

größenbestimmungen nach der Dialysenmethode von H. Brintzinger werden hierdurch zu hohe Dialysenkoeffizienten gefunden.

2) Mit steigendem Konzentrationsgefälle erhöht sich die Dialysengeschwindigkeit. Die Bestimmungen von Molekülgrößen sind daher nur unter gleicher osmotisch wirksamer Konzentration der Vergleichssubstanz und der zu untersuchenden Substanz ausführbar.

3) Mit steigender Konzentration der Außenlösung treten kleiner werdende Dialysengeschwindigkeiten auf. Sie sind ein Ausdruck für die mit größer werdender Konzentration zunehmende Assoziation.

### 142. Robert Klement und Albert May: Über Ester von Sulfo Säuren, II. Mitteil.<sup>1)</sup>: Abkömmlinge der Ester der Sulfo Säuren des Arsens und Antimons und Versuche zur Darstellung der „ortho“-Sulfo Säure-ester dieser Elemente.

[Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 16. März 1938.)

In der I. Mitteilung über die Ester von Sulfo Säuren<sup>1)</sup> ist die Darstellung derartiger einfacher Ester des Arsens und Antimons beschrieben worden. Da diese Stoffe möglicherweise chemotherapeutisch verwertbar sind, ist zu versuchen gewesen, die Eigenschaften der Ester zu verbessern. Insbesondere mußte die Empfindlichkeit gegen Wasser herabgesetzt werden, da besonders die Sulfo Säure-ester des Antimons durch Wasser zerstört werden unter Bildung von Antimonoxyd und Mercaptan:  $2\text{Sb}(\text{S.R.})_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{R.SH}$ . Ferner sind alle in der I. Mitteilung erwähnten Stoffe in Wasser, abgesehen von einer Zersetzung, unlöslich, und es sollte daher versucht werden, neben größerer Beständigkeit gleichzeitig Löslichkeit in Wasser zu erreichen.

Zu diesem Zweck wurden Abkömmlinge der einfachen Sulfo Säure-ester dargestellt, die im organischen Rest die Amino- bzw. die Carboxylgruppe enthalten. *p*-Amino-thiophenol lieferte bei der Reaktion mit  $\text{AsCl}_3$  bzw.  $\text{SbCl}_3$  keine einheitlichen Stoffe. Daher wurde die Aminogruppe durch die Acetylgruppe geschützt und freies *p*-Acetamino-thiophenol für die Umsetzungen verwendet. So wurden die Verbindungen Arsen- bzw. Antimon-trimercaptacetanilid,  $\text{As}(\text{S.C}_6\text{H}_4.\text{NH.CO.CH}_3)_3$  (I) und  $\text{Sb}(\text{S.C}_6\text{H}_4.\text{NH.CO.CH}_3)_3$  (II), in Form gelblichweißer Krystalle erhalten, die in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Alkohol nur sehr schwer löslich sind. Von den früher dargestellten wasserempfindlichen Sulfo Säure-estern unterscheiden sie sich jedoch wesentlich insofern, als sie in Wasser völlig beständig sind.

Als leicht zugängliche Mercapto-carbonsäure ist Thiosalicylsäure gewählt worden. Die freie Säure setzt sich leicht mit  $\text{AsCl}_3$  unter Bildung von Arsen-trimercaptobenzoessäure,  $\text{As}(\text{S.C}_6\text{H}_4.\text{CO}_2\text{H})_3$  (III), um. Diese Verbindung löst sich zwar in Wasser selbst nicht, wohl aber leicht in Natriumbicarbonat-Lösung und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von verdünnter Säure unverändert abgeschieden.

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: R. Klement u. R. Reuber, B. 68, 1761 [1935].

Die entsprechende Antimonverbindung  $\text{Sb}(\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_3$  ist jedoch nicht zu erhalten gewesen. Selbst unter mannigfach veränderten Versuchsbedingungen blieben immer noch ein oder sogar zwei Chloratome des  $\text{SbCl}_3$  unsubstituiert. Es sind mithin die Verbindungen Monochlor-antimon-dimercaptobenzoessäure,  $\text{ClSb}(\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$  (IV), und Dichlor-antimon-monomercaptobenzoessäure,  $\text{Cl}_2\text{Sb} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (V), letztere jedoch immer nur als Nebenprodukt, erhalten worden. Wegen des am Antimon gebundenen Chlors sind diese Verbindungen IV und V in Wasser unbeständig infolge hydrolytischer Spaltung der Sb-Cl-Bindung. Alle Versuche, das dritte Chloratom zu ersetzen, sind aus unerklärlichen Gründen fehlgeschlagen. Verbindung IV reagiert weder mit Natriumthiophenolat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SNa}$ , noch mit Propan-dithiol-natrium,  $\text{NaS}(\text{CH}_2)_3\text{SNa}$  (aus Trimethylenbromid und Natriumsulfhydrat), noch mit Dithio-resorcin-natrium,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SNa})_2$ .

Die Prüfung der Präparate auf ihre chemotherapeutische Wirksamkeit wurde in der Chemotherapeutischen Abteilung der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Höchst, durchgeführt, wofür wir bestens danken. Es wurden untersucht die Verbindungen I, II und III. Die Prüfung bei verschiedenen Trypanosomen-Arten im Mäuseversuch ergab, daß die Arsenverbindungen I und III sehr giftig sind und sich nur insofern unterscheiden, als I gar keine therapeutischen Eigenschaften besitzt, während III eine nur schwach angedeutete Wirkung bei Nagana aufweist. Antimon-trimercaptoacetanilid (II) ist weniger giftig als Brechweinstein, aber von ähnlicher Wirkung. Das Präparat zeigt die bei Antimonverbindungen nicht seltene Wirkung auf Congolense. Es ist giftiger als Antimosan, bleibt aber in der Wirkung dahinter zurück. Bei der Leishmania-Infektion des Hamsters war II unwirksam.

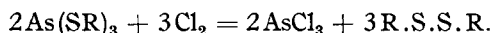
Da insbesondere bei Antimonverbindungen die Giftigkeit stark herabgemindert wird, wenn das Antimon im fünfwertigen Zustand vorliegt, und da zahlreiche Verbindungen des fünfwertigen Antimons, wie z. B. Stibenyl und Solustibosan<sup>2)</sup>, chemotherapeutische Verwendung finden, ist ferner versucht worden, neue Sulfosäure-ester des fünfwertigen Arsens und Antimons darzustellen. Hierzu sollten die in der I. Mitteilung beschriebenen Tri-ester  $\text{Me}(\text{S} \cdot \text{R})_3$  am Arsen bzw. Antimon halogeniert und die entstehenden Halogenverbindungen  $\text{X}_2\text{Me}(\text{SR})_3$  weiter mit Natrium-mercaptiden in die „ortho“-Ester  $\text{Me}(\text{SR})_5$  umgewandelt werden. Derartige Verbindungen von den Elementen der 4. Gruppe des periodischen Systems, Kohlenstoff, Silicium, Germanium und Zinn wurden von H. J. Backer und Mitarbeitern<sup>3)</sup> dargestellt und „radiäre“ Ester genannt. Weiterhin bestand die Absicht, in den Halogenderivaten  $\text{X}_2\text{Me}(\text{SR})_3$  das Halogen durch Amine, substituierte Amine und andere Verbindungen auszutauschen, um so wiederum zu wasserlöslichen und gegen Wasser beständigen Amino-, substituierten Amino- und anderen Derivaten der Sulfosäure-ester zu gelangen.

Es wurden Sulfarsenig- bzw. Sulfantimonigsäure-*p*-tolylester,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S})_3\text{As}(\text{Sb})$ , mit Chlor bzw. mit Brom behandelt nach der Gleichung:  $\text{Me}(\text{SR})_3 + \text{X}_2 = \text{X}_2\text{Me}(\text{SR})_3$  ( $\text{Me} = \text{As}, \text{Sb}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ). Chlor wurde in die eisgekühlte Lösung der Stoffe in Schwefelkohlenstoff bis zur berechneten Gewichtszunahme eingeleitet und Brom in eiskalter Schwefelkohlenstoff-

<sup>2)</sup> H. Weese, C. 1937 II, 4209; W. Kikuth u. H. Schmidt, C. 1937 II, 4210.

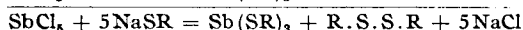
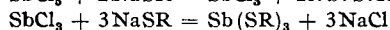
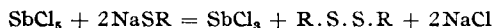
<sup>3)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51, 1205 [1932]; 52, 912, 923, 1039 [1933]; 53, 1101 [1934]; 54, 607 [1935].

lösung langsam zufließen gelassen. In der Nähe des Chlor-Einleitungsrohres oder an der Eintropfstelle der Bromlösung trat eine auffallende Braunfärbung auf, die aber beim Umschütteln augenblicklich verschwand und deren Ursache nicht aufgeklärt werden konnte. In mannigfachen Versuchen unter abgeänderten Bedingungen wurde festgestellt, daß die Sulfo Säure-ester der dreiwertigen Elemente kein Halogen anlagerten, sondern daß sie unter Bildung des betreffenden MetallIII-halogenides und *p,p'*-Ditolyl-disulfids zerstört wurden, z. B. nach der Gleichung:



Infolge der überaus leichten Oxydierbarkeit der Sulphydrylgruppe greift das Halogen zuerst an dieser Stelle des Moleküls an. Da ferner die Halogenverbindungen der Elemente der fünften Gruppe in deren fünfwertigem Zustande einesteils ganz unbeständig, andernteils, wenn sie bekannt sind, verhältnismäßig leicht in freies Halogen und das Halogenid des dreiwertigen Elementes zerfallen, so ist es aussichtslos, die Darstellung halogenerter Sulfo Säure-ester des Arsens und Antimons weiter zu verfolgen, zumal A. Michaelis und G. L. Linke<sup>4)</sup> schon früher gefunden hatten, daß Sulfo-phosphorigsäure-phenylester,  $\text{P}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ , beim Chlorieren in entsprechender Weise zerlegt wird.

Es wurde ferner versucht, „ortho“-Ester unmittelbar aus Pentahalogenid darzustellen. Zu diesem Zwecke wurde 1 Mol. AntimonV-chlorid mit 5 Mol. Natrium-*p*-thiokresolat in üblicher Weise zur Reaktion gebracht. Es bildete sich nicht die „ortho“-Verbindung, sondern entsprechend der Eigenschaft des AntimonV-chlorids, leicht Chlor abzugeben und in AntimonIII-chlorid überzugehen, wurde durch das Chlor zunächst ein Teil des Natrium-*p*-thiokresolates zu *p,p'*-Ditolyl-disulfid oxydiert, während das AntimonIII-chlorid sich mit dem übrigen Natrium-*p*-thiokresolat in bekannter Weise zum Sulfantimonigsäure-*p*-tolylester umsetzte. Die Reaktion läßt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:



Bei entsprechenden Versuchen mit PhosphorV-chlorid wurden Beobachtungen gemacht, aus denen sich ein abweichendes Verhalten der Sulfo Säure-ester des Phosphors gegenüber den entsprechenden Verbindungen des Arsens und Antimons ergibt. Dieses abweichende Verhalten konnte noch nicht geklärt werden und soll deshalb weiter untersucht werden. Mit Sicherheit jedoch ergibt sich, daß es unmöglich ist, Ester der „ortho“-Sulfo Säuren des Phosphors, Arsens und Antimons darzustellen.

### Beschreibung der Versuche.

Arsen-trimercaptoacetanilid,  $\text{As}(\text{S.C}_6\text{H}_4.\text{NH.CO.CH}_3)_3$  (I).

0.6 g ArsenIII-chlorid wurden in 10 ccm trockenem Benzol gelöst und zu einer Aufschlammung von 2 g Acetamino-thiophenol in 30 ccm trockenem Benzol gegeben. Nach kurzer Zeit trat Umsetzung ein unter Abscheidung eines dicken gelblichen Öles. Das Reaktionsgemisch wurde noch

<sup>4)</sup> B. 40, 3422 [1907].

2 Stdn. auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht, wobei sich unter kräftiger Chlorwasserstoff-Entwicklung die festgewordene gelbliche Masse am Boden absetzte. Sie wurde abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet. Die Reinigung geschah durch Auflösen in Alkohol, in dem der Stoff leicht löslich ist, und vorsichtiges Ausfällen durch Wasser, wobei sich die Substanz in farblosen langen dünnen Nadeln abschied. Schmp. 108—111°. Ausb. 1.8 g (95% d. Th.). Sehr schwer löslich in Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Alkohol.

0.1691 g Sbst.: 0.2033 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>As (573). Ber. S 16.75. Gef. S 16.51.

Antimon-trimercaptoacetanilid, Sb(S.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NH.CO.CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (II).

10 g Acetamino-thiophenol wurden in 75 ccm trockenem Benzol aufgeschlämmt und eine Lösung von 4 g frisch destilliertem AntimonIII-chlorid in 25 ccm trockenem Benzol hinzugefügt. Nach 2-stdg. Kochen auf dem Wasserbade unter Rückfluß, wobei lebhaft Chlorwasserstoff entwickelt wurde, schied sich ein gelbes Öl ab, das nach dem Erkalten fest wurde und sich am Boden absetzte. Dieser Bodenkörper wurde nach dem Abgießen der überstehenden Benzol-Lösung mit Benzol gewaschen und getrocknet. Dann wurde dieser Stoff in heißem Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei sich das Antimon-trimercaptoacetanilid als gelbes Pulver abschied. Es wurde mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Schmp. 165—168° unter Zers.; Ausb. 10 g (92% d. Th.). Sehr schwer löslich in Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in heißem Alkohol.

0.5020 g Sbst.: 0.0998 g Sb.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>S<sub>3</sub>Sb (620.2). Ber. Sb 19.64. Gef. Sb 19.88.

Arsen-trimercaptobenzoesäure, As(S.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H)<sub>3</sub> (III).

11 g Thiosalicylsäure wurden in 50 ccm trockenem Benzol aufgeschlämmt und mit 3.9 g ArsenIII-chlorid, gelöst in 50 ccm trockenem Benzol, versetzt. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade unter Rückfluß trat allmählich eine immer heftiger werdende Reaktion ein, bei der sich lebhaft Chlorwasserstoff entwickelte. Es schied sich ein schwach braun gefärbter Stoff aus, der nach 1-stdg. Kochen abgesaugt, mit Benzol gewaschen und getrocknet wurde. Löslich in NaHCO<sub>3</sub>-Lösung. Sehr schwer löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol schmolz die fast farblose Substanz bei 208—210°. Ausb. 10 g (87% d. Th.).

0.7295 g Sbst.: 0.2090 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.1626 g Sbst.: 0.2104 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S<sub>3</sub>As (534). Ber. As 14.03, S 18.01. Gef. As 13.83, S 17.77.

Monochlor-antimon-dimercaptobenzoesäure, ClSb (S.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>  
(IV) und Dichlor-antimon-monomercaptobenzoesäure,  
Cl<sub>2</sub>Sb.S.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CO<sub>2</sub>H (V).

5 g frisch destilliertes AntimonIII-chlorid wurden in 50 ccm trockenem Benzol gelöst und zu einer Aufschlammung von 11 g Thiosalicylsäure in 80 ccm trockenem Benzol gegeben. Die Lösung färbte sich bald gelblich, und es trat eine heftige Reaktion unter starker Entwicklung von Chlor-

wasserstoff ein. Nach 7-stdg. Kochen auf dem Wasserbade unter Rückfluß wurde von ausgeschiedenen braunen Flocken abfiltriert. Aus dem gelben Filtrat schied sich nach einigem Stehenlassen reine, nicht umgesetzte Thio-salicylsäure aus. Aus dem Filtrat hiervon wurde durch fraktioniertes Krystallisieren ein schwach gelblicher hygroskopischer Stoff (IV) erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus trockenem Benzol über Paraffin getrocknet wurde. Schmp. 84—86°. Ausb. 4.4 g. Er zersetzt sich sehr leicht in gewöhnlichem Äther, Benzol und in Alkohol durch Hydrolyse mit dem darin enthaltenen Wasser; in den trocknen Lösungsmitteln ist er beständig.

0.5081 g Sbst.: 0.1320 g Sb. — 0.3534 g Sbst.: 0.1133 g AgCl.

$C_{14}H_{10}O_4ClS_2Sb$  (463). Ber. Sb 26.28, Cl 7.65. Gef. Sb 25.97, C 7.75.

Aus der Mutterlauge krystallisierte als Nebenprodukt beim Einengen ein farbloser Stoff (V), der aus Chloroform umkrystallisiert wurde. Ausb. 2.5 g; Schmp. 117—120°.

0.4062 g Sbst.: 0.1431 g Sb. — 0.2150 g Sbst.: 0.1763 g AgCl.

$C_7H_5O_2Cl_2SSb$  (345.7). Ber. Sb 35.20, Cl 20.51. Gef. Sb 35.23, Cl 20.99.

### 143. Karl Friedrich Jahr und Erika Lothar: Zur Chemie der Peroxyverbindungen, I. Mitteil.: Über krystallisierte Peroxywolframate.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 14. März 1938.)

#### I) Zur Einführung.

Das Wasserstoffperoxyd<sup>1)</sup> ist eine der reaktionsfähigsten Verbindungen. Es kann, je nach dem Reaktionspartner und den Versuchsbedingungen, entweder als Oxydationsmittel oder als Reduktionsmittel reagieren. Darüber hinaus ist es aber auch imstande, substituierend zu wirken, indem es die für seinen Aufbau, H.O.O.H, charakteristische —O.O—Brücke, die „Peroxy“-Gruppe, in andere Verbindungen einzubauen vermag. Endlich kennt man noch mehr oder weniger lockere Anlagerungsverbindungen des Wasserstoffperoxyds, Verbindungen also, in die das Wasserstoffperoxyd als unverändertes Molekül eintritt. Soweit diese Körper in wäßriger Lösung existieren, kann man sie als Solvatverbindungen auffassen; soweit sie in krystallisiertem Zustand erhalten werden, handelt es sich offensichtlich um „Perhydrate“ mit Krystallwasserstoffperoxyd.

Die substituierende Eigenschaft des Wasserstoffperoxyds, also seine Fähigkeit, „Peroxy-Verbindungen“ mit den charakteristischen Gruppen —O.O— („Peroxy“-Gruppe) und —O.O.H („Perhydroxy“-Gruppe) zu bilden, macht sich den Metalloxyden und Metallsäuren der Elemente der 4., 5. und 6. Gruppe gegenüber besonders bemerkbar. Alle diese Verbindungen und ihre Salze, z. B. die Peroxytitansäure, das VanadinV-peroxy-sulfat, die Peroxychromsäuren und das ChromVI-peroxyd, die Peroxyuransäure und viele andere entstehen nur in wäßriger Lösung, und zwar fast ausschließlich durch direkte Einwirkung von Wasserstoffperoxyd. Ob etwa noch die Möglich-

<sup>1)</sup> vergl. die Monographie von Willy Machu, „Das Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen“, Verlag von Julius Springer, Wien 1937.