

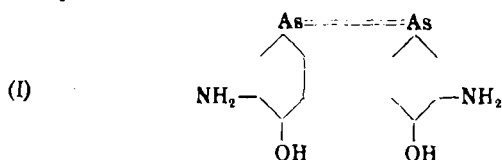
Zur Kenntnis des Silbersalvarsans IV¹⁾.

Mitgeteilt aus dem Chem. Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule, Berlin.

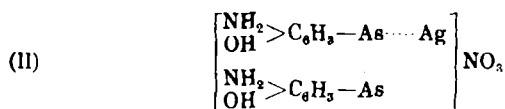
Von A. BINZ, H. BAUSCH und E. URBSCHAT²⁾.

(Eingeg. 11./6. 1925.)

Salvarsan ist das Dichlorhydrat des 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arseno-benzols:



Die Arsenogruppe ist (im Gegensatz zur Azogruppe) leicht oxydabel, und der Aminophenolcharakter der Verbindung ist ein weiterer Grund für die Veränderlichkeit und Reaktionsfähigkeit des Moleküls. Die theoretische Deutung der Reaktion, welche bei Einwirkung von Silbernitrat auf Salvarsan stattfindet³⁾, ist darum von vornherein nicht leicht, um so mehr als bei der Darstellung von Silbersalvarsan noch Zusatz von Natronlauge erfolgt, eine etwaige Oxydation infolge der Bildung von Silberhydroxyd also erst recht eintreten müßte. Dazu kommen als weitere erschwerende Momente die amorphe Beschaffenheit der meisten Arsenobenzolderivate und die Unmöglichkeit, sie durch Schmelzpunkte zu charakterisieren oder durch Umlösen zu reinigen. Aus allen diesen Gründen sind die experimentellen Schwierigkeiten auf diesem Gebiete groß, und die Anschauungen über die Art, wie im Silbersalvarsan das Metall gebunden ist, haben geschwankt. Ehrlich und Karrer nahmen an, das Arsen betätige eine Nebervalenz und binde auf diese Weise das Metallsalz:



so daß deshalb beim Vereinigen der Komponenten kein Chlorsilber ausfalle. Binz, Bauer und Hallstein zogen anstatt dessen die Bindung des Metallsalzes durch Restaffinitäten des Stickstoffes in Betracht⁴⁾. Binz und Ludwig glaubten dann, beide Auffassungen durch Annahme zweier isomerer Silbersalvarsane vereinigen zu können⁵⁾, indem das Silbersalz je nach den Versuchsbedingungen sowohl am Stickstoff, als auch am Arsen haften könne. Schließlich hat Gray⁶⁾ die Behauptung aufgestellt, Silbersalvarsan sei nichts anderes als eine Lösung von kolloidem Metallsalz in Salvarsan.

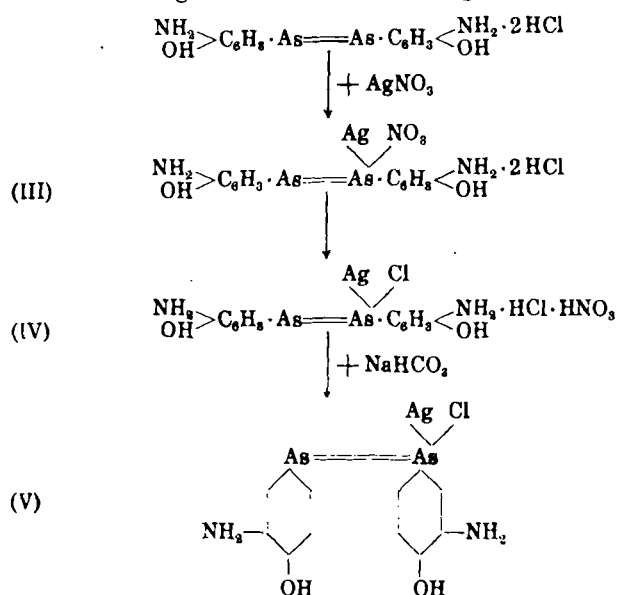
Wir haben nun gefunden, daß keine dieser Auffassungen den Tatsachen voll entspricht. Um zunächst Gray's Ansicht zu widerlegen: Enthielte das Silbersalvarsan kolloides Chlorsilber, Silberhydroxyd oder Silberoxyd, so müßte durch Hydrazin Reduktion unter Stickstoffentwicklung eintreten. Das ist allerdings sofort nach Vereinigung von Salvarsan und Silbersalz in wässriger Lösung der Fall, wenn man aber den Komponenten etwa eine Stunde Zeit läßt sich zu vereinigen, so entwickelt sich keine Spur von Stickstoff. Ebenso wenig ist das mit käuflichem Silbersalvarsan der Fall. Silbernitrat und Salvarsan geben also im Gegensatz zu der Behauptung von Gray eine chemische Verbindung, allerdings nicht momentan, sondern erst nach einer gewissen Zeit. Das gleiche gilt

für Salvarsan und Cuprichlorid. Versetzt man das Reaktionsgemisch eine Stunde nach dem Zusammengeben mit Natronlauge, so entsteht ein Niederschlag, der sich (im Gegensatz zum Verhalten der Silberverbindung) auch nach vollkommenem Abstumpfen der Phenolhydroxyle mit Alkali nicht mehr löst. Nach Gray müßte hierbei lösliches Salvarsannatrium und kolloides Kupferhydroxyd entstehen, was nicht der Fall ist.

Die Annahme von Binz und Ludwig von der Existenz zweier isomerer Silbersalvarsane beruhte auf dem Befunde, daß Salvarsan bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Silbernitrat und Soda einen gelben Niederschlag gibt, während mit Natronlauge statt Soda und darauf folgender Einwirkung von Kohlensäure, ein tiefbrauner Niederschlag ausfällt. Bei diesen Versuchen wurde als selbstverständlich angenommen, daß nicht nur durch Natronlauge, sondern auch durch Soda die aus den ursprünglichen Komponenten des Silbersalvarsans stammenden Säurereste vollkommen abgespalten werden. Die erneute Untersuchung hat aber ergeben, daß das zwar unter der Einwirkung der Natronlauge, nicht aber bei Anwendung von Soda der Fall ist, so daß die von Binz und Ludwig gezogene Schlußfolgerung hinfällig wird.

Somit tritt für uns die Auffassung von Ehrlich und Karrer, wonach das Silbersalz am Arsen und nicht am Stickstoff angreift, wieder in den Kreis der Erwägungen, und zwar halten wir eine Modifikation der Ehrlich-Karrer'schen Formulierung für das richtige, da gewichtige Gründe und zwar gerade die Aufklärung des Irrtums, dem Binz und Ludwig unterlegen sind, zu dieser Auffassung führen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die Verbindung, welche aus Salvarsan und Silbernitrat besteht, sich gegenüber Soda wie ein schwer ersetzliches Säurechlorid verhält, und es ist uns gelungen, dieses Säurechlorid in reiner Form dadurch zu fassen, daß wir Salvarsan mit Silbernitrat in üblicher Weise in Reaktion brachten, dann aber nicht, wie bei der Darstellung von Silbersalvarsan, Natronlauge, noch auch nach Binz und Ludwig Soda hinzufügten, sondern Natriumbicarbonat. Unter diesen Umständen fällt ein reines, hellgelbes Additionsprodukt (V) von Dioxy-diamino-arsenobenzol und Chlorsilber aus, dessen Entstehung wir uns folgendermaßen denken:

Bei der Einwirkung von Silbersalz auf Salvarsan bildet sich kein Komplexsalz, sondern tritt einfach Oxydation ein, indem ein Arsen aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand übergeht:



¹⁾ III. Mitt. über Arsenometallverbindungen. Z. ang. Ch. 36, 551 (1923).

²⁾ Diss., Berlin, 1925.

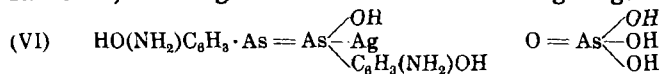
³⁾ Ehrlich u. Karrer, B. 48, 1634 [1915].

⁴⁾ B. 53, 416 [1920].

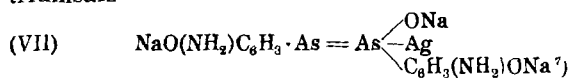
⁵⁾ B. 55, 3826 [1922].

⁶⁾ Journ. Chem. Soc. 1923, S. 635.

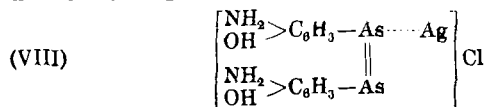
Aus dem primär entstandenen Additionsprodukt III wird durch die Zwischenstufe IV hindurch unter Abspaltung der Mineralsäure das Diamino-dioxy-arsenobenzol-mono-silber-chlorid (V). Dieses ist das obengenannte „Säurechlorid“. Die dazugehörige Diamino-dioxy-arsenobenzol-mono-silber-säure (VI) leitet sich von der Arsensäure ab, wie folgende Nebeneinanderstellung zeigt:



Silbersalvarian ist das entsprechende Natriumsalz

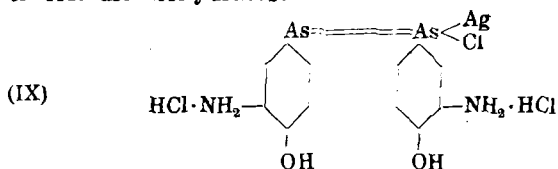


und die Säure VI ist der bekannte, mit Kohlensäure aus einer Lösung von Silbersalvarian ausfällbare braune Niederschlag. Diese Auffassung macht es zunächst begreiflich, warum aus Verbindung V das Chlor durch Natronlauge ganz, durch Soda nur teilweise und durch Bicarbonat gar nicht abgespalten wird. Denn das Chlor ist gerade so gebunden, wie eins der Halogenatome im Arsenpentachlorid. Dahingegen ist dieses Haften des Chlors unverständlich, wenn man der Verbindung V nach Ehrlich und Karrer die Formel



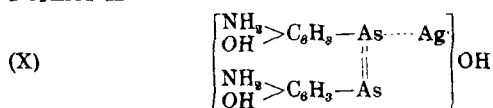
gibt.

Analog der Verbindung V wurde auch das entsprechende Diamino-dioxy-arsenobenzol-mono-silber-bromid erhalten. Ferner ließ sich eine Reihe von Salzen vom Typus des Diamino-dioxy-arsenobenzol-mono-silber-chlorid-dichlorhydrates:



in reinem Zustande darstellen.

Eine weitere Stütze für die hier vertretene Formulierung dieser Verbindung erblicken wir in dem Umstand, daß der aus gelöstem Silbersalvarian (VII) mit Kohlensäure ausfällbare braune Niederschlag in Soda leicht löslich ist als Diamino-dioxy-arsenobenzol (I. „Salvarsanbase“, s. Binz u. Ludwig a. a. O.). Salvarsanbase ist also nach der Vereinigung mit Silberhydroxyd stärker sauer als zuvor. Das ist nach den Formeln II, VIII und der entsprechenden Formel X



unverständlich, weil Verbindung X stärker basisch sein müßte als I. Das Gegenteil ist der Fall. Unsere Formel VI gibt hierfür die Erklärung. Für diese Formel spricht weiter der Umstand, daß es kaum verständlich erscheint, weshalb eine so leicht oxydable Verbindung wie das Salvarsan durch Silbersalz nicht in gewöhnlicher Weise, d. h. durch Übergang von dreiwertigem Arsen in fünfwertiges oxydiert werden sollte. Selbst wenn primär eine komplexe Bindung nach Ehrlich und Karrer eintreten sollte — was durchaus möglich erscheint — so wäre intramolekular eine Oxydation und Umlagerung VIII → V wahrscheinlich.

⁷⁾ Die Analyse des käuflichen Produktes gibt etwas weniger als 3 Atome Natrium.

Trotzdem wir die Gesamtheit der von uns vorgebrachten Gründe für zugkräftig halten, soll damit doch nicht gesagt sein, daß nunmehr die Frage nach der Konstitution des Silbersalvarsans abgeschlossen ist, denn unsere Formulierungen verlangen eine direkte Bindung von Silber an Arsen. Eine Verknüpfung dieser Elemente durch Nebenvalenzen haben schon Hilpert und Herrmann⁸⁾ sowie Ehrlich und Karrer⁹⁾ in Erwägung gezogen, aber die von uns herangezogene Hypothese, wonach das Molekül des Silbernitrats als ganzes oxydierend wirkt und zwei Valenzen des Arsens absättigt, ist ungewöhnlich und bedarf weiterer experimenteller Prüfung, da man erwarten sollte, es werde sich bei der Oxydation eines Arsenbenzolderivates durch Silbersalz metallisches Silber abscheiden. Darin, daß dies nicht geschieht, liegt die Besonderheit der Reaktion und die Schwierigkeit ihrer Deutung. Ebenso merkwürdig und fast paradox ist folgende Erscheinung:

Läßt man eine etwa 5%ige Lösung von Silbersalvarian an der Luft stehen, so bildet sich oben an der Gefäßwandung, und nur dort, ein Silberspiegel. Bei Luftausschluß bildet sich der Silberspiegel nicht. Offenbar wird also unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs Silber abgeschieden, während bei andern Reaktionen Sauerstoff keinen Silberspiegel hervorruft. Vielleicht kann man aber diese Erscheinung gerade aus Formel VII deuten, indem Sauerstoff ans Arsen tritt und Silber abspaltet.

Die Abspaltung von Silber erfolgt, wie zu erwarten ist, glatt durch Jod, und zwar nach der Gleichung:

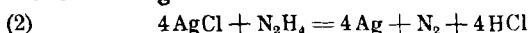


1) $\text{R} \cdot \text{As} = \text{As} \cdot \text{R} + 8\text{J} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{R} \cdot \text{AsO}_3\text{H}_2 + \text{AgJ} + 7\text{HJ} + \text{HCl}$ (wobei R den Aminophenolrest bedeutet). Es bildet sich also Jodsilber, nicht Chlorsilber. Dieser Befund spricht dafür, daß das Silber, wie es die Formel verlangt, schon vor der Jodeinwirkung vom Chlor getrennt war. Anderenfalls müßte sich Chlorsilber ausscheiden. Daß nicht etwa primär abgespaltenes Chlorsilber sekundär durch Jod oder Jodwasserstoff in Jodsilber verwandelt wird, geht aus den Angaben von N. Beketow¹⁰⁾ und St. Claire Deville¹¹⁾ hervor, und wurde noch durch besondere Versuche erhärtet. Zum Schluß sei bemerkt, daß Reaktionen, die den beobachteten analog sind, sich auch dann zeigen, wenn man Salvarian mit zwei Molekülen Silbersalz vereinigt. Hierbei tritt aber leicht Zerfall des Salvarsanmoleküls unter vollkommener Oxydation ein, was auch schon bei einem Mol. Silbersalz bemerkbar wird. Zweckmäßig arbeitet man daher mit etwas weniger als einem Mol.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Hydrazin auf Salvarsan-silberverbindungen.

1. 1,7 ccm n/10-Silbernitratlösung wurden mit 1,7 ccm n/10-Salzsäure gefällt, worauf 1 ccm Hydrazinhydrat hinzugefügt wurde. Das Reaktionsgefäß war mit dem Mikroazotometer verbunden. Wie zu erwarten war, entwickelte sich sofort Stickstoff unter Abscheidung von Silber gemäß der Gleichung:



Nach Ablauf von etwa 20 bis 30 Min. fanden sich 0,98 ccm Stickstoff (16°, 765 mm) entsprechend $\text{Ag} : \text{N} = 2,08 : 1$.

2. 1,7 ccm n/10-Silbernitratlösung wurden in der Kälte mit 0,1 g Salvarsan und 10 ccm Wasser entsprechend

⁸⁾ B. 46, 2218 [1913].

⁹⁾ B. 48, 1634 [1915].

¹⁰⁾ B. 14, 2058 [1881].

¹¹⁾ C. r. 42, 894.

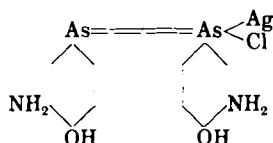
0,8 Mol. Silbersalz auf 1 Mol. Salvarsan versetzt. Zu der entstandenen roten Lösung wurde sofort 1 ccm Hydrazin gefügt. Es entwickelten sich nur 0,48 ccm Stickstoff (16°, 754 mm), es war also ein Teil des Silbersalzes in un-reduzierbarer Form gebunden worden.

Die Wiederholung von Versuch 2 unter Zugabe von Natronlauge lieferte eine Stickstoffentwicklung von 0,27 ccm (16°, 760 mm).

4. Käufliches Silbersalvarsan entwickelt mit Hydrazin auch bei längerem Stehen keinen Stickstoff.

5. 1,7 ccm n/10-Silbernitratlösung wurden in der Kälte mit 0,1 g Salvarsan in 10 ccm Wasser in einer Kohlendioxydatmosphäre eine Stunde lang geschüttelt. Die daraufhin erfolgte Zugabe von Hydrazin gab ebenfalls keine Spur von Stickstoff.

3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol-mono-silber-chlorid (V).



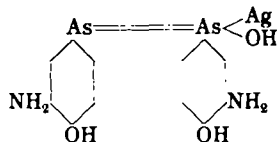
0,7244 g Salvarsan in 50 ccm Wasser wurden mit 12,6 ccm n/10-Silbernitratlösung unter Kohlendioxyd eine Stunde lang geschüttelt. Darauf wurde mit 3,5 ccm einer konzentrierten Lösung von Natriumcarbonat gefällt; es fiel ein hell-gelbroter körniger Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Wasser in der Trockenpistole mit Acetondampf zur Gewichtskonstanz gebracht wurde. Ausbeute 0,60 g. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Sodalösung, leicht löslich mit dunkelbrauner Farbe in Natronlauge und Ammoniak, mit gelbroter Farbe löslich in stark verdünnter Salzsäure.

0,0969 g Sbst. verbrauchten nach dem Aufschließen und Destillieren nach Jannasch und Seidel¹²⁾ 7,1 ccm n/10-Jodlösung.

0,2233 g Sbst. gaben nach dem Aufschließen mit Perhydrol und Ammoniak¹³⁾ und Ansäuern mit Salpetersäure 0,0565 g AgCl.

$C_{12}H_{12}O_2N_2As_2AgCl$	Ber. Ag 21,18	As 29,43	Cl 6,96
	Gef. „ 19,04	„ 27,46	„ 6,26
		30,80	„ —
As : Ag : Cl	Ber. 2 : 1 : 1		
	Gef. 2 : 0,96 : 0,96		

3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol-mono-silber-säure (VI).



0,4692 g Salvarsan in 39 ccm Wasser wurden mit 8,13 ccm n/10-Silbernitrat versetzt und unter Kohlensäure eine Stunde lang geschüttelt. Dann wurde mit 1 ccm 15%iger Natronlauge alkalisch gemacht und in die klare dunkelbraune Lösung eine Stunde lang Kohlendioxyd eingeleitet. Der braune Niederschlag wurde zentrifugiert, mit Wasser gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz in der Pistole mit Acetondampf getrocknet. Ausbeute 0,39 g. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, merklich löslich in Soda, leichtlöslich mit dunkelbrauner Farbe in Natronlauge und Ammoniak.

0,0582 g verbrauchten 1,15 ccm n/10-Rhodanlösung.

0,0868 g verbrauchten (nach Jannasch und Seidel) 7,1 ccm n/10-Jodlösung.

$C_{12}H_{12}O_2N_2As_2Ag$	Ber. Ag 21,79	As 30,29
	Gef. „ 21,30	„ 30,66

Wenn man statt mit Bicarbonat mit Soda fällt, so entsteht die Substanz, welche Binz und Ludwig erhalten hatten. Die Analyse ergab 17,36% Ag und 5,7% Cl. Die Substanz ist ein Gemisch von III und V.

Beim Kochen mit Eisessig und Natriumhypophosphit zerfallen Verbindung V und VI in der Art, wie Binz und Ludwig es beschrieben haben. Am raschesten wird VI angegriffen, langsamer V¹⁴⁾.

Dichlorhydrat von 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol-mono-silber-chlorid (IX).

0,5 g Salvarsan in 40 ccm Wasser wurden mit 8,7 ccm n/10-Silbernitrat unter Kohlensäure eine Stunde lang geschüttelt. Aus der klaren roten Lösung wurde Verbindung V mit Bicarbonat ausgefällt. Nach dem Absaugen und Waschen wurde die Substanz in etwa 50 ccm Wasser aufgeschlämmt und tropfenweise mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis eine klare rote Lösung entstand. Hieraus fiel mit 20 ccm eisgekühlter konzentrierter Salzsäure ein gelber Niederschlag aus. Es wurde zentrifugiert, mit verdünnter Salzsäure, Alkohol und Äther gründlich gewaschen und mit Acetondampf im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ausbeute fast quantitativ. Gelbrote Substanz, vor dem Trocknen in Wasser leicht löslich, nach dem Trocknen weniger leicht.

0,2090 g Sbst. verbrauchten nach dem Aufschluß (Jannasch und Seidel) 14,3 ccm n/10-Jod.

0,3153 g Sbst. mit Perhydrol und Ammoniak aufgeschlossen gaben 0,0674 g AgCl.

Im Filtrat schieden sich nach Zusatz von Silbernitrat weitere 0,1579 g AgCl aus.

$C_{12}H_{12}O_2N_2As_2AgCl \cdot 2HCl$	Ber. Ag 18,52	As 25,74	Cl 18,27
	„ 16,09	„ 25,68	„ 17,68
	„ 16,59	„ 25,40	„ 17,65

Dieselbe Substanz erhält man durch Fällen einer alkalischen Lösung von Diamino-dioxy-arsenobenzol-mono-silber-säure (VI) unter Eiskühlung mit Salzsäure; der nach kurzer Zeit ausfallende braune Niederschlag wird bei 24stündigem Stehen unter Kohlendioxyd gelb. Daß die gelbe Farbe nicht sofort auftritt, ist vielleicht etwa in der Weise zu erklären, daß anfänglich nur die Aminogruppen Chlorwasserstoff aufnehmen und erst allmählich das Chlor auch ans Arsen tritt. Es wird zentrifugiert, gewaschen und getrocknet wie vorher. Ausbeute quantitativ.

0,1020 g Sbst. (Nach Jannasch u. Seidel): 6,7 ccm n/10-Jodlösung.

0,2799 g Sbst. 0,0665 g AgCl beim Aufschluß mit Perhydrol und Ammoniak, und nach Zusatz von Silbernitrat nochmals 0,1325 g AgCl.

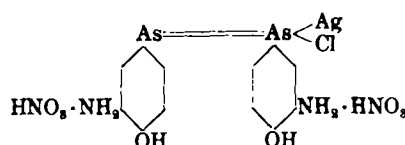
$C_{12}H_{12}O_2N_2As_2AgCl \cdot 2HCl$	Ber. Ag 18,52	As 25,74	Cl 18,27
	Gef. „ 17,88	„ 24,78	„ 17,59

Wird die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur statt unter Eiskühlung mit Salzsäure ausgefällt, so tritt geringe Zersetzung ein, kenntlich an dem zu hohen Silberwert. Gef. 21,03 und 21,01% Ag, sowie 18,45 und 18,94% Cl.

Dieselbe Sbst. wurde erhalten durch Fällen von 0,5 g käuflichem Silbersalvarsan in 50 ccm Wasser mit viel Salzsäure. Anfangs brauner, allmählich rein gelb werdender Niederschlag.

Gef. As 24,62; Ag 17,88; Cl 17,59.

Dinitrat von 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol-mono-silber-chlorid.



¹²⁾ B. 43, 1082 [1911].

¹³⁾ Binz, C. 1919 IV, 37.

¹⁴⁾ Einzelheiten siehe in der Dissertation von E. Urb-schat.

Darstellung aus Salvarsan und Silbernitrat wie bei den vorherigen Substanzen, Fällen mit Bicarbonat, Lösen mit wenig verdünnter Salpetersäure und Fällen durch verdünnte Salpetersäure im Überschuß. Zentrifugieren, Waschen mit verdünnter Salpetersäure und Trocknen wie vorher. Ausbeute fast quantitativ. Braungelbe Substanz.

0,1210 g Sbst. (Jannasch u. Seidel) verbrauchten 7,3 n/10-Jod.

0,1451 g Sbst.: 0,0348 g AgCl.

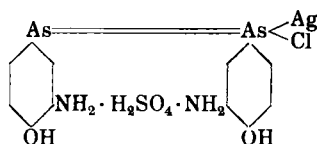
0,1105 g Sbst.: 7,9 ccm Stickstoff (17°, 761 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2As_2AgCl \cdot 2NO_3H$ Ber. Ag 16,98 As 23,59 Cl 5,58 N 8,82
Gef. „ 18,05 „ — „ 5,93 „ 8,48
„ 16,67 „ 22,77 „ 5,48 „ 8,52

Auch diese Substanz läßt sich aus der alkalischen Lösung der Verbindung V als anfänglich brauner, dann braungelber Niederschlag fällen.

Gef. As. 21,33; Ag 18,94; 17,58; Cl 6,25; 5,78; N 7,86

Sulfat von 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol-mono-silber-chlorid.



Die wie vorher mit Bicarbonat ausgefällte, gewaschene und dann aufgeschlämmte Diamino-dioxy-arsenobenzol-silber-säure wird unter Eiskühlung mit 30 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt, welche letztere addiert wird, ohne daß die Substanz in Lösung geht. Braungelbes Pulver. Unlöslich in Wasser. Zentrifugieren, Waschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, Trocknen in der Pistole wie oben. Ausbeute quantitativ.

0,2509 g Sbst. (Jannasch u. Seidel): 17,0 ccm n/10-Jod.

0,3141 g Sbst.: 0,0707 g AgCl (Aufschluß mit ammoniakalischem Perhydrol und Ansäuern mit Salpetersäure).

0,2697 g Sbst.: 0,1271 g BaSO₄.

$C_{12}H_{12}O_2N_2As_2AgCl \cdot H_2SO_4$

Ber. Ag 17,75 As 24,60 Cl 5,84 S 5,28

Gef. „ 16,94 „ 25,41 „ 5,57 „ 5,56

Auch diese Substanz erhält man durch Fällen einer alkalischen Lösung von Verbindung V.

Gef. As 25,36; Ag 16,67; Cl 5,48; S 5,95.

Titration von 3,3'-Diamino-4,4'-dioxy-arsenobenzol-mono-silber-chlorid mit Jod.

Die Substanz wurde nicht isoliert, sondern durch Mischen von Salvarsan und Silbernitrat in wässriger Lösung frisch dargestellt, entsprach also dem Chlorhydrat-nitrat der Formel IV.

0,1000 g Salvarsan in 100 ccm Wasser wurden mit 1,73 ccm n/10-Silbernitrat eine Stunde lang stehen gelassen. Die rote Lösung verbrauchte 13,60 ccm n/10-Jod und entfärbte sich unter Abscheidung von 0,0404 g AgJ.

0,1000 g Salvarsan in 100 ccm Wasser verbrauchten nach einstündiger Einwirkung von 1,91 ccm n/10-Silbernitrat, 14,05 ccm n/10-Jod unter Ausfällen von 0,443 g AgJ.

Auf 1 Mol. AgJ nach Gleichung (1) ber. J 8 Atome.

Gef. 7,90
7,45

Berechnet auf den Reingehalt des Salvarsans entspricht die Jodmenge der bekannten Tatsache¹⁵⁾, daß keine vollkommene Oxydation eintritt, sondern die Reaktion bis zu einem gewissen Grade wegen der Einwirkung des entstandenen Jodwasserstoffes auf die Arsenverbindungen umkehrbar ist.

¹⁵⁾ Gaebel, C. 1911 II, 106.

Anmerkung von A. Binz: Als ich im Jahre 1899 auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Düsseldorf über die Indigoküpe vortrug, fand meine erste Begegnung mit August Bernthsen statt. Die Folge war für mich eine fast zwanzigjährige, erst durch Übernahme der chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses endende Beziehung zur B. A. S. F. als deren auswärtiger Mitarbeiter. Meine Arbeiten führten mich vom Indigo und der Hydrosulfitküpe zu den Sulfoxyverbindungen und von diesen zum Salvarsangebiet¹⁶⁾. Ich veröffentliche darum obenstehende Arbeit in Dankbarkeit und Verehrung für den hervorragenden Mann, dem das vorliegende Heft unserer Zeitschrift gewidmet ist. [A. 95.]

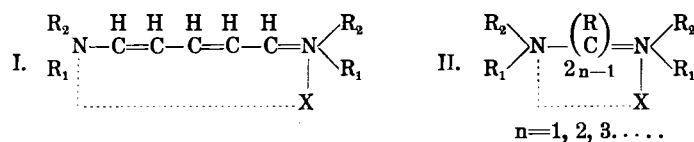
Über „vinylenhomologe“ Indol- und Pyrrol-Farbstoffe.

Von W. KÖNIG.

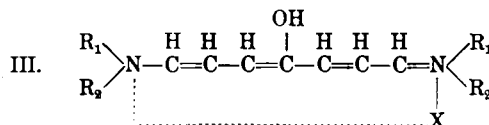
Mitgeteilt aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.

(Eingeg. 14./8. 1925.)

In einer größeren Reihe von meist noch unveröffentlichten Einzeluntersuchungen habe ich mit mehreren Schülern die Gesetzmäßigkeiten zu ergründen gesucht, welche die im Gefolge der streptostatischen Einfügung von Vinylengruppen in ein konjugiertes System auftretenden Lichtabsorptions-Verschiebungen und die oft damit parallel laufende Erhöhung des Farbstoffcharakters der betreffenden Substanzen regeln. Aus dem diesbezüglichen Material sei im folgenden Verschiedenes herausgegriffen, das zwar nicht die einfachsten Fälle¹⁾ betrifft, aber dafür in anderer Hinsicht mancherlei Lehrreiches bietet. Es handelt sich um besondere Polymethin-farbstoffe vom Typus der von Zincke und mir gleichzeitig entdeckten sogenannten „Pyridin-farbstoffe“ (I), die (als Pentamethinderivate) der allgemeinen Formel II untergeordnet werden können.



Während von den Polymethinverbindungen II (für den Fall, daß $R = H$ ist) nicht nur die eben erwähnten Vertreter mit $n = 3$ (Formel I), sondern auch solche mit $n = 1$ und 2 , also die niedrigeren Vinylhomologen (nämlich die Salze der Amidine bzw. der Claisenschen Dianilide des β -Oxyakroleins) bekannt geworden sind, kennen wir von den höheren Gliedern dieser Reihe, d. h. von den Hepta- und Nona-Methin-farbstoffen — sofern es sich um reine Strepto-Polymethin-Abkömmlinge handelt — nur einige wenige Vertreter mit Hydroxyl als Substituent an einem Kohlenstoffatom der Kette. Es sind dies die vom Furfurakrolein derivierenden, von mir²⁾ beschriebenen Heptamethin-farbstoffe der Formel III³⁾.



¹⁶⁾ Z. ang. Ch. 33, 266 (1920).

¹⁾ Diese bleiben späteren Publikationen vorbehalten.

²⁾ Journ. pr. Ch. (2) 88, 193.

³⁾ Über die nächst höheren, bereits dargestellten Vinylhomologen dieser Reihe muß an anderer Stelle berichtet werden.