

abfiltriert und getrocknet; Ausbeute 0.92 g. Aus Benzol oder Toluol kristallisiert es fast farblos, in schwach gelblichen Stäbchen, die unt. Zers. oberhalb 305° schmelzen.

Im Gegensatz zum anomalen Verhalten des *meso*-Anthramins gegen diazotierende Reagenzien, die Anthrachinon und Diamino-dianthracyl liefern⁷⁾, verhält sich das *meso*-Dianthracylamin gegen diazotierende Mittel ganz normal. Seine Diazotierung verläuft leichter in alkohol. Lösung (*meso*-Dianthracylamin-Hydrochlorid löst sich in Alkohol mit gelber Farbe). Gibt man zur diazotierten salzsauren Lösung eine alkohol. β -Naphthol-Lösung zu, so entsteht ein schöner, kirschroter Azofarbstoff; beim Stehen wird die Färbung gelblicher, dann kirschrot-braun, wobei ein brauner Farbstoff sich ausscheidet. Bei der Kupplung mit anderen Oxy-Derivaten des Naphthalins und dessen Sulfonsäuren erhält man gelbe, rote und braune Farbstoffe, die nicht näher untersucht wurden.

0.1430 g Sbst.: 0.4734 g CO₂, 0.0664 g H₂O (Verbrennen mit CuO).
C₂₈H₁₉N. Ber. C 91.02, H 5.19. Gef. C 91.42, H 5.20.

395. Wilhelm Steinkopf und Hermann Dudek: Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, XV.¹⁾: Über die Existenz der Arseno-azo-Bindung und über das Phospho-arseno-benzol.

[Aus d. Institut für organ. Chem. d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 17. August 1929.)

Körper, die Stickstoff an Arsen gebunden haben, gibt es mehrere²⁾. Sie alle werden durch Feuchtigkeit außerordentlich leicht unter Sprengung der As-N-Brücke hydrolysiert. Arseno-azo-benzol, C₆H₅.As:N.C₆H₅, das eine Mittelstellung zwischen Arsenobenzol und Azobenzol einnehmen sollte, ist nicht bekannt. Es entsteht nicht aus Phenyl-dichlor-arsin und Anilin, weil nur ein Wasserstoffatom des Anilins unter Bildung von C₆H₅.As(Cl).NH.C₆H₅ reagiert²⁾. Auch das Phospho-arseno-benzol, C₆H₅.P:As.C₆H₅, ist nur in Form gemischter Arsen-Phosphor-Verbindungen bekannt, die durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Arsindichloride und Arsinoxyde entstehen³⁾.

Uns interessierten diese Körper besonders wegen ihrer Farbe. Reinstes Arsenobenzol ist weiß⁴⁾, Azobenzol ziegelrot. Es sind gemischte Vertreter von diesem Typus bekannt, Arseno-stibino- und Arseno-bismuto-Verbindungen. Sie sind braun bis schwarz, und Ehrlich und Karrer⁵⁾ geben Spannungs-Erscheinungen⁶⁾ der unsymmetrischen Atombindung und dadurch

⁷⁾ B. **40**, 518 [1907].

¹⁾ 14. Mitteilung: Steinkopf u. Dudek, B. **61**, 1911 [1928].

²⁾ z. B. Michaelis, A. **320**, 291 [1902]. Schiff, Compt. rend. Acad. Sciences **56**, 268, 1095 [1863]. Anschütz u. Meyer, A. **261**, 279 [1890] u. a.

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 269699; Zusatz-Pat. 269700. — Die sich im III. Bande der „Lit.-Reg. d. Organ. Chemie“ auf S. 850 unter C₁₂H₁₀PAs findende Angabe „B., E., Deriv.“ ist nicht zutreffend; es muß heißen: „B., E. von Deriv.“.

⁴⁾ Michaelis u. Schäfer, B. **46**, 1742 [1913].

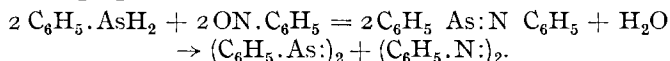
⁵⁾ B. **46**, 3564 [1913].

⁶⁾ Übrigens ist diese Spannung bei den Arseno-stibino-Verbindungen offenbar recht gering, denn Ehrlich u. Karrer beschreiben sie als Substanzen etwa von den Eigenschaften der Arsenverbindungen.

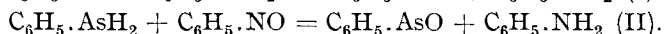
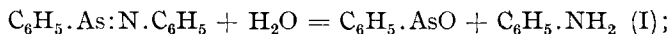
bedingten ungesättigten Charakter als Grund der Farbe an. Indessen handelt es sich hier um Verbindungen mit stark auxochromen Oxy- und Aminogruppen, so daß sie nicht zum Vergleich der unsubstituierten Grundkörper herangezogen werden können.

Die Darstellung des Arseno-azo-benzols wurde aus Nitroso-benzol und Phenylarsin in Alkohol-Äther versucht, wobei allerdings die dabei eintretende Wasser-Abspaltung ungünstig, nämlich hydrolysierend, wirken konnte. Augenblicklich eingetretener Farbumschlag in rein gelb und geringe Temperatur-Steigerung zeigten vollzogene Reaktion. Zunächst blieb alles gelöst, nach längerem Stehen fiel zunehmend ein weißer Niederschlag, Arsenobenzol, und die Farbe vertiefte sich nach orange. Aus dem Filtrat wurde Phenylarsinoxid isoliert; das restierende Öl gab mit Wasserdampf Anilin und Azobenzol.

Der Versuch ist folgendermaßen zu erklären: Die gelbe Farbe und das Vorhandensein einer Lösung zeigen, daß zwar Reaktion eingetreten, unlösliches Arsenobenzol und orangerotes Azobenzol primär aber nicht vorhanden waren. Man muß daher wohl als primäres Reaktionsprodukt Arseno-azo-benzol annehmen, das sich sekundär zu Arsenobenzol und Azobenzol disproportionierte:

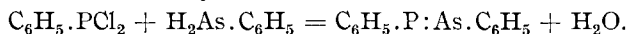


Diese Reaktion verlief in der Kälte zu 41%, bei einem weiteren Versuch, bei dem 1 Stde. gekocht wurde, zu 71%. Zugabe von Calciumoxyd, um entstehendes Wasser zu binden, erhöhte sie nur auf 76%. Daneben verläuft die Bildung von Phenylarsinoxid und Anilin entweder durch teilweise Hydrolyse des Arseno-azo-benzols (I), oder durch direkten Umsatz der Ausgangs-Komponenten (II):



Der gelben Lösungsfarbe nach ist die As:N-Bindung nur ein schwacher Chromophor. Der Labilität der Verbindung nach hätte man entsprechend der Ehrlich-Karrerschen Auffassung eine tiefere Farbe erwarten sollen.

Die Darstellung des Phospho-arseno-benzols geschah aus Phosphorylchlorid und Phenylarsin:



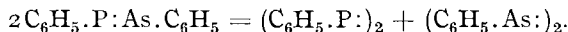
In ätherischer Lösung trat Reaktion erst beim Abdestillieren des Lösungsmittels bei etwa 50° ein. Es entstand ein gelblichweißer, unter dem Mikroskop homogen erscheinender Körper vom Schmp. 181°, der sich leicht in heißem Benzol löste. An der Luft oxydierte er sich. Unter Kohlensäure krystallisierte aus dem Benzol Arsenobenzol aus. Die Analyse stimmte (etwas zu wenig C; das liegt an der Schwerverbrennlichkeit solcher Substanzen) auf Phospho-arseno-benzol.

Ein molekulares Gemisch von Phosphobenzol und Arsenobenzol, das dieselben Analysenwerte ergeben würde, kann nicht vorgelegen haben, da ein solches, abgesehen von der Homogenität des Körpers, sicher niedriger und uneinheitlicher geschmolzen wäre.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß der Körper nicht gereinigt werden konnte, kann man sagen, daß die sehr labile P:As-Bindung nicht

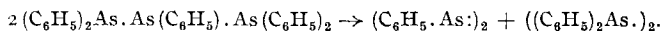
stärker chromophor als die As:As-Bindung ist. Auch Arsenobenzol wird, wenn nicht völlig rein, schwach gelblich erhalten.

Auch das Phospho-arseno-benzol disproportioniert in Arsenobenzol und Phosphobenzol:



Aus Benzol konnte zwar nur Arsenobenzol isoliert werden, aus Xylol schieden sich aber uneinheitliche Krystalle ab, in denen sich Phosphobenzol nachweisen ließ.

Im Anschluß an diese Untersuchungen eine Richtigstellung: Steinkopf und Smie⁷⁾ haben durch Einwirkung primärer Arsine auf sekundäre Halogen-arsine bzw. sekundärer Arsine auf primäre Halogen-arsine Verbindungen wie das Triphenyl-chlor-diarsin, Triphenyl-diarsin, Pentaphenyl-triarsin u. a. dargestellt. Da diese vermeintlichen Körper sehr labil waren und die Analysen im allgemeinen (Triphenyl-chlor-diarsin wurde analysiert) nichts sagten, wurde ihre Konstitution zumeist durch Abbau mit Jodmethyl durch die quantitative Bestimmung der Zerfallsprodukte ermittelt. Die gleichen Zerfallsprodukte müßten aber auch entstehen, wenn statt der oben angegebenen Produkte deren Disproportionierungs-Produkte sich gebildet hätten, wenn also z. B. statt des Pentaphenyl-triarsins ein molekulares Gemisch von Arsenobenzol und Phenylkakodyl im Verhältnis 1 : 2 vorgelegen hätte:



Nun teilte mir Hr. Kollege St. Goldschmidt in dankenswerter Weise mit, daß er, zufällig mit gleichen Problemen beschäftigt, mit E. Littmann⁸⁾ gefunden hätte, daß in den von ihm geprüften Fällen eine solche Disproportionierung tatsächlich stattgefunden hätte. Wir haben daher die Darstellung des Triphenyl-chlor-diarsins und Triphenyl-diarsins nachgearbeitet. Dabei konnten wir jetzt ebenfalls aus Diphenylarsin und Phenyl-dichlor-arsin beim Arbeiten in Äther das früher erhaltene und analysierte Triphenyl-chlor-diarsin nicht mehr beobachten; es entstanden nur Phenyl-kakodyl und Arsenobenzol, so daß die Reaktion nach der Bruttogleichung verlaufen ist: $4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH} + 2\text{Cl}_2\text{As}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 = 2((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}\cdot)_2 + (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{As}:)_2 + 4\text{HCl}$.

Anders in Petroläther. Hier fanden sich höchstens Spuren von Phenylkakodyl, daneben Arsenobenzol und Diphenyl-chlor-arsin in Mengen, die der Gleichung entsprechen: $2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsH} + 2\text{Cl}_2\text{As}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{As}:)_2 + 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}\cdot\text{Cl} + 2\text{HCl}$.

Das sind aber die Disproportionierungs-Produkte des Triphenyl-chlor-diarsins: $2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}\cdot\text{AsCl}(\text{C}_6\text{H}_5) = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{As}:)_2 + 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{As}\cdot\text{Cl}$, und es liegt der Gedanke nahe, daß sie aus diesem entstanden sind.

Bei der Einwirkung von Phenylarsin auf Diphenyl-chlor-arsin konnten wir die Goldschmidtsche Angabe voll bestätigen. Es entstanden nur Arsenobenzol und Phenylkakodyl. Wir können daher die Existenz auch der übrigen, in der Arbeit von Steinkopf und Smie angegebenen Verbindungen nicht mehr aufrecht erhalten.

Beschreibung der Versuche.

Nitroso-benzol und Phenylarsin.

4.25 g Nitroso-benzol, in 50 ccm absol. Alkohol und 50 ccm Äther gelöst, wurden zu einer Lösung von 6.1 g Phenylarsin in 50 ccm Äther in Kohlendioxyd-Atmosphäre unter Eiskühlung zugetropft. Die grüne Lösungsfarbe des Nitroso-benzols ging fast augenblicklich in gelb über. Nach längerem Stehen fielen allmählich weiße Krystalle unter Übergang der gelben Farbe in orange. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Alkohol 2.5 g Arsenobenzol vom Schmp. 193—200°.

0.1700 g Sbst.: 22.15 ccm $n_{10}^2\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{As}_2$. Ber. As 49.28. Gef. As 48.84.

⁷⁾ B. 59, 1453 [1926].

⁸⁾ Dissertat., Berlin.

Das Filtrat gab nach dem Eindampfen ein rotoranges Öl, aus dem mühsam schmierige Krystalle erhalten wurden. Durch Waschen mit Benzin, Lösen in Aceton und teilweises Verdunsten desselben sowie durch Waschen mit Äther wurden sie gereinigt. Schmp. 120—128°; für Phenylarsinoxyd angegeben 119—120°.

0.1700 g Sbst.: 19.85 ccm n_{10}° -Na₂S₂O₃.

C₆H₅OAs. Ber. As 44.62. Gef. As 43.77.

Augenscheinlich war das Oxyd durch etwas Phenyl-arsinsäure verunreinigt.

Das verbleibende, dunkelrotgelbe Öl wurde mit Wasserdampf destilliert. Zuerst ging Anilin über (Chlorkalk-Reaktion); als orangerote Krystalle erschienen, wurde die Destillation abgebrochen und der Kolbenrückstand mit Äther ausgezogen. Durch Verdampfen rote Blättchen. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin 53—63°. Mit Azobenzol keine Schmelzpunkts-Depression.

Phospho-arseno-benzol.

7.35 g Phenylarsin und 8.66 g Phosphorylchlorid in 30 ccm Äther reagierten erst, als bei 50° Wasserbad-Temperatur der Äther fast völlig abdestilliert war, dann aber plötzlich unter heftiger Chlorwasserstoff-Entwicklung. Die entstehende, gelbstichig weiße Krystallmasse zeigte unter dem Mikroskop feine Nadeln. Schmp. des Phospho-arseno-benzols nach dem Waschen mit Alkohol und Äther 181°.

3.596 mg Sbst.: 7.030 g CO₂, 1.195 g H₂O. — 0.2738 g Sbst.: 0.5468 g CO₂ (Messinger). — 0.1932 g Sbst.: 14.85 ccm n_{10}° -Na₂S₂O₃.

C₁₂H₁₀PAs. Ber. C 55.36, H 3.87, As 28.81. Gef. C 53.72, 54.48, H 3.75, As 28.81.

Umkrystallisieren des Phospho-arseno-benzols aus Benzol gab Arsenobenzol vom Schmp. 199—203°. Lösen in Xylol und 2-stdg. Erhitzen der Lösung auf 130° gab uneinheitliche Krystalle, feine weiße Nadeln und größere gelbe Blättchen. Das Gemisch begann bei 146—148° zum Teil zu schmelzen; bei 201° war die Schmelze klar. Schmp. der mechanisch ausgelesenen gelben Blättchen 138—145°. Angegeben für Phosphobenzol 149 bis 150°.

Aus Benzol gab das Krystallgemisch wieder nur Arsenobenzol.

396. Paul Levy: Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Abietinsäure und einige Abkömmlinge derselben.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August 1929.)

Für die Konstitutions-Ermittlung der den Hauptbestandteil des amerikanischen Kolophoniums bildenden Abietinsäure, C₂₀H₃₀O₂, hat man sich vorwiegend des oxydativen Abbaus mit Kaliumpermanganat bedient, wobei auf Grund der Arbeiten von Ruzicka, Dupont und Levy meistens Oxy-säuren erhalten worden sind, die noch in nächster Beziehung zu der Abietinsäure stehen. Nach den Untersuchungen von Ruzicka, Meyer und Pfeiffer¹⁾ können aber auch — zumal bei Anwendung eines

¹⁾ Helv. chim. Acta 8, 645 [1925].