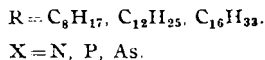
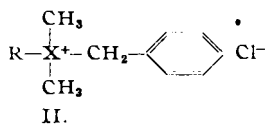
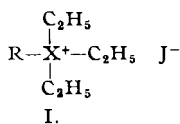


93. Dietrich Jerchel: Über Invertseifen, XI. Mittel.*): Phosphonium- und Arsoniumverbindungen.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]
(Eingegangen am 13. April 1943.)

Für Oniumverbindungen, bei denen das die positive Ladung tragende Zentralatom verändert wurde¹⁾ — z. B. Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon — haben sich gleichartige pharmakologische Wirkungen ergeben. Es fällt nur die Intensität der Wirkung, vom „natürlichen“ Stickstoff ausgehend, deutlich ab. Eine solche Wirksamkeitsabnahme war bei niedermolekularen Oniumverbindungen am autonomen Nervensystem²⁾ („Muskarin“- und „Nicotinwirkung“) zu beobachten. Ebenso konnte für die curareartige Wirkung³⁾ des Tetramethyl-Oniumions eine von der Stickstoff- zur Arsenverbindung fortschreitende Aktivitätsverminderung gezeigt werden. Auch bei Variation der Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems in ganz andersartiger Bindung, so z. B. beim Vergleich von Phosphanilsäure und Arsanilsäure (im Sulfonamidtest⁴⁾), ließen sich bemerkenswerte Wirkungsunterschiede erkennen. Daher erschien es von Interesse, eine entsprechende Untersuchung an den in letzter Zeit biologisch wichtig gewordenen Invertseifen⁵⁾ vorzunehmen.

Mit dieser Absicht wurden Verbindungen vom Typ I und II dargestellt. In der Oniumgruppierung wurde das Zentralatom variiert (Stickstoff, Phosphor, Arsen)⁶⁾. Die erhaltenen Verbindungen sind in ihrer Wirksamkeit auf Glykolyse und Wachstum von Milchsäurebakterien sowie in Hämolyseversuchen miteinander verglichen worden. Die *n*-Alkyltriäthyloniumjodide (Formel I) zeichnen sich durch einfache Darstellungsweise und große Krystallisationsfähigkeit aus. Die *n*-Alkyl-dimethylbenzyloniumchloride (Formel II) entsprechen den Ammoniumverbindungen des Desinfektionsmittels „Zephirol“⁷⁾ und sind durchweg außerordentlich hygroskopische Substanzen, deren Reinigung aus diesem Grunde oft nicht leicht ist.



*) I. Mittel.: R. Kuhn u. H. J. Bielig, B. **73**, 1080 [1940]; X. Mittel.: D. Jerchel, B. **75**, 75 [1942].

¹⁾ U. a. A. De M. Welch u. M. H. Roepke, Journ. Pharmacol. exper. Therapeut. **55**, 118 [1935]; V. Prelog, S. Ihász, A. Režek u. P. Stern, Helv. chim. Acta **25**, 907 [1942].

²⁾ R. Hunt u. R. R. Renshaw, Journ. Pharmacol. exper. Therapeut. **25**, 315 [1925].

³⁾ H. R. Ing u. W. M. Wright, Proceed. Roy. Soc. [London] Ser. B. **109**, 337 [1931]; Ser. B **114**, 48 [1933]; H. R. Ing, Physiologic. Rev. **16**, 527 [1936].

⁴⁾ R. Kuhn, E. P. Möller, G. Wendt u. H. Beinert, B. **75**, 714 [1942].

⁵⁾ Vergl. hierzu die Zusammenfass. v. O. Westphal u. D. Jerchel, Kolloid-Ztschr. **101**, 213 [1942].

⁶⁾ Eine große Zahl von Patentschriften des In- und Auslands beschäftigen sich mit Darstellung und Anwendung der verschiedensten Ammonium- auch Phosphonium- und Arsoniumverbindungen. Jedoch wurden in den zur Verfügung stehenden Referaten (Chem. Zentralblatt) dieser Schriften keine genauen Angaben über die vorliegenden Verbindungen oder vergleichbaren Werte der Wirksamkeiten im Sinne der Fragestellung aufgefunden.

⁷⁾ I. G. Farbenindustrie A.-G.; s. dazu E. Gottsacker, Medizin u. Chemie, Bd. IV, 553 [1942].

Aus Triäthylamin, Triäthylphosphin⁸⁾ und Triäthylarsin⁸⁾ wurden durch mehrstündige Reaktion bei 75°, 110° und 85° mit *n*-Octyl-, *n*-Dodecyl- und *n*-Cetyljodid in guten Ausbeuten die gewünschten Alkyltriäthyloniumsalsze (I)⁹⁾ erhalten.

Die Alkyldimethylbenzylphosphonium-Verbindungen (II, X=P) konnten — ebenso wie für die entsprechenden Stickstoffverbindungen früher beschrieben¹⁰⁾ — durch Addition von Alkylchlorid an Benzoyldimethylphosphin dargestellt werden. Zur Synthese des letzteren wurde in Angleichung an ein von F. Guichard¹¹⁾ für niedere Alkyldichlorphosphine angegebene Verfahren aus Quecksilberdibenzyl¹²⁾ und überschüssigem Phosphortrichlorid zunächst Benzoyldichlorphosphin erhalten. Dieses setzt sich glatt — J. Meisenheimer¹³⁾ beschrieb diese Reaktion für Phenylchlorphosphin — mit Methylmagnesiumjodid zu dem äußerst luftempfindlichen Benzoyldimethylphosphin (Sdp.₁₂ 93—96°) um. Mit Alkyljodiden erfolgte quantitative Umsetzung schon bei 65°. Alkylchloride reagierten jedoch erst bei 18-stdg. Erhitzen auf 100° und führten im Gegensatz zur entsprechenden Darstellungsreaktion für Ammoniumverbindungen nur in Ausbeuten von 28% (R = C₁₂H₂₅) und 49% (R = C₁₆H₃₃) zu den Phosphoniumsalzen (II).

Aus dem nach E. Roberts, E. E. Turner und F. W. Bury¹⁴⁾ hergestellten Benzoyldimethylarsin (Sdp.₉ 97—100°) und den entsprechenden Alkyljodiden konnten bei 85° in 90—93% Ausbeute die gut kristallisierenden *n*-Octyl-, *n*-Dodecyl- und *n*-Cetyl-dimethylbenzylarsoniumjodide erhalten werden.

Zur Darstellung der Alkyldimethylbenzylarsoniumchloride (X = As, II) mußte der Weg über die Alkyldimethylarsine beschritten werden. Aus Dimethyljodarsin (Kakodyljodid), welches leicht mit den Grignard-Verbindungen der Alkylhalogenide in Reaktion trat¹⁵⁾, wurden diese Arsine dargestellt. So gelang es, das *n*-Octyl-dimethylarsin (Sdp.₁₁ 102—104°) in 50% Ausbeute, das *n*-Dodecyl-dimethylarsin (Sdp.₁₀ 149—150°) in 43% Ausbeute und das *n*-Cetyl-dimethylarsin (Sdp.₁₁ 200—202°) in 61% Ausbeute, alles außerordentlich luftempfindliche, stark riechende Substanzen, zu erhalten. Die Umsetzung mit Benzylchlorid zu den gewünschten quartären Salzen ließ sich ohne Schwierigkeiten durchführen; die Arsoniumsalsze (II) entstanden in sehr guten Ausbeuten nach 3—6 Stdn. Reaktionsdauer bei

⁸⁾ Darstellung nach H. Hibbert, B. **39**, 161 [1906].

⁹⁾ Alkyltriäthylammoniumjodide wurden schon von F. Külz, Arch. exper. Pathol. Pharmakol. **98**, 345 [1923], verwendet. Es finden sich jedoch dort weder Analysen noch Schmelzpunkte.

¹⁰⁾ O. Westphal u. D. Jerchel, B. **73**, 1002 [1940].

¹¹⁾ B. **32**, 1572 [1899].

¹²⁾ Quecksilberdibenzyl konnte zunächst mit Erfolg nach J. L. Maynard, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 2108, 2118 [1932], bereitet werden. Zur Darstellung größerer Mengen wurde jedoch der Vorschrift von L. W. Jones u. L. Werner, Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 1266 [1918], der Vorzug gegeben.

¹³⁾ J. Meisenheimer u. Mitarbeiter, A. **449**, 227 [1926]; s. a. A. Michaelis, A. **181**, 345, 359 [1876].

¹⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **1926**, 1445 (Sdp.₉ 110°) und Ch. K. Ingold, F. R. Shaw u. J. St. Wilson, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1283 (Ausb. 33%).

¹⁵⁾ Zur Darstellung kurzkettiger Alkylmethylarsine vergl.: W. J. Jones, W. J. C. Dyke, G. Davies, D. C. Griffiths u. J. H. E. Webb, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2284.

140¹⁶⁾ und im Falle der Cetylverbindung durch bloßes Aufkochen der Reaktionsteilnehmer.

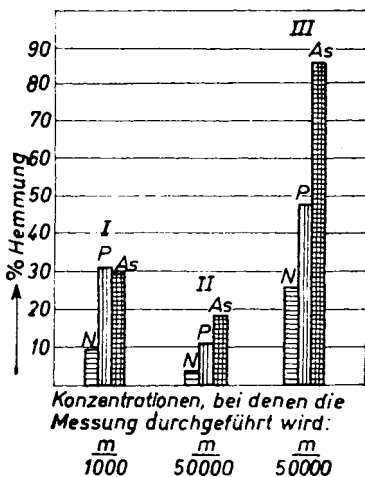
Aus Tafel 1 sind die Schmelzpunkte der dargestellten Verbindungen zu ersehen. Es ist bemerkenswert, daß bei den Alkyltriäthylonijodiden (I) die Ammoniumverbindungen die höchsten Schmelzpunkte zeigen, bei den Alkyldimethylbenzyloniumchloriden (II) dagegen die Ammoniumsals weit aus am niedrigsten schmelzen.

Tafel 1. Schmelzpunkte.

	R = C ₈ H ₁₇	R = C ₁₂ H ₂₅	R = C ₁₆ H ₃₃
R — N ⁺ (C ₂ H ₅) ₃ J ⁻	121°	146°	180—181 ¹⁷⁾
R — P ⁺ (C ₂ H ₅) ₃ J ⁻	94°	110°	125°
R — As ⁺ (C ₂ H ₅) ₃ J ⁻	68—70°	98°	114°
R — N ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂ .C ₆ H ₅)Cl ⁻¹⁰⁾	Öl	Öl	58°
R — P ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂ .C ₆ H ₅)Cl ⁻	—	176°	189°
R — As ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂ .C ₆ H ₅)Cl ⁻	144—146°	159—161°	181—183°
R — As ⁺ (CH ₃) ₃ J ⁻	82°	121—122°	132°
R — P ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂ .C ₆ H ₅)J ⁻	72°	49°	66°
R — As ⁺ (CH ₃) ₂ (CH ₂ .C ₆ H ₅)J ⁻	71°	72°	69°

Zunächst wurden die Alkyltriäthyloniumverbindungen (I) an der Glykolyse von Milchsäurebakterien geprüft. Das früher¹⁸⁾ beschriebene

Verfahren eignete sich hier vorzüglich zur Deutlichmachung der Wirkungsunterschiede. In Abbild. 1 sind die erhaltenen Mittelwerte (%) der Hemmung aufgezeichnet. Klar zeigt es sich, daß die Ammoniumverbindungen den Verlauf der Glykolyse immer am schwächsten beeinflussen. Bei den Octylverbindungen gleicht das Phosphoniumsalz in seiner Wirksamkeit dem Arsoniumsalz. Die Betrachtung der längerkettigen Verbindungen führt die Wirksamkeitssteigerung beim Übergang von der Ammoniumverbindung über das Phosphoniumsalz zur Arsoniumverbindung deutlich vor Augen.



- I. C₈H₁₇—X⁺ (C₂H₅)₃J⁻
 II. C₁₂H₂₅—X⁺ (C₂H₅)₃J⁻ X=N, P, As
 III. C₁₆H₃₃—X⁺ (C₂H₅)₃J⁻

Abbild. 1.

Hemmung der Glykolyse von Milchsäurebakterien. (Mittelwerte¹⁹⁾.)

¹⁶⁾ G. Kamai, B. **66**, 1781 [1933].

¹⁷⁾ F. Krafft u. A. Moye, B. **22**, 814 [1899].

¹⁸⁾ B. **75**, 80 [1942].

¹⁹⁾ Die genauen Werte sind aus Tafel 3 (im Versuchsteil) ersichtlich.

²⁰⁾ Hr. Dr. E. F. Möller sei für die Ausführung der Messungen sehr gedankt.

lichtelektrischen Photometer nach B. Lange. Auch hier ist der beachtenswerte Unterschied der hemmenden Wirkungen für die Cetyltriäthyl- (I, $R=C_{16}H_{33}$) und die Cetyldimethylbenzyloniumverbindungen (II, $R=C_{16}H_{33}$) deutlich. Die Mengen ($\text{ccm } \frac{1}{25.6} \text{ m Mol.-Lsg.}$ in 6 ccm Nährlösung), mit denen

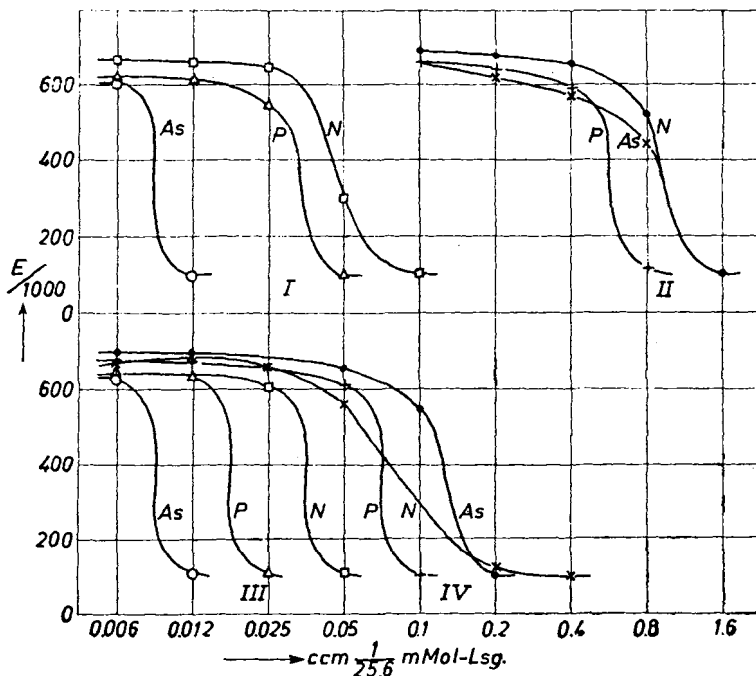


Abbildung 2. Hemmung des Wachstums von Milchsäurebakterien.

I. $R=C_{16}H_{33}$ — für $R-X^+(C_2H_5)_3J^-$ III. $R=C_{16}H_{33}$ — für $R-X^+(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)Cl^-$
 II. $R=C_{12}H_{25}$ — für $R-X^+(C_2H_5)_3J^-$ IV. $R=C_{12}H_{25}$ — für $R-X^+(CH_3)_2(CH_2C_6H_5)Cl^-$
 $X = N, P, As$

eine 50-proz. Hemmung des Wachstums erhalten wird, fallen von der Ammoniumverbindung über die Phosphonium- (bis etwa zur Hälfte) zur Arsoniumverbindung (auf ein Viertel). Jedoch ergeben die Messungen mit den Dodecylverbindungen für Stickstoff, Phosphor und Arsen als Zentralatom etwa gleiche Wirkungswerte.

Von Interesse ist auch der aus Abbild. 2 ersichtliche Befund, wonach beim Ersatz eines Äthylrestes in der Oniumgruppierung gegen einen Benzylrest und der verbleibenden zwei Äthylreste gegen Methylreste — unabhängig von der Art des Zentralatoms — die Wirksamkeit besonders für die Dodecylverbindungen ansteigt (um etwa den 8-fachen Betrag), während die Werte der Cetylverbindungen sich dadurch nicht sehr ändern.

Schließlich wurde die Fähigkeit der neuen Invertseifen, Erythrocyten (der Ratte) zu hämolysieren, untersucht. Die hämolytischen Wirksamkeiten steigen (Tafel 2) von den Ammoniumverbindungen zu den Arsoniumverbindungen etwas an. Am deutlichsten wird dieser Anstieg wieder bei den Cetyloniumverbindungen.

Tafel 2. Hämolyseversuche²¹⁾.

	Hämolyse bis:
$C_{12}H_{25} - N^+ (C_2H_5)_3J^-$	m/1000
$C_{12}H_{25} - P^+ (C_2H_5)_3J^-$	m/2000
$C_{12}H_{25} - As^+ (C_2H_5)_3J^-$	m/2000
$C_{16}H_{33} - N^+ (C_2H_5)_3J^-$	m/9000*)
$C_{16}H_{33} - P^+ (C_2H_5)_3J^-$	m/9000
$C_{16}H_{33} - As^+ (C_2H_5)_3J^-$	m/11000
$C_{12}H_{25} - N^+ (CH_3)_2(CH_2.C_6H_5)Cl^-$	m/3000
$C_{12}H_{25} - P^+ (CH_3)_2(CH_2.C_6H_5)Cl^-$	m/5000
$C_{12}H_{25} - As^+ (CH_3)_2(CH_2.C_6H_5)Cl^-$	m/5000
$C_{16}H_{33} - N^+ (CH_3)_2(CH_2.C_6H_5)Cl^-$	m/7000
$C_{16}H_{33} - P^+ (CH_3)_2(CH_2.C_6H_5)Cl^-$	m/8000
$C_{16}H_{33} - As^+ (CH_3)_2(CH_2.C_6H_5)Cl^-$	m/9000

*) Nur teilweise Hämolyse.

Die Ergebnisse der drei vergleichenden Prüfungsverfahren überschauend, ist festzustellen: Die untersuchten analogen Invertseifen mit Stickstoff, Phosphor und Arsen als Zentralatom zeigen nicht sehr starke, aber doch deutliche Unterschiede in ihrer Wirkung. Im Gegensatz zu den pharmakologisch verglichenen niedermolekularen Oniumverbindungen, bei denen die Wirksamkeiten in der Reihenfolge $N \rightarrow P \rightarrow As$ auf Bruchteile herabsinken^{1) 2) 3)}, zeigt sich bei den vorliegenden langkettigen Verbindungen in derselben Reihenfolge ein merkbarer Anstieg, ausgenommen bei den Dodecylverbindungen im Wachstumstest bei Bakterien. Besonders deutlich ist dieser Anstieg für die den Cetylrest enthaltenden quartären Salze. Die für Alkyltriäthyloniumjodide (I) bei Veränderung des Zentralatoms gefundenen Werte gleichen untereinander weitgehend denen, welche sich beim Vergleich der Alkyldimethylbenzyloniumchloride (II) ergeben haben.

Hrn. W. Schulz habe ich für seine Unterstützung, besonders bei den Glykolyseversuchen, zu danken.

Beschreibung der Versuche.

Alle Schmelzpunkte sind im Berl-Block bestimmt worden und nicht korrigiert.

1) *n*-Octyl-triäthylammoniumjodid⁹⁾: 2.4 g 1-Jod-*n*-octan wurden mit überschüssigem Triäthylamin und einigen Tropfen Alkohol 6 Stdn. im Rohr bei 75° gehalten. Mit Äther wurde die quartäre Verbindung, welche in quantitativer Ausbeute entstanden war, gewaschen und aus Essigester kristallisiert. Schmp. 121°.

$C_{14}H_{32}NJ$ (341.2). Ber. C 49.24, H 9.45. Gef. C 49.14, H 9.30.

2) *n*-Dodecyl-triäthylammoniumjodid: In gleicher Weise, wie für die Octylverbindung beschrieben, wurde aus 1-Jod-*n*-dodecan in quantitativer Ausbeute das aus Essigester gut kristallisierende Salz erhalten. Schmp. 146°.

$C_{18}H_{40}NJ$ (397.2). Ber. C 54.38, H 10.15. Gef. C 54.66, H 9.79.

²¹⁾ Die aus 8 ccm Rattenblut erhaltenen Erythrocyten werden 2-mal mit physiol. Kochsalzlösung gewaschen und auf 120 ccm verdünnt. Die so erhaltene Suspension enthält 640 000 000 Erythrocyten in einem Kubikzentimeter (Thoma-Zählkammer). Je 2.7 ccm dieser Aufschwemmung werden mit 0.3 ccm der zu prüfenden Lösung der Invertseife versetzt. Temp. 37°. Endwerte nach 30 Minuten.

3) *n*-Octyl-triäthylphosphoniumjodid: 4.8 g 1-Jod-*n*-octan wurden mit 3.5 g Triäthylphosphin⁸⁾ unter Stickstoff mit 0.5 ccm Alkohol 4 Stdn. bei 110° gehalten. Der Rohrinhalt war nach dem Erkalten fest geworden. Mit Äther wurde — weiter unter Luftausschluß — gewaschen und so in ausgezeichneter Ausbeute das Phosphoniumsalz erhalten. Zur Analyse wurde 2-mal aus Essigester kristallisiert. Hygroskopische Krystalle vom Schmp. 94°.

$C_{14}H_{32}PJ$ (358.2). Ber. J 35.44, P 8.66. Gef. J 34.57, P 8.72²²⁾.

4) *n*-Dodecyl-triäthylphosphoniumjodid: In der unter 3) beschriebenen Weise aus 1-Jod-*n*-dodecan und Triäthylphosphin in 100% Ausbeute. Nach der Kristallisation aus Alkohol/Essigester war es analyserein. Schmp. 110°.

$C_{18}H_{40}PJ$ (414.3). Ber. J 30.57, P 7.49. Gef. J 30.50, P 7.71.

5) *n*-Cetyl-triäthylphosphoniumjodid: Aus 1-Jod-*n*-hexadecan und Triäthylphosphin in quantitativer Ausbeute dargestellt. Schmp. 125° (aus Essigester).

$C_{22}H_{48}PJ$ (470.3). Ber. J 26.99, P 6.58. Gef. J 21.1, P 6.47.

6) *n*-Benzyl-dimethylphosphin: In Anlehnung an die Vorschrift von F. Guichard¹¹⁾ wurden 190 g Quecksilberdibenzyl¹²⁾ (Schmp. 100—102°) in 19 Bombenröhren mit je 30 g Phosphortrichlorid 6—8 Stdn. auf 220° erhitzt. Mit absol. Äther wurde herausgespült und Festes abfiltriert. Unter peinlichstem Luftausschluß wurde destilliert. 59 g einer bei 110—111°/12 mm siedenden Fraktion enthielten das entstandene Benzylchlorphosphin. Da diese Substanz ganz besonders empfindlich gegen Luft-sauerstoff und Wasser war, wurde auf ihre Analyse verzichtet.

Zu einer Grignard-Lösung aus 122 g Methyljodid und 21.8 g Magnesium in absol. Äther wurden im Stickstoffstrom unter Eiskühlung tropfenweise unter kräftigem Rühren 59 g Benzylchlorphosphin gegeben¹³⁾. Die Reaktion trat äußerst heftig ein. Es wurde noch 1 Stde. gekocht und mit eiskalter Ammoniumchloridlösung zersetzt (Zersetzung stürmisch; gute Kühlung!). Nach dem Ausäthern wurde im CO₂-Strom destilliert. Neben 1 g Vorlauf und etwas Rückstand gingen 23 g einer durchdringend riechenden wasserklaren Flüssigkeit bei 93—96°/12 mm über. Das Phosphin war sehr luftempfindlich.

$C_9H_{13}P$ (152.1). Ber. P 20.39. Gef. P 20.04.

7) Benzyl-trimethylphosphoniumjodid: Zur Identifizierung des Benzyl-dimethylphosphins wurde eine Probe mit überschüss. Methyljodid versetzt. Die lebhaftere Reaktion führte zu dem aus Alkohol in Rosetten kristallisierenden Phosphoniumsalz. Schmp. 202°.

$C_{10}H_{18}PJ$ (294). Ber. C 40.82, H 5.48, J 43.17. Gef. C 40.96, H 5.40, J 43.12.

8) *n*-Octyl-dimethylbenzylphosphoniumjodid: Benzyl-dimethylphosphin zusammen mit 1-Jod-*n*-octan 3 Stdn. auf 65° im Rohr erhitzt ergab in der berechneten Ausbeute das erst beim Verreiben mit Äther-Essigester kristallisierende Phosphoniumsalz. Harte Krystalle aus Methanol/Äther. Schmp. 72°.

$C_{17}H_{30}PJ$ (392.2). Ber. C 52.05, H 7.71. Gef. C 52.10, H 7.69.

9) *n*-Dodecyl-dimethylbenzylphosphoniumjodid: Aus 1-Jod-*n*-dodecan in der unter 8) beschriebenen Weise. Nadeln aus Essigester. Schmp. 49°.

$C_{21}H_{38}PJ$ (448.25). Ber. C 56.22, H 8.54. Gef. C 56.35, 56.13, H 8.32, 8.38.

10) *n*-Dodecyl-dimethylbenzylphosphoniumchlorid: 2 g Benzyl-dimethylphosphin, zusammen mit 2.5 g 1-Chlor-*n*-dodecan und einigen Tropfen Alkohol 18 Stdn. im Rohr auf 95° erhitzt, führten zu 1.3 g des sehr hygroskopischen Phosphoniumchlorids (Ausb. 28%, bezogen auf das angewandte Phosphin). Nadeln aus Essigester. Schmp. 176°.

$C_{21}H_{38}PCl$ (356.8). Ber. C 70.63, H 10.73, P 8.70.
Gef. „ 70.13, 71.08, „ 10.31, 10.85, „ 8.65, 8.78.

²²⁾ Diese und die folgenden Phosphorbestimmungen wurden nach der Methode von C. H. Fiske u. Y. Subbarow, Journ. biol. Chem. **66**, 375 [1925], von Hrn. W. Schulz durchgeführt.

11) *n*-Cetyl-dimethylbenzylphosphoniumjodid: Aus 1-Jod-*n*-hexadecan in glatter Reaktion. Lange Nadeln aus Essigester. Schmp. 66°.

$C_{25}H_{46}PJ$ (504.3). Ber. C 59.49, H 9.19. Gef. C 59.33, 59.42, H 8.76, 9.01.

12) *n*-Cetyl-dimethylbenzylphosphoniumchlorid: 1.5 g Benzyl-dimethylphosphin lieferten mit 2.7 g 1-Chlor-*n*-hexadecan, wie unter 10) beschrieben in Reaktion gebracht, 2 g sehr hygroskopisches, aus Essigester krystallisierbares Salz. Ausb. 49% (ber. auf das Phosphin). Schmp. 189°.

$C_{25}H_{46}PCL$ (412.8). Ber. C 72.67, H 11.23, P 7.51, Cl 8.59.
Gef. „ 72.85, „ 10.91, „ 7.71, „ 8.27.

13) *n*-Octyl-triäthylarsoniumjodid: 3 g 1-Jod-*n*-octan wurden mit 3.5 g Triäthylarsin⁹⁾ und 5 Tropfen Äthanol im Rohr 6 Stdn. auf 85° erhitzt. 4.4 g Reaktionsprodukt. Hygroskopische Krystalle aus Essigester/Alkohol. Schmp. 68—70°.

$C_{14}H_{32}AsJ$ (402.1). Ber. J 31.56. Gef. J 31.43, 31.33.

In gleicher Weise wurden erhalten:

14) *n*-Dodecyl-triäthylarsoniumjodid: Aus 1-Jod-*n*-dodecan in 81% Ausbeute. Weiße Krystalle aus Essigester. Schmp. 98°.

$C_{18}H_{40}AsJ$ (458.2). Ber. J 27.70. Gef. J 27.77.

15) *n*-Cetyl-triäthylarsoniumjodid: Aus 1-Jod-*n*-hexadecan in 92% Ausbeute. Fällung aus Methanol mit Äther. Krystalle aus Essigester. Schmp. 114°.

$C_{22}H_{48}AsJ$ (514.3). Ber. C 51.34, H 9.41. Gef. C 51.30, H 9.48.

16) *n*-Octyl-dimethylarsin¹⁵⁾: 8.7 g 1-Brom-*n*-octan²³⁾ wurden mit 1.1 g Magnesium zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Bei 0° gab man 9 g frisch destilliertes Dimethyljodarsin²⁴⁾ (Sdp. 154—155°) in 25 ccm Äther nach Verdrängung der Luft durch Stickstoff unter kräftigem Rühren tropfenweise so zu, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 15° stieg. Sodann wurde 4 Stdn. bei Zimmertemp. weitergerührt und bei 0° mit Ammoniumchloridlösung zersetzt. Nach dem Ausäthern und Trocknen — beides unter CO₂ — wurde destilliert. Neben 1 g Vorlauf und einigen Tropfen eines höher siedenden Anteils destillierten 6.5 g bei 100—110°/13 mm.

Ausbeute: 2 g dieses Destillats wurden mit überschüssigem Methyljodid versetzt. Es entstanden 2.3 g des unter 17) beschriebenen Octyltrimethylarsoniumjodids = Gesamtausbeute (ber. auf Kakodyljodid) von 50% Arsin.

Die restliche Hauptfraktion wurde zur Analyse erneut destilliert; 2.5 g gingen bei 102—104°/11 mm über. Farblose Flüssigkeit mit dem für Arsine charakteristischen Geruch und außerordentlicher Luftempfindlichkeit. n_D^{20} 1.467.

$C_{10}H_{23}As$ (218.1). Ber. C 55.01, H 10.63. Gef. C 54.97, 55.01, H 9.91, 10.78.

17) *n*-Octyl-trimethylarsoniumjodid: Bei kurzem Erwärmen von Octyl-dimethylarsin mit Methyljodid bildete sich quantitativ das Arsoniumsalz. Mit Äther wurde gefällt und aus Essigester/Äther krystallisiert. Schmp. 82°.

$C_{11}H_{26}AsJ$ (360.1). Ber. C 36.57, H 7.28. Gef. C 36.56, H 6.94.

18) *n*-Octyl-dimethylbenzylarsoniumchlorid: 3.5 g Octyldimethylarsin wurden unter CO₂ mit 2.5 g Benzylchlorid 3 Stdn. bei 140°¹⁰⁾ gehalten. Nahezu theoret. Ausbeute. Sehr hygroskopische weiße Krystallmasse, die zur Analyse aus Essigester krystallisiert. Schmp. 144—146°.

$C_{17}H_{30}AsCl$ (344.6). Ber. Cl 10.29. Gef. Cl 10.55, 10.27.

²³⁾ Nach J. Houben u. J. Bödler in „Die Methoden der organ. Chemie“, 2. Aufl., Bd. 4, Leipzig 1924, S. 725, setzt sich *n*-Octylbromid unter günstigsten Bedingungen zu 86.6%, *n*-Decylchlorid zu 95.8% und *n*-Cetylchlorid zu 95.8% mit Magnesium zur Grignard-Verbindung um. Aus diesem Grund wurde bei der vorliegenden Reaktion ein entsprechender Überschuß verwendet.

²⁴⁾ W. Steinkopf u. W. Mieg, B. **53**, 1016 [1920]; W. Steinkopf u. G. Schwen, B. **54**, 1455 [1921].

19) *n*-Dodecyl-dimethylarsin: 1.5 g Magnesium wurden zur Aktivierung zunächst mit 2 g Äthylbromid in absol. Äther in Reaktion gebracht. Man goß von nicht umgesetztem Magnesium ab. Jetzt wurde mit 8.6 g 1-Chlor-*n*-dodecan²³⁾ in Äther versetzt. Nach kurzem schwachem Erwärmen war die Reaktion beendet. Nun wurde unter Kühlung mit 9.3 g Dimethyljodarsin versetzt und 3 Stdn. bei Zimmertemp. gerührt. Nach Zersetzen mit NH_4Cl -Lösung und Ausäthern wurde im CO_2 -Strom destilliert. Man erhielt 8 g einer Fraktion vom Sdp.₁₁ 148—160°.

Ausbeute: 2 g wurden mit Methyljodid versetzt. 1.8 g Dodecyltrimethylarsoniumjodid (s. u. 20) wurden erhalten. Gesamtausb. also 43% (ber. auf Kakodyljodid).

Zur Analyse wurde weiter fraktioniert; die Hauptmenge ging bei 149—150°/10 mm als farblose, stark riechende, äußerst luftempfindliche Flüssigkeit über. r_D^{19} 1.467.

$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{As}$ (274.2). Ber. C 61.27, H 11.39. Gef. C 61.25, H 11.23.

20) *n*-Dodecyl-trimethylarsoniumjodid: Die Umsetzung von Dodecyl-dimethylarsin mit Methyljodid führte quantitativ zum Arsoniumsalz. Glänzende Nadelchen aus Essigester. Schmp. 121—122°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{AsJ}$ (416.2). Ber. C 43.25, H 8.23. Gef. C 43.20, 42.99, H 8.22, 8.25.

21) *n*-Dodecyl-dimethylbenzylarsoniumchlorid: 2.8 g Dodecyl-dimethylarsin wurden mit 1.5 g Benzylchlorid und 0.5 ccm Alkohol unter CO_2 in 6 Stdn. bei 140° umgesetzt. Sehr hygroskopische Nadeln aus Essigester. Schmp. 159—161°.

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{AsCl}$ (400.7). Ber. C 62.89, H 9.65, Cl 8.85. Gef. C 62.71, H 9.24, Cl 8.70.

22) *n*-Cetyl-dimethylarsin: Zunächst wurden 3.4 g Magnesium mit 4 g Äthylbromid in Reaktion gebracht, vom gebildeten Grignard-Körper getrennt und sodann mit 26.5 g 1-Chlor-*n*-hexadecan²³⁾ unter Erwärmen zur Grignard-Verbindung umgesetzt. Zu dieser wurden 20.7 g Dimethyljodarsin in 100 ccm absol. Äther unter Stickstoff und kräftigem Rühren zutropft. Nach 3-stdg. schwachem Erwärmen wurde mit NH_4Cl -Lösung unter Kühlung zersetzt, ausgeäthert und destilliert. Bei 200—215°/13 mm gingen 21 g über.

Ausbeute: 2 g dieses Destillats wurden mit Methyljodid versetzt. Man erhielt 2.4 g quartäres Salz (s. unter 23). Also Gesamtausb. 61% an aus 20.7 g Kakodyljodid entstandenem Arsin.

Die erneute Destillation ergab das reine Arsin als Hauptfraktion mit dem Sdp.₁₁ 200—202° als farblose, ölige, luftempfindliche Flüssigkeit.

$\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{As}$ (330.3). Ber. C 65.40, H 11.90. Gef. C 65.52, 65.59, H 12.39, 12.39.

23) *n*-Cetyl-trimethylarsoniumjodid: Dieses Arsoniumsalz entstand aus Cetyldimethylarsin und Methyljodid. Krystalle aus Essigester. Schmp. 132°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{AsJ}$ (472.2). Ber. C 48.28, H 8.97. Gef. C 48.22, H 8.92.

24) *n*-Cetyl-dimethylbenzylarsoniumchlorid: 2 g Cetyldimethylarsin wurden mit überschüssigem Benzylchlorid aufgeköcht. Mit Äther ließ sich in der ber. Ausbeute das Arsoniumsalz fällen. Hygroskopische Krystalle aus Essigester. Schmp. 181—183°.

$\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{AsCl}$ (456.9). Ber. C 65.70, H 10.15, Cl 7.76. Gef. C 65.55, H 10.04, Cl 7.70.

25) Benzyltrimethylarsoniumjodid: Nach E. Roberts und Mitarb.¹⁴⁾ wurde aus Benzylmagnesiumchlorid und Dimethyljodarsin in 47% Ausb. Benzyl-dimethylarsin vom Sdp.₉ 97—100° erhalten. Bei Zugabe von Methyljodid entstand unter Feuererscheinung das Arsoniumsalz in ber. Ausbeute. Krystalle aus Alkohol. Schmp. 202°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{PJ}$ (294). Ber. C 40.82, H 5.48, J 43.17. Gef. C 40.96, H 5.40, J 43.12.

26) *n*-Octyl-dimethylbenzylarsoniumjodid: Aus 1 g Benzyl-dimethylarsin, welches mit 1-Jod-*n*-octan 4 Stdn. bei 85° im Rohr gehalten wurde, entstand in 91% Ausb. das Arsoniumsalz. Harte Krystalle aus viel Essigester. Schmp. 71°.

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{AsJ}$ (436.1). Ber. C 46.78, H 6.93. Gef. C 46.68, H 6.78.

Tafel 3.

Hemmung der Glykolyse von Milchsäurebakterien.

Richtwerte zum Glykolyseverlauf:

nach 10 Min. 45 ccm CO₂, nach 30 Min. 137 ccm CO₂,nach 20 Min. 87 ccm CO₂, nach 40 Min. 183 ccm CO₂.

Werte der Hemmung während 40 Min. in Prozenten. St. = Steigerung.

Substanz	Zeit in Min.	Konzentrationen:			
			$m/_{1000}$	$m/_{5000}$	
C ₈ H ₁₇ — N ⁺ (C ₂ H ₅) ₃ J ⁻	10		12	0	
	20		11	0	
	30		6	St. 8	
	40		6	St. 6	
C ₈ H ₁₇ — P ⁺ (C ₂ H ₅) ₃ J ⁻	10		35	0	
	20		34	0	
	30		28	St. 13	
	40		28	St. 15	
C ₈ H ₁₇ — As ⁺ (C ₂ H ₅) ₃ J ⁻	10		34	St. 2	
	20		31	St. 1	
	30		26	St. 10	
	40		24	St. 8	
		$m/_{10000}$	$m/_{40000}$	$m/_{50000}$	$m/_{100000}$
C ₁₂ H ₂₅ — N ⁺ (C ₂ H ₅) ₃ J ⁻	10	100	—	4	St. 3
	20			6	St. 5
	30			1	St. 4
	40			0	St. 4
C ₁₂ H ₂₅ — P ⁺ (C ₂ H ₅) ₃ J ⁻	10	100	—	13	St. 3
	20			13	St. 4
	30			9	St. 2
	40			8	St. 2
C ₁₂ H ₂₅ — As ⁺ (C ₂ H ₅) ₃ J ⁻	10	100	—	18	St. 2
	20			21	St. 5
	30			16	St. 2
	40			16	St. 1
		$m/_{10000}$	$m/_{40000}$	$m/_{50000}$	$m/_{100000}$
C ₁₆ H ₃₃ — N ⁺ (C ₂ H ₅) ₃ J ⁻	10	100	30	25	St. 2
	20		29	26	St. 6
	30		32	27	0
	40		35	28	0
C ₁₆ H ₃₃ — P ⁺ (C ₂ H ₅) ₃ J ⁻	10	100	43	48	St. 5
	20		43	47	St. 7
	30		45	46	St. 4
	40		46	49	St. 4
C ₁₆ H ₃₃ — As ⁺ (C ₂ H ₅) ₃ J ⁻	10	100	100	86	St. 6
	20			84	St. 1
	30			85	0
	40			87	St. 2

In gleicher Weise wurden erhalten:

27) *n*-Dodecyl-dimethylbenzylarsoniumjodid: Ausb. 90%. Aus Essigester Nadeln vom Schmp. 72°.

$C_{21}H_{38}AsJ$ (492.2). Ber. C 51.20, H 7.78. Gef. C 51.10, H 7.77.

28) *n*-Cetyl-dimethylbenzylarsoniumjodid: Aus 1-Jod-*n*-hexadecan. Ausb. 93%. Fettige Nadeln aus Alkohol. Schmp. 69°.

$C_{25}H_{46}AsJ$ (548.25). Ber. C 54.72, H 8.46. Gef. C 54.81, H 8.19.

29) Glykolyseversuche: Die Bestimmung der Hemmung der Glykolyse von Milchsäurebakterien wurde an Streptobakterium Orla Jensen 10 S in der von D. Jerchel¹⁹⁾ genau beschriebenen Weise durchgeführt. In Tafel 3 sind die erhaltenen Werte zusammengestellt. Die Mittelwerte, welche sich aus diesen Zahlen ergeben, sind aus Abbild. 1 ersichtlich.

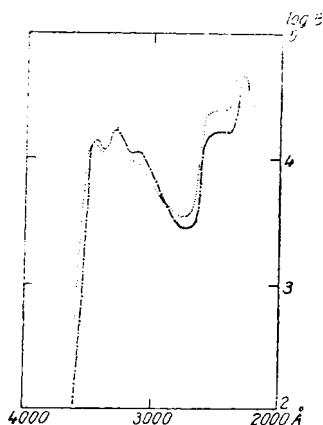
94. E. Clar: Neue Synthesen von Benzologen des Pyrens und Benzanthrens (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XLI. Mitteil.).

[Aus d. Privatlaborat. v. E. Clar, Herrnskretsch, Sudetenland.]
(Eingegangen am 18. März 1943.)

1.2-Benz-pyren.

Wie bereits vor längerer Zeit festgestellt wurde, reagiert Benzanthren mit Maleinsäureanhydrid in siedendem Xylol¹⁾. Für diese Reaktion wurde der Mechanismus der Diensynthese mit einer Addition in 8- und Bz-3-Stellung des Benzanthrens angenommen. Diese Annahme wurde durch das Absorptionsspektrum des Kondensationsproduktes gestützt, das dem des Pyrens nahestand. Es wurde nun gefunden, daß dieses Ergebnis durch die Einwirkung von Luftsauerstoff auf die alkalische Lösung des Produktes bewirkt wurde. Schließt man nämlich die Luft aus, so erhält man ein Absorptionsspektrum, das dem des Benzanthrens sehr nahe steht (Abbild. 1).

Abbild. 1. Absorptionsspektrum des Benzanthrens in Alkohol (—). Lage der Banden in Å: 3440, 3290, 3120; 2500; 2280. Absorptionsspektrum des Di-Na-Salzes der Benzanthrenyl-(10)-bernsteinsäure in Wasser (.....). Lage der Banden in Å: 3460, 3290, 3130; 2530. 2300.



Das Kondensationsprodukt kann daher nur unter Wasserstoffverschiebung entstanden sein²⁾ (I—II), denn nur nach Formel III sind die Carboxyle durch die Methylen- und Methin-Gruppen so von den aromatischen Resten isoliert, daß sie kaum noch von Einfluß auf das Absorptionsspektrum sein können.

¹⁾ E. Clar, B. **65**, 1425 [1932].

²⁾ E. Clar, Aromatische Kohlenwasserstoffe, Verlag Springer, Berlin 1941, S. 299.