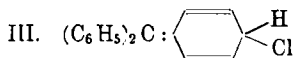
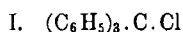


spricht nun zweifelsohne der bisher für Triphenylchlormethan angenommenen Strukturformel I, und nach einer die nächsten Zeilen füllenden Begründung



»Das gelbe Triphenylchlormethan entspricht also der Formel III, und das zweiwertige Kohlenstoffatom hat basischen Charakter« (Formel II ist eine jetzt verlassene Formel des Triphenylmethyls).

Wir haben ferner in derselben Arbeit die Frage diskutiert, »ob die gelbe chinoide Form des Triphenylchlormethans die Stammsubstanz der Triphenylmethan-Farbstoffe sei« und sie dahin beantwortet, daß »die chromophore Atomgruppe des Fuchsin und ähnlicher Farbstoffe demnach anscheinend nicht identisch sei mit der chromophoren Gruppe, welche die gelbe Farbe der schwefelsauren Fuchsin- resp. Triphenyl-carbinol-Lösungen bedingt«. Die definitive Antwort auf diese Frage kann nur durch ein eingehendes Studium der Absorptions-Spektren erhalten werden, welches hoffentlich bald durchgeführt werden kann.

Lausanne, 21. Juni 1914, Chem. Universitäts-Laboratorium.

**323. P. Karrer: Zur Kenntnis aromatischer Arsenverbindungen<sup>1)</sup>. VIII. Über einige Reduktionsprodukte der 2.4-Dinitrophenyl-arsinsäure und eine große Klasse von neuen Carbaminsäure-Derivaten.**

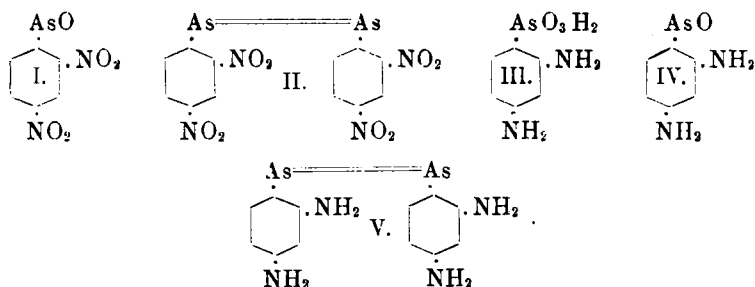
[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 30. Juni 1914.)

In der vorliegenden Abhandlung soll über einige Reduktionsprodukte der 2.4-Dinitrophenyl-arsinsäure berichtet werden, die z. T. auf Veranlassung von Excellenz Ehrlich hergestellt wurden und in mehrfacher Hinsicht interessante Resultate ergeben haben. Die Säure<sup>2)</sup> kann auf verschiedene Weise reduziert werden: einmal so, daß die Reduktion nur die Arsingruppe angreift und die Nitrogruppen intakt läßt, dann aber auch umgekehrt, daß nur Reduktion der Nitrogruppen erfolgt, und endlich kann die Reduktion durchgreifend sein, so daß sowohl Arsenrest als auch Nitrogruppen reduziert werden. Es sind deshalb folgende Hauptreduktionsprodukte denkbar<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> VII. Mitteilung s. B. 47, 1783 [1914].

<sup>2)</sup> Die 2.4-Dinitrophenyl-arsinsäure wurde von Dr. L. Benda hergestellt, und ihre Darstellung ist in dem D. R.-P. 266944 beschrieben. Hr. Dr. Benda bin ich für die Überlassung einer größeren Menge von dieser Substanz zu größtem Dank verpflichtet.

<sup>3)</sup> Die verschiedenen möglichen Nitraminverbindungen sollen hier nicht erwähnt werden.



Von diesen Verbindungen sollen heute das Dinitrophenyl-arsenoxyd (Formel I), das Tetranitro-arsenobenzol (Formel II) und das Tetramino-arsenobenzol (Formel V) eingehender behandelt werden, da sie chemisch die bemerkenswertesten Resultate ergeben haben.

Das 2,4-Dinitrophenyl-arsenoxyd ist leicht zugänglich durch Behandeln der 2,4-Dinitrophenyl-arsinsäure mit Phosphortrichlorid. Dieses Reduktionsverfahren, das Ehrlich und Bertheim zuerst bei der Reduktion der Arsanilsäure angewandt haben<sup>1)</sup>, verläuft gerade bei den Nitro-arylarsinsäuren sehr glatt und liefert sehr reine Produkte. Das 2,4-Dinitrophenyl-arsenoxyd ist ein gelbes, kristallinisches Pulver, so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, verdünnten Mineralsäuren, organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Äther usw. In überschüssiger Natronlauge löst es sich dagegen auf.

Es wurde versucht, durch Belichtung dieses Dinitro-arsenoxys eine ähnliche Sauerstoff-Wanderung von der Nitrogruppe nach dem Arsenrest zu erzielen, wie sie kürzlich beim 2-Nitrophenyl-arsenoxyd beobachtet worden ist<sup>2)</sup>:



Bei länger dauernder Sonnenbestrahlung der ätherischen Lösung des 2,4-Dinitrophenyl-arsendichlorids schied sich auch in der Tat ein sehr dunkler, fast schwarzer Niederschlag von kristallinischer Struktur aus, dessen Zusammensetzung und Konstitution jedoch bis jetzt noch nicht aufzuklären war.

Das 2,4,2',4'-Tetranitro-arsenobenzol habe ich aus der Dinitrophenyl-arsinsäure mittels unterphosphoriger Säure dargestellt, ein Verfahren, das zuerst in der D. R.-P.-Anmeldung K 51264 IV/12 q angewandt worden war. Ehrlich und Karrer haben dann die unterphosphorige Säure zu den verschiedenartigsten Reduktionen

<sup>1)</sup> B. 43, 920 [1910].

<sup>2)</sup> P. Karrer, B. 47, 1783 [1914].

benutzt und festgestellt, daß sie ein ganz spezifisches Reduktionsvermögen für den Arsinsäurerest besitzt, dagegen andre, leicht reduzierbare Gruppen, wie die Azogruppierung, vollkommen unberührt läßt, wodurch die Darstellung von Arseno-Azofarbstoffen ermöglicht wurde<sup>1)</sup>. Hierüber soll später berichtet werden. — Beim Erwärmen der 2,4-Dinitrophenyl-arsinsäure mit einer wäßrigen Lösung von unterphosphoriger Säure auf ca. 50° bleiben die Nitrogruppen also unberührt, während die Arsinsäure leicht in die Arseno-Verbindung übergeht. Diese fällt aus der Reaktionsflüssigkeit in braunroten, amorphen Flocken aus. Sie ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien, ebenso in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das 2,4,2',4'-Tetramino-arsenobenzol wurde aus der Dinitrosäure mit Zinnchlorür-Salzsäure gewonnen. Es ist ein ganz außerordentlich unbeständiger Körper und konnte deswegen auch nicht in vollkommen reinem Zustand isoliert werden. Während nämlich die Lösung dieser Verbindung in verdünnten Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stabil ist und die Lösung in konzentrierter Salzsäure sogar ohne wesentliche Zersetzung kurz aufgekocht werden kann, so ist die wäßrige Auflösung kaum einige Sekunden haltbar. Wenn man das trockne Pulver des Tetramino-arsenobenzols oder das Zinndoppelsalz mit reinem Wasser übergießt, so geht es leicht in Lösung. Nach wenigen Augenblicken schon färbt sich aber die Flüssigkeit rot, und es fällt sofort ein dunkelrotbrauner Niederschlag aus, während die hiervon abfiltrierte Flüssigkeit jetzt vollkommen wasserhell und farblos geworden ist. Dieser rotbraune Niederschlag erinnert sowohl in Farbe, Löslichkeit und Arsengehalt an die rotbraunen Flocken, die sich bei wochen- und monatelangem Aufbewahren von Lösungen vieler Arsenoverbindungen abscheiden, und die Ehrlich und Berthelm im speziellen Fall des 3,3-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzols früher beschrieben haben<sup>2)</sup>.

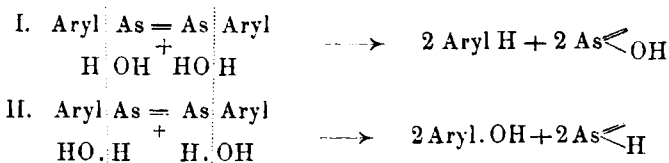
In der Tat sind diese Produkte vollkommen analog, und der einzige Unterschied ist nur der, daß beim Tetramino-arsenobenzol die Zersetzung, jedenfalls unter dem Einfluß der *ortho*-ständigen NH<sub>2</sub>-Gruppe in außerordentlich viel kürzerer Zeit erfolgt und nicht mehr Sekunden beansprucht, als sonst Wochen oder Monate. Der rostbraune Niederschlag hat einen hohen Arsengehalt und dürfte wohl komplizierte Arsenringe, bestehend aus mehreren Arsenatomen, enthalten.

Die Leichtigkeit und Vollständigkeit, mit der die Zersetzung in unserem Fall vor sich geht, veranlaßte mich, sie etwas näher zu ver-

<sup>1)</sup> Vergl. Ch. Z. 1914, 756; ferner D. R.-P. 271271.

<sup>2)</sup> B. 45, 766 [1912].

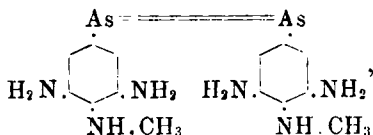
folgen. Der Umstand, daß nur reines Wasser, nicht aber starke Säuren den Zerfall bewirken, spricht dafür, daß es sich um eine typisch hydrolytische Spaltung handelt. Wenn man sie sich an Hand von Formeln überlegt, so gelangt man zu zwei möglichen Reaktionsschemata:



Im einen Fall müßte der Arsenrest also durch Wasserstoff, im andren Fall durch Hydroxyl ersetzt werden, und es sollte nach Schema I in unserm Fall, dem 2.4.2'.4'-Tetramino-arsenobenzol, *m*-Phenylendiamin, nach Schema II aber 2.4-Diamino-phenol nachzuweisen sein. In der von dem braunen Niederschlag abfiltrierten Flüssigkeit konnte ich nun Arsensäure, arsenige Säure und große Mengen von *m*-Phenylendiamin feststellen, dagegen kein Diamino-phenol. Damit ist bewiesen, daß die Zersetzung nach Formel I verlaufen ist, und es kann mit größter Wahrscheinlichkeit vorausgesetzt werden, daß bei allen ähnlichen Zersetzungen von Arsenverbindungen in wäßriger Lösung die hydrolytische Spaltung in gleichem Sinn vor sich gehen dürfte.

Aus ca. 10 g Tetramino-arsenobenzol konnten nach dem hydrolytischen Zerfall ungefähr 1.9 g *m*-Phenylendiamin-chlorhydrat erhalten werden, d. h. ein gutes Viertel der größtmöglichen Menge.  $\frac{3}{4}$  des organischen Restes dürften sich demnach in dem rotbraunen Niederschlag vorfinden.

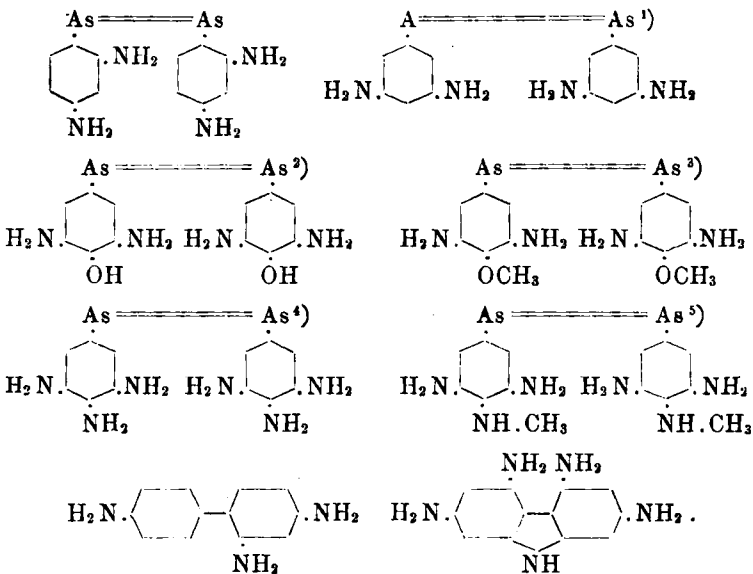
Das 2.4.2'.4'-Tetramino-arsenobenzol zeigt dann eine weitere Eigentümlichkeit: wenn man seine Lösung in verdünnter Salzsäure schnell mit einem Überschuß von Sodalösung versetzt, so fällt nach Absättigung der Salzsäure erst die Base aus, die aber durch mehr Soda wieder aufgelöst wird. Die resultierende, klare Lösung ist indessen sehr unbeständig und scheidet nach wenigen Sekunden wieder einen flockigen amorphen Niederschlag aus. — Vor einiger Zeit hat Giemsa <sup>1)</sup> beobachtet, daß sich das Bismethyl-hexamino-arsenobenzol,



in Bicarbonat auflöst, und zwar bemerkt er, daß wahrscheinlich eine Carbaminsäure vorliegt. Ich nahm damals an, daß diese merk-

<sup>1)</sup> Münchner Medizinische Wochenschrift 1913, 1074.

würdige Erscheinung auf der eigenartigen Konstitution dieser Verbindung beruhe, die zweimal 3 Aminogruppen in *ortho*-Stellung aufweist. Nachdem ich nun aber gefunden hatte, daß das 2.4.2'.4'-Tetraminoarsenobenzol die gleiche Bicarbonat-Löslichkeit aufweist, war diese Auffassung nicht mehr haltbar, vielmehr lag die Vermutung nahe, daß die *m*-Diaminogruppierung die Veranlassung dazu sei. Deshalb wurde eine größere Anzahl von *m*-Diaminen, erst arsenhaltige, dann auch arsenfreie, auf die Bicarbonat-Löslichkeit geprüft und hierbei festgestellt, daß alle bisher darauf untersuchten *m*-Diamine sich in Soda oder Bicarbonat bei Gegenwart von freier Kohlensäure auflösen. Diese Reaktion ist so charakteristisch für *m*-Phenylendiamine, daß sie geradezu diagnostischen Wert besitzt. Nachstehend seien einige Verbindungen angeführt, die daraufhin untersucht wurden:



Wie schon bemerkt, glaubt Giemsa, die Bicarbonat-Löslichkeit des Bismethyl-hexaamino-arsenobenzols beruhe wahrscheinlich auf der

<sup>1</sup>) Dieses 3.5.3'.5'-Tetramino-arsenobenzol wird durch Reduktion der 3.5-Dinitrophenyl-arsinsäure erhalten. Letztere kann durch energische Nitrierung der Phenylarsinsäure gewonnen werden, worüber später berichtet werden soll.

<sup>2</sup>) D. R.-P. 224953.

<sup>3</sup>) Unveröffentlicht, von Hrn. Prof. Bertheim hergestellt.

<sup>4</sup>) D. R.-P.-Anmeldung B. 66891.

<sup>5</sup>) D. R.-P.-Anmeldung B. 67426.

Bildung einer Carbaminsäure. Wir können diese Ansicht bestätigen. Zur Erklärung der Bicarbonat-Löslichkeit der *m*-Diamine können wohl nur zwei Annahmen gemacht werden: Die zum voraus wenig wahrscheinliche, daß ein leicht lösliches Carbonat entsteht, oder dann aber die Bildung einer Carbaminsäure. Von den vielen Beobachtungen, die die Entstehung einer Carbaminsäure beweisen, sei nur die wichtigste erwähnt: die klare Bicarbonatlösung verändert sich beim Zusatz von Natronlauge nicht im geringsten. Dadurch ist bewiesen, daß kein Carbonat vorliegen kann, denn ein solches müßte durch Natronlauge unter Abscheidung der *m*-Diaminbase augenblicklich zersetzt werden.

Wir können demnach den Satz aufstellen: Alle *m*-Diamine sind befähigt, Carbaminsäuren zu bilden, *o*- und *p*-Diamine geben diese Reaktion nicht.

Allerdings ist die Stabilität der Carbaminsäurelösungen sehr verschieden. Während nach dem D. R.-P. Nr. 269660 das Bismethylhexaamino-arsenobenzol vollkommen stabile Bicarbonatlösungen liefert, so ist, wie oben schon erwähnt, diejenige des 2.4.2'.4'-Tetraaminoarsenobenzols kaum einige Sekunden haltbar. Dazwischen finden sich alle Übergänge. Diese Erscheinung, die jedenfalls vorwiegend abhängig ist von den andren, im Benzolkern sitzenden Substituenten, soll in dieser Beziehung noch näher untersucht werden. Ebenso behalten wir uns die Beschreibung von reinen Salzen der neuen Carbaminsäuren ausdrücklich vor.

Zum Schluß sei nur noch auf einen interessanten Punkt hingewiesen. Bekanntlich werden die *m*-Phenylendiamine in der Technik beim Kuppeln mit Diazoverbindungen wohl ausschließlich in sodaalkalischer Lösung gekuppelt, ganz abweichend von den andren Aminen, die in neutralem oder saurem Medium als Azokomponenten angewandt werden. Da, wie wir jetzt wissen, die *m*-Diamine in Sodalösung als Carbaminsäuren vorhanden sind, so scheint es möglich, daß letztere, und nicht die freien Amine primär zur Kupplung gelangen.

### Experimenteller Teil.

#### Darstellung von 2.4-Dinitrophenyl-arsenoxyd.

6 g 2.4-Dinitrophenyl-arsinsäure wurden mit 100 ccm Äther in einem weithalsigen Rundkolben übergossen und dazu in kleinen Portionen allmählich Phosphortrichlorid gegeben, bis die einsetzende Reaktion und Gasentwicklung aufgehört hat. Hierauf wird die ätherische Lösung im Scheidetrichter mit 200 ccm Wasser gut durchgeschüttelt, das Wasser abgelassen, zum Äther nochmals 300 ccm Wasser gefügt, geschüttelt und dann die ganze Flüssigkeitsmenge, ohne auf

einen allfällig ausgeschiedenen Niederschlag zu achten, in eine weite Glasschale fließen gelassen. Nun läßt man ruhig stehen, bis der Äther zum größten Teil verdunstet ist. Dann hat sich das 2,4-Dinitrophenyl-arsenoxyd in krystallinischen, gelblichen Krusten abgeschieden und ist ohne weitere Reinigung vollkommen rein. In salzsäure-haltigem Alkohol und Äther ist es löslich unter Bildung des Dinitrophenyl-arsendichlorids, in Wasser, verdünnten Säuren usw. aber unlöslich. In überschüssiger Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe auf.

0.2386 g Sbst.: 0.1432 g  $Mg_2As_2O_7$ .

Ber. As 29.06. Gef. As 28.94.

#### Darstellung des 2,4,2',4'-Tetranitro-arsenobenzols.

5 g 2,4-Dinitrophenyl-arsinsäure werden in 150 ccm Wasser und wenig Natronlauge aufgelöst. Hierauf fügt man ca. 50 ccm 25-prozentige unterphosphorige Säure hinzu und als Katalysator 5—6 Tropfen 10-prozentige Jodkaliumlösung und erhitzt nun die Flüssigkeit unter kräftigem Turbinieren längere Zeit auf 50—60°. Bald scheiden sich rotbraune Flocken aus, die das Tetranitro-arsenobenzol sind. Sie werden auf einem Filter gesammelt, sehr gut mit Wasser ausgewaschen und im absoluten Vakuum auf Ton getrocknet. Zweckmäßig werden alle diese Operationen wegen der leichten Oxydierbarkeit der Arseno-Verbindungen in einer indifferenten Stickstoff- oder Kohlensäure-Atmosphäre vorgenommen.

Das Tetranitro-arsenobenzol ist in allen Solvenzien unlöslich.

0.2095 g Sbst.: 0.1360 g  $Mg_2As_2O_7$ .

Ber. As 30.99. Gef. As 31.32.

#### Darstellung des 2,4,2',4'-Tetraamino-arsenobenzols.

15 g 2,4-Dinitrophenyl-arsinsäure werden in 150 ccm einer salzsäuren Zinnchlorürlösung eingetragen (enthaltend 70 g Zinnchlorür) und die Flüssigkeit unter starkem Turburieren auf 70—80° erwärmt. Dann fügt man einige Tropfen Jodkaliumlösung zu und gießt, nach dem Abkühlen auf 40°, in 1.5 l Eisessig. Hierbei fällt das Zinndoppelsalz in prachtvoll gelblichweißen Flocken aus. Es wird abgenutscht, mit salzsäure-haltigem Eisessig, dann reinem Eisessig und schließlich Äther gut ausgewaschen und stellt so ein in Wasser leicht lösliches Pulver vor. Die Entfernung des Zinns aus dem Zinndoppelsalz begegnet großen Schwierigkeiten, da, wie oben ausgeführt, die wäßrige Lösung kaum einige Sekunden haltbar ist. Es wurde deshalb zur Reinigung folgendermaßen verfahren: Das Zinndoppelsalz wurde in 50 ccm zwei- bis dreifachnormaler Salzsäure aufgelöst, dann sofort

mit 500 ccm Eisessig versetzt und endlich noch so viel Äther zugefügt, bis ein dicker, gelblichweißer Niederschlag entsteht. Dieser ist das Tetraamino-arsenobenzol, das allerdings immer noch Spuren von Zinn enthält. Eventuell kann die Reinigung wiederholt werden, jedoch gelingt es kaum, die letzten Zinnreste daraus zu entfernen.

Das Tetraamino-arsenobenzol zeigt außer den schon beschriebenen Eigenschaften noch folgende: es kuppelt als *m*-Diamin mit Diazoverbindungen zu arsenhaltigen Azofarbstoffen. Das Arsen wird hierbei nicht abgestoßen. Mit Nitrit versetzt, läßt die saure Lösung des Tetraamino-arsenobenzols einen rotbraunen Niederschlag fallen, der ein Azofarbstoff vom Bismarckbraun-Typus sein dürfte. Das trockne Pulver des Tetraamino-arsenobenzols ist auch in evakuierten, zugeschmolzenen Ampullen nicht haltbar. Schon nach 48 Stunden hatte sich ein Präparat unter vollkommener Zersetzung dunkelbraun gefärbt.

#### Hydrolytische Spaltung des Tetraamino-arsenobenzols.

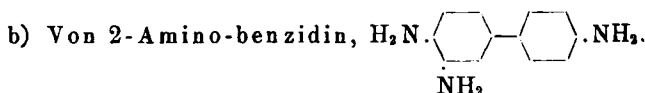
10 g 2.4.2'.4'-Tetraamino-arsenobenzol werden mit 200 ccm Wasser übergossen und durch kurzes Schütteln aufgelöst. Dann läßt man die sich rasch rot färbende Lösung ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis der rotbraune Niederschlag sich vollständig abgechieden hat (oder man erwärmt kurz auf 50°), filtriert dann, macht das Filtrat mit Natronlauge alkalisch und äthert aus. Der Äther wird mit Natriumsulfat getrocknet und dann im Vakuum abdestilliert, wobei ein klares Öl zurückbleibt, das allmählich in der Kälte erstarrt und sich durch Schmelzpunkt und Reaktionen als reines *m*-Phenylendiamin erwiesen hat. In dem ausgeätherten alkalischen Filtrat wurden Arsensäure (Magnesiamischung) und arsenige Säure (Schwefelwasserstoff in schwach saurer Lösung) nachgewiesen. Irgend ein Phenol konnte nicht beobachtet werden.

#### Herstellung einiger Carbaminsäure-Lösungen von *m*-Diaminen.

##### a) Von 3.4.5.3'.4'.5'-Hexaamino-arsenobenzol.

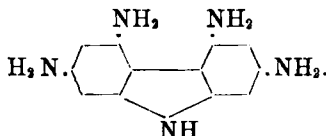
Der Reagensglasversuch wird am besten so ausgeführt: Man löst etwas von dem salzsauren Salz in Wasser, fügt noch einige Tropfen Salzsäure hinzu und hierauf in ziemlich raschem Tempo Sodalösung, wobei man dafür sorgt, daß die aufperlernde Kohlensäure mit der ganzen Flüssigkeit gut gemischt wird. Erst fällt die freie Base aus, die aber sofort klar in Lösung geht. Diese Lösung verändert sich auf Zusatz von Natronlauge nicht. Sie ist indessen wenig haltbar und läßt nach wenigen Minuten wieder einen dicken Niederschlag der Base fallen.





Das salzsaure Salz dieser Base wird in Wasser gelöst, mit überschüssiger Natronlauge die Base in fein verteiltem Zustand ausgefällt und dann ein kräftiger Strom von Kohlensäure durchgeleitet. Bald tritt Aufhellung ein, und alles geht in Lösung. Wird die Kohlensäurezufuhr unterbrochen, so fällt die Base schon nach kurzer Zeit wieder aus.

c) Von 2,4-2',4'-Tetraamino-carbazol,



Es wird wie unter b angegeben verfahren. Die Carbaminsäurelösung ist in diesem Fall sehr lange stabil. Sie verändert sich durch Zusatz von Natronlauge nicht im geringsten.

**324. H. B. Baker, Erich Tiede, R. J. Strutt,  
Emil Domcke: Aktiver Stickstoff.**

(Eingegangen am 10. Juli 1914.)

Im Hinblick auf den anscheinend unerklärlichen Widerspruch in den Resultaten von Tiede und Domcke<sup>1)</sup> einerseits und Baker und Strutt<sup>2)</sup> andererseits, erboten sich Tiede und Domcke mit ihren Apparaten London zu besuchen, so daß beide Parteien ihre Versuche in Gegenwart voneinander ausführen konnten.

Als Resultat ergab sich, daß Tiede und Domcke in ihrer Behauptung, daß die Zufügung einer Spur Sauerstoffs zu dem Azid-Stickstoff die Intensität des Leuchtens vermehre, gerechtfertigt wurden. Bei Anwendung ihres Entladungsgefäßes und ihrer elektrischen Ausrüstung war es möglich, das Nachleuchten erheblich zu vermindern und dann den Glanz wieder herzustellen durch Zufügung einer unmeßbar kleinen Menge Sauerstoff, die durch gelindes Erhitzen aus Silberoxyd in Freiheit gesetzt wurde. Überschritt der Betrag an

<sup>1)</sup> B. 46, 340, 4095 [1913]; 47, 420 [1914].

<sup>2)</sup> B. 47, 801, 1049 [1914].