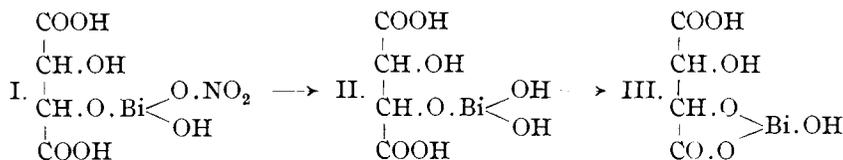


85. W. A. Ismailski und S. S. Kaganowa: Untersuchungen auf dem Gebiete der Wismut-Weinsäure-Verbindungen, VII. Mitteil.: Über die Einwirkung von Ammoniak auf Monowismut-weinsäure¹⁾.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Staatl. Pädagog. Karl-Liebknecht-Instituts u. d. Abteil. für Synthese chemo-therapeut. Präparate am Mikrobiolog. Forschungs-Institut d. Volks-Kommissariats für Unterricht, Moskau.]

(Eingegangen am 11. Januar 1935.)

Wir haben als erste die Möglichkeit beobachtet, Monowismut-weinsäure zu gewinnen²⁾, indem man das „Wismut-nitrat-tartrat“ von Rosenheim und Vogelsang entsprechend der Reaktionsfolge I→II→III ([Nitrat-oxy-wismut]-weinsäure → [Dioxy-wismut]-weinsäure → [Oxy-wismut]-weinsäure)³⁾ hydrolysiert; diese Möglichkeit gestattet, verschiedene Salze dieser Säure zu gewinnen. Bereits dargestellt wurden: die leicht löslichen Mono-



natrium- und Monokalium-Salze⁴⁾, ferner das Wismutsalz⁵⁾. In der vorliegenden Mitteilung wird das Ammoniumsalz beschrieben. Jedoch kann die Reaktion zwischen Ammoniak und Monowismut-weinsäure verschiedene Verbindungen ergeben.

Rosenheim und Vogelsang⁶⁾ erhielten aus der [Tartrato-oxy-wismut]-weinsäure („Wismut-bitartrat“), durch Lösen in überschüssigem 25-proz.

¹⁾ s. die Referate über die Vorträge auf dem V. Mendelejew-Kongreß 1928.

²⁾ Russ. Patent (Urheberschafts-Bescheinigung) Nr. 36410 angemeldet am 12. Juni 1925; Zus. Patent Nr. 36407. — W. Ismailski u. S. Kaganowa, I. Mitteil.: Darstellung u. Eigenschaften der Monowismut-weinsäure „Bi 39“, Arbeiten d. Mikrobiolog. Instituts **3**, 379 [1927]; vergl. ferner Picon, Journ. Pharm. Chim. [8] **5**, 8 [1927]. — Zum Unterschied von unserem amorph erhaltenen Produkt (Hydrolyse durch mehrfaches Behandeln mit Wasser in der Kälte) hat Rosenheim (Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **200**, 173 [1931]), ein krystallines Präparat (Hydrolyse durch Behandeln mit Wasserdampf) beschrieben.

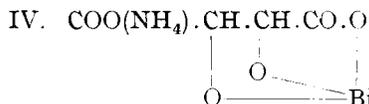
³⁾ Eine ausführliche Besprechung dieser Formeln wird in einer besonderen Mitteilung erfolgen. Da die Struktur der Tartrate bis jetzt nicht als endgültig geklärt gelten kann, so muß die Nomenklatur vor allem die Zusammensetzung kennzeichnen; deswegen bauen wir unsere Namen auf additiver Grundlage auf; vergl. Ismailski u. Kaganowa, I. c.

⁴⁾ Sie sollen andernorts beschrieben werden.

⁵⁾ Das Wismutsalz der Monowismut-weinsäure („Bi 126“, „Bismoverol“), das vom Diwismut-tartrat zu unterscheiden ist (vergl. W. Ismailski, Journ. chem.-pharmaz. Ind. **1933**, Nr. 6, 347), hat sich infolge schwacher „lokaler Wirkung“ (der herabgesetzten Wirkung auf die Nieren) insbesondere in kolloidaler Form („Bi 39 Colloidale“) im Vergleich zur hochaktiven Monowismut-weinsäure als ein sehr wertvolles Depot-Präparat erwiesen; vergl. unsere in Gemeinschaft mit S. I. Kedrow, N. N. Dobronzawow u. N. S. Smelow veröffentlichten Arbeiten: Untersuchungen auf dem Gebiet der Wismut-Präparate, III, IV, V u. VI, Venerologie u. Dermatologie **1929**, 9—47; Sowjet Westnik Venerologii i Dermatologii **1934**. — W. A. Ismailski, „Bismoverol“, Staatl. Mediz. Verlag Moskau **1930**, 1—40. — Russ. Patent Nr. 24881 angemeldet am 14. Januar 1925; vergl. A. Jordan, Russ. Journ. Dermatol. **1930**, 687.

⁶⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **48**, 212 [1906].

Ammoniak eine Ammoniak-Verbindung, die sich nach längerem Stehen und Eindampfen als krystallinisches, in Wasser unlösliches(!) Pulver abschied und als Ammoniumsalz der Anhydro-Wismut-weinsäure (IV) formuliert



wurde, obwohl der Wismut-Gehalt den berechneten Wert um 0.5% überschritt⁷⁾.

Eine in Wasser unlösliche Ammoniak-Verbindung derselben Zusammensetzung erhielt auch Picon⁸⁾, der dazu bemerkt, daß in allen Fällen nur eine unlösliche Verbindung entsteht.

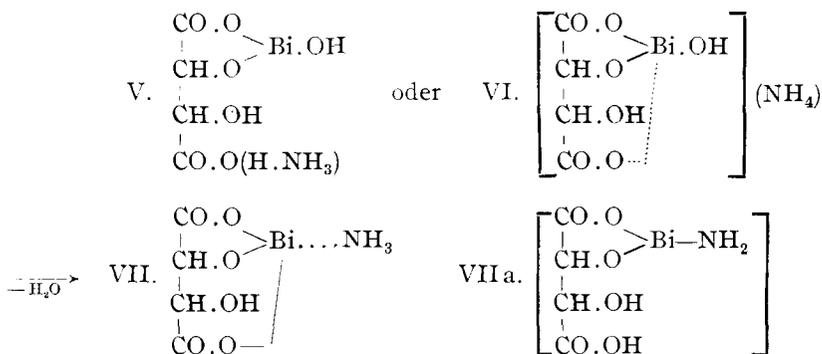
Uns fielen nun die für ein Ammoniumsalz ungewöhnlichen Eigenschaften auf: Das Salz schied sich aus wäßriger Lösung ab und war in Wasser unlöslich; schon dies ließ uns an der Richtigkeit der von Rosenheim und Vogelsang angenommenen Konstitutionsformel zweifeln. In Übereinstimmung mit der von uns angenommenen Struktur der Monowismut-weinsäure (III) konnte außerdem erwartet werden, daß die cyclische Anhydrobindung des Wismuts gegen die Einwirkung einer so schwachen Base wie Ammoniak beständiger sein würde. Die Unmöglichkeit, ein Diammoniumsalz zu erhalten, würde dann als Bestätigung unserer Formel aufgefaßt werden können. Zur Klärung dieser Fragen haben wir nunmehr die Einwirkung des Ammoniaks genauer studiert.

Unsere Versuche ergeben, daß zwei Typen von Verbindungen der Wismut-weinsäure mit Ammoniak existieren: 1) Ein normales wasserlösliches Salz, das bei der Einwirkung der theoretischen Menge Ammoniak entsteht, und 2) ein wasser-unlösliches Umwandlungsprodukt dieses Salzes.

Die auf den ersten Blick unbegreiflichen Eigenschaften des Präparates von Rosenheim und Vogelsang (die nach einer gewissen Zeit eintretende Unlöslichkeit in Wasser, die bläulich-grüne Färbung⁹⁾) machen die Annahme wahrscheinlich, daß wir es hier mit der Umwandlung einer Verbindung vom Typus V oder VI in ein komplexes Ammoniakat zu tun haben. Diese Umwandlung kann durch folgendes Schema ausgedrückt werden, in welchem das Wismut die Koordinationszahl 4 besitzt und der Übergang des Ammoniumsalzes der Anhydro-oxy-wismut-weinsäure V oder VI in das Ammoniakat des Wismut-tartrats VII durch eine Wanderung des Ammoniaks aus der äußeren Sphäre in die innere unter Wasser-Austritt erklärt wird. Die Verbindung VII ist valenzmäßig mit der Verbindung VIIa isomer.

⁷⁾ In neuerer Zeit haben Rosenheim u. Baruttschisky, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **200**, 173 [1931], die Versuche zur Darstellung der Ammoniak-Verbindung aus Wismut-bitartrat wiederholt und hierbei die Zusammensetzung und die frühere Formel IV bestätigt; der Wismut-Gehalt überschritt aber wiederum in einer der veröffentlichten Analysen den theoretischen Wert um 0.5%. ⁸⁾ loc. cit.

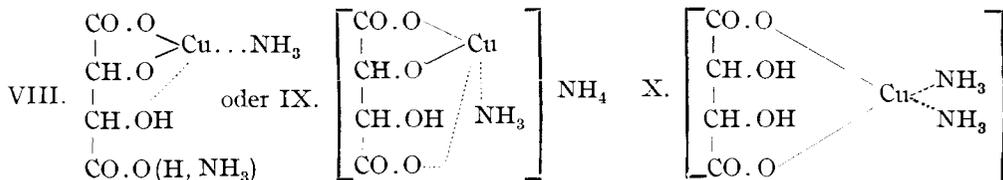
⁹⁾ Rosenheim u. Vogelsang, sowie Picon sagen nichts über diese Färbung, möglicherweise wird sie nicht immer beobachtet.



Es gelang aber nicht, diese Umwandlung des normalen Salzes in Abwesenheit von überschüssigem Ammoniak zu verwirklichen. Wir prüften dann die Einwirkung von absol. Alkohol auf das normale Ammoniumsalz; hierbei behielt das Präparat in der Kälte sein äußeres Aussehen und auch seine Löslichkeit; beim Erwärmen wurde Ammoniak abgespalten.

Für Formel VII sprechen folgende Umstände: 1) Die Unlöslichkeit in Wasser; 2) die ungefähre Übereinstimmung in der Zusammensetzung des Produkts mit der von Rosenheim und Vogelsang aufgestellten Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{NBi}$; 3) die schmutziggrüne Farbe. In der Literatur finden wir für die Wismut-ammoniakate schon Angaben über die gleiche Farbe; so z. B. absorbiert BiCl_3 leicht Ammoniak unter Bildung eines „schmutziggrünen Körpers“ $\text{BiCl}_3, 2\text{NH}_3$; desgleichen ist $\text{BiBr}_3, 2\text{NH}_3$ als olivgrüne spröde Masse beschrieben worden¹⁰⁾. — 4) Eine ganz analoge Erscheinung der Umformung in ein komplexes Ammoniak-Derivat finden wir beim Kupfer, wobei interessanterweise gleichfalls Unlöslichkeit in Wasser und Ähnlichkeit in Bezug auf äußeres Aussehen des Produktes (feste, glas-artige Masse) erwähnt werden.

Das zur Bildung komplexer Ammoniakate besonders befähigte Kupfer liefert mehrere Typen solcher Verbindungen. Am interessantesten für uns ist das „Cupri-ammonium-tartrat“ der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6), 2\text{NH}_3$ ¹¹⁾. Es scheidet sich aus wäßrig-ammoniakalischer Cupri-weinsäure-Lösung als „harte glasige Masse, welche durchaus nicht krystallisiert erhalten werden konnte, völlig luft-beständig, wasser-frei“ ab. Dieser Verbindung müssen wir die Struktur eines Ammoniakats zuschreiben, dem mit größter Wahrscheinlichkeit das Schema X entspricht, während sich ursprünglich in der Lösung das Salz VIII oder IX hätte bilden müssen.



¹⁰⁾ Nach Gmelins Handb. d. anorgan. Chem., 8. Aufl., Nr. 19 (Wismut), S. 149, 155 [1927].

¹¹⁾ Schiff, A. **123**, 46 [1862] (nach Gmelin-Kraut Handb. d. anorgan. Chem., 7. Aufl., V 1, 1011 [1909]).

Das trivalente Wismut kann, wenn es in den Komplex mit der Koordinationszahl 4 übergeht, nur ein Mol. NH_3 aufnehmen, während das bivalente Kupfer in diesem Fall 2 NH_3 aufnehmen muß, was auch der Versuch bestätigt. Es ist möglich, daß die gleiche Umwandlung zum komplexen Ammoniakat auch das Ammoniumsalz der [Oxo-antimon]-weinsäure durchmacht¹²⁾. Ursprünglich stellt das Produkt mit denen des Brechweinsteins isomorphe Krystalle dar und besitzt die Struktur $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_8(\text{SbO})(\text{NH}_4)$, $0.5 \text{ H}_2\text{O}$ ¹²⁾. An der Luft verlieren diese Krystalle das Wasser und nehmen ein porzellanähnliches Aussehen an. Beim Erhitzen bis auf 100° verliert das Produkt nur das Wasser, während Ammoniak erst oberhalb 100° abgespalten wird.

Aluminium, das nur geringe Neigung zur komplexen Ammoniak-Anlagerung besitzt, scheint zum Unterschied von den obenerwähnten Fällen nur eine Verbindung vom Typus des Ammoniumsalzes der [Oxy-aluminium]-weinsäure, analog V, zu bilden. Das Produkt ist in Wasser leicht löslich und kann durch Alkohol-Zusatz daraus gefällt werden¹³⁾. Gleichfalls unfähig, ein Ammoniakat zu liefern, ist die [Oxo-arsen]-weinsäure. Das Ammoniumsalz hat die Struktur $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_8(\text{AsO})(\text{NH}_4)$, $0.5 \text{ H}_2\text{O}$, es ist in kaltem Wasser leicht löslich und bildet rhombische, glänzende Kryställchen, die leicht verwittern und sich beim Aufbewahren in As_2O_3 und saures Ammonium-tartrat zersetzen.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Ammoniak auf Monowismut-weinsäure.
(Versuche von S. S. Kaganowa).

a) Längere Einwirkung von stark überschüssigem Ammoniak: Die ersten Versuche, das Monoammonium-Salz der Wismut-weinsäure herzustellen, wurden entsprechend dem Verfahren von Rosenheim und Vogelsang angestellt, nur mit dem Unterschiede, daß an Stelle von Wismut-bitartrat Monowismut-weinsäure in der Reaktion zur Verwendung kam. Sie löst sich in Ammoniak leicht und vollständig; infolgedessen bildet sich ursprünglich, abweichend vom Präparat von Rosenheim und Vogelsang, ein leicht lösliches Salz.

4.5 g (nach der Wismut-Bestimmung)¹⁴⁾ 100-proz. Monowismut-weinsäure wurden mit wenig Wasser bis zur brei-artigen Konsistenz vermengt, dann wurden 10 ccm 25-proz. Ammoniak hinzugefügt. Aus der filtrierten Lösung schied sich beim Stehen über Nacht ein feinkrystallinischer, grünlich-bläulicher Niederschlag ab.

Der filtrierte, mit Alkohol und Äther gewaschene Niederschlag war in Wasser fast unlöslich. Der Wismut-Gehalt in diesem Präparat schwankte zwischen 56 und 60%, wobei er sich etwas in der Richtung zur Di-wismut-Verbindung verschob.

Bei vorsichtigem Erwärmen mit Wasser auf $25\text{--}30^\circ$ löste sich das Präparat teilweise auf. Erhitzen bis zum Sieden führte zur raschen Zersetzung unter Abscheidung eines amorphen weißen Niederschlags, der beim Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge in Lösung ging. Letzteres ist dadurch zu

¹²⁾ Gmelin-Kraut Handb. d. anorgan. Chem., 7. Aufl., III 2, 776 [1906].

¹³⁾ Hanuš u. Quadrat, Ztschr. anorgan. Chem. **63**, 306; C. **1909**, II. 1981

¹⁴⁾ Zur Reaktion wurde ein frischbereitetes, um Anhydrierung zu vermeiden, nicht bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Präparat mit 50.14% Bi verwendet. 5 g dieser Säure entsprechen 4.5 g der 100-prozentigen.

erklären, daß die Monowismut-weinsäure unter der Wirkung des überschüssigen Alkalis in die Di-wismut-Verbindung übergeht¹⁵⁾.

b) Kurze Einwirkung von stark überschüssigem Ammoniak: Sobald die 4.5 g Wismut-weinsäure in 10 ccm 25-proz. Ammoniak gelöst sind, filtriert man die Lösung und versetzt das Filtrat rasch mit 200 ccm Äthanol. Den nach Alkohol-Zusatz sich bildenden, feinkörnigen, weißen Niederschlag filtriert man ab und wäscht ihn mit Alkohol und Äther aus. Das so erhaltene Produkt löst sich zunächst sehr leicht in Wasser, verliert aber beim Aufbewahren an der Luft oder im Exsiccator nach 15—20 Stdn. seine weiße Farbe und verwandelt sich in glas-artige, durchsichtige Körner verschiedener Größe und von etwas grau-grünlicher Farbe, die am Rande manchmal weiß sind. Dieses Umwandlungsprodukt ist in Wasser nicht mehr löslich; beim Versuch, es durch Erwärmen in Lösung zu bringen, zersetzt es sich unter Abscheidung eines amorphen Niederschlags, der nach Zusatz von Alkalilauge sehr rasch in Lösung geht.

Der Wismut-Gehalt ist nicht konstant; er entspricht am ehesten der Formel $C_4H_6O_6NBi$, ist aber meist um 1—2% zu hoch. Beim trocknen Erhitzen kann Ammoniak-Entwicklung beobachtet werden.

0.3058 g Sbst.: 0.1918 g Bi_2O_3 . — 0.2120 g Sbst.: 0.1356 g Bi_2O_3 — 0.2528 g Sbst.: 0.1678 g Bi_2O_3 .

$C_4H_8O_7NBi$. Ber. Bi 53.46.

$C_4H_6O_6NBi$. Ber. Bi 55.91. Gef. Bi 56.49, 57.35, 58.16.

3.2964 g Sbst.: 6.1 ccm $n-H_2SO_4$. — 2.2848 g Sbst.: 4.6 ccm $n-H_2SO_4$ (nach Kjeldahl).

$C_4H_8O_7NBi$. Ber. NH_3 4.6. Gef. NH_3 3.15, 3.4.

Die Ammoniak-Bestimmung, sowohl die durch unmittelbares Abdestillieren mit Alkali als auch die nach Kjeldahl, zeigte, daß jedenfalls nicht mehr als 1 Mol. NH_3 gebunden ist; die gefundenen Werte waren niedriger als die berechneten, weil das Präparat (infolge der Wirkung des überschüssigen Alkalis) beigemengte Di-wismut-Verbindung enthält. Die grau-grünliche Farbe des Präparats dürfte durch eine weitere Umwandlung, die wohl auch mit dem Verschwinden der Löslichkeit zusammenhängt, zu deuten sein.

c) Einwirkung der theoretischen Menge Ammoniak: Um die Wirkung des alkalischen Milieus bei der Anwendung von überschüssigem Ammoniak zu vermeiden, wurden Versuche angestellt, das Mono-ammonium-Salz durch Einwirkung der theoretischen Menge Ammoniak darzustellen, und unter den gleichen Bedingungen, wie wir sie zur Darstellung des Monokalium- und des Mono-natrium-Salzes der Monowismut-weinsäure angewandt hatten.

4.5 g (nach der Bi-Bestimmung) 100-proz. Wismut-weinsäure verrührt man mit wenig Wasser zu einer Masse von breiartiger Konsistenz und gibt unter Kühlung 2.0 ccm 25-proz. Ammoniak (+10% Überschuß) hinzu. Zur filtrierten Lösung fügt man unter Kühlung Äthylalkohol bis zur vollständigen Fällung; den hierbei entstehenden, weißen, körnigen Niederschlag filtriert man ab, wäscht ihn mit Alkohol und Äther und trocknet ihn im

¹⁵⁾ Unsere Versuche zeigten, daß unter bestimmten Bedingungen die Di-wismut-weinsäure, das Zwischenstadium der Umwandlung der Mono- in die bekannte Tri-wismut-weinsäure, isoliert werden kann (Russ. Patent Nr. 16662, angemeldet am 9. Januar 1928). Der Frage nach dem Einfluß des Alkalis auf die Wismut-weinsäuren soll eine besondere Mitteilung gewidmet werden.

Exsiccator. Dieses Präparat, sowohl frischbereitet, als auch nach 2—3-tägigem Trocknen im Exsiccator, ist weiß und leicht löslich in Wasser (d. h. es besitzt die normalen Eigenschaften des Salzes).

0.2272 g Sbst.: 0.1348 g Bi_2O_3 . — 0.3890 g Sbst.: 0.2368 g Bi_2O_3 . — 0.3056 g Sbst.: 0.1814 g Bi_2O_3 . — 0.4466 g Sbst.: 0.2682 g Bi_2O_3 .

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_7\text{NBI}$. Ber. Bi 53.45. Gef. Bi 53.14, 54.58, 53.57, 53.84.

Die für Wismut erhaltenen Werte, im Durchschnitt etwa 53.5%, entsprechen ziemlich gut der Zusammensetzung des Mono-ammonium-Salzes $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_7\text{NBI}$. Zugunsten der Konstitution V sprechen die leichte Löslichkeit des Präparats in Wasser, die weiße Farbe und die neutrale Reaktion. Unsere Beobachtungen zeigen somit, daß Rosenheim und Vogelsang nicht das Mono-ammonium-Salz, sondern ein Umwandlungsprodukt desselben isoliert hatten.

Der Wismut-Gehalt in den Präparaten von Rosenheim und Picon entsprach der Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6\text{NBI}$ besser als bei unseren, mit überschüssigem Ammoniak ausgeführten Versuchen. Die beiden Autoren gingen vom Bitartrat aus; anscheinend war dieser Umstand, der die Alkalität des Mediums schwächte, von günstiger Wirkung.

Reaktion der Mono-wismut-weinsäure mit aromatischen Aminen.
(Vorläufige Mitteilung nach Versuchen von S. Gorodnew).

Bei der Einwirkung von Anilin auf Monowismut-weinsäure findet zweifellos eine Reaktion statt, da die Masse eine gelbliche Farbe annimmt. Nach dem Trocknen im Exsiccator wurde der Niederschlag noch etwas gelber. Er löste sich in Ammoniak und fiel nach Alkohol-Zusatz nicht sofort, sondern erst nach etwa 2 Stdn. aus. Das Produkt ist in Äther etwas löslich.

Da es nicht gelang, durch Diazotieren Anilin nachzuweisen, ist es möglich, daß das Anilin locker gebunden ist (Eintreten gelber Färbung) und beim Waschen (wir trennten den Niederschlag durch Zentrifugieren mit Äther ab) abdissoziiert. Wenn die Reaktion in Alkohol mit 1:3 oder 1:2 Molen Anilin durchgeführt wird, erhält man eine dicke, gelbe Masse. Eine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung konnte bisher nicht isoliert werden. Der Gehalt an Bi schwankte zwischen 41 und 44%.

Versuche mit Dimethyl-anilin¹⁶⁾: Nach energischem Schütteln mit Wasser und Glasperlen in einem Gefäß mit eingeschlifffenem Stöpsel^{16a)} (1:2 und 1:3 Mol.; 12 Stdn.) wurde eine homogene, flüssige, grau-gelbe Masse erhalten. Es gelingt auch nach Alkohol-Zusatz nicht, einen Niederschlag abzufiltrieren, da das ganze als homogene kolloidale Masse durch das Filter läuft. In Ammoniak löst sich das Produkt viel schwerer. Nur durch Zentrifugieren unter mehrmaligem Waschen mit Äther gelang die Abtrennung. Man erhält ein schwach rosafarbenes Pulver, das beim Trocknen im Exsiccator bräunliche Farbe annimmt und charakteristische, äußerlich an das oben beschriebene Ammoniakat erinnernde Körner bildet. Nach dem Verdunsten des Wasch-Äthers bildeten sich im Reagensglase schellack-artige, gelblich-braune, glänzende Flitter; dies deutet darauf hin, daß die Komplexverbindung eine gewisse Löslichkeit in Äther besitzt.

¹⁶⁾ Vorgesehen sind noch Versuche mit Di- und Trimethylamin.

^{16a)} Das Schütteln mit Glasperlen hat sich in unserem Laboratorium als allgemeine Methode zur Ausführung der Reaktionen mit unlöslichen Körpern sehr bewährt.

Auch bei der Wiederholung des Versuches mit 1:2 Mol Dimethylanilin in Gegenwart von Alkohol entstand bei 7-stdg. Schütteln in der Kälte und 8-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wieder eine kolloidale, durch das Filter laufende Masse. Der Niederschlag wurde wiederum durch Zentrifugieren abgetrennt, mit Alkohol gewaschen, und im Exsiccator getrocknet. Die so erhaltenen braunen Körner waren in Ammoniak und in Salzsäure löslich.

Versuche mit Urotropin: Hier beobachteten wir ein anderes Bild. Bei der Einwirkung von 1:1 Mol Urotropin in Gegenwart von wenig Wasser bemerkte man nach 4 Stdn. die Bildung einer durchsichtigen, klebrigen Masse. Beim Stehen im Exsiccator erstarrte sie zu einer glas-artigen Haut, die nach einiger Zeit von Krystallen durchwachsen war.

Gießt man die Lösung in Alkohol, so bildet sich ein weißes, feinkörniges Pulver, das nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Äther beim Aufbewahren seine salz-artigen Eigenschaften (Löslichkeit in Wasser) behält. Die wäßrige Lösung gab keinen Niederschlag mit Ammoniak; dagegen entstand ein krystallinischer, in Salzsäure unlöslicher Niederschlag, wenn Salzsäure hinzugefügt wurde. Anscheinend führt die starke Basizität des Urotropins nicht zur Bildung einer komplexen Verbindung, sondern zur Bildung eines gewöhnlichen Salzes. Die Löslichkeit desselben hängt wahrscheinlich mit dem Vorhandensein lyotroper basischer Stickstoff-Gruppen im Urotropin zusammen.

Daß die Basizität hier eine Rolle spielt, zeigt ein Versuch mit Harnstoff (1:3 Mol), der, anders als Urotropin, kein lösliches Produkt liefert. Nach 12-stdg. Schütteln mit wenig Wasser entstand eine dicke, weiße, in Ammoniak unlösliche, in Natronlauge und in Salzsäure aber lösliche Masse.

Die beschriebenen Erscheinungen und Verbindungen eröffnen die Aussicht auf die Synthese neuer Wismut-Heilpräparate. Wenn man annimmt, daß die Toxizität der Wismut-Präparate und die lokale Reaktion an der Injektionsstelle mit der durch Nebenvaleenzen bedingten Reaktion des Wismutatoms mit Eiweißstoffen zusammenhängt, so muß es die Verdeckung dieser Koordinations-Valenzen durch stickstoff-haltige Körper ermöglichen, die Toxizität und die chemotherapeutische Aktivität zu modifizieren¹⁷⁾.

Schlußfolgerungen.

1) Monowismut-weinsäure bildet mit Ammoniak zwei Verbindungstypen: ein leichtlösliches Derivat von der Struktur eines Ammoniumsalzes $[C_4H_4O_7Bi]NH_4$ und ein unlösliches, anscheinend von komplexer Struktur $[C_4H_3O_6Bi.NH_3]$. Die Präparate von Rosenheim und Vogelsang sowie von Picon gehören zum zweiten Typus. — 2) Zur Darstellung der unlöslichen komplexen Verbindung ist es nötig, überschüssiges Ammoniak einwirken zu lassen; dabei findet teilweise Umwandlung in Di-wismut-weinsäure statt. — 3) Es ist sehr wahrscheinlich, daß analoge Komplexe bei der Einwirkung von Anilin und Dimethyl-anilin entstehen. — 4) Urotropin liefert lösliche Salze.

¹⁷⁾ W. Ismailski. Zur Pharmakologie der Wismut-Depotpräparate (II. Mitteil.). Arbeiten d. Mikrobiolog. Instituts 4, 204, 372 [1928].