

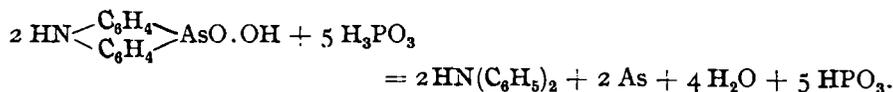
**469. G. A. Rasuwajew: Aufspaltung des heterocyclischen Ringes der Dihydro-phenarsazin-Derivate unter Arsen-Abscheidung.**

[Aus d. Staatlichen Institut für Hochdruck, Leningrad.]

(Eingegangen am 11. September 1931.)

In der Literatur sind drei Reaktionen beschrieben, bei welchen der Dihydro-phenarsazin-Ring aufgesprengt wird: Bei der Einwirkung von Brom auf Derivate des 10-Halogen-dihydro-phenarsazins oder auf Phenarsazinsäuren entstehen Arsenhalogenide und bromierte Diphenylamine; die 10-Alkyl-(Aryl-)Derivate<sup>2), 3)</sup> dagegen liefern unter Brom-Anlagerung die entsprechenden Perbromide. Wesentlich glatter verläuft die Einwirkung von wasser-freiem Chlorwasserstoff<sup>3)</sup> unter Bildung von Diphenylamin und Alkyl-(Aryl-)dichlor-arsinen; erheblich schwieriger gestaltet sich die Reaktion mit dem 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin, die wegen des sich einstellenden Gleichgewichts nicht bis zu Ende geht. Schließlich tritt die Abscheidung von elementarem Arsen auch ein, wenn man 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin oder 10,10'-Oxy-bis-[9,10-dihydro-phenarsazin] mit Ameisensäure erwärmt<sup>4)</sup>. Die Derivate des 10-Alkyl-(Aryl-)9,10-dihydro-phenarsazins reagieren unter diesen Bedingungen nicht.

Die vorliegende Arbeit bringt nun die Beschreibung zweier neuer Reaktionen dieser Art: mit phosphoriger Säure und mit wäßriger Jodwasserstoffsäure. Die Abscheidung von elementarem Arsen aus den Derivaten des 9,10-Dihydro-phenarsazins (mit Ausnahme der 10-Alkyl-(Aryl-)Substitutionsprodukte) verläuft meist recht glatt beim Erwärmen mit krystallisierter phosphoriger Säure auf 120–180°, so beim 10-Chlor-, 10-Chlor-3,6-dinitro-, 9-Aceto-10-chlor- und 10,10'-Oxy-bis-[9,10-dihydro-phenarsazin], ferner beim 10-Chlor-1,2-benzo-9,10-dihydro-phenarsazin und bei der Phenarsazinsäure. Die Wirkung der phosphorigen Säure ist bei diesen Reaktionen der der Ameisensäure vollkommen analog: es entstehen anfänglich auch hierbei äußerst intensiv gefärbte Lösungen. So ergibt das oben genannte Oxyd, wenn es sich in geschmolzener phosphoriger Säure löst, eine zunächst intensiv violettrot gefärbte Flüssigkeit, die sich aber mit steigender Temperatur allmählich bräunt, dann schwarzbraune Flocken von elementarem Arsen abscheidet und schließlich, neben überschüssiger phosphoriger Säure, nur noch Diphenylamin und Phosphorsäure enthält. Die Umsetzungen mit 10-Chlor-9,10-dihydro-phenarsazin und Phenarsazinsäure verlaufen, wie sich auf quantitativem Wege nachweisen ließ, nach folgenden Gleichungen:



Mit anderen der oben erwähnten Phenarsazin-Abkömmlinge vollzog sich die Reaktion ebenfalls recht glatt; eine Ausnahme machte nur das 10-Chlor-

<sup>1)</sup> Eison, Gibson, Journ. chem. Soc. London 1929, 1080.

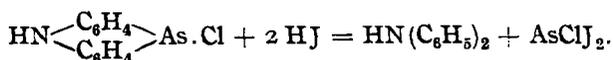
<sup>2)</sup> Rasuwajew u. Benediktow, B. 63, 343 [1930].

<sup>3)</sup> Seide, Gorsky, B. 62, 2186 [1929].

<sup>4)</sup> Rasuwajew, B. 62, 2675 [1929].

3.6-dinitro-9.10-dihydro-phenarsazin, bei dessen Erwärmen mit phosphoriger Säure eine leichte Explosion eintrat. Komplizierter gestalteten sich die Verhältnisse bei den 10-Alkyl-(Aryl-)Derivaten: hier traten bei höherer Temperatur (200°) komplizierte Zersetzungen ein unter Entstehen flüchtiger, an der Luft sich entzündender Derivate des Arsens und Phosphors, die sich in einer mittels flüssiger Luft abgekühlten Vorlage ansammelten. Andere heterocyclische Arsenverbindungen, wie Diphenyl-chlor-arsin, Chlorphenoxazin und 9.10-Dichlor-9.10-dihydro-arsanthren, reagierten nicht analog dem 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin mit phosphoriger Säure unter Arsen-Abscheidung.

Beim Erwärmen der Dihydro-phenarsazin-Derivate mit wäßriger Jodwasserstoffsäure verläuft die Reaktion mit den 10-Alkyl-Derivaten glatter, schwieriger aber mit dem 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin, bei dem sie sich im Sinne folgender Gleichung abspielt:



Die leichte Aufspaltung des Dihydro-phenarsazin-Ringes unter Abscheidung von Arsen ist auf den Einfluß der NH-Gruppe zurückzuführen. In der Literatur ist mehrfach darauf hingewiesen worden, daß die Aminogruppe, besonders in *ortho*-Stellung, die Bindung zwischen dem Arsen und dem Benzolkern stark auflockert; so zersetzt sich von den Amino-phenylarsinsäuren<sup>5)</sup> das *meta*-Derivat auch beim Kochen mit verd. Jodwasserstoffsäure nicht, aber das *para*-Derivat spaltet hierbei die Gruppe  $-\text{AsO}(\text{OH})_2$  ab, und beim *ortho*-Derivat ist die Verbindung des Arsens mit dem Kern eine derart lockere, daß sich bereits bei 80° eine momentane Spaltung ergibt. Eine analoge Reaktion erfolgt unter der Einwirkung von Jod-<sup>6)</sup> oder Bromwasserstoffsäure<sup>7)</sup> auf Nitro-amino-phenylarsinsäuren.

### Beschreibung der Versuche.

#### A. Reduktionen mittels phosphoriger Säure.

1. 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin: 5.2778 g Sbst. wurden in einem kleinen Rundkolben mit 18.8 g kryst. phosphoriger Säure im CO<sub>2</sub>-Strom erwärmt. Nach beendeter Einwirkung ließ man die Gase zwecks Absorption der Salzsäure durch mit Bicarbonat-Lösung gefüllte Waschflaschen streichen; falls auch die Absorption von bei der Reaktion etwa entstandenem Arsen- oder Phosphorwasserstoff erwünscht war, wurden die Gase noch durch Waschflaschen geleitet, die Silbernitrat-Lösung enthielten. Als das Reaktionsgemisch langsam erwärmt wurde, begann bei etwa 120°, sich an den Wänden des Gefäßes ein schwarzbrauner Niederschlag abzusetzen, und bei 150° war das ganze Gemisch bereits mit schwarzbraunen Flocken durchsetzt. Als dann noch etwa 1 Stde. auf 150–180° erhitzt worden war, ließ sich in der mit Bicarbonat beschickten Waschflasche Salzsäure nachweisen, während die Silberlösung vollkommen klar geblieben war. Arsen- oder Phosphorwasserstoff waren also nicht entstanden. Der Kolben-Inhalt wurde nunmehr mit Wasser verdünnt und die infolge von Diphenylamin-Abscheidung milchig getrübe Flüssigkeit mit Äther extrahiert. Das Ableben der Wasser- von

<sup>5)</sup> Benda, B. 44, 3304 [1911].

<sup>6)</sup> Bull. Chim. Pharm. 48, 482 [1909].

<sup>7)</sup> Phillips, Journ. chem. Soc. London 1930, 2400.

der Äther-Schicht gelang nur schwer, da sich das Arsen an der Grenzfläche beider Schichten konzentriert hatte. Die wäßrige Schicht wurde jedoch möglichst vollständig abgegossen und die Äther-Schicht sorgfältig vom Arsen getrennt, das wiederholt in der gleichen Weise mit Wasser und Äther behandelt wurde. Schließlich wurde das Arsen abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, in einem Vakuum-Exsiccator getrocknet und dann gewogen. Der gesamte Niederschlag wog 1.36 g, theoretisch waren 1.43 g As zu erwarten.

0.2073 g des Niederschlages verbrauchten 52.56 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung, enthielten mithin 95.03% Arsen. — Die Phosphorsäure wurde in 500 ccm der wäßrigen Lösung bestimmt, nachdem diese zuvor zwecks Vertreibung des Äthers und Hydratation der  $HPO_3$  erwärmt worden war. Erhalten aus 50 ccm der Lösung 0.3610 g  $Mg_2P_2O_7$ , entspr. 2.98 g  $H_3PO_4$ ; ber. 2.84 g. — Der Äther-Auszug wurde getrocknet; er hinterließ 3.0 g (ber. 3.3 g) absolut reines Diphenylamin vom Schmp. 53—54° (Schmp. einer Mischprobe 54°).

II. 10-Chlor-1.2-benzo-9.10-dihydro-phenarsazin: Umsetzung und weitere Behandlung waren analog wie beim 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin. Die Einwage von 6.667 g wurde im  $CO_2$ -Strom mit 19.3 g  $H_3PO_3$  erwärmt. Bei etwa 130° setzte die Abscheidung von Arsen ein, worauf die Temperatur allmählich bis auf 170° erhöht wurde. Nach beendigter Reaktion hatten sich 1.50 g (theoret. 1.53 g) Arsen ausgeschieden.

0.1136 g Sbst. verbraucht. 30.31 ccm  $n_{10}$ -Jodlösung, entspr. 100% Arsen.

Aus der blau fluoreszierenden Äther-Lösung wurde ein krystallinisches erstarrendes Öl gewonnen, das, auf porösem Ton abgepreßt und im Vakuum destilliert, 3.5 g (theoret. 4.4 g) reines Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin vom Schmp. 60° ergab; die Mischprobe schmolz bei 61°.

III. 10-Chlor-3.6-dinitro-9.10-dihydro-phenarsazin: 2.398 g Sbst. wurden mit 14.0 g  $H_3PO_3$  erwärmt. Die Arsen-Abscheidung begann bereits bei 80°; als bis auf 110° erhitzt wurde, setzte die Reaktion so heftig ein, daß die Temperatur im Innern des Gemisches auf 180° stieg und eine leichte Explosion eintrat. Das Produkt wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet; der schwarzbraune Niederschlag bestand hauptsächlich aus Arsen.

0.2041 g Sbst. verbraucht. 40.66 ccm Jodlösung; erhalten 74.67% As.

Beim Verdampfen des Äther-Auszuges blieb ein Öl zurück, das zu einer amorphen Masse erstarrte, unter der Einwirkung des Lichtes rasch nachdunkelte und auf Zusatz von Lauge eine intensive rote Färbung ergab. Es gelang nicht, aus dieser Masse ein einheitliches Produkt zu isolieren.

IV. Phenarsazinsäure: 5.462 g wurden mit 21.5 g  $H_3PO_3$  erwärmt. Die phosphorige Säure schmolz, und es trat sofort eine schwarzbraune Verfärbung des Gemisches ein. Die Temperatur wurde dann auf 150° gesteigert und das Produkt wie bei den voranstehend beschriebenen Versuchen weiterbehandelt. Hierbei ließen sich 1.46 g, ber. 1.52 g, Arsen isolieren.

0.1906 g Sbst. verbraucht. 46.5 ccm Jodlösung, entspr. 91.5% As. — Das nach dem Verjagen des Äthers erhaltene Diphenylamin wurde abgepreßt und aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 3 g, ber. 3.9 g. Schmp. 51—52°, Mischprobe 52°. — In 500 ccm der wäßrigen Lösung wurde die Phosphorsäure bestimmt. Hierbei wurden aus 50 ccm 0.634 g  $Mg_2P_2O_7$  erhalten, die 5.46 g  $PO_4'''$  entsprechen, ber. 4.75 g.

