

422. G. Rasuwajew: Merichinoide Derivate der Phenarsazin-Reihe, III. Mitteil.: Reduktion von Derivaten des 9.10-Dihydro-phenarsazins mit Ameisensäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Akademie d. Wissenschaften, Leningrad.]

(Eingegangen am 6. Mai 1929.)

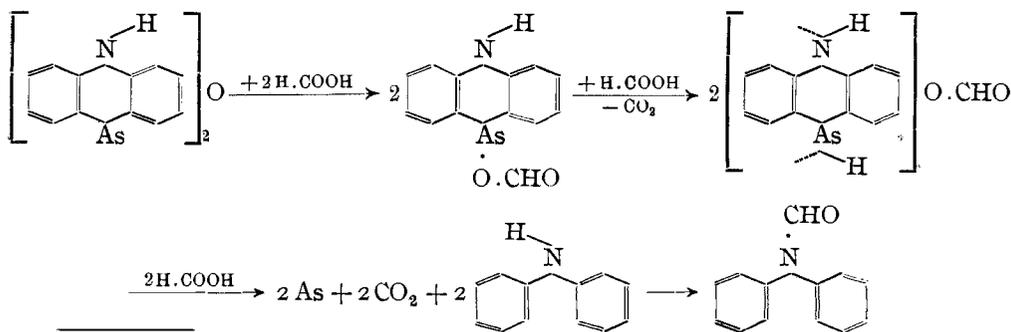
Bereits in der ersten Mitteilung¹⁾ wurde die Bildung intensiv gefärbter Lösungen bei der Reduktion von Derivaten des Dihydro-phenarsazins mit Ameisensäure festgestellt. Das hierbei angelagerte Wasserstoffatom wird von den entstehenden *meri*-chinoiden Verbindungen durch Luft-Sauerstoff unter Rückbildung der Ausgangsverbindung sehr leicht abgespalten, die ihrerseits beim Erwärmen wiederum das intensiv gefärbte Halbradikal liefert. Jedoch scheidet sich bei mehrfacher Reduktion und Oxydation der Lösung ein ständig zunehmender Niederschlag aus, und schließlich tritt beim Erwärmen keine Färbung mehr ein, d. h. die Ausgangsverbindung wird nicht mehr regeneriert.

Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, den Reaktions-Mechanismus näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde eine bestimmte Quantität von 9.10-Dihydro-phenarsazin-oxyd mit Ameisensäure erwärmt; die entstandene gefärbte Lösung wurde mit Sauerstoff durch Schütteln entfärbt, dann wieder erwärmt usw., bis die beim Erwärmen eintretende Färbung ausblieb. Der während der Reaktion entstandene braune Niederschlag wurde als fast reines Arsen identifiziert. In der Lösung wurden nach der Reaktion Phenarsazinsäure und noch eine andere, arsen-freie Verbindung gefunden.

Folglich gehen hier zwei Reaktionen vor sich: als erste die Phenarsazinsäure-Bildung, worüber schon in der II. Mitteilung²⁾, bei Beschreibung der Oxydation berichtet wurde; als zweite die Zerstörung der Dihydro-phenarsazin-Moleküle unter Arsen-Abscheidung. Das zahlenmäßige Verhältnis zwischen den beiden Reaktionen schwankt stark. Je stärker der Oxydationsprozeß, desto größer die Ausbeute an Phenarsazinsäure, und umgekehrt, je stärker die Reduktion, desto größer der Zerfall des Phenarsazin-Moleküls.

Letztere Reaktion erweist sich schließlich als ein mehr in die Tiefe dringender Reduktionsvorgang. Wenn man Dihydro-phenarsazin-Derivate längere Zeit mit Ameisensäure erwärmt, so scheidet sich das gesamte Arsen im Niederschlag aus; erwärmt man bis zur Entfärbung, so entweicht langsam Kohlensäure, und die Lösung enthält dann in theoretischer Menge *N*-Formyl-diphenylamin.

Die Reaktion geht mithin folgendermaßen vor sich:

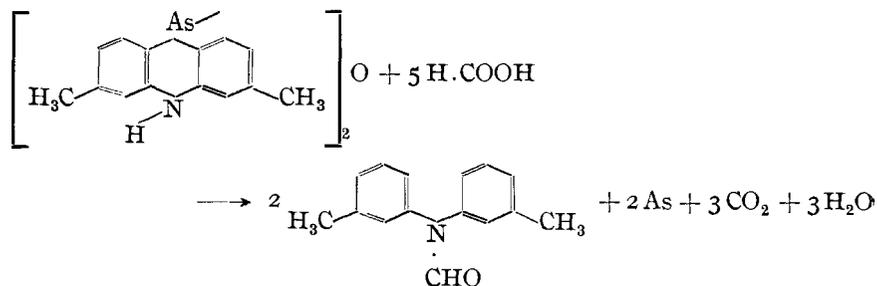


¹⁾ B. 62, 610 [1929].

²⁾ B. 62, 1208 [1929].

Die quantitativen Bestimmungen des sich während der Reaktion ausscheidenden CO_2 stehen mit dieser Theorie in Übereinstimmung, d. h. es kommen genau $1\frac{1}{2}$ Mol. CO_2 auf 1 Mol. Dihydro-phenarsazin. Überhaupt verläuft die ganze Reaktion quantitativ, sie ist mit keinen Nebenprozessen verbunden.

Eine solche mit Arsen-Ausscheidung verbundene Reaktion kann man bei allen Dihydro-phenarsazin-Derivaten, die fähig sind, tiefgefärbte Lösungen von halbfreien Radikalen zu bilden, feststellen. Quantitativ ist die Reaktion nur noch beim 3,6-Dimethyl-9,10-dihydro-phenarsazin-oxyd untersucht worden. Sie verläuft nach der Formel:



ebenso leicht wie die erste.

Beschreibung der Versuche

(unter Mitwirkung von W. Malinowski).

Auf einander folgende Reduktionen und Oxydationen.

Die ameisensaure Lösung des 9,10-Dihydro-phenarsazin-oxys befand sich in einem mit angeschmolzenem Kühler versehenen Gefäß. Die beim Erwärmen erhaltene, intensiv gefärbte Lösung wurde abgekühlt und durch Schütteln mit Luft entfärbt, dann wieder erwärmt, usw., bis dauerndes Erwärmen keine Färbung mehr hervorrief. Nach Beendigung der Reaktion wurde der ausgeschiedene braune Niederschlag abfiltriert. Die Analyse zeigte, daß er hauptsächlich aus Arsen bestand; letzteres enthielt jedoch noch eine beträchtliche Menge von okkludiertem Oxyd, worauf die typische rote Färbung hinwies, die durch konz. Schwefelsäure erzeugt wurde. Es ist äußerst schwer, das Arsen völlig vom Oxyd zu befreien; am besten eignet sich hierzu mehrfache Extraktion mit heißem Eisessig oder wiederholtes Behandeln mit Schwefelsäure, bis keine Rotfärbung mehr eintritt.

Das Filtrat vom Arsen-Niederschlag wurde eingedampft und dem Rückstande durch heißen verd. Alkohol das *N*-Formyl-diphenylamin entzogen; nach dem Erkalten des Auszuges bildete es große Krystalle, die, aus Alkohol umgelöst, bei 72° schmolzen.

Nachdem das Formyl-diphenylamin extrahiert war, wurde die restliche Menge Phenarsazinsäure in Lauge gelöst und mit Säure wieder ausgeschieden.

Versuch I. 1.6507 g Oxyd, gelöst in 75 ccm Ameisensäure; entfärbt nach 86-malig. Erwärmen; 0.1106 g amorpher Niederschlag, enthaltend 77.13% As.

Versuch II. 1.9051 g Oxyd, gelöst in 75 ccm Ameisensäure; entfärbt nach 92-malig. Erwärmen; im Niederschlag 0.100 g As.

Bestimmung der Phenarsazinsäure: I. 0.2532 g Sbst.: 9.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronauge; ber. 9.21 ccm. — II. 0.2992 g Sbst.: 11.16 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge; ber. 10.9 ccm.

Reduktion des 9.10-Dihydro-phenarsazin-oxyds.

Die ameisensaure Lösung des Oxyds wurde in einem mit angeschmolzenem Kühler versehenen Gefäß 12—15 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgefäß war mit Stickstoff gefüllt, um die Oxydation der hierbei entstandenen *meri*-chinoiden Verbindung zu verhindern. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung von dem braunen Niederschlag abfiltriert, mit Wasser verdünnt und neutralisiert. Das hierdurch ausgeschiedene *N*-Formyl-diphenylamin wurde mit Äther extrahiert; aus verd. Alkohol umkrystallisiert, schmolz es bei 72—73°.

Der braune Niederschlag wurde sorgfältig mit Aceton gewaschen; eine Gesamtarsenbestimmung zeigte, daß er fast reines Arsen darstellte.

Zur Bestimmung des sich bei der Reaktion ausscheidenden Kohlendioxyds wurde der Kühler des Reaktionsgefäßes mit einem mit Schwefelsäure gefüllten Schlangenrohr, dann mit zwei mit *n*-Alkalilauge gefüllten Drexel-Gefäßen verbunden. Vor dem Beginn der Reaktion wurde durch den Apparat ein Stickstoff-Strom geleitet; dann wurde das Reaktionsgefäß 14 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt; schließlich wurde wieder Stickstoff durch den Apparat geleitet, um das gesamte Kohlendioxyd zu verdrängen. Das Reaktionsgefäß wurde hierbei gut gekühlt. Das Kohlendioxyd wurde durch Titration bestimmt.

Bestimmung des abgeschiedenen Arsens: I. 5.6622 g Oxyd, gelöst in 150 ccm Ameisensäure, lieferten 1.8507 g Niederschlag, enthaltend 88.01 % As, d. h. 96.1 % d. Th., und 3.74 g Formyl-diphenylamin, d. h. 83.9 % d. Th. — II. 8.3110 g Oxyd, gelöst in 150 ccm Ameisensäure, lieferten 2.7326 g Niederschlag, enthaltend 89.19 % As, d. h. 97.8 % d. Th., und 5.905 g Formyl-diphenylamin, d. h. 90.2 % der Theorie.

Bestimmung des abgeschiedenen Kohlendioxyds: I. 1.9290 g Oxyd, gelöst in 75 ccm Ameisensäure, lieferten 0.5108 g CO₂, d. h. 100.3 % d. Th. — II. 2.2555 g Oxyd, gelöst in 75 ccm Ameisensäure, lieferten 0.8003 g CO₂, d. h. 100.8 % der Theorie.

Bestimmung des abgeschiedenen Arsens nach Behandlung mit Schwefelsäure: 0.1079 g Sbst.: 26.92 ccm $\frac{1}{10}$ -*n*. Jodlösung. Gef. As 93.5 %.

Analyse des Formyl-diphenylamins. 0.2144 g Sbst.: 0.6217 g CO₂, 0.1112 g H₂O. — 0.3512 g Sbst.: 22.2 ccm N (23°, 759 mm). — 0.3311 g Sbst.: 21.2 ccm N (24°, 757.7 mm). — 0.6942 g Sbst. in 25.8 g Benzol: $\Delta = 0.710^0$.

C₁₃H₁₁ON. Ber. C 79.10, H 5.63, N 7.10, Mol.-Gew. 197.1.

Gef. „ 79.08, „ 5.80, „ 7.15, 7.17, „ 193.0.

Reduktion des 3.6-Dimethyl-9.10-dihydro-phenarsazin-oxyds.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde von der Einwirkung von Arsenrichlorid auf Di-*m*-tolylamin ausgegangen. Ihre Reduktion wurde ebenso ausgeführt wie die des 9.10-Dihydro-phenarsazin-oxyds.

Versuch I: 1.8485 g Oxyd, gelöst in 80 ccm Ameisensäure, lieferten 0.5366 g Niederschlag, enthaltend 87.91 % As, d. h. 92.51 % d. Th., und 0.4405 g CO₂, d. h. 100.4 % der Theorie.

Versuch II: 1.8241 g Oxyd, gelöst in 80 ccm Ameisensäure, lieferten 0.4779 g Niederschlag, enthaltend 87.72 % As, d. h. 85.25 % d. Th., 0.4313 g CO₂, d. h. 99.61 % d. Th., und 1.35 g *N*-Formyl-di-*m*-tolylamin, d. h. 90.6 % d. Th. (Schmp. 85—86°).

Analyse des *N*-Formyl-di-*m*-tolylamins: 0.2522 g Sbst.: 13.6 ccm N (22°, 759.3 mm). — 0.7561 g Sbst. in 27.27 g Benzol: $\Delta = 0.635^0$.

C₁₅H₁₆ON. Ber. N 6.22, Mol.-Gew. 225.1. Gef. N 6.12, Mol.-Gew. 221.4.