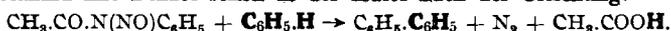
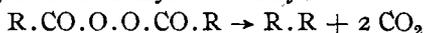


Nitroso-acetanilid mit Benzol schon in der Kälte nach der Gleichung:



Mit Kalilauge entsteht Diazotat neben Acetat. Auf Grund dieser Reaktionen vermuten wir, daß dem Nitroso-acetanilid die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N:N.O.CO.CH}_3$ zugeschrieben werden soll, oder daß wenigstens eine tautomere Modifikation desselben diese Konstitution aufweist.

Ferner ist von F. Fichter¹⁷⁾ in einer Reihe von Abhandlungen wiederholt darauf hingewiesen worden, daß bei der pyrogenen Zersetzung von Diacylperoxyden die Alkyl- oder Arylreste sich nach der Gleichung:



vereinigten und sich demgemäß hierbei die gleichen Kohlenwasserstoffe bilden, wie sie bei der Elektrolyse der betr. Säuren nach Kolbe bisweilen entstehen.

Eine ähnliche Zersetzung wurde von Glover und Houghton¹⁸⁾ auch bei gewissen Diacylperoxyden in Lösungsmitteln (z. B. beim sauren Bernsteinsäure-peroxyd in Xylol) beobachtet.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß auch einige aliphatische Diazoverbindungen unter Umständen eine ganz analoge Zersetzung zeigen; so ist z. B. die Herstellung des Tetramethyl-bernsteinsäure-dinitrils¹⁹⁾ aus Azo-isobuttersäurenitril durch Erhitzen in Wasser oder Toluol im Sinne des Schemas:



verwirklicht worden. In ersterem Falle — bei Anwendung von Wasser — entsteht außerdem Isobuttersäure und daneben vielleicht auch noch α -Oxyisobuttersäure, was der ersterwähnten Reaktionsweise der Diazokörper entsprechen würde²⁰⁾.

Wir sind der Ansicht, daß die hier angedeutete Analogie zwischen dem Verhalten der beiden „gespannten“ —N:N— und —O.O—Brücken weitere Aufmerksamkeit verdient und vielleicht gewisse Reaktionen der Diazoverbindungen erst in ein klares Licht stellen wird.

Deventer-Breda, Holland.

186. A. Binz und H. Bausch: Aldehyd-sulfoxylate als Schutzkolloide. (14. ¹⁾ Mitteilung über Sulfoxylverbindungen.)

[Aus d. Chem. Institut d. Landwirtschaftl. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. März 1925.)

Silber-salvarsan²⁾ ist das Natriumsalz eines mit Silberoxyd oder Silberhydroxyd verbundenen 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzols. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wäßrige Lösung findet quantitative Abscheidung eines braunen Niederschlags statt, ähnlich wie Phenol aus einer Lösung von Phenol-natrium gefällt wird. Ist dagegen Formaldehyd-sulf-

¹⁷⁾ Helv. 1, 145 [1918] usw.

¹⁸⁾ Am. 32, 60 [1904]; vergl. a. Gelissen und Hermans, B. 58, 289 [1925].

¹⁹⁾ Thiele, A. 290, 22 [1896]; A. Stefl, Dissertat., München 1914, S. 4.

²⁰⁾ Hr. Ir. H. Hartman war so freundlich, uns auf diese Reaktion aufmerksam zu machen.

¹⁾ 13. Mitteilung: B. 57, 1398 [1924.]

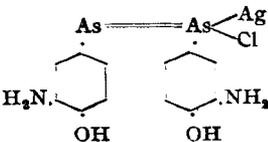
²⁾ Zur Konstitution des Silber-salvarsans ist zu bemerken, daß nach Versuchen von Ewald Urbchat im hiesigen Institut (Dissertat., Berlin, Febr. 1925) keine der bisherigen Auffassungen als haltbar erscheint. Die Ansicht von Gray (C. 1923,

oxylat zugegen, so bleibt, wie wir gefunden haben, die Substanz in Lösung.

Auch Neo-salvarsan, welches bekanntlich durch Kondensation von Formaldehyd-sulfoxylat mit 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol entsteht, verhindert die Ausfällung von Silber-salvarsan durch Kohlensäure. Diese Beobachtung³⁾ hat zur Darstellung des von Binz, Kollé und Bauer erfundenen Neo-silbersalvarsans geführt, und im Hinblick auf dieses wichtige Antilueticum ist die Frage von Interesse, warum die genannten Aldehyd-sulfoxylate das Silber-salvarsan bei Gegenwart von Kohlensäure in Lösung halten.

Man könnte an eine chemische Verbindung von Silber-salvarsan mit Formaldehyd-sulfoxylat einerseits, mit Neo-salvarsan andererseits denken. Dem widerspricht die Trennbarkeit der Komponenten durch Ultrafiltration: Silber-salvarsan, das für sich allein ins Filtrat geht, bleibt bei Anwesenheit von Neo-salvarsan im Rückstand, während letzteres sich im Filtrat findet. Zu dieser Trennung bedarf es nicht des Einleitens von Kohlendioxyd. Vielmehr wirkt das Neo-salvarsan insoweit aussalzend auf das Silber-salvarsan, daß dieses die Poren eines dichten Ultrafilters nicht passiert. Bei Mischungen von Silber-salvarsan und Formaldehyd-sulfoxylat tritt die gleiche Erscheinung ein, falls vor dem Filtrieren Kohlendioxyd eingeleitet wurde. Allerdings ist die Trennbarkeit durch Ultrafiltration kein endgültiger Beweis gegen chemische Bindungen; denn es kommt vor, daß solche Bindungen⁴⁾ durch „Membran-Hydrolyse“ gelockert werden. In unserem Falle aber und besonders in bezug auf Neo-silbersalvarsan ist diese Annahme deshalb wenig wahrscheinlich, weil sich herausgestellt hat, daß Neo-salvarsan überhaupt leicht andere Substanzen in kolloider Lösung hält, insbesondere Metalle. Es ähnelt in dieser Beziehung Paals lysalbinsaurem und protalbinsaurem Natrium. In diese Gruppe von Erscheinungen gehört auch die Lösbarkeit von Anilin in einer wäßrigen Lösung von Formaldehyd-sulfoxylat, und zwar weit über dasjenige stöchiometrische Verhältnis hinaus, das der Bildung von Anilino-methylen-sulfoxylat entspricht. Die charakteristische Eigenschaft des Neo-silbersalvarsans, beim Einleiten von Kohlendioxyd kein Silber-salvarsan abzuscheiden, erscheint demnach als ein Sonderfall einer allgemeinen Eigenschaft innerhalb der Reihe der Aldehyd-sulfoxylate.

I 1617) wonach Silber-salvarsan ein Silberoxyd enthaltendes Gemisch ist, läßt sich dadurch widerlegen, daß Silber-salvarsan mit Hydrazin nicht reagiert. Aus einem Gemisch von Salvarsan und Silbernitrat läßt sich mit Bicarbonat eine Verbindung ausfällen, deren Analyse und Verhalten auf die folgende Formel stimmt. Wir sind der Ansicht, daß auch das käufliche Silber-salvarsan ein dreiwertiges und ein fünfwertiges Arsenatom enthält, daß also an das eine Arsenatom Ag und OH addiert wird, wie hier Ag und Cl. Die Theorie der isomeren Silber-salvarsane (Binz und Ludwig, B. 55, 3826 [1922]) ist nicht mehr haltbar, ebensowenig wie die Theorie der Komplexsalzbildung von Ehrlich und Karrer bestätigt werden konnte. Die Untersuchung ist noch nicht völlig abgeschlossen, weshalb wir auf Mitteilung des vorliegenden Materials einstweilen verzichten.



³⁾ Binz, Klin. Wochenschrift 2, 209 [1923] und Z. Ang. 36, 551 [1923].

⁴⁾ W. Biltz und A. v. Vegesack, Ph. Ch. 73, 481 [1910]; W. Biltz und F. Pfennig, Ph. Ch. 77, 91 [1911].

Beschreibung der Versuche.

Kolloide Lösung von Metallen mit Hilfe von Neo-salvarsan.

1. Kolloides Kupfer: 1 g Neo-salvarsan in 360 ccm Wasser wird langsam und unter Umschütteln mit 0.36 g Kupfervitriol in 26 ccm Wasser versetzt. Dabei entsteht eine Trübung, welche bei Zusatz von 0.24 g Natriumhydrosulfit in 14 ccm $n/_{10}$ -Natronlauge verschwindet. Zugleich bildet sich eine klare Lösung von rubinroter Durchsicht und fast schwarzer Aufsicht. Durch viel Aceton läßt sich ein brauner Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen auf Ton mit Wasser leicht wieder in Lösung geht. Die so hergestellte kolloide Lösung reagiert sauer. Man kann sie durch Zusatz von etwa 8 ccm normaler Natronlauge alkalisch machen. Gibt man letztere direkt zu dem Gemisch von Neo-salvarsan und Kupfervitriol, so verschwindet die Trübung, und es entsteht die klare rotgelbe Lösung des Additionsproduktes von Neo-salvarsan und Kupfersalz. Durch Zusatz der angegebenen Menge Hydrosulfit entsteht die kolloide rote Kupferlösung langsam im Lauf von etwa 10 Min. Die Lösung hält sich in verschlossenen Gefäßen mehrere Tage. Wird sie doppelt so konzentriert hergestellt, so tritt nach 4–6 Stdn. eine geringe Abscheidung ein. Bei 14-tägigem Dialysieren geht kein Kupfer in das Außenwasser.

2. Kolloides Silber: 1.2 g Neo-salvarsan in 350 ccm Wasser werden mit 0.3 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser versetzt. Gibt man hierzu einige Tropfen Hydrazinhydrat, so bildet sich eine kolloide Lösung von brauner Durchsicht und braungrüner Aufsicht, die 3–4 Tage haltbar ist.

3. Kolloides Quecksilber: 1.25 g Neo-salvarsan in 400 ccm Wasser werden mit 0.2 g Hydrazinhydrat und dann mit 0.5 g Mercurichlorid in 100 ccm Wasser versetzt. Beim Umschütteln entsteht eine klare Lösung von brauner Durchsicht und grauer Aufsicht. Die Lösung reagiert sauer und hält sich etwa 3 Stunden.

Kolloide Lösung von Silber-salvarsan mit Hilfe von Neo-salvarsan.

0.6 g Neo-salvarsan und 0.6 g Silber-salvarsan, je in 20 ccm Wasser gelöst, werden kalt zusammengegeben und mit Kohlendioxyd durchströmt. Selbst bei einstündigem Einleiten entsteht kein Niederschlag, während Silber-salvarsan allein sofort ausgefällt würde. Auch beim Zentrifugieren der Mischung bildet sich kein Bodensatz.

Neo-salvarsan und Silber-salvarsan lassen sich aus wäßriger Lösung ziemlich vollkommen voneinander trennen, wenn man ein sehr dichtes Ultrafilter anwendet:

0.1020 g Silber-salvarsan wurden mit 0.1254 g Neo-salvarsan in 50 ccm Wasser gelöst und nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen ultrafiltriert (Ultrafilter de Haen, Porenweite 0.6 μ). Dauer der Filtration knapp 2 Stdn. Starker brauner Rückstand, braunes Filtrat; Filtrat und Waschwasser gaben nach Aufschluß⁵⁾ 0.0061 g AgCl und 0.1116 g BaSO₄. Diese Zahlen entsprechen 31.88% des angewandten Silber-salvarsans und 83.0% des angewandten Neo-salvarsans. Bei der Berechnung wurde berücksichtigt: Das angewandte Neo-salvarsan enthielt 10.80% S. Silber-salvarsan enthält ebenfalls eine kleine Menge Schwefel als Natriumsulfat, die durch Lösen von 0.5655 g Substanz in 60 ccm Wasser, Fällern mit Kohlendioxyd, Ultrafiltration und Zugabe von Bariumchlorid zum Filtrat gefunden wurde. Es ergaben sich 0.1642 g BaSO₄, entsprechend 3.98% S. Eine zweite Bestimmung ergab 4.18% S.

⁵⁾ mit Perhydrol usw. nach Binz, C. 1919, IV 37.

0.1082 g Silber-salvarsan und 0.1068 g Neo-salvarsan, in 50 ccm Wasser vereinigt, wurden nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen ultrafiltriert. Starker brauner Niederschlag. Filtrat und Washwasser wurden auf 200 ccm gebracht. 100 ccm gaben eine unwägbar Spur $\text{AgCl}^{6)}$. 100 ccm verbrauchten 2.72 ccm n_{10} -Jodlösung⁶⁾, entsprechend 0.0102 g As, gleich 86.71 % des im Neo-salvarsan enthaltenen Arsens.

Beim ersten Versuch war also eine weitgehende Trennung, beim zweiten Versuch eine fast vollkommene Trennung der Komponenten des Gemisches erfolgt. In einem dritten Falle dagegen fanden sich Silber entsprechend 76.3 % des Silber-salvarsans im Filtrat. Es war hier ein Ultrafilter größerer Porenweite (1.18 μ) angewandt worden.

Kolloide Lösung

von Silber-salvarsan mit Hilfe von Formaldehyd-sulfoxylat.

0.1 g Silber-salvarsan in 10 ccm Wasser wurde mit 0.2 g technischem Formaldehyd-sulfoxylat in 5 ccm Wasser gemischt und 10 Min. mit einem kräftigen Strom von Kohlendioxyd behandelt. Der Niederschlag, welcher bei Abwesenheit von Formaldehyd-sulfoxylat sofort einzutreten pflegt, blieb aus. Beim Zentrifugieren entstand kein Bodensatz. Dasselbe Resultat wurde bei größerer Verdünnung (Lösen des Formaldehyd-sulfoxylates in 45 ccm Wasser) erhalten. Bei öfterem Wiederholen des Versuches zeigte sich manchmal im ersten Augenblick des Einleitens von Kohlendioxyd ein Niederschlag, der aber rasch wieder verschwand.

0.1 g Silber-salvarsan wurde in 20 ccm Wasser gelöst, mit Kohlendioxyd gefällt und dann durch Zentrifugieren abgetrennt. Der Bodensatz ging nach Abgießen der überstehenden Flüssigkeit und nach Zugabe von 0.15 g Formaldehyd-sulfoxylat im Laufe von 3 Stdn. in Lösung.

Bei der Ultrafiltration derartiger mit Kohlensäure behandelter Gemische ließen sich die Komponenten vollkommen voneinander trennen: Silber-salvarsan blieb im Rückstand, Formaldehyd-sulfoxylat ging ins Filtrat. Der Vorgang wurde quantitativ verfolgt. Von einer Wiedergabe der Zahlen wird abgesehen, da die Versuche grundsätzlich nichts anderes zeigen als die mit Silber-salvarsan und Neo-salvarsan durchgeführten.

Kolloide Lösung von Anilin mit Hilfe von Formaldehyd-sulfoxylat⁷⁾.

15.4 g umkrystallisiertes Formaldehyd-sulfoxylat wurden in 15.4 ccm Wasser gelöst und mit steigenden Mengen Anilin versetzt. Selbst als auf 15.4 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Formaldehyd-sulfoxylat 121 g (1.3 Mol.) Anilin kamen, verschwanden die anfangs scharf getrennten zwei Schichten beim Erwärmen des Gemisches auf 70° während 15 Minuten; es bildete sich eine homogene Flüssigkeit. Trotzdem war aber nur $\frac{1}{10}$ Mol. Anilin mit dem Formaldehyd-sulfoxylat in Reaktion getreten unter Bildung des Anilino-mono-methylen-sulfoxylates, denn 1.2 Mole Anilin ließen sich der homogenen Flüssigkeit durch Äther entziehen und als salzsaures Anilin zur Wägung bringen.

⁶⁾ Aufschluß nach Rupp, Lehmann, B. 43, 1218 [1910], und Jannasch, Seidel, Ar. 250, 382.

⁷⁾ Aus der Dissertation von T. Forke, Berlin 1924.