

Zu c): Da, wie wir oben sahen, die beiden Sorten von  $\gamma$ -FeOOH gleiche Teilchengröße besaßen, konnte die sehr viel geringere Aktivität der Präparate nach Hahn und Hertrich nur durch Verunreinigungen bedingt sein. Zum Beweis wurden Urotropin-Präparate künstlich vergiftet: Das Urotropin- $\gamma$ -FeOOH wurde mit einer 2-proz. Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff getränkt und stehen gelassen. Dann wurde die überstehende Lösung abgossen und das geschwefelte Produkt 12 Stdn. im Trockenschrank bei 100° getrocknet. Der Verbrauch an  $H_2O_2$  ging dabei von 8.63 auf 7.10 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub> zurück (Anfangspunkt der strichpunktiierten Linien auf der Ordinate von Abbild. 1). Eine zweite Probe  $\gamma$ -FeOOH wurde einmal mit 0.5% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0.5% Jod, das andere Mal mit 1% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1% Jod locker mit dem Spatel vermischt<sup>16)</sup> und anschließend bei 210° im trockenen Luftstrom (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) getempert. Im ersten Fall ging der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Verbrauch gegenüber dem entsprechenden Präparat von 14.04 ccm auf 9.48 ccm, im zweiten Fall sogar auf 2.91 ccm  $n_{10}$ -KMnO<sub>4</sub> zurück. Damit ist eindeutig bewiesen, daß die in Tab. 1 angeführten Verunreinigungen des  $\gamma$ -FeOOH nach Hahn und Hertrich die Ursache der geringeren Aktivität gegenüber H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sind.

#### Zusammenfassung.

1) Es wird eine bequeme Methode für die Darstellung eines physikalisch und chemisch reinen  $\gamma$ -FeOOH angegeben. Die bisher bekannten Methoden sind entweder unbequemer oder bezügl. der physikalischen Reinheit des  $\gamma$ -FeOOH unzuverlässiger oder liefern unreinere Produkte als das neue Verfahren.

2) Das neue Präparat wird mit dem nach Hahn und Hertrich dargestellten analytisch, röntgenographisch und katalytisch verglichen.

3) An aktiven Stellen gebundenes Adsorptionswasser vermindert die katalytische Aktivität des  $\gamma$ -FeOOH gegen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Stuttgart, 15. Dezember 1937.

### 28. Bruno Breyer: Über den Einfluß der Kernsubstitution auf das Reduktionspotential, die Dissoziationskonstante und die Oberflächenaktivität der Phenylarsonsäure<sup>1)</sup>.

[Aus d. Pharmakolog. Institut u. d. Institut für biolog. Chemie d. kgl. Universität Padua.]

(Eingegangen am 26. November 1937.)

Im Verlaufe meiner Arbeiten über den Zusammenhang von chemischer Konstitution und pharmakologisch-chemotherapeutischer Wirkung sah ich mich veranlaßt, die Reduktionspotentiale, Dissoziationskonstanten und Oberflächenaktivität der Phenylarsonsäure und einiger ihrer Derivate in Abhängigkeit vom eingeführten Substituenten zu messen. Da es mir scheint, daß die Ergebnisse außer biologischem auch allgemein chemisches Interesse besitzen, möchte ich hier kurz über sie berichten.

<sup>16)</sup> Reiben in der Reibschale kann  $\gamma$ -FeOOH in  $\alpha$ -Oxyd verwandeln, O. Baudisch u. W. H. Albrecht, l. c.

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung Phenylarsonsäure wurde statt der bisher üblichen Benennung Phenylarsinsäure gemäß dem im Beilstein Ergänzungsbd. XV/XVI, S. 425, Anm., sowie S. 448 (Berlin 1934) gemachten Vorschlage gewählt.

H. Kauffmann<sup>2)</sup> hat sich als einer der Ersten mit dem Problem beschäftigt, von welchen chemischen und physikalischen Eigenschaftsänderungen die Einführung der verschiedenen Substituenten in den aromatischen Ring begleitet ist, und teilt die Substituenten in Auxochrome (vor allem —OH und —NH<sub>2</sub>-Gruppe und viele ihrer Derivate) und Antiauxochrome (z. B. —NO<sub>2</sub>-Gruppe) ein. Wichtig ist, daß die Alkylierung der —NH<sub>2</sub>-Gruppe deren Wirkung verstärkt, während die Acylierung, Einführung 2-wertiger Reste (z. B. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH=), Salzbildung und Alkylierung bis zur quartären Verbindung, die Wirksamkeit vollständig oder fast vollständig vernichtet. Im Gegensatz dazu schwächt die Alkylierung der —OH-Gruppe deren Wirkung; die Acylierung wirkt wie bei der —NH<sub>2</sub>-Gruppe stark schwächend bzw. vernichtend auf den auxochromen Effekt.

Was die Änderung chemischer Eigenschaften betrifft, so beweist Kauffmann an einer Reihe von überzeugenden Beispielen, daß eingeführte Auxochrome die Oxydierbarkeit der Verbindungen begünstigen, während sie von Antiauxochromen gehemmt wird.

Späterhin hat sich dann R. Wizinger<sup>3)</sup> mit dem Problem der Auxochrome beschäftigt und gelangt dabei zu einer wesentlich einfacheren theoretischen Deutung des Wirkungsmechanismus der Substituenten. Wizinger unterscheidet drei Arten von Gruppen:

1) Positivierende Auxochrome: Dies sind — nach ihrer steigenden Wirksamkeit geordnet — z. B. —CH<sub>3</sub> (deren positivierende Wirkung wurde bis Wizinger allgemein übersehen), —OCH<sub>3</sub>, —OH, —NH<sub>2</sub>, —NHR, —NR<sub>2</sub> usw. Sie sind positivierend ionogen, d. h. sie wirken dissoziationsfördernd in Verbindungen mit elektropositivem Zentralatom, während sie, in negative Ionen eingeführt, die Dissoziation hemmen. Sie fördern ganz allgemein die Kombination mit elektronegativen Gruppen und Elementen, daher auch die mit Sauerstoff. Verbindungen mit positivierenden Gruppen sind deswegen leicht oxydierbar, und zwar um so leichter, je stärker der positivierende Effekt der eingeführten Gruppe ist. Sie sind (wie schon Kauffmann hervorhob) Substituenten I. Ordnung.

2) Negativierende Auxochrome oder Antiauxochrome sind z. B. —NO, —NO<sub>2</sub>, =CO, (—CHO, —CO.CH<sub>3</sub>, —COOR usw.), =SO<sub>2</sub>, —C=N, —N=C usw. Sie wirken negativierend ionogen, d. h. dissoziationsfördernd in negativen Ionen und dissoziationshemmend in positiven. Im Gegensatz zu den positivierenden Auxochromen setzen sie die Oxydierbarkeit der Verbindungen herab. Sie sind Substituenten II. Ordnung.

3) Amphotere Auxochrome sind die Aryle und die Vinylengruppe. Sie wirken dissoziationsfördernd, sowohl in elektropositive als in elektronegative Ionen eingeführt.

Sehen wir nun, welche Änderungen der chemischen und physiko-chemischen Eigenschaften die Einführung von Substituenten in das Molekül der Phenylarsonsäure begleiten.

#### A) Reduktionspotentiale<sup>4)</sup>.

Zur Messung der Reduktionspotentiale habe ich die polarographische Methode Heyrovskys und Shikatas angewandt<sup>5)</sup>, da ich feststellen konnte, daß die Phenylarsonsäuren eindeutig reproduzierbare Polarogramme geben.

<sup>2)</sup> „Die Auxochrome“, Ahrens-Sammlung XII, 1—112, Stuttgart 1908; „Die Valenzlehre“, Stuttgart 1911.

<sup>3)</sup> „Organische Farbstoffe“, Bonn 1933.

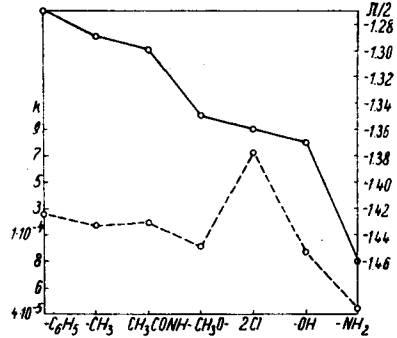
<sup>4)</sup> Der Ausdruck „Reduktionspotentiale“ wurde gewählt, da die polarographisch erhaltenen Werte nicht mit den gewöhnlichen Redoxpotentialwerten identisch sind.

<sup>5)</sup> Bezüglich der polarographischen Methode vergl. z. B. Heyrovsky, „Sur la méthode analytique d'électrolyse avec la cathode à goutte de mercure“, Bull. Soc. chim. France **41**, 1124 [1927]; Kemula, „Über Heyrovskys elektroanalytische ‚polarographische Methode‘ und ihre Anwendung in der theoretischen und praktischen Chemie“, Ztschr. Elektrochem. **1931**, 210, 779; Roncato u. Bassani, „Studi polarografici applicati alla biochimica“, Arch. Scienze biol. **19**, 541 [1934].

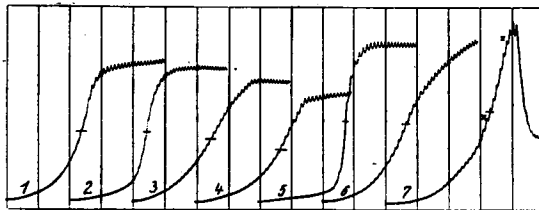
Die Lage der „Welle“ entspricht dabei vollkommen der theoretisch erwarteten, d. h. die Reduktionspotentiale gehen im großen und ganzen den Dissoziationskonstanten parallel in dem Sinne, daß, je positiver die Gruppe, desto mehr die Dissoziationskonstante und die Reduzierbarkeit sinken (s. Abbild. 1). Wir treffen nur eine einzige sehr interessante Ausnahme an: die Dichlorverbindung. Ich werde später darauf zurückkommen.

Im Polarogramm, Abbild. 2, sind die Kurven aller von mir untersuchten Phenylarsonsäuren (mit Ausnahme der NO<sub>2</sub>-Verbindung, von der später noch die Rede sein wird) auf einem Blatt vereinigt. Die Polarogramme sind in  $n/10$ -LiCl-Lösung, bei einer Konzentration der Phenylarsonsäuren von  $1 \times 10^{-2}$  molar (nur die Lösung der —OH-Verbindung war  $1.5 \times 10^{-2}$  molar) mit einer Galvanometer-Empfindlichkeit von  $1/500$  (Maximalempfindlichkeit =  $1.67 \times 10^{-9}$  A mm/m) durchgeführt. Zur Elektrolyse diente ein 4-Volt-Akkumulator. Alle Kurven beginnen bei der vierten Abszissenmarke, also bei etwa 0.84 Volt.

Um sicher zu sein, daß die Verschiebung des Reduktionspotentials nicht auf p<sub>H</sub>-Schwankungen zurückzuführen ist, wurden alle Verbindungen, bis auf das NH<sub>2</sub>- und OH-Derivat, auch in Sörensen-Citrat-Puffer bei p<sub>H</sub> 2.97 unter-



Abbild. 1. — Reduktionspotentiale ( $\pi/2$ ) und --- Dissoziationskonstanten ( $k$ ) der Phenylarsonsäure-Derivate.



Abbild. 2. Polarogramme von:

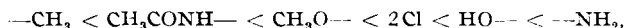
1) Phenylarsonsäure	.....	Akku V 3.965	$\pi_{\alpha}$ V 0.058	$\pi/2$ V —1.274
2) 4-CH <sub>3</sub> -Phenylarsonsäure	.....	Akku V 3.964	$\pi_{\alpha}$ V 0.062	$\pi/2$ V —1.290
3) 4-CH <sub>3</sub> CONH-Phenylarsonsäure	.....	Akku V 3.964	$\pi_{\alpha}$ V 0.052	$\pi/2$ V —1.300
4) 4-CH <sub>3</sub> O-Phenylarsonsäure	...	Akku V 3.963	$\pi_{\alpha}$ V 0.041	$\pi/2$ V —1.354
5) 2,4-Dichlor-phenylarsonsäure	.	Akku V 3.963	$\pi_{\alpha}$ V 0.060	$\pi/2$ V —1.361
6) 4-OH-Phenylarsonsäure	.....	Akku V 3.962	$\pi_{\alpha}$ V 0.027	$\pi/2$ V —1.366
7) 4-NH <sub>2</sub> -Phenylarsonsäure	.....	Akku V 3.962	$\pi_{\alpha}$ V 0.065	$\pi/2$ V —1.464

Galvanometer-Empfindlichkeit =  $1/500$ ; nur Kurve Nr. 7 wurde mit Empfindlichkeit  $1/700$  aufgenommen. Konzentration:  $1 \times 10^{-2}$ -mol; OH-Verbindung:  $1.5 \times 10^{-2}$ -mol.

sucht. Dabei wurde die Wasserstoffionenkonzentration sowohl nach Auflösen der Säure im Puffer, als auch nach ausgeführtem Polarogramm gemessen und stets vollkommen gleich gefunden. Die Oxy- und Aminoverbindung konnten

im Puffer polarographisch nicht untersucht werden, da ihre Reduktionsstufe der durch den Puffer hervorgerufenen Endwelle des Polarogramms zu nahe liegt und dadurch mit ihr verschmilzt.

Der Einfluß der Substituenten auf das Reduktionspotential entspricht der Reihenfolge:



wie aus Tab. 1 hervorgeht:

Tabelle 1.

Substanz	$\pi/2$ <sup>6)</sup> in LiCl	$\pi/2$ in Puffer PH = 2.97	Wirkung von CH <sub>3</sub> = 1 gesetzt <sup>7)</sup>
Phenylarbonsäure	—1.27	—1.25	—
4-CH <sub>3</sub> -	—1.29	—1.27	1.0
4-CH <sub>3</sub> CONH-	—1.30	—1.28	1.5
4-CH <sub>3</sub> O-	—1.35	—1.34	4.0
2,4-Dichlor-	—1.36	—1.34	4.5
4-OH-	—1.37	—	5.0
4-NH <sub>2</sub> -	—1.46	—	9.5

Man sieht also, daß durch den Puffer der Wert sich leicht nach positiveren Potentialen hin verschiebt, im übrigen aber die Reihenfolge der Verbindungen unverändert bleibt.

Wie aus dem in Abbild. 2 wiedergegebenen Polarogramm hervorgeht, verläuft die Kurve der Aminoverbindung (Kurve 7) in Form eines Maximums, was auf eine Adsorption der Verbindung an der Zwischenphase Quecksilber — Lösung hindeutet. Es erhob sich nun die Frage, ob bei der gegebenen Form der Kurve ihre ganze Höhe zur Bestimmung des Mittelpunktes herangezogen werden darf. Ich glaube dies aus folgenden Gründen bejahen zu dürfen:

1) Es handelt sich um einen reversiblen Prozeß, denn die Kurve hat exponentiellen Charakter, wie aus Abbild. 3 hervorgeht. (Es wurden 7 Kurvenspitzen berücksichtigt, deren erste und letzte im Polarogramm mit einem Kreuzchen bezeichnet wurden.)

2) Das Halbwellenpotential verschiebt sich nicht, wenn auch die Kurvenhöhe durch Änderung der Galvanometer-Empfindlichkeit variiert (vergl. Abbild. 4).

Das Halbwellenpotential stellt also auch in diesem Fall einen eindeutigen Wert dar, der nur vom Reduktionspotential der Substanz abhängt. Interessant ist, daß auch andere Aminosäuren Kurven in Maxima-Form geben, wie aus dem in Abbild. 5 wiedergegebenen Polarogramm ersichtlich ist, das mit einem Glykokoll-Salzsäure-Puffer gewonnen wurde. Dieses eigenartige Verhalten der Aminosäuren, das auf ihre besonders leichte Adsorbierbarkeit schließen läßt, ist aus naheliegenden biologischen Gründen äußerst interessant.

<sup>6)</sup> Als Bezugspunkt auf der polarographischen Kurve wurde das „Halbwellenpotential“ ( $\pi/2$ ) — bezogen auf die Calomel-Normalelektrode — gemäß dem Vorschlage von Heyrovsky u. Ilkovič gewählt (vergl. Coll. Czechoslovak Chem. Commun. 7, 198 [1935]).

<sup>7)</sup> d. h. es wurde die durch die CH<sub>3</sub>-Gruppe bewirkte Verschiebung des Reduktionspotentials um 20 mV = 1.0 gesetzt.

Was die Nitro-phenylarsonsäure betrifft, so ist deren Reduktionspotential polarographisch nicht bestimmbar, da die Reduktion zuerst an der  $\text{NO}_2$ -Gruppe angreift, wie an dem für  $\text{NO}_2$ -Verbindungen typischen ersten

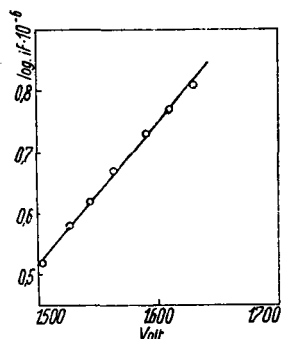


Abbildung 3. Lineare Abhängigkeit des  $\log$  der Stromintensität ( $if$ ) von der Spannung bei polarographischer Reduktion der *p*-Amino-phenylarsonsäure.

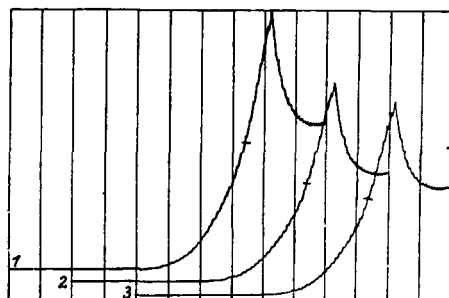


Abbildung 4. Polarogramme der *p*-Amino-phenylarsonsäure  $1 \times 10^{-2}$ -mol in  $n_{10}$ -LiCl. Akku = 3.898;  $\pi_a = +0.062$ ;  $\pi_s = -1.462$ . Galvanometer-Empfindlichkeit: Kurve 1 =  $1/500$ ; Kurve 2 u. 3 =  $1/700$ .

Maximum zu sehen ist (s. Abbild. 6), wodurch die Nitrosäure in Aminosäure verwandelt wird. Dabei erscheint das Aminosäure-Maximum, aus vorläufig noch nicht mit Sicherheit geklärten Gründen, um eine Abszissenmarke verschoben<sup>8)</sup>. Jedenfalls aber ist anzunehmen, daß die Nitroverbindung — wie

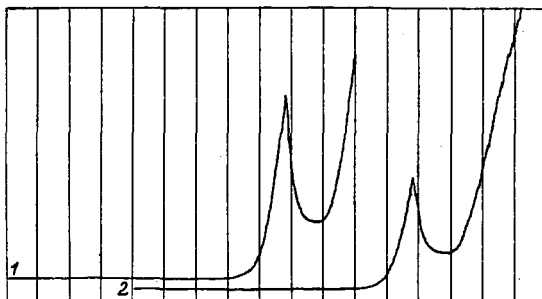
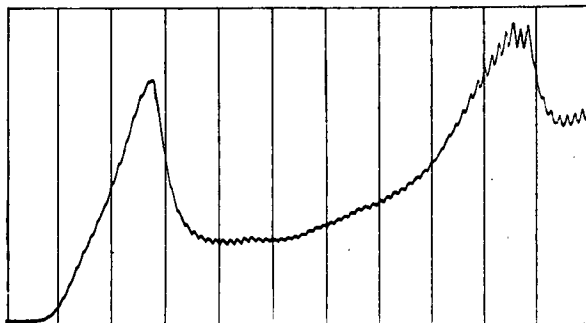


Abbildung 5. Polarogramme eines Glykokoll-Salzsäure-Puffers vom  $\text{pH}$  2.95. Galvanometer-Empfindlichkeit: Kurve 1 =  $1/2000$ ; Kurve 2 =  $1/3000$ .

<sup>8)</sup> Diese scheinbare Verschiebung des Potentials zu negativeren Werten erhält man, wenn man zur Berechnung, wie gewöhnlich, das Halbwellenpotential als Bezugspunkt wählt. Nun stellt aber das Halbwellenpotential nur dann einen eindeutigen Punkt auf der polarographischen Kurve dar, wenn es sich um einen reversiblen Reduktionsprozeß handelt. Im vorliegenden Falle ist aber diese Bedingung nicht erfüllt, wie aus dem nicht-exponentiellen Verlauf der polarographischen Kurve hervorgeht. Da nun bei der Reduktion der reinen Aminoverbindung die Reduktionswelle exponentiell verläuft, erscheint die Vermutung gerechtfertigt, daß im Falle der Nitroverbindung die Reduktion der Arsonsäuregruppe von gleichzeitig erfolgenden Reduktionsprozessen an der Nitrogruppe begleitet ist, wodurch die Kurve ihren besonderen Charakter erhält.

erwartet — noch leichter reduzierbar ist als die Phenylarsonsäure selbst, wie aus den Messungen von Erlenmeyer und Willi<sup>9)</sup> hervorzugehen scheint. Diese Messungen, die sonst zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt haben, scheinen mir, was die Nitro-phenylarsonsäure anlangt, für die eingangs erwähnten Theorien beweisend. Erlenmeyer und Willi haben die Redoxpotentiale von 4-Phenylarsonsäure-Derivaten (4-Amino-, 4-Methyl-, 4-Chlor- und 4-Nitro-Verbindung) nach der klassischen Methode bestimmt, erhielten jedoch wenig zufriedenstellende Ergebnisse, da die Werte für die Amino-, Methyl- und Chlor-phenylarsonsäure nur innerhalb der Fehlergrenze der Methode untereinander variieren. Gerade hier erweist sich sehr schön die



Abbild. 6. Polarogramm der *p*-Nitro-phenylarsonsäure  $1 \times 10^{-2}$ -mol in  $n_{10}$ -LiCl.  
 Akku = 3.970;  $\pi_a = +0.056$ . Galvanometer-Empfindlichkeit =  $1/1500$ .

Überlegenheit der „dynamischen“ polarographischen Methode gegenüber der gewöhnlichen „statischen“, über deren Brauchbarkeit im vorliegenden Falle schon Erlenmeyer und Willi Zweifel aufgetaucht waren, denn es heißt in der betreffenden Arbeit auf S. 735: „Es fällt jedoch auf, daß die Aciditätspotentiale der drei isosteren Säuren in einem stärkeren Maße differieren, während die Redoxpotentiale praktisch den gleichen Wert aufweisen. Ob hier das von uns angewandte Meßverfahren zu ungenauen Werten ergibt . . . müssen erst weitere Messungen mit empfindlicheren Methoden . . . ergeben“. Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß — was das Redoxpotential der Nitroverbindung anlangt — die genannten Verfasser einen deutlich niedrigeren Wert als bei den übrigen von ihnen untersuchten Verbindungen feststellen konnten. Diese Tatsache ist leicht zu erklären, wenn man bedenkt, daß die Nitrogruppe wegen ihrer stark negativierenden Wirkung einen bedeutenden Einfluß auf das Redoxpotential haben muß.

Auffallend ist, wie ich oben bereits erwähnte, daß die Einführung von Chlor in den aromatischen Kern die Reduzierbarkeit der Phenylarsonsäure erschwert. Das Chlor verhält sich hier also wie eine positivierende Gruppe, während es in bezug auf die Dissoziationskonstante bekanntlich wie ein negativierender Substituent wirkt. Nun üben aber die Halogene als Substituenten keinen eindeutigen Einfluß aus. So sagt z. B. Kauffmann<sup>10)</sup>:

<sup>9)</sup> Helv. chim. Acta 18, 733 (1935).

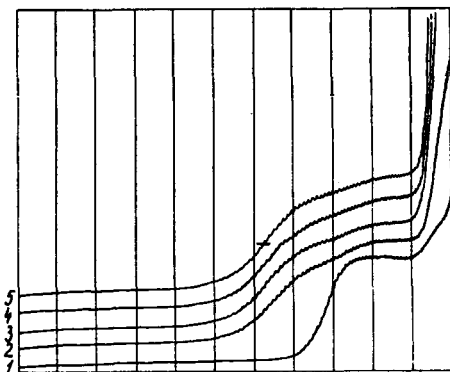
<sup>10)</sup> „Die Auxochrome“ (I. c.), S. 68.

„Im allgemeinen ist jedoch der Charakter der Halogene ein etwas schwankender. Sie wirken bald schwach auxochrom, bald schwach antiauxochrom. Bei Chlor scheint<sup>11)</sup> die antiauxochrome Wirkung vorzuherrschen, ebenfalls noch bei Brom, aber vielleicht in geringerem Maße: Jod dagegen vermag auxochrome Tätigkeit zu entfalten.“ Weiterhin heißt es bei Wizinger<sup>12)</sup> auf S. 39: „Merkwürdig ist aber die Wirkungsweise der Halogene. Als stark negative Elemente induzieren sie das Nachbaratom positiv. Sie wirken darin wie positivierende Auxochrome . . . Ihr allgemeiner Einfluß ist aber negativierend! So vereinigen sie manche Züge des positivierenden Auxochroms mit denen der negativierenden Auxochrome.“ Ein weiteres Beispiel für den schwankenden Charakter der Halogene liefert die Tatsache, daß sie, trotzdem sie elektronegativer sind, den nachfolgenden Substituenten in *ortho*- und *para*-Stellung dirigieren, sich also diesbezüglich wie die positivierenden Gruppen verhalten.

Aus diesen Gründen scheint mir die Feststellung interessant, daß sich Chlor bei der Einführung in den Kern der Phenylarsonsäure in bezug auf das Reduktionspotential wie eine positivierende Gruppe verhält.

Auffallend ist noch die Tatsache, daß die Kurvenhöhe nicht bei allen Verbindungen gleich ist. Ich habe den Eindruck, daß dies mit der verschiedenen starken Dissoziation der einzelnen Vertreter zusammenhängt, und es ist anzunehmen, daß der aus dem  $H^+$ -Ion der Säure kathodisch freiwerdende Wasserstoff sofort zur Reduktion der Arsonsäuregruppe verbraucht wird. Dafür spricht auch das Polarogramm, Abbild. 7, wo einer Salzsäure vom  $p_H$  3.06 (in  $n_{/10}$ -LiCl) eine Lösung von Phenylarsonsäure (ebenfalls in  $n_{/10}$ -LiCl) vom gleichen  $p_H$  zugefügt wurde. Man sieht, daß schon nach der ersten Zugabe von Phenylaronsäurelösung die typische, steil aufsteigende Wasserstoffkurve verschwindet, um der charakteristischen, langsam steigenden Phenylaronsäurekurve Platz zu machen.

Eine weitere Versuchsreihe, bei der die Phenylaronsäuren in Salzsäure verschiedener Konzentration polarographisch untersucht werden sollen, wird hier Klärung bringen.



Abbild. 7. Zu 4 ccm HCl,  $p_H$  3.06, in  $n_{/10}$ -LiCl (Kurve 1) wurde je 1 ccm  $10^{-2}$ -mol. Phenylaronsäure-Lösung in  $n_{/10}$ -LiCl zuge-setzt (Kurve 2, 3, 4, 5). Akku = 4.010;  $\pi_a = +0.055$ ;  $\pi_a = -1.273$ ; Galvanometer-Empfindlichkeit =  $1/200$ .

### B) Dissoziationskonstante.

Die Dissoziationskonstanten wurden potentiometrisch mit der Chinhydron-Elektrode bestimmt. Da es sich in unserem Falle um Säure-Ionen handelt, muß man erwarten, daß die Dissoziationskonstante durch Ein-

<sup>11)</sup> Der Sperrdruck dieses Wortes ist durch mich veranlaßt.

<sup>12)</sup> „Organische Farbstoffe“ (I. c.).

führung negativierender Gruppen steigt, durch Einführung positiverer Gruppen hingegen sinkt. Dies ist nun meinen Bestimmungen zufolge in der Tat der Fall.

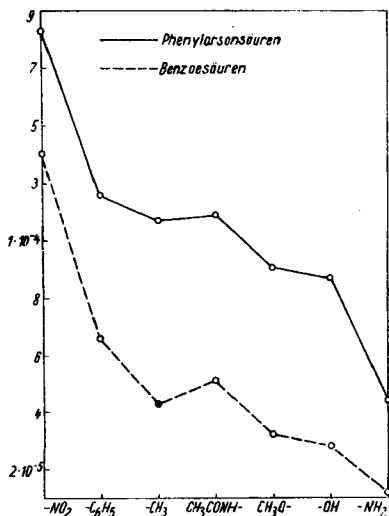
Was die Wirkungsstärke der verschiedenen Substituenten anlangt, so ergab sich:

a) negativierende Gruppen:  $-\text{NO}_2 > -\text{Cl}$ ; b) positiverende Gruppen:  $\text{CH}_3\text{CONH}- < \text{CH}_3- < \text{CH}_3\text{O}- < -\text{OH} < -\text{NH}_2$ .

Tab. 2 faßt die Ergebnisse zusammen:

Verbindung		$K_{18}^0$	Wirkung von $\text{CH}_3\text{CONH}$ = +1.0 gesetzt <sup>13)</sup>
4- $\text{NO}_2$ -	Phenylarsonsäure .....	$8.3 \times 10^{-4}$	-8.2
2,4-Dichlor-	„ .....	$7.2 \times 10^{-4}$	-6.6
	„ .....	$2.6 \times 10^{-4}$	—
4- $\text{CH}_3\text{CONH}$ -	„ .....	$1.9 \times 10^{-4}$	+1.0
4- $\text{CH}_3$ -	„ .....	$1.7 \times 10^{-4}$	+1.3
4- $\text{CH}_3\text{O}$ -	„ .....	$9.1 \times 10^{-5}$	+2.4
4- $\text{OH}$ -	„ .....	$8.7 \times 10^{-5}$	+2.5
4- $\text{NH}_2$ -	„ .....	$4.4 \times 10^{-5}$	+3.1

In Abbild. 8 sind die Dissoziationskonstanten der Phenylarsonsäuren denen der entsprechenden Benzoesäure-Derivate gegenübergestellt. Man sieht daraus, daß sich beide Reihen erwartungsgemäß völlig analog verhalten.



Abbild. 8. Dissoziationskonstanten der Phenylarsonsäure- und Benzoesäure-Derivate.

Erlenmeyer und Willi<sup>14)</sup> haben die Dissoziationskonstanten von 4-Phenylarsonsäure-Derivaten bestimmt, und zwar untersuchten sie die 4-Amino-, 4-Methyl-, 4-Chlor- und 4-Nitro-Verbindungen. Ihre Ergebnisse stimmen mit den meinen im großen und ganzen gut überein, bis auf die 4-Amino-Verbindung, wo die genannten Forscher einen Wert von  $1 \times 10^{-4}$  finden, während ich eine Dissoziationskonstante von nur  $4.4 \times 10^{-5}$  feststellen konnte. Der Wert von  $1 \times 10^{-4}$  scheint mir jedoch zu hoch zu sein. Das Parallelgehen meiner Ergebnisse mit den für die Benzoesäurereihe bestimmten Dissoziationskonstanten (vergl. Abbild. 8) spricht für die größere Wahrscheinlichkeit des von mir gefundenen Wertes. Außerdem ist es a priori wenig wahrscheinlich, daß der Wert für die Aminosäure höher liegen sollte als der für die Oxysäure gefundene.

<sup>13)</sup> d. h. die durch die  $\text{CH}_3\text{CONH}$ -Gruppe bewirkte Änderung der Dissoziationskonstante um  $0.7 \times 10^{-4} = +1.0$  gesetzt.

<sup>14)</sup> l. c.



## C) Oberflächenaktivität.

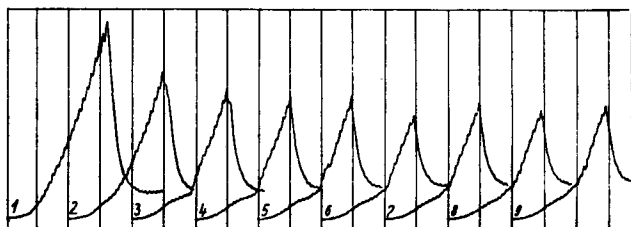
Auch die Oberflächenaktivität der Phenylarsonsäure und ihrer Derivate wurde polarographisch bestimmt, indem die Erniedrigung des Sauerstoffmaximums gemessen wurde<sup>15)</sup>.

Die Messungen wurden in  $n/1000$ -HCl durchgeführt. Die beobachteten Werte zeigt Tab. 3:

Tabelle 3.

Substanz	Oberflächenakt. in $l/Mol \times 10^4$	Oberflächenakt., Phenylarsonsäure = 1 gesetzt
Phenylarsonsäure .....	0.8	1.0
4-CH <sub>3</sub> - .....	1.2	1.5
4-OH- .....	1.2	1.5
4-NH <sub>2</sub> - .....	2.4	3.0
4-CH <sub>3</sub> O- .....	2.8	3.5
2,4-Dichlor- .....	6.8	8.5
4-CH <sub>3</sub> CONH- .....	17.8	22.2

Die Oberflächenaktivität der Nitrosäure konnte nicht genau bestimmt werden, da sich allmählich das NO<sub>2</sub>-Gruppen-Maximum dem O<sub>2</sub>-Maximum überlagert (s. Abbild. 9). Interessant ist dabei, daß es bald zur Unter-



Abbild. 9. Einfluß der *p*-Nitro-phenylarsonsäure auf das polarographische Sauerstoffmaximum. Zu 10 ccm  $n/1000$ -HCl (Kurve 1) wurde je 0.1 ccm einer  $mol/800$ -Lösung von *p*-Nitro-phenylarsonsäure in  $n/1000$ -HCl zugesetzt (Kurven 2 bis 9).

drückung der ersten Hälfte des Maximums kommt, eine Erscheinung, die bisher nur bei einigen Substanzen beobachtet wurde, wenn die Elektrolytkonzentration, bei der die Messung durchgeführt wurde, ungenügend war. Es könnte jedoch auch sein, daß das erste Maximum durch die gemeinsame Wirkung des gelösten Sauerstoffs und der Nitrogruppe, das der folgenden Kurven aber durch die Nitrogruppe allein bedingt ist, und zwar deswegen, weil derjenige Teil des Maximums, der der Reduktion des Sauerstoffs entspricht, durch den Zusatz der Nitro-phenylarsonsäure unterdrückt wird.

Was die konstitutionellen Einflüsse auf die Oberflächenaktivität anlangt, so scheint es, als ob die Verschließung der polaren —NH<sub>2</sub>- bzw. —OH-Gruppe (Übergang von —NH<sub>2</sub> in —HN.CO.CH<sub>3</sub>, von —OH in —OCH<sub>3</sub> usw.) die Oberflächenaktivität erhöht, und zwar, was insbesondere die Acetylierung der —NH<sub>2</sub>-Gruppe betrifft, in weit größerem Maße, als rechnerisch nach der Methode von G. M. Bennett und A. D. Mitchell<sup>16)</sup> erwartet werden kann.

Die pharmakologisch-chemotherapeutischen Schlußfolgerungen aus den hier mitgeteilten Ergebnissen sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

<sup>15)</sup> Ich erinnere daran, daß man die polarographisch gemessene Oberflächenaktivität verschiedener zu vergleichender Substanzen so ausdrückt, daß man angibt, in wieviel Liter Lösungsmittel 1 Mol der betreffenden Substanz gelöst werden muß, damit das Sauerstoffmaximum auf die Hälfte seiner ursprünglichen Höhe erniedrigt wird.

<sup>16)</sup> Ztschr. physik. Chem. 84, 475 [1913].