

bis die Färbung bleibt und fällt dann durch Zusatz von etwa 350 ccm absolutem Alkohol und ebensoviel Äther. Nach kurzem Stehen wird das Salz auf der Nutsche abgesaugt und mit Alkohol und Äther, zuletzt nur mit Äther gewaschen. Hat nach kurzer Zeit das weiße Salz den Geruch nach Äther verloren, so wird es in einer gut schließenden Flasche aufbewahrt und womöglich bald verarbeitet.

15 g auf diese Weise bereitetes Natriumtetrathionat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von ebensoviel 36-prozentigem Formaldehyd zur klaren Lösung 150 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben (konzentrierte Salzsäure zersetzt die Tetrathionsäure nicht, sondern macht sie haltbarer¹⁾). Nach wenigen Minuten beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, nach etwa einer Stunde bildet sich ein weißer Niederschlag unter Verbreitung von Thioform-Geruch. Nach 24-stündigem Stehen setzt sich Schwefel als zähe, gelbe Masse ab. Die Menge des abgeschiedenen Schwefels betrug etwa 1 g. Die in dem trüben Filtrat bestimmte Schwefelsäure gab 25.12 g Bariumsulfat (berechnet 25.48 g).

255. P. Karrer: Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen²⁾. VI. Über einige Umsetzungen der 3,5-Dichlor-4-diazo-phenylarsinsäure.

[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 22. Mai 1914.)

Von den halogenierten Phenylarsinsäuren sind bisher nur einige Monohalogen-phenylarsinsäuren bekannt geworden³⁾, und zwar solche, die das Halogenatom in *para*-Stellung zum Arsenrest aufweisen⁴⁾. Es war daher in verschiedener Hinsicht nicht ohne Interesse, einige Repräsentanten höher halogener Phenylarsinsäuren darzustellen, um sie mit den Monohalogen-Verbindungen zu vergleichen. Als geeignetes Ausgangsmaterial hierzu hat sich die 3,5-Dichlor-arsanilsäure⁵⁾ erwiesen, deren Diazoverbindung nach der schönen Methode von Witt⁶⁾ leicht zugänglich ist. Diese Diazoverbindung ist außerordentlich

¹⁾ Ph. Ch. 19, 287 [1896].

²⁾ V. Mitteilung s. B. 47, 96 [1914].]

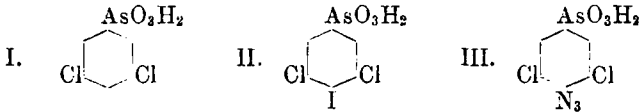
³⁾ B. 41, 1856 [1908]; D. R.-P. 205449; D. R.-P. 250264; C. 1908, II, 1091; C. 1909, II, 1856.

⁴⁾ Von Michaelis wird eine Dichlor-xylylarsinsäure unbekannter Konstitution kurz erwähnt. A. 320, 334.

⁵⁾ Berthelm, B. 43, 534 [1910].

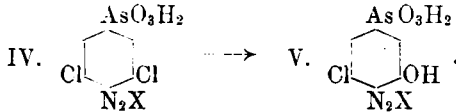
⁶⁾ B. 42, 2953 [1909].

reaktionsfähig, kuppelt mit Diazokörpern schon in saurer Lösung momentan und tauscht die Diazogruppe leicht gegen andre Substituenten aus. Durch Ersatz durch Wasserstoff konnte ich so die 3,5-Dichlor-phenylarsinsäure (I), mittels Jodkaliums die 3,5-Dichlor-4-jod-phenylarsinsäure (II) gewinnen. Durch Einwirkung

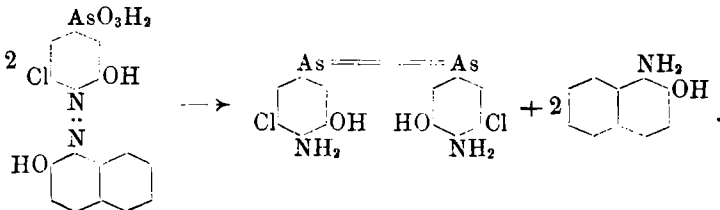


von Natriumazid auf den Diazokörper entsteht die 3,5-Dichlor-4-azid-phenylarsinsäure (III); dagegen gelang die Verkoehung zum Phenol nicht, was schon früher¹⁾ an der diazotierten Monochlor-arsanilsäure ebenfalls beobachtet worden war.

Läßt man die wäßrige Lösung der 3,5-Dichlor-4-diazo-phenylarsinsäure einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so verändert sie sich bald und wird rot. Wird sie mit einem Überschuß von Natriumbicarbonat, Natriumacetat oder einem ähnlichen, säurebindenden Mittel längere Zeit gerührt, so tritt ein Austausch eines Halogens gegen eine Hydroxylgruppe ein:



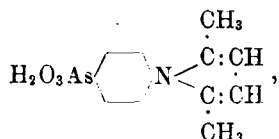
Man erkennt das Ende der Reaktion daran, daß die Kupplung mit R-Salz verschwindet. Während nämlich der Diazokörper IV als starke Diazoverbindung mit schwach kuppelnden Komponenten glatt reagiert, tut dies die schwache Diazoverbindung V nicht mehr. Dagegen kuppelt sie noch sehr leicht mit Resorcin, β -Naphthol und ähnlich starken Azokörpern. Den Azofarbstoff mit β -Naphthol habe ich dann weiterhin durchgreifend reduziert und so ein chloriertes Isosalvarsan herstellen können:



Die biologische Prüfung der Dichlor-phenylarsinsäure und der 3,5-Dichlor-4-jod-phenylarsinsäure durch Frl. Leupold ergab zunächst

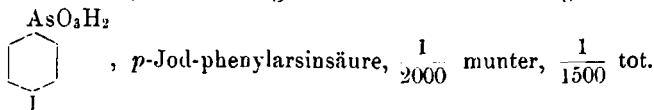
¹⁾ Bertheim, B. 43, 531 [1910].

die bemerkenswerte Erscheinung, daß beide Substanzen bei Mäusen ganz außerordentlich intensiven Icterus erzeugen, so daß z. B. Mäuse, denen $\frac{1}{2000}$ g der Dichlor-jod-phenylarsinsäure injiziert worden waren, noch nach 2 Monaten intensiv gelbe Ohren hatten. Der Icterus, den die beiden Substanzen erzeugen, ist viel stärker als bei der 4-Jod-phenylarsinsäure, und es ergibt sich daraus, daß bei den Halogen-phenylarsinsäuren die Fähigkeit der Icterusbildung mit der Anzahl der Halogenatome wächst. Unsere Polyhalogen-arsinsäuren übertreffen in dieser Eigenschaft das sog. »Icterogen«,



noch bedeutend.

Interessant sind ferner die Toxizitäten der Halogen-phenylarsinsäuren, die für 20 g Gewicht einer Maus folgende sind:



3.5-Dichlor-phenylarsinsäure, Formel I, S. 1780, $\frac{1}{1200}$ munter, $\frac{1}{900}$ tot.

Dichlor-jod-phenylarsinsäure, Formel II, S. 1780, $\frac{1}{2000}$ munter, $\frac{1}{1500}$ tot.

Die 3.5-Dichlor-phenylarsinsäure ist also ungiftiger als die andren beiden Verbindungen, so daß die Besetzung der *para*-Stellung zum Arsenrest jedenfalls die Giftwirkung wesentlich beeinflusst.

Experimenteller Teil.

Darstellung der 3.5-Dichlor-phenylarsinsäure.

7.1 g Dichlor-arsanilsäure¹⁾ werden mit 3 g Kaliumpyrosulfit innig verrieben und in kleinen Portionen unter Eiskühlung in 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1.49 eingetragen. Hierauf gießt man auf 100 g Eis. Es resultiert eine klare Diazolösung, aus welcher aber die Diazoverbindung nach kurzer Zeit in schönen Krystallen auskrystallisiert. Sie kuppelt mit Resorcin gelb-orange, mit β -Naphthol rot; die Farbstoffe sind leicht löslich in Soda.

Zur Gewinnung der 3.5-Dichlor-phenylarsinsäure wird die Diazolösung, wie sie nach dem Verdünnen mit 100 g Eis erhalten wird, mit 70 ccm Alkohol und 2 g Naturkupfer C versetzt. Schon

¹⁾ Berthelm, B. 43, 534 [1910].

bei gewöhnlicher Temperatur setzt eine intensive Stickstoff-Entwicklung ein. Man erwärmt die Flüssigkeit noch auf dem Wasserbad, bis die Stickstoff-Entwicklung aufgehört hat und alles Kupfer in Lösung gegangen ist, filtriert heiß und läßt dann langsam erkalten. Hierbei krystallisiert die 3.5-Dichlor-phenylarsinsäure in prachtvollen, schneeweißen Blättchen aus. Sie wird abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. In heißem Wasser ist sie leicht, in kaltem schwer löslich; ziemlich leicht löslich ist sie ferner in Methyl- und Äthylalkohol.

0.1783 g Sbst.: 0.1746 g CO_2 , 0.0329 g H_2O . — 0.2882 g Sbst.: 0.3000 g AgCl. — 0.2213 g Sbst.: 0.1279 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

Ber. C 26.56, H 1.85, Cl 26.1, As 27.67.

Gef. » 26.71, » 2.06, » 25.75, » 27.88.

Darstellung der 3.5-Dichlor-4-jod-phenylarsinsäure.

14.2 g Dichlor-arsanilsäure werden wie oben beschrieben in konzentrierter Salpetersäure diazotiert und auf Eis gegossen. Dann läßt man die Eismischung ca. 1 Stde. stehen, wobei die Diazoverbindung auskrystallisiert. Diese wird abgesaugt, einmal mit Eiswasser ausgewaschen, dann in ca. 200 ccm Wasser gelöst und zu dieser Flüssigkeit so viel 10-prozentige Jodkaliumlösung gefügt, bis die intensive Stickstoff-Entwicklung aufhört. Die Dichlor-jod-phenylarsinsäure fällt momentan aus. Aus 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert, bildet sie prachtvolle, weiße, filzige Nadeln, die in warmem und kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

0.1737 g Sbst.: 0.1186 g CO_2 , 0.0203 g H_2O . — 0.3002 g Sbst.: 0.1756 g AgI, 0.2214 g AgCl.

Ber. C 18.13, H 1.02, Cl 17.88, I 31.98.

Gef. » 18.61, » 1.31, » 18.24, » 31.62.

Darstellung der 3.5-Dichlor-4-diazimido-phenylarsinsäure.

Die aus 20 g Dichlor-arsanilsäure gewonnene feste Diazoverbindung wird in 200 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von 6.5 g Natriumazid in Wasser versetzt. Hierbei fällt unter sehr starker Stickstoff-Entwicklung die Diazimidverbindung krystallinisch und rein weiß aus. Abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen, hat sie sich direkt analysenrein erwiesen.

0.2706 g Sbst.: 0.1340 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. — 0.1579 g Sbst.: 18.4 ccm N (17°, 754 mm).

Ber. As 24.03, N 13.46.

Gef. » 23.83, » 13.41.

Darstellung des 3 3'-Dioxy-4.4'-diamino-5.5'-dichlor-arsenobenzols.

21 g Dichlor-arsanilsäure werden mit 9 g Kaliumpyrosulfit gemischt und in 60 ccm Salpetersäure ($s = 1.49$) eingetragen. Dann gießt man auf 300 g

Eis, verdünnt noch mit 800 ccm Wasser und trägt 550 g krystallisiertes Natriumacetat in die Diazolösung ein. Hierauf wird so lange gerührt, bis die Kupplung der Diazoverbindung mit R-Salz verschwindet, was nach einigen Stunden der Fall zu sein pflegt. Damit ist der Austausch eines Chloratoms in der Dichlor-diazophenylarsinsäure gegen eine Hydroxylgruppe vollzogen. Man gibt jetzt zu der Diazolösung eine Lösung von 10.4 g β -Naphthol in 350 ccm Wasser, 70 ccm 10-n. Natronlauge und 60 g Soda und rührt 2 Stdn. Der Farbstoff fällt in kupferglänzenden, roten Massen aus. Er wird mit viel Wasser ausgekocht und die Filtrate angesäuert, wobei die Farbstoffsäure in hellroten Flocken ausfällt. Sie wird abgenutscht, in 400 ccm Wasser, 25 ccm 10-n. Natronlauge und 125 ccm 2-n. Natriumacetat-Lösung gelöst und dazu 125 g festes Hydrosulfit eingetragen. Man erwärmt nun die Lösung auf 40–45°, bis Entfärbung eingetreten ist. Dann wird schnell auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, sogleich vom ausgeschiedenen Aminonaphthol abgesaugt, das klare Filtrat noch mit 50 g Hydrosulfit, gelöst in 150 ccm Wasser, vereinigt und hierauf unter Turbinieren auf 60° erhitzt. Allmählich fällt die Arsenoverbindung in gelben Flocken aus. Nach ca. 1 Stde. werden diese abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und im absoluten Vakuum getrocknet.

Das 3.3'-Dioxy-4.4'-diamino-5.5'-dichlor-arsenobenzol ist leicht löslich in Natronlauge und Salzsäure; durch konzentrierte Salzsäure wird das Chlorhydrat ausgefällt. Mit Eisenchlorid gibt es keine Farbenreaktion.

Unser Präparat enthielt noch — wie die meisten mit Hydrosulfit hergestellten Arsenoverbindungen — etwas Asche, weshalb die Analyse von der Theorie etwas abweichende Werte ergab:

0.2983 g Sbst.: 0.1777 g AgCl. — 0.2886 g Sbst.: 0.1874 g $Mg_2As_2O_7$.

Ber. Cl 16.28, As 34.4.


Gef. » 14.7, » 31.33.

Atomverhältnis Cl : As = 0.414 : 0.417 oder 1 : 1.

256. P. Karrer: Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen. VII. Über eine eigenartige Lichtreaktion.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 22. Mai 1914.)

Wenn eine ätherische Lösung von 2-Nitro-phenyl-1-arsendichlorid, , längere Zeit der Belichtung mit Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, so scheiden sich nach und nach gelbe bis braungelbe, mikroskopische Kryställchen aus.