde noch einmal erhitzt, damit sicher war, daß die Reduktion vollkommen zu Ende ging. Gewöhnlich färbt sich die Lösung nicht; ist dies aber der Fall, so gibt man noch Jod bis zur Entfärbung zu.

I. Bestimmung: 0.3787 g Sbst. erforderten nach 2-maligem Erwärmen 11.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. 0.00129 Mol. Chlorderivat addierten 0.00118 Mol. Jod (= 91.5 % der theoretischen Menge). Aus der Lösung krystallisierten 0.289 g Jod-Derivat (= 72 % der theoretischen Ausbeute).

II. Bestimmung: 0.2828 g Sbst. erforderten nach 1-maligem Erwärmen 8.0 ccm Jodlösung. 0.00096 Mol. Chlorderivat addierten 0.00080 Mol. Jod (= 83 % der theoretischen Menge). Erhalten wurden 0.257 g Jod-Derivat (= 70 %)

III Bestimmung: 0.3727 g Sbst. erforderten nach 1-maligem Erwärmen 12.2 ccm Jodlösung. 0.00127 Mol. Chlorderivat benötigten 0.00122 Mol. Jod (= 97.3 % der theoretischen Menge). Erhalten wurden 0.36 g Jodid (= 74 %).

IV. Bestimmung: 0.2121 g Sbst. erforderten nach 1-maligem Erwärmen 7.2 ccm Jodlösung. 0.00072 Mol. Chlorderivat addierten 0.00072 Mol. Jod (= 100 %).

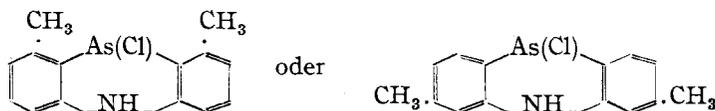
Das erhaltene 10-Jod-2(4)-methyl-9.10-dihydro-phenarsazin bildet orangefarbene Nadeln, Schmp. 188⁰.

0.2131 g Sbst.: 11.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.2512 g Sbst.: 13.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

Ber. As 19.59. Gef. As 19.45, 19.79.

10-Chlor-2.7(4.5)-dimethyl-9.10-dihydro-phenarsazin (II).

Darstellung, wie bei der vorhergehenden Verbindung, durch Erhitzen von Arsenrichlorid mit *m, m*-Ditolylamin in *o*-Dichlor-benzol als Lösungsmittel und Umkrystallisieren aus Nitro-benzol. Gelbe Krystalle. Schmp. 250—252⁰. Die Verbindung kann die Methylgruppen in Stellung 4.5 oder 2.7 enthalten:



0.2800 g Sbst.: 18.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — Ber. As 24.55. Gef. As 24.78.

Reduktion von 10-Chlor-2.7(4.5)-dimethyl-9.10-dihydro-phenarsazin und Oxydation der erhaltenen Lösung mit Sauerstoff (Fig. 4).

Auch diese Reaktion wurde ebenso ausgeführt wie die analogen Bestimmungen bei den anderen Derivaten. Eine abgewogene Probe der sorgfältig zerriebenen Substanz wurde in einer Stickstoff-Atmosphäre 5 Min.

mit 100 ccm Ameisensäure erwärmt. Die Entfärbung der violettroten Lösung durch Sauerstoff trat etwas früher ein, als die nach der Reaktionsformel erforderliche Sauerstoff-Menge addiert war.

I. Bestimmung: 0.4911 g Sbst. entwickelten bei der Reduktion 0.0334 g CO₂.

Zeit nach dem Sauerstoff-Einlaß	Menge des absorbierten Sauerstoffs während des zugehörigen Zeit-Intervalls	seit Beginn der Oxydation	Temperatur	Druck
5 Min.	0.6 ccm	0.6 ccm	24.0°	759.4 mm
10 „	1.6 „	2.2 „		
15 „	1.9 „	4.1 „		
20 „	3.1 „	7.2 „	Entfärbung.	Entspricht 6.42 ccm bei 0° u. 760 mm.
25 „	0.4 „	7.6 „		
30 „	0.0 „	7.6 „		
60 „	0.0 „	7.6 „		

0.00161 Mol. Chlorderivat entwickelten 0.00076 Mol. CO₂ (= 94.4 % der theoretischen Menge) und addierten bis zur Entfärbung 0.00029 Mol. O₂ (= 75.0 %).

II. Bestimmung: 0.4604 g Sbst. entwickelten bei der Reduktion 0.0325 g CO₂.

Zeit nach dem Sauerstoff-Einlaß	Menge des absorbierten Sauerstoffs während des zugehörigen Zeit-Intervalls	seit Beginn der Oxydation	Temperatur	Druck
5 Min.	0.5 ccm	0.5 ccm	22°	759.1 mm
10 „	1.9 „	2.4 „		
15 „	1.1 „	3.5 „		
20 „	1.3 „	4.8 „		
30 „	1.7 „	6.5 „		
40 „	0.3 „	6.8 „		
50 „	0.2 „	7.0 „	Entfärbung.	Entspricht 6.3 ccm bei 0° u. 760 mm.
60 „	0.0 „	7.0 „		
70 „	0.0 „	7.0 „		
80 „	0.0 „	7.0 „		

0.00151 Mol. Chlorderivat entwickelten 0.00074 Mol. CO₂ (= 98 % der theoretischen Menge) und addierten 0.00028 Mol. O₂ (= 75 %).

Nach der Oxydation fällt ein Teil des Chlor-Derivates im Niederschlag aus: gelbe Krystalle, Schmp. 247–252°.

0.2131 g Sbst.: 13.85 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — Ber. As 24.55. Gef. As 24.41.

Anlagerung von Jod in der reduzierten Lösung des 10-Chlor-2.7(4.5)-dimethyl-9.10-dihydro-phenarsazins.

Eine abgewogene Probe der zu untersuchenden Substanz wurde durch 5 Min. langes Erwärmen mit 80 ccm Ameisensäure reduziert. Titriert wurde wie immer mit $\frac{1}{10}$ - $\frac{1}{20}$ -n. alkohol. Jod-Lösung.

I. Bestimmung: 0.3027 g Sbst. erforderten zur Entfärbung 8.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. 0.00099 Mol. Chlorderivat addierten 0.00088 Mol. Jod (= 88.6 % der theoretischen Menge).

II. Bestimmung: 0.3261 g Sbst. erforderten nach 2-maligem Erwärmen zur Entfärbung 9.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. 0.00107 Mol. Chlorderivat addierten 0.00092 Mol. Jod (= 87 % der theoretischen Menge). Aus der Lösung wurden 0.36 g Jod-Derivat (= 85.9 %) erhalten.

Das erhaltene 10-Jod-2.7(4.5)-dimethyl-9.10-dihydro-phenarsazin schmolz bei 241–244°.

0.3162 g Sbst.: 16.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.3547 g Sbst.: 18.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.5994 g Sbst.: 15.13 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lösung.

Ber. As 18.89, J 31.97. Gef. As 19.21, 19.24, J 32.04.

Leningrad, 10. Dezember 1928.

186. W. Ipatiew und B. Dolgow: Über Hydrierung und Zerfall von silicium-organischen Verbindungen bei hohen Temperaturen und Drucken (Vorläufige Mitteilung).

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss. in Leningrad.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1928.)

Den Arbeiten einer ganzen Reihe von Forschern verdanken wir die Darstellung und Untersuchung zahlreicher silicium-organischer Verbindungen. Trotz voller Analogie oder großer Ähnlichkeit vieler Silicium- und Kohlenstoff-Verbindungen liegt ihnen eine ziemlich tiefgehende Verschiedenheit zugrunde, die im Charakter des Silicium- und des Kohlenstoff-Atoms wurzelt. Das Kohlenstoff-Atom ist amphoter, es kann sich mit den verschiedensten positiven und negativen Elementen, sowie mit weiteren Kohlenstoff-Atomen verbinden und die ganze Mannigfaltigkeit der aliphatischen und der cyclischen Verbindungen bilden. Beim Silicium ist die Tendenz zu negativen Bindungen größer, als zu positiven, da das Silicium-Atom selbst einen deutlicher ausgesprochenen positiven Charakter besitzt. Infolgedessen sind seine Hydride (mit Ausnahme von SiH₄) wenig beständig und werden leicht durch Alkalien und durch Wasser oxydiert. Mit Sauerstoff gibt es eine beständige Bindung unter Bildung acyclischer und cyclischer (bei gewöhnlichen Bedingungen unbeständiger) Siloxane und Siloxene. Die Neigung zur Polymerisation ist bei den organischen Verbindungen des Siliciums viel stärker ausgedrückt, als bei wirklichen organischen Verbindungen.

Die alte Woehlersche Anschauung über die volle Analogie der Silicium- und der Kohlenstoff-Verbindungen, sowie die Annahme von Ladenburg¹⁾ über das Vorkommen von silicium-organischen Verbindungen in der Natur wurden von der Auffassung Moissans, der die tiefgehende Ähnlichkeit von Silicium und Kohlenstoff verneint, sowie von den neueren Arbeiten von Stock und von Kautski abgelöst.

Es war für uns äußerst interessant, die Beständigkeit der Bindung Si—C in hochmolekularen silicium-organischen Verbindungen zu prüfen, um diese mit den von uns schon früher unter gleichen Bedingungen untersuchten Derivaten des Tri- und Tetraphenyl-methans zu vergleichen. Von dem Carbid SiC ist bekannt, daß die Si-C-Bindung sehr beständig ist. Die niederen Glieder der Alkyl-monosilan-Reihe wurden von Stock²⁾ erhalten; sie zeichnen sich nicht durch große Beständigkeit aus (er hat SiH₃.CH₃ und SiH₂(CH₃)₂ dargestellt; SiH(C₂H₅)₃ war schon früher bekannt). Quaternäre Verbindungen sind genügend haltbar, ihre Beständigkeit nimmt mit dem Gewicht der mit dem zentralen Silicium-Atom verbundenen Kohlenstoff-Radikale zu. Die Kohlenstoff-Verbindungen liefern das entgegengesetzte

¹⁾ B. 5, 558 [1872].

²⁾ Ztschr. Elektrochem. 32, 345 [1926].