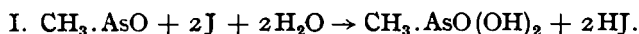


### 19. G. A. Rasuwajew und W. S. Malinowski: Oxydation heterocyclischer Arsenverbindungen durch Jod.

[Aus d. Institut für hohe Drucke, Leningrad.]

(Eingegangen am 17. September 1930.)

Nach vorhandenen Literatur-Angaben sind einige As<sup>III</sup>-Verbindungen sehr leicht durch Jod oxydierbar. Die Reaktion verläuft so glatt, daß sie sich zur quantitativen Bestimmung des 3-wertigen Arsens in seinen Derivaten gut eignet. Diese Oxydation ist bereits an Methyl- und Phenyl-Derivaten des Arsens untersucht worden: Dehn<sup>1)</sup> hat die Oxydation des Methylarsins und des Methyl-dijod-arsins, Bougault<sup>2)</sup> die des Methylarsinoxyds beschrieben, die nach der Gleichung verläuft:

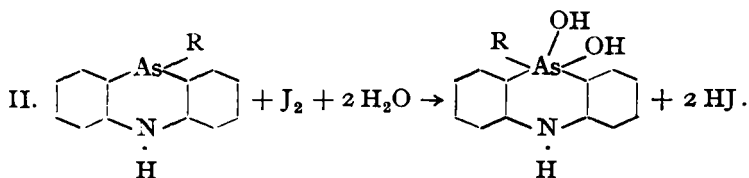


Viel eingehender hat sich Fleury<sup>3)</sup> mit der Oxydation des As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und seiner Phenyl-Derivate beschäftigt. Er untersuchte das Gleichgewicht dieser Reaktionen, die Oxydations-Geschwindigkeiten, den Einfluß der Lösungsmittel und den des HJ bzw. NaJ. Die Oxydation geht mit der Einführung von Phenylgruppen in das Molekül As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> energischer vonstatten. Zur quantitativen Bestimmung wird in Gegenwart von Bicarbonat in alkoholisch-wäßrigen Lösungen, im Falle des Triphenyl-arsins in Gegenwart von Benzol oder Chloroform titriert.

Dieses Verfahren erwies sich als sehr geeignet für Bestimmungen von Gemischen aus AsCl<sub>3</sub>, Phenyl-dichlor-arsin, Diphenyl-chlor-arsin und Triphenyl-arsin<sup>4)</sup>. In neuester Zeit gaben Frahm und Boogaert<sup>5)</sup> eine Beschreibung der jodometrischen Bestimmung des Diphenyl-arsinoxyds in Gegenwart von Bicarbonat in benzolischer Lösung.

Bei unseren Arbeiten mit heterocyclischen Arsenverbindungen beschlossen wir, uns zu quantitativen Arsen-Bestimmungen ebenfalls der Oxydation durch Jod zu bedienen. Es wurden die Alkyl- und Aryl-Derivate des 9.10-Dihydro-phenarsazins (Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isoamyl- und Phenyl-Derivate), 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin, das entsprechende Oxyd, sowie das Phenoxarsinoxyd untersucht.

Die Oxydation der Alkyl- und Aryl-Derivate verläuft nach folgendem Schema:



Aus den Oxyden und den Chlorderivaten werden bei der Oxydation ihrer alkoholisch-wäßrigen Lösungen mit alkoholischer Jod-Lösung die ent-

1) Bull. Soc. chim. France [4] **27**, 490 [1920].

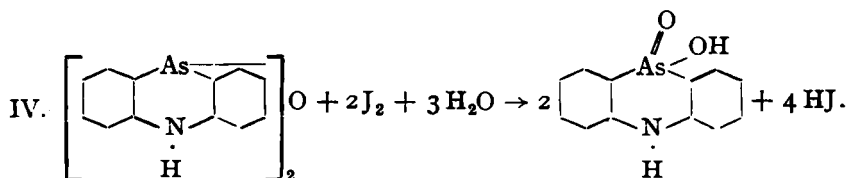
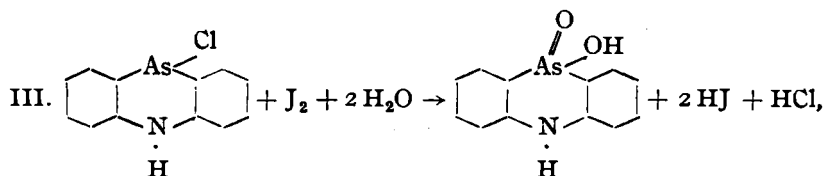
2) Amer. chem. Journ. **33**, 101 [1905].

3) Journ. Pharm. Chim. [6] **26**, 193 [1907].

4) Bull. Soc. chim. France [4] **27**, 690 [1920].

5) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 623 [1930].

entsprechenden Säuren, Phenarsazinsäure und Phenoxarsinsäure, erhalten:



Bei der Oxydation des Phenarsazin-oxyds und des 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazins verläuft die Reaktion besser, wenn Bicarbonat zugegen ist (vergl. weiter unten), während sie in den Fällen der Alkyl- bzw. Aryl-Derivate des Phenarsazins auch in Abwesenheit von  $\text{NaHCO}_3$  einen sehr glatten Verlauf nimmt.

Das Experiment zeigte, daß man sich dieser Reaktionen als eines neuen Verfahrens zur quantitativen Arsen-Bestimmung in den obenerwähnten Verbindungen bedienen kann.

Bei der Oxydation der 10-R-9.10-dihydro-phenarsazine werden die entsprechenden Dihydroxyde<sup>6)</sup> bzw. Oxyde erhalten; die Dihydroxyde geben mehr oder weniger leicht Wasser ab und gehen in Oxyde über. Diese Derivate sind bis jetzt in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

Die isolierten Oxydationsprodukte sind farblose krystallinische Substanzen. Die Schmelztemperaturen der Dihydroxyde, insbesondere aber der Oxyde, liegen höher als die der entsprechenden Ausgangsverbindungen. Diese Differenz nimmt allmählich mit der Zunahme der Kohlenstoff-Atome im Alkyl (R) ab.

| Substanz                              | Schmp. d. Dihydroxyds | Schmp. d. Oxyds |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------|
| Methyl-dihydro-phenarsazin . . . . .  | 201—215°              | — (Zers.: 257°) |
| Äthyl-dihydro-phenarsazin . . . . .   | 141—183°              | 239°            |
| Propyl-dihydro-phenarsazin . . . . .  | 93°                   | 111—112°        |
| Isoamyl-dihydro-phenarsazin . . . . . | 95—96°                | 101—102°        |
| Phenyl-dihydro-phenarsazin . . . . .  | — <sup>7)</sup>       | — (Zers.: 280°) |

Die Dihydroxyde des Methyl- und Äthyl-Derivats weisen keine bestimmten Schmelzpunkte auf, was wahrscheinlich auf einem Übergang in die Oxyde bei hoher Temperatur beruht.

Alle Oxydationsprodukte der 10-R-9.10-dihydro-phenarsazine sind in Ameisensäure, Essigsäure, Alkohol, Chloroform, verd. anorganischen Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) und Alkalien gut löslich; weniger löslich sind sie in kaltem Wasser, unlöslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther. Das Verzeichnis der Lösungsmittel weist auf den amphoteren Charakter der erhaltenen Verbindungen hin.

<sup>6)</sup> Reaktion II.

<sup>7)</sup> Die Isolierung ist mißlungen.

In den meisten Fällen<sup>8)</sup> scheiden sich die Oxyde und die Dihydroxyde mit einem größeren oder geringeren Wasser-Gehalt ab (hygroskopische Feuchtigkeit oder Krystall-Wasser). Die Zusammensetzung der luft-trocknen Substanzen dieses Typus entspricht ungefähr den Formeln:  $R \cdot C_{12}H_9NAs(OH)_2 + nH_2O$  und  $R \cdot C_{12}H_9NAsO + nH_2O$  ( $n = 1, 2, 3$ ).

Die hygroskopische Feuchtigkeit bzw. das Krystall-Wasser wird beim Trocknen im Vakuum über  $P_2O_5$  bei gewöhnlicher Temperatur leicht abgegeben. Für den Übergang vom Dihydroxyd zum Oxyd ist erhöhte Temperatur erforderlich.

Die 10-R-9.10-dihydro-phenarsazin-oxyde sind in den meisten Fällen hygroskopisch; mit Ausnahme des Phenyl-dihydro-phenarsazinoxids, das sich in reinem Zustande, ohne Krystall-Wasser abscheidet und nicht hygroskopisch ist, absorbieren sie leicht die Luft-Feuchtigkeit.

Die weitere Untersuchung der Verbindungen des beschriebenen Typus wird fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Zum Titrieren der Derivate des 9.10-Dihydro-phenarsazins wurden vorwiegend Einwagen zweier Größenordnungen genommen: ungefähr 0.5 g und 0.1 g; die ersten wurden mit  $\frac{1}{10}$ -n., die zweiten mit  $\frac{1}{50}$ -n. alkohol. Jod-Lösung titriert. Beide Bestimmungs-Methoden führten zu genügend guten Ergebnissen.

Die zu analysierenden Substanzen wurden in 15–20 ccm Alkohol gelöst, die Lösungen mit Wasser bis zum Auftreten einer Trübung verdünnt und mit einer alkohol. Jod-Lösung bis zum Erscheinen einer hellgelben Färbung titriert. Im Laufe des Titrierens wurde noch 2–3-mal Wasser hinzugefügt, so daß seine Gesamtmenge 60–100 ccm erreichte. Die auf Zugabe der ersten Jod-Portionen eintretende Färbung verschwindet momentan beim Schütteln; gegen Ende des Titrierens sind zum Verschwinden der Färbung 10–30 Sek. erforderlich. Dies trifft besonders bei Verbindungen wie 9.10-Dihydro-phenarsazin-oxyd, 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin und Phenoxarsin zu. Schließlich geben 1–2 Tropfen überschüssigen Jods eine während 24–48 Stdn. nicht mehr verschwindende, hellgelbe Färbung.

Dieses Analysen-Verfahren erwies sich als geeignet für alle Verbindungen vom Typus des 10-R-9.10-dihydro-phenarsazins; es wurde auch beim Phenoxarsin-oxyd und Triphenyl-arsin angewendet, erwies sich aber zum Titrieren des 9.10-Dihydro-phenarsazins als ungeeignet, da gleich beim Zugeben der ersten Jod-Portionen eine nicht wieder verschwindende, bräunliche Färbung auftrat, die das Ende der Reaktion verdeckte, und da außerdem das Oxyd in Alkohol unlöslich ist. Infolgedessen wurde das Analysen-Verfahren für diesen Fall etwas geändert, so daß es sich folgendermaßen gestaltete: Die Oxyd-Einwage wurde mit 15–20 ccm Alkohol und  $\frac{3}{4}$  der nach der Berechnung erforderlichen Jod-Menge versetzt; nach dem Jod-Zusatz beginnt das Oxyd, sich zu lösen, und nach einiger Zeit ist der gesamte Niederschlag verschwunden (zur Beschleunigung kann man die Oxyd-Klumpchen mit einem Glasstab zerdrücken). Hierauf wurde eine zum Neutralisieren der bei der Reaktion entstehenden Jodwasserstoffsäure ausreichende Menge Bicarbonat-Lösung und Wasser (50–60 ccm) zugefügt. Dabei entfärbte

<sup>8)</sup> Eine Ausnahme bildet das Propyl-phenarsazin-dihydroxyd.

sich die Lösung, und dies gab die Möglichkeit, wie in den anderen Fällen bis zum Auftreten der hellgelben Färbung zu titrieren. Der Zusatz von Bicarbonat ist bei der Bestimmung von verunreinigtem 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin und anderen Verbindungen von Nutzen.

Beim Titrieren der großen Einwagen (0.3—0.5 g) mit  $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. Jod-Lösung wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle 1.

| Substanz                                | Ein-<br>wage<br>in g | ccm<br>$\frac{1}{10}$ -n.<br>Jod-Lösg. | Gef.<br>% As | Mittel | Ber.<br>% As | Diffe-<br>renz |
|---|----------------------|--|--------------|--------|--------------|----------------|
| 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin      | 0.5579               | 43.30                                  | 29.15        | 29.25  | 29.16        | +0.09          |
|   | 0.6203               | 44.58                                  | 29.33        |        |              |                |
|   | 0.7988               | 62.36                                  | 29.26        |        |              |                |
| 10-Äthyl-9.10-dihydro-phenarsazin .     | 0.6160               | 45.86                                  | 27.90        | 27.78  | 27.65        | +0.13          |
|   | 0.5573               | 41.13                                  | 27.66        |        |              |                |
| 10-Propyl-9.10-dihydro-phenarsazin .    | 0.7846               | 55.39                                  | 26.46        | 26.43  | 26.29        | +0.14          |
|   | 0.3622               | 25.51                                  | 26.41        |        |              |                |
| 10-Isoamyl-9.10-dihydro-phenarsazin     | 0.5119               | 32.30                                  | 23.65        | 23.65  | 23.94        | -0.29          |
| 10-Phenyl-9.10-dihydro-phenarsazin      | 0.7421               | 46.79                                  | 23.63        | 23.59  | 23.49        | +0.10          |
|   | 0.8411               | 53.04                                  | 23.63        |        |              |                |
|   | 0.8964               | 56.26                                  | 23.52        |        |              |                |
| 9.10-Dihydro-phenarsazin-oxyd . . . . . | 0.4622               | 36.91                                  | 29.94        | 29.92  | 29.98        | -0.06          |
|   | 0.1956               | 15.61                                  | 29.91        |        |              |                |
|   | 0.1872               | 14.93                                  | 29.90        |        |              |                |
| 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin . .   | 0.3154               | 22.89                                  | 27.20        | 27.23  | 27.01        | +0.22          |
|   | 0.3128               | 22.75                                  | 27.26        |        |              |                |
| Phenoxarsin-oxyd . . . . .              | 0.5430               | 43.47                                  | 30.01        | 30.01  | 29.86        | +0.15          |
| Triphenyl-arsin . . . . .               | 0.8329               | 54.25                                  | 24.41        | 24.47  | 24.49        | -0.02          |
|   | 0.2588               | 16.95                                  | 24.54        |        |              |                |

Es ist nicht schwer, bei der Durchsicht der in dieser Tabelle zusammengestellten Werte zu bemerken, daß die Abweichungen verschiedener Titrations einer und derselben Substanz voneinander und von den berechneten Werten die bei den Bestimmungen zulässigen Fehlergrenzen nicht überschreiten. Die Qualität der zum Titrieren benutzten Substanzen wurde durch die Kontrolle des Schmelzpunktes, in einigen Fällen noch durch eine Arsen-Bestimmung nach Robertson geprüft, wobei die nach dieser letzteren Methode erhaltenen Ergebnisse von der Reinheit der Substanz zeugten und sich nur sehr wenig von den nach dem oben beschriebenen Verfahren erhaltenen Zahlen unterschieden.

Da es schwer ist, die 10-Derivate des 9.10-Dihydro-phenarsazins in größeren Mengen darzustellen, und es nicht rationell erschien, 0.5 g der Substanz für die Bestimmung zu opfern, so wurden nach diesem Verfahren auch Bestimmungen mit kleinen Einwagen der zu untersuchenden Substanz ausgeführt. In diesem Falle wurde mit  $\frac{1}{50}$ -n. alkohol. Jod-Lösung titriert.

Tabelle 2.

| Substanz                              | Ein-<br>wage<br>in g | ccm<br>$\frac{1}{100}$ -m.<br>Jod-Lösg. | Gef.<br>% As | Mittel | Ber.<br>% As | Diffe-<br>renz |
|---------------------------------------|----------------------|---|--------------|--------|--------------|----------------|
| 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin    | 0.0849               | 32.91                                   | 29.06        | 29.06  | 29.16        | -0.10          |
|                                       | 0.0916               | 35.72                                   | 29.23        |        |              |                |
|                                       | 0.0805               | 31.03                                   | 28.89        |        |              |                |
| 10-Äthyl-9.10-dihydro-phenarsazin .   | 0.0661               | 24.1                                    | 27.41        | 27.44  | 27.65        | -0.21          |
|                                       | 0.0926               | 33.92                                   | 27.46        |        |              |                |
| 10-Propyl-9.10-dihydro-phenarsazin .  | 0.0692               | 24.39                                   | 26.42        | 26.46  | 26.29        | +0.17          |
|                                       | 0.0764               | 27.01                                   | 26.50        |        |              |                |
|                                       | 0.0896               | 31.63                                   | 26.46        |        |              |                |
| 10-Isoamyl-9.10-dihydro-phenarsazin   | 0.1000               | 31.80                                   | 23.84        | 23.74  | 23.94        | -0.20          |
|                                       | 0.0920               | 29.00                                   | 23.63        |        |              |                |
| 10-Phenyl-9.10-dihydro-phenarsazin    | 0.0888               | 27.95                                   | 23.59        | 23.54  | 23.49        | +0.05          |
|                                       | 0.0890               | 27.30                                   | 23.50        |        |              |                |
| 9.10-Dihydro-phenarsazin-oxyd . . . . | 0.0926               | 27.23                                   | 30.14        | 30.12  | 29.98        | +0.14          |
|                                       | 0.1248               | 50.11                                   | 30.10        |        |              |                |
| 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin . . | 0.0732               | 26.57                                   | 27.21        | 27.10  | 27.01        | +0.09          |
|                                       | 0.0754               | 27.16                                   | 27.00        |        |              |                |
| Phenoarsin-oxyd . . . . .             | 0.0673               | 26.92                                   | 29.98        | 29.97  | 29.86        | +0.11          |
|                                       | 0.1077               | 43.04                                   | 29.97        |        |              |                |
| Triphenyl-arsin . . . . .             | 0.1565               | 34.89                                   | 24.56        | 24.60  | 24.49        | +0.11          |
|                                       | 0.1323               | 43.49                                   | 24.64        |        |              |                |

Man bemerkt bei der Durchsicht auch dieser Tabelle, daß selbst bei Anwendung kleiner Substanzmengen dieses Bestimmungs-Verfahren voll anwendbar ist und Werte liefert, die sich nur wenig von denen, die mit größeren Einwägen erzielt wurden, unterscheiden.

Das oben gekennzeichnete Bestimmungs-Verfahren ist für alle Derivate des 9.10-Dihydro-phenarsazins, die nicht selbst gefärbt oder durch stark-gefärbte Beimengungen verunreinigt sind, gut geeignet. Anderenfalls ist es nur anwendbar, wenn die durch Jod-Einwirkung entstehenden Oxydationsprodukte dieser gefärbten Substanzen farblos (Phenarsazin-oxyd) oder schwach gefärbt sind.

#### Darstellung und Untersuchung der Oxydationsprodukte von 10-R-9.10-dihydro-phenarsazinen durch Jod.

Die bei der Oxydations-Reaktion sich bildende Jodwasserstoffsäure verunreinigt die entstehenden Produkte, und außerdem kann sie beim Eindampfen der Lösung reduzierend wirken; deshalb wurde es gleich zu Beginn dieser Arbeit als notwendig erachtet, die Jodwasserstoffsäure zu entfernen. Dies wurde auf zwei verschiedenen Wegen erreicht: 1. durch Neutralisation mit titrierter Natronlauge und 2. durch Fällung mit überschüssigem, frisch-gefälltem Silberoxyd. Der im zweiten Fall entstehende Niederschlag,  $\text{AgJ} + \text{Ag}_2\text{O}$ , wurde abfiltriert. Die sowohl nach dem ersten, wie nach dem zweiten Verfahren erhaltene, von Jodwasserstoffsäure befreite Lösung wurde auf dem Wasserbade bis zu einem kleinen Volumen (5-10 ccm) eingedampft;

die auskrystallisierten Substanzen werden abfiltriert, 2–3-mal mit geringen Mengen kalten Wassers gewaschen und 1–2-mal aus Wasser oder wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, wobei in den meisten Fällen eine Änderung der anfänglichen Schmelztemperatur nicht mehr eintrat.

Die Ausbeute an Oxydationsprodukten war nach allen Operationen nahezu die theoretische (Verluste beim Umkrystallisieren). Die bei Anwendung des ersten Verfahrens (Neutralisation der Jodwasserstoffsäure mit Natronlauge) erhaltenen Substanzen waren meist<sup>9)</sup> die Dihydroxyde der 10-R-9.10-dihydro-phenarsazine (R = Methyl, Propyl, Isoamyl), während die bei Anwendung des zweiten Verfahrens (Fällung der Jod-Ionen durch Silberoxyd) erhaltenen Substanzen die Oxyde der 10-R-9.10-dihydro-phenarsazine darstellten. Die Oxyde wurden auch erhalten, wenn das Umkrystallisieren aus Alkohol erfolgte; wurde das Umlösen mittels verd. Alkalilauge vorgenommen, so entstanden Hydroxyde. Die sich abscheidenden Oxyde und Dihydroxyde (an der Luft getrocknet) waren selten rein, am häufigsten enthielten sie größere oder geringere Mengen Krystall-Wasser oder hygroskopische Feuchtigkeit, die beim Trocknen im Vakuum (5–10 mm) über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Abderhaldenschen Apparat schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht abgegeben wurden<sup>10)</sup>. Nach Erlangung der Gewichtskonstanz wurden die Eigenschaften der Verbindungen untersucht und in einigen Fällen noch eine Arsen-Bestimmung gemacht, die jedesmal die Identität der betr. Verbindung mit dem Hydroxyd oder dem Oxyd des 10-R-9.10-dihydro-phenarsazins bestätigte. Werden die Dihydroxyde im Vakuum bei erhöhter Temperatur (70–150°) getrocknet, so gehen sie unter Wasser-Abgabe in die Oxydform über.

Zur Analyse der Oxyde und der Dihydroxyde wurde das Arsen nach Robertson bestimmt, wobei zur Titration eine  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung verwendet wurde.

## I. Oxydation von 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin mit Jod.

Das 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin wurde nach Seide und Gorski<sup>11)</sup> dargestellt. Sein Schmelzpunkt war 107–108°.

1. Darstellung des 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin-dihydroxyds. 0.8 g 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin wurden mit einer alkohol. Jod-Lösung oxydiert und die theoretische Menge Natronlauge zugefügt. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Wasser umgelöst, von der Mutterlauge abfiltriert, 2-mal mit einer geringen Menge kalten Wassers gewaschen und an der Luft getrocknet.

0.0910 g Sbst. (luft-trocken): 53.33 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NAs. Ber. As 25.75. Gef. As 21.97.

<sup>9)</sup> In einigen Fällen schied sich trotz Zufügens von OH-Ionen das Oxyd ab, z. B. bei einigen Oxydationsversuchen mit Äthyl- und Propyl-dihydro-phenarsazin.

<sup>10)</sup> Die Berechnung des Prozentgehalts erfolgte auf Grund von Analysen der noch nicht getrockneten Substanz und des Gewichtsverlustes beim Trocknen.

<sup>11)</sup> B. 62, 2186 [1929].

Die Einwage wurde im Abderhaldenschen Apparat im Vakuum von 5—6 mm über  $P_2O_5$  bei Zimmer-Temperatur getrocknet. Nach 46 Stdn. war die Gewichtskonstanz erreicht.

0.6413 g Sbst. verloren 0.0913 g; 0.5451 g.

Ber. As 25.75. Gef. As 25.85.<sup>12)</sup>

An reinem Dihydroxyd wurden 0.65 g gewonnen; Ausbeute ca. 80%. Das Methyl-dihydro-phenarsazin-dihydroxyd bildet farblose Krystalle, die in heißem Wasser und in Alkohol gut, in kaltem Wasser wenig, in Benzol nicht löslich sind. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot gefärbt. Einen scharfen Schmelzpunkt besitzt das 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin-dihydroxyd nicht, es schmilzt allmählich bei 201—215°.

2. Darstellung des 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin-oxyds. Ungefähr 0.5 g 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin wurden mit alkohol. Jod-Lösung oxydiert. Die sich bildenden Jod-Ionen wurden mit frisch gefälltem Silberoxyd im Laufe von 12—15 Stdn. unter mehrmaligem Durchschütteln der Lösung gefällt. Der Niederschlag ( $AgJ + Ag_2O$ ) wurde abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen (3—5 ccm) eingedampft. Das Produkt wurde aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, mit Wasser gewaschen, im Luftstrom getrocknet und analysiert.

0.1906 g Sbst.: 13.24 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung. Gef. As 26.40.

Nach 5-stdg. Trocknen im Vakuum bei 150° wurde wieder analysiert.

0.0755 g Sbst.: 57.05 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung.

$C_{13}H_{12}ONAs$ . Ber. As 27.45. Gef. As 27.58.

Das erhaltene Produkt ist identisch mit 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin-oxyd. Es wurde ebenfalls beim Umkrystallisieren des Dihydroxyds aus alkoholisch-wäßriger Lösung mit anschließendem 20-stdg. Trocknen im Vakuum (5—6 mm) über  $P_2O_5$  im Abderhaldenschen Apparat bei gewöhnlicher Temperatur erhalten.

0.1193 g Sbst. (vor dem Trocknen): 68.77 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung. Gef. As 21.53. — Nach dem Trocknen: Gef. As 27.31 (ber. As 27.45).

10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin-oxyd bildet farblose Krystalle, die in Alkohol und Wasser löslich, in Benzol unlöslich sind. An der Luft zieht es Feuchtigkeit stark an. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot gefärbt. Es zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 256—257°.

## II. Oxydation von 10-Äthyl-9.10-dihydro-phenarsazin mit Jod.

Das Äthyl-dihydro-phenarsazin wurde nach Seide und Gorski dargestellt. Sein Schmp. beträgt 71—72°.

1. Darstellung des 10-Äthyl-9.10-dihydro-phenarsazin-dihydroxyds. 0.6 g Äthyl-dihydro-phenarsazin wurden mit alkohol. Jod-Lösung oxydiert. Die Abscheidung des Dihydroxyds wurde ebenso wie beim entsprechenden Methylderivat (s. o.) ausgeführt.

0.0988 g Sbst. (luft-trocken): 57.15 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung.

$C_{14}H_{14}O_2NAs$ . Ber. As 24.57. Gef. As 21.68.

<sup>12)</sup> Die As-Menge der an der Luft getrockneten Substanz wurde umgerechnet auf eine Einwage, die nach Erreichen der Gewichtskonstanz der Substanz erhalten worden war.

Nach dem Trocknen im Vakuum (10—12 mm) über  $P_2O_5$ : Gef. As 24.70. Das Trocknen dauerte 50 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur oder 9 Stdn. bei der Siedetemperatur des Äthylalkohols.

Eine Kontroll-Analyse des, wie oben beschrieben, erhaltenen Äthyl-dihydro-phenarsazin-dihydroxyds ergab:

0.2932 g Sbst.: 192.00 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung. — Gef. As 24.54 (ber. As 24.57).

Beim Umkrystallisieren des Dihydroxyds aus wäßrigem Alkohol wurde ein Gemisch von Äthyl-dihydro-phenarsazin-dihydroxyd und -oxyd erhalten.

10-Äthyl-9.10-dihydro-phenarsazin-dihydroxyd bildet farblose Krystalle, die in Alkohol und heißem Wasser gut, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Benzol nicht löslich sind. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot gefärbt. An der Luft zieht die Verbindung Feuchtigkeit an. Der Schmelzpunkt des wasser-haltigen Dihydroxyds ist 141—143°. Das wasser-freie Dihydroxyd hat keinen bestimmten Schmelzpunkt, es beginnt um 141° sich zu verflüssigen, ist aber erst bei 183° durchgeschmolzen.

2. Darstellung des 10-Äthyl-9.10-dihydro-phenarsazin-oxyds. 0.5 g Äthyl-dihydro-phenarsazin wurden mit alkohol. Jod-Lösung oxydiert. Die Abscheidung des Oxyds geschah wie bei der entsprechenden Methylverbindung (s. o.).

0.1431 g Sbst. (luft-trocken): 88.38 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung.

$C_{14}H_{14}ONAs$ . Ber. As 26.11. Gef. As 22.86. — Nach 21-stdg. Trocknen im Vakuum (6—8 mm) über  $P_2O_5$  bei Zimmer-Temperatur: Gef. As 26.00 (ber. As 26.11).

10-Äthyl-9.10-dihydro-phenarsazin-oxyd bildet farblose Krystalle. Es ist in denselben Lösungsmitteln wie das Dihydroxyd (s. o.) löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot gefärbt. Schmp. 239°.

III. Oxydation von 10-Propyl-9.10-dihydro-phenarsazin mit Jod. Das Propyl-dihydro-phenarsazin wurde nach einer analogen Vorschrift dargestellt, wie sie von Seide und Gorski für das Methyl- und andere Derivate des Dihydro-phenarsazins veröffentlicht worden sind. Zunächst wurde aus 4 g Magnesium-Schnitzeln und 30 g Propyljodid eine Lösung der magnesium-organischen Verbindung dargestellt; zu dieser Lösung wurden dann allmählich 20 g 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin hinzugegeben. Nach Zerlegung des magnesium-organischen Komplexes mit Wasser wurden durch Extraktion mit Äther 18 g Rohprodukt erhalten; 3-maliges Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol lieferte schließlich 14 g reines 10-Propyl-9.10-dihydro-phenarsazin: Farblose Krystalle, die in Äther, Alkohol usw. löslich, in Wasser aber unlöslich sind. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot. Schmp. 81—82°.

0.1351 g Sbst.: 95.17 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung.

$C_{15}H_{18}NAs$ . Ber. As 26.29. Gef. As 26.43.

Direkte Titrations mit Jod führten zu analogen Resultaten (s. Tabelle 1 und 2).

1. Darstellung des 10-Propyl-9.10-dihydro-phenarsazin-dihydroxyds. Ungefähr 0.6 g 10-Propyl-9.10-dihydro-phenarsazin wurden mit alkohol. Jod-Lösung oxydiert. Das Dihydroxyd wurde ebenso isoliert wie die oben beschriebenen Dihydroxyde der anderen Dihydro-phenarsazin-Derivate.

0.1341 g Sbst. (luft-trocken): 84.03 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung.

$C_{15}H_{18}O_2NAs$ . Ber. As 23.49. Gef. As 23.50.



10-Propyl-9.10-dihydro-phenarsazin-dihydroxyd bildet farblose Krystalle, die in denselben Lösungsmitteln wie die Dihydroxyde der obigen Dihydrophenarsazin-Derivate löslich sind. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot gefärbt. Schmp. 93°.

2. Darstellung des 10-Propyl-9.10-dihydro-phenarsazin-oxyds. Ungefähr 0.6 g Propyl-dihydro-phenarsazin wurden mit alkohol. Jod-Lösung oxydiert. Die Isolierung des Oxyds geschah wie in den vorangehenden Fällen.

0.1157 g Subst. (luft-trocken): 67.56 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung.

$C_{16}H_{16}ONAs$ . Ber. As 24.90. Gef. As 21.88. — Nach 45-stdg. Trocknen im Vakuum (12—14 mm) über  $P_2O_5$  bei gewöhnlicher Temperatur: Gef. As 24.96 (ber. As 24.90).

Das Propyl-dihydro-phenarsazin-oxyd bildet farblose Krystalle, die in denselben Lösungsmitteln wie die Oxyde und Dihydroxyde der anderen, bisher besprochenen Dihydro-phenarsazin-Derivate löslich sind. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot gefärbt. Schmp. 111—112°.

#### IV. Oxydation des 10-Isoamyl-9.10-dihydro-phenarsazins mit Jod.

10-Isoamyl-9.10-dihydro-phenarsazin wurde wie die anderen homologen Derivate dieses Typus dargestellt. Zu der aus 25 g Isoamylbromid und 3.5 g Magnesium-Schnitzeln erhaltenen magnesium-organischen Verbindung wurden allmählich 20 g 10-Chlor-9.10-dihydrophenarsazin zugefügt. Nach Zerlegung des magnesium-organischen Komplexes mit Wasser, Extrahieren mit Äther und Verdampfen des Lösungsmittels wurden etwa 14 g Isoamyl-dihydro-phenarsazin erhalten; nach 4-maligem Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol betrug die Gesamtausbeute an ziemlich reinem Produkt ungefähr 8 g.

Isoamyl-dihydro-phenarsazin bildet farblose Krystalle, die in Äther und Alkohol gut löslich, in Wasser unlöslich sind. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot gefärbt. Schmp. 76—78°.

0.1101 g Subst.: 69.54 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung (nach Robertson).

$C_{17}H_{20}NAs$ . Ber. As 23.94. Gef. As 23.68.

Die in den Tabellen I und II (s. o.) zusammengestellten Ergebnisse der direkten Titration des Isoamyl-dihydro-phenarsazins mit Jod (im Mittel 23.71) stimmen mit dem Ergebnis der Analyse nach Robertson gut überein.

1. Darstellung des 10-Isoamyl-9.10-dihydro-phenarsazin-dihydroxyds. 0.5 g Isoamyl-dihydro-phenarsazin wurden mit alkohol. Jod-Lösung oxydiert. Die Isolierung des Dihydroxyds wurde wie in den bisherigen Fällen ausgeführt.

0.0884 g Subst. (luft-trocken): 45.16 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung.

$C_{17}H_{20}O_2NAs$ . Ber. As 21.60. Gef. As 19.15. — Nach 20-stdg. Trocknen im Vakuum (6—8 mm) über  $P_2O_5$  bei gewöhnlicher Temperatur wurde ein konstantes Gewicht erreicht. Gef. As 21.94 (ber. As 21.60).

Reines Isoamyl-dihydro-phenarsazin-dihydroxyd ist eine farblose, kristallinische Substanz, die in denselben Lösungsmitteln wie die bisher beschriebenen Homologen löslich ist. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist von dunkelroter Farbe. An der Luft sind die Dihydroxyde etwas hygroskopisch. Schmp. 95—96°.

2. Darstellung des 10-Isoamyl-9,10-dihydro-phenarsazin-oxyds. Da uns nur sehr wenig Ausgangsmaterial (Isoamyl-dihydro-phenarsazin) zur Verfügung stand, so wurde das Oxyd aus dem Dihydroxyd (s. o.) durch Umkrystallisieren aus konz. alkohol. Lösung dargestellt.

0.0670 g Sbst. (luft-trocken): 36.23 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung. Gef. As 20.27. — Nach 22-stdg. Trocknen im Abderhaldenschen Apparat bei Zimmer-Temperatur war konstantes Gewicht erreicht.

$C_{17}H_{30}ONAs$ . Ber. As 22.78. Gef. As 22.57.

10-Isoamyl-9,10-dihydro-phenarsazin-oxyd ist eine farblose, kristallinische Substanz, die in denselben Lösungsmitteln wie die anderen Oxyde und Dihydroxyde löslich ist. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist von dunkelroter Farbe. Schmp. 101–102°. Zieht an der Luft Feuchtigkeit stark an.

V. Oxydation von 10-Phenyl-9,10-dihydro-phenarsazin mit Jod.

Das Phenyl-dihydro-phenarsazin wurde nach Seide und Gorski dargestellt. Schmp. 148–149°. Bei der Oxydation mit Jod ist es zweckmäßig, das Wasser auf einmal zuzugießen, da anderenfalls sofort eine gelbliche Färbung auftritt, so daß es schwer fällt, das Ende der Reaktion zu erkennen.

1. Es ist nicht gelungen, unter den bisher angewandten Bedingungen 10-Phenyl-9,10-dihydro-phenarsazin-dihydroxyd zu erhalten, vielmehr schied sich stets, trotz Alkali-Zusatz, das Phenyl-dihydro-phenarsazin-oxyd aus.

2. Darstellung des 10-Phenyl-9,10-dihydro-phenarsazin-oxyds. 0.8 g Phenyl-dihydro-phenarsazin wurden mit Jod oxydiert. Die Abscheidung des Oxyds geschah wie in den früheren Fällen.

0.0825 g Sbst. (luft-trocken): 49.07 ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Jod-Lösung.

$C_{18}H_{14}ONAs$ . Ber. As 22.37. Gef. As 22.29.

Das Phenyl-dihydro-phenarsazin-oxyd ist eine farblose, kristallinische Substanz, die in denselben Lösungsmitteln wie die anderen Oxyde löslich ist. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist von rötlicher Farbe. Die Substanz ist nicht hygroskopisch. Sie hat keinen bestimmten Schmelzpunkt und verflüssigt sich unt. Zers. bei 280–300°.

VI. Oxydation von 9,10-Dihydro-phenarsazin-oxyd mit Jod.

Die Oxydation des Dihydro-phenarsazin-oxyds ist in kurzen Zügen schon in der Arbeit von G. A. Rasuwajew und A. W. Benediktow<sup>12)</sup> beschrieben worden. Man kann die Reaktion quantitativ durchführen und hierbei das neue, oben beschriebene Bestimmungs-Verfahren anwenden. Das Produkt ist die Phenarsazinsäure, was durch die Analysen (Titration mit Natronlauge und Arsen-Bestimmung nach Robertson), sowie durch den Schmelzpunkt bestätigt wurde. Die Isolierung der Phenarsazinsäure wurde wie folgt ausgeführt: die Lösung wurde mit Natronlauge genau neutralisiert, auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft, dann die Phenarsazinsäure durch Schwefelsäure gefällt und filtriert.

<sup>12)</sup> B. 63, 343 [1930].

## VII. Oxydation von 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin mit Jod.

Die Oxydation des 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazins wurde mit Jod, wie oben erwähnt, ausgeführt. Beim Titrieren mit alkohol. Jod-Lösung ist es ratsam, mehr Wasser hinzuzufügen als beim Oxydieren der anderen R-dihydro-phenarsazin-Derivate, in denen R = Methyl, Äthyl, usw. ist, da man unter dieser Bedingung das Ende der Reaktion besser erkennt. Bei der Oxydation des 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazins, insbesondere wenn es verunreinigt ist, ist es von Nutzen, eine geringe Menge Bicarbonat zuzufügen, wodurch die Erkennung des Reaktions-Endes gleichfalls erleichtert wird. Das Produkt der Oxydation von 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin mit Jod ist Phenarsazinsäure, was durch die Analysen, den Schmelzpunkt und andere Eigenschaften des erhaltenen Produktes bestätigt wurde. Die Isolierung der Phenarsazinsäure wurde ebenso durchgeführt wie oben bei der Oxydation des Dihydro-phenarsazin-oxyds.

## VIII. Oxydation des Phenoxarsins mit Jod.

Das Phenoxarsin-oxyd wurde mit alkohol. Jod-Lösung, wie oben erwähnt, oxydiert. Es wurden 100–150 ccm Wasser zugefügt. Das Ende der Reaktion war gut zu erkennen. Die bei der Oxydation sich bildenden Jod-Ionen wurden mit frisch bereitetem Silberoxyd gefällt. Das sich abscheidende Produkt ist mit der Phenoxarsinsäure identisch. Schmp. 221–222° (statt 219°).

## IX. Oxydation des Triphenyl-arsins.

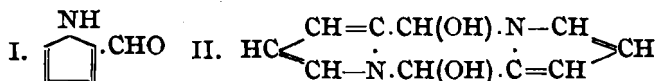
Das auf dem gewöhnlichen Wege erhaltene Oxydationsprodukt des Triphenyl-arsins wurde von der Jodwasserstoffsäure durch Neutralisation mit Natronlauge befreit. Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft. Die sich hierbei abscheidende Substanz erwies sich als identisch mit dem Triphenyl-arsin-dihydroxyd. Schmp. 112–114° (statt 115°).

20. B. Emmert und K. Diehl: Über  $\alpha$ -Pyrrol-aldehyd.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1930.)

Wie nach einer vor einiger Zeit veröffentlichten Untersuchung<sup>1)</sup> auf Grund von Molekulargewichts-Bestimmungen zu schließen ist, steht  $\alpha$ -Pyrrol-aldehyd (I) in Lösung mit einer höher molekularen Form in einem Gleichgewicht, welches vom Lösungsmittel abhängig ist. Für die höher molekulare Verbindung dachten wir an eine Formel (II), welche Jacobson<sup>2)</sup> für den  $\alpha$ -Pyrrol-aldehyd zur Erwägung gestellt hatte.



<sup>1)</sup> B. 62, 1733 [1929].

<sup>2)</sup> Meyer u. Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem. II, 3, 183 [1920].