

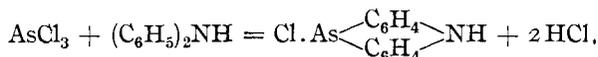
Der Mechanismus der Kontakt-Transformation des Spirocyclodecans ist von höchstem Interesse, und zwar als eine ganz unerwartete Reaktion, die theoretisch nicht vorauszusagen war. Will man eine solche Transformation rasch bewirken, so sind zwei Faktoren erforderlich: Kontakt mit Platin und Gegenwart von Wasserstoff. Über welche intermediären Zwischenformen diese eigentümliche Isomerisation vor sich geht, ist uns vorläufig nicht klar.

### 350. O. Seide und J. Gorski: Herstellung und Untersuchung einiger Abkömmlinge des Phenarsazins.

[Aus d. Laborat. d. II. Chem. Instituts d. Techn. Hochschule Moskau.]

(Eingegangen am 14. Juni 1929.)

Die Einwirkung aromatischer und aliphatischer Arsinchloride auf Diphenylamin, Phenyl-*p*-tolyl-amin, Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-amin usw. ist bereits von einer Reihe von Forschern untersucht worden. Da die Bildung des 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazins nach folgender Gleichung verläuft:



so hofften einige von ihnen, in Analogie mit obiger Reaktion durch Anwendung von organischen Arsenchlorid-Verbindungen vom Typus I zu erhalten.



Lewis und Stiegler<sup>1)</sup> beschrieben sogar eine Reihe solcher Verbindungen. Sie teilten mit, daß bei der Reaktion von  $\beta$ -Chlorvinyl-dichlor-arsin mit Diphenylamin bzw. mit Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-amin, „6- $\beta$ -Chlorvinyl-phenarsazin“ bzw. „7- $\beta$ -Chlorvinyl-7.12-dihydro- $\gamma$ -benzo-phenarsazin“ erhalten wird.

Burton und Gibson<sup>2)</sup> prüften die Versuche von Lewis und Stiegler nach und fanden, daß in den beschriebenen Fällen sich nur 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin bildet. Außerdem stellten sie fest, daß bei der Reaktion zwischen Phenyl-dichlor-arsin und Diphenylamin ebenfalls nicht 10-Phenyl-9.10-dihydro-phenarsazin entsteht, sondern nur 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin erhalten wird.

Beinahe zur selben Zeit wurden im hiesigen Laboratorium von S. M. Scherlin<sup>3)</sup> die Arbeiten von Lewis und Stiegler nachgeprüft; die erhaltenen Resultate stimmten mit den Ergebnissen von Burton und Gibson überein. Erst Aeschlimann<sup>4)</sup> gelang es, einige Derivate vom Typus I durch Einwirkung magnesium-organischer Verbindungen auf 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin herzustellen. Es sollen dabei Verbindungen vom Typus II erhalten werden, die bei der weiteren Zersetzung mit Wasser Verbindungen vom Typus I ergeben. Da die oben erwähnten Abkömmlinge des Phenarsazins und ihre Spaltung mit Chlorwasserstoff im Zusammenhang mit

<sup>1)</sup> Lewis u. Stiegler, Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2551 [1925].

<sup>2)</sup> Burton u. Gibson, Journ. chem. Soc. London **1926**, 464—470.

<sup>3)</sup> Scherlin u. Epstein, B. **61**, 1823 [1928]; z. Tl. noch unveröffentlicht.

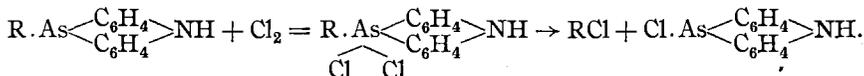
<sup>4)</sup> Aeschlimann, Journ. chem. Soc. London **1927**, 413.

anderen Fragen ein besonderes Interesse besaßen, stellten wir einige dieser Verbindungen nach dem von Aeschlimann benutzten Verfahren her und geben weiter unten eine genauere Beschreibung der Darstellung, sowie ergänzende Angaben über die Eigenschaften der zum Teil schon in der Literatur beschriebenen Verbindungen.

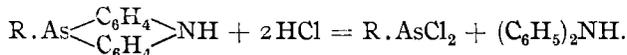
Die Reaktion zwischen 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin und magnesiumorganischen Verbindungen verläuft sehr heftig unter starkem Aufsieden des Äthers. Die Ausbeute ist beinahe theoretisch. Auf diesem Wege erhielten wir Verbindungen vom Typus I, wobei R ein Methyl-, Äthyl-, Phenyl- oder Naphthyl-Radikal bedeutet. Diese Verbindungen sind gut krystallisierende Körper, welche, in konz. Schwefelsäure gelöst, charakteristische Färbungen (orange, rot und carminrot) geben.

Merkwürdig erscheint die Tatsache, daß alle Versuche, das Arsen in der Methyl- und Äthylverbindung nach Rupp<sup>5)</sup> zu bestimmen, zu keinen Resultaten geführt haben. Bei der Analyse der Methylverbindung wird nach Zugabe von Kaliumjodid fast kein Jod ausgeschieden. Die Äthylverbindung verhält sich ähnlich. Jedoch gibt die Arsen-Bestimmung nach obiger Methode bei der Phenyl- und Naphthylverbindung gute Resultate.

Um über die Struktur obiger Verbindungen Klarheit zu schaffen, wirkten wir auf sie mit einer Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff ein, wobei Perchloride entstanden. Bei der Zersetzung dieser Produkte im Vakuum unter Erhitzen erhielten wir das Ausgangsprodukt, das 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin, zurück. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:



Wenn bei der Umsetzung zwischen aliphatischen und aromatischen Arsendichloriden und Diphenylamin, an Stelle der am Arsenatom alkylierten oder arylierten Phenarsazine, nur 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin entstand, so konnte dies dadurch erklärt werden, daß der bei dieser Reaktion frei werdende Chlorwasserstoff auf die als Zwischenprodukte auftretenden tertiären Arsine einwirkt, indem er das Radikal in Form von Kohlenwasserstoff abspaltet. Wir beschlossen daher, die Wirkung des Chlorwasserstoffs auf die von uns dargestellten Verbindungen zu untersuchen. Als wir HCl auf 10-Methyl- und 10-Phenyl-9.10-dihydro-phenarsazin einwirken ließen, erhielten wir in beiden Fällen aber nicht 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin, sondern, unter gleichzeitiger Abspaltung des Arsenatoms, nur Methyl- bzw. Phenyl-dichlor-arsin und salzsaures Diphenylamin. Die Reaktion verläuft anscheinend folgendermaßen:



Die leichte Spaltbarkeit obiger Verbindungen brachte uns auf den Gedanken, auf das 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin mit Chlorwasserstoff einzuwirken. Der Versuch zeigte, daß auch dieses Produkt analog in Arsenrichlorid und salzsaures Diphenylamin zerfällt:



<sup>5)</sup> Rupp, Arch. Pharmaz. **256**, 195 [1918].

Um zu bestimmen, ob die Spaltung der Phenarsazin-Derivate stufenweise stattfindet und sich vielleicht Zwischenprodukte bilden, untersuchten wir noch die Einwirkung äquimolarer Mengen von Chlorwasserstoff und 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin im zugeschmolzenen Rohr beim Erhitzen im Wasserbade. Die Ergebnisse waren dieselben: die Reaktionsprodukte waren Methyl-dichlor-arsin und Diphenylamin.

Somit überzeugten uns unsere Versuche, daß die eingeführten Radikale in den obigen Abkömmlingen des Phenarsazins bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff mit dem Arsenatom abgespalten werden, und daß die Bildung von Phenarsazinchlorid bei den Versuchen von Burton und Gibson, sowie von Scherlin auf andere Weise vor sich gehen muß.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin.

Aus 53 g Methyljodid und 9 g Magnesium-Spänen wurde eine Lösung von Methyl-magnesiumjodid dargestellt. Als vom Magnesium nur noch Spuren übrig geblieben waren, wurden langsam, unter beständigem Schütteln, 50 g 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin, die aus Tetrachlorkohlenstoff-Aceton umkrystallisiert waren, hinzugefügt. Die Reaktion trat momentan unter Lösung des Chlor-phenarsazins ein; es wurde aber noch 20 Min. am Wasserbade, bis zum Verschwinden der letzten Spuren von Chlor-phenarsazin, erwärmt. Der auf diese Weise erhaltene magnesium-organische Komplex wurde unter Eiskühlung vorsichtig mit Wasser zerlegt. Wir trennten den Äther-Auszug ab, trockneten ihn mit Natriumsulfat und verjagten dann den Äther. Hierbei hinterblieb eine gelbliche, feste Masse, die roh 45.5 g wog. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden vollkommen reine Krystalle von 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin erhalten. Diese Verbindung bildet gut krystallisierte, farblose Plättchen, die unlöslich in Wasser sind, in den übrigen Lösungsmitteln sich aber leicht lösen. In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz mit oranger Färbung. Sie reizt die Haut, indem sie Jucken hervorruft. Schmp. 107—108°.

0.2395 g Sbst.: 0.5348 g CO<sub>2</sub>, 0.1043 g H<sub>2</sub>O. — 0.2293 g Sbst.: 0.1398 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Carius).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>NAs. Ber. C 60.75, H 4.67, As 29.18. Gef. C 60.87, H 4.83, As 29.46.

#### II. 10-Äthyl-9.10-dihydro-phenarsazin.

Aus 9.8 g Äthylbromid und 2.16 g Magnesium wurde Äthyl-magnesiumbromid dargestellt und zur Lösung 12 g 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin hinzugefügt. Im übrigen wurde wie bei I verfahren. So ergaben sich 11 g Rohprodukt, die 2-mal aus 50-proz. Alkohol umkrystallisiert wurden. Das 10-Äthyl-9.10-dihydro-phenarsazin stellt farblose Nadeln dar, die bei 71—72° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, in den übrigen Lösungsmitteln jedoch leicht löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelorange gefärbt.

0.2005 g Sbst.: 0.4539 g CO<sub>2</sub>, 0.0970 g H<sub>2</sub>O. — 0.1992 g Sbst.: 0.1152 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Carius).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>NAs. Ber. C 61.99, H 5.16, As 27.67. Gef. C 61.74, H 5.32, As 27.98.

#### III. 10-Phenyl-9.10-dihydro-phenarsazin.

Aus 30 g Brom-benzol und 4.6 g Magnesium-Spänen wurde auf die übliche Weise eine Lösung von Phenyl-magnesiumbromid dargestellt.

Zur Lösung wurden dann portionsweise 25 g gereinigtes 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin zugegeben. Weiter wurde wie bei I beschrieben verfahren. Die Ausbeute an Rohprodukt war 28 g. Das erhaltene 10-Phenyl-9,10-dihydro-phenarsazin wurde aus Alkohol umkrystallisiert, aus welchem es sich in Form farbloser Prismen abscheidet, die in Aceton und Essigester leicht, etwas schwerer in Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff löslich sind. In Wasser ist die Verbindung unlöslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot gefärbt. Schmp. 148—149°.

0.1861 g Sbst.: 0.4624 g CO<sub>2</sub>, 0.0767 g H<sub>2</sub>O. — 0.213 g Sbst.: 10.64 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nach Rupp).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>NAs. Ber. C 67.71, H 4.39, As 23.51. Gef. C 67.70, H 4.57, As 23.50.

#### IV. 10- $\alpha$ -Naphthyl-9,10-dihydro-phenarsazin.

In die aus 15 g  $\alpha$ -Brom-naphthalin und 1.7 g Magnesium-Spänen bereitete Lösung von  $\alpha$ -Naphthyl-magnesiumbromid wurden langsam, unter ständigem Rühren, 10 g 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin eingetragen, das sich hierbei leicht auflöste. Im übrigen wurde wie unter I beschrieben verfahren. Ausbeute an Rohprodukt, zusammen mit dem gebildeten Naphthalin, 16 g. Das Rohprodukt wurde zunächst vom Naphthalin befreit und dann 2-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Hierbei scheidet sich die Verbindung in farblosen Prismen ab, die bei 154—155° schmelzen und leicht in Aceton und Essigester löslich sind. In Alkohol sind sie schwer und in Wasser unlöslich. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit carminroter Farbe auf.

0.2253 g Sbst.: 0.5895 g CO<sub>2</sub>, 0.0892 g H<sub>2</sub>O. — 0.2211 g Sbst.: 9.70 ccm  $n_{10}$ -Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nach Rupp).

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>NAs. Ber. C 71.54, H 4.33, As 20.32. Gef. C 71.23, H 4.30, As 20.42.

#### V. Einwirkung von Chlor auf 10-Methyl-9,10-dihydro-phenarsazin.

5 g Phenarsazin-Derivat wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und dann zur Lösung, unter Kühlung und beständigem Schütteln, die berechnete Menge Chlor, etwa 1.38 g, ebenfalls in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, hinzugefügt. Die ersten Tropfen der Chlor-Lösung rufen sofort eine gelbliche Fällung von Perchlorid hervor. Nachdem alles Chlor hinzugefügt war, wurde der Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbade abdestilliert. Im Kolben blieb ein dickflüssiges, dunkelrotes Öl. Das erhaltene Perchlorid wurde durch Erhitzen zunächst etwa 15 Min. auf 130°, dann etwa 30 Min. im Ölbad im Vakuum auf 80° zerlegt. Das im Kolben verbliebene Produkt wurde in siedendem Xylol gelöst, aus welchem sich nach einiger Zeit bräunliche Krystalle ausschieden. Nach weiterer Krystallisation aus demselben Lösungsmittel wurden gelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmp. 191—192° erhalten. Eine Mischprobe mit reinem 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin schmolz bei 191°. Der Schmelzpunkt der Mischprobe, sowie andere Eigenschaften zeigten, daß das bei der Spaltung des Perchlorids erhaltene Produkt mit dem 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin identisch war.

#### VI. Einwirkung von Chlor auf 10-Phenyl-9,10-dihydro-phenarsazin.

Es wurde ebenso wie bei V verfahren. 3 g 10-Phenyl-9,10-dihydro-phenarsazin und 1.33 g Chlor, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, wurden in

Arbeit genommen. Das erhaltene Perchlorid wurde durch 1-stdg. Erhitzen bei 150–160° und 8 mm Druck im Ölbad zerlegt. Das erhaltene Produkt wurde aus siedendem Xylol umkrystallisiert, wobei sich gelbe Nadeln vom Schmp. 189–190° ausschieden. Die Mischprobe mit 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin schmolz bei 190–191°. Somit ist das Spaltungsprodukt mit 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin identisch.

#### VII. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin.

In 8 g 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin, die sich in einem mit Kühler und Vorlage verbundenen Destillierkolben befanden, wurde, unter Erwärmen auf dem Ölbad, während 1 Stde. ein langsamer Strom von Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Temperatur des Ölbad wurde 45 Min. bei 100–110° und 15 Min. bei 140–150° gehalten. Zwischen 135–140° destillierte ein schwachgelbes Öl in die Vorlage über. Im Kolben hinterblieb eine feste Masse, die mit weißen, nadelförmigen Krystallen durchsetzt war. Das in der Vorlage angesammelte Öl wurde bei gewöhnlichem Druck destilliert. Es siedete bei 132–133° und hatte einen stark reizenden Geruch. In kaltem Wasser zersetzte es sich sehr langsam. Die obigen, sowie andere Eigenschaften zeigen, daß das erhaltene Öl Methyl-dichlor-arsin darstellt. Die Ausbeute war etwa 4 g.

Die feste, im Kolben zurückgebliebene Masse wurde mit 15-proz. Natronlauge durchgeschüttelt, von der Lauge abfiltriert und aus Petroläther umkrystallisiert. Hierbei schieden sich farblose Blättchen aus, die alle charakteristischen Eigenschaften des Diphenylamins besaßen. Schmp. der Mischprobe mit Diphenylamin: 53°.

#### VIII. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf 10-Phenyl-9.10-dihydro-phenarsazin.

Wie unter VII beschrieben, wurde während 1 Stde. in 8 g 10-Phenyl-9.10-dihydro-phenarsazin Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Temperatur des Ölbad wurde 45 Min. bei 140–150° während 15 Min. bei 170–180° gehalten. In der Vorlage sammelten sich nur einige Tropfen eines gelblichen Öles an, im Kühlrohr traten Krystalle auf. Im Destillierkolben hinterblieb eine blaugefärbte Flüssigkeit von starkem, reizendem Geruch. Sie wurde im Vakuum überdestilliert. Bei 117–120° unter 7 mm Druck ging eine Flüssigkeit über, die bei nochmaliger Destillation unter gewöhnlichem Druck bei 252–253° sott. Ihre anderen Eigenschaften und der Vergleich mit synthetischem Phenyl-dichlor-arsin beweisen, daß sie mit Phenyl-dichlor-arsin identisch ist. Erhalten wurden 3.5 g.

Die feste Masse, die nach dem Abdestillieren des Phenyl-dichlor-arsins im Kolben zurückblieb, wurde zusammen mit den Krystallen, die sich im Kühler abgesetzt hatten, mit 15-proz. Natronlauge behandelt und dann aus Petroläther umkrystallisiert. Hierbei schieden sich farblose Blättchen aus, die bei 53° schmolzen. Die Mischprobe mit Diphenylamin schmolz ebenfalls bei 53°.

Das 10-Phenyl-9.10-dihydro-phenarsazin spaltete sich also in Phenyl-dichlor-arsin und Diphenylamin.

IX. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf 10-Methyl-9,10-dihydro-phenarsazin in äquimolaren Verhältnissen.

8 g 10-Methyl-9,10-dihydro-phenarsazin wurden in ein Einschmelzrohr gebracht und dazu die berechnete Menge Chlorwasserstoff in Chloroform-Lösung hinzugefügt. Das Arsin löste sich sofort vollkommen auf. Das zugeschmolzene Rohr wurde 6 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war kein Überdruck zu bemerken. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieb ein dickflüssiges, dunkles Öl von stark reizendem Geruch. Es wurde bei gewöhnlichem Druck der fraktionierten Destillation unterworfen. Zwischen 129–135° ging ein hellgelbes Öl über, und darauf bei 299–303° ein Öl, das sofort zu Krystallen erstarrte. Im Kolben hinterblieb unverändertes Methyl-dihydro-phenarsazin.

Das bei 129–135° siedende Öl wurde nochmals überdestilliert und schließlichs bei 132–135°. Es besitzt einen stark reizenden Geruch und wird von Wasser langsam zersetzt. Auch die anderen Eigenschaften beweisen, daß es Methyl-dichlor-arsin darstellt. Das krystallisierende Öl siedete bei nochmaliger Destillation bei 301–302°. Es krystallisierte aus Petroläther in Blättchen vom Schmp. 54°, die als Diphenylamin identifiziert wurden.

X. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin.

In 15 g 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin wurde, wie oben beschrieben, bei 160–165° 1½ Stdn. Chlorwasserstoff eingeleitet und danach das Einleiten noch einige Zeit bei 180° fortgesetzt. Nach 20 Min. langem Einleiten von Chlorwasserstoff schmolz das Chlor-phenarsazin und färbte sich dunkelblau. In der Vorlage sammelte sich eine Flüssigkeit an, die unter gewöhnlichem Druck bei 130–131° siedete. Sie wurde von Wasser sofort unter Abscheidung von Arsentrioxyd zersetzt. Dies beweist, daß Arsen-trichlorid vorlag; von diesem wurden 4 g erhalten.

Die im Kolben zurückgebliebene Masse enthielt etwas nicht in Reaktion getretenes Chlor-dihydro-phenarsazin und salzsaures Diphenylamin. Das Diphenylamin wurde, wie oben beschrieben, gereinigt und schmolz dann bei 53°. Eine Mischprobe mit Diphenylamin schmolz ebenfalls bei 53°.

Die Untersuchung von Abkömmlingen des Phenarsazins vom beschriebenen Typus und deren Spaltung mit Chlorwasserstoff wird fortgesetzt.

**351. Harry Sobotka: Zur Existenz des *p*-Indol-Ringes.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Mount Sinai Hospitals, New York, und aus d. Lucius N. Littauer Laborat. d. New York University, New York.]

(Eingegangen am 21. Juni 1929.)

Die Möglichkeit der Verknüpfung zweier nicht *ortho*-ständiger Wasserstoffatome des Benzolkerns durch eine zwei- bis drei-gliedrige Brücke, die zu Verbindungen vom Typus eines *para*-Indols führen könnte, wurde von R. Willstätter und M. Bommer bezweifelt. Sie schreiben<sup>1)</sup>: „Eine Ausnahme scheint das Dihydro-*para*-indol von J. v. Braun<sup>2)</sup> zu bedeuten.

<sup>1)</sup> R. Willstätter und M. Bommer, A. **422**, 15, u. zw. 25 [1921].

<sup>2)</sup> J. v. Braun, B. **45**, 1274 [1912].