

Das Goldsalz,  $C_{11}H_{11}NS, HAuCl_4$ , krystallisiert aus Eisessig in dunkelgelben Nadeln aus, die bei  $129-131^\circ$  zu einer trüben, braungelben Flüssigkeit schmelzen und gegen  $190^\circ$  unter Schwärzung aufschäumen.

0.3855 g Sbst.: 0.1448 g Au.

$C_{11}H_{11}NS, HAuCl_4$ . Ber. Au 37.28. Gef. Au 37.56.

#### 453. P. Ehrlich und P. Karrer: Über Arseno-stibino- und Arseno-bismuto-Verbindungen.

[Aus der Chemischen Abteil. d. Georg-Speyer-Hauses in Frankfurt a. M.]  
(Eingegangen am 20. Oktober 1913.)

Den Azokörpern stellten sich bis vor kurzem als analoge Verbindungen der Elemente der Stickstoffreihe nur die Phospho- und Arseno-Verbindungen an die Seite:

R.N:N.R            R.P:P.R            R.As:As.R,

von welchen letztere in neuerer Zeit ja eine sehr eingehende Bearbeitung erfahren und große Bedeutung erlangt haben. Der einzige Einwand, der gegen die Analogie dieser 3 Verbindungstypen vorgebracht werden konnte und auch in Lehrbücher<sup>1)</sup> übergegangen ist, es möchten nämlich die Phospho- und Arseno-Verbindungen polymolekular sein, ist neuerdings für die Arseno-Verbindungen einwandfrei widerlegt worden<sup>2)</sup> und hat damit wohl auch für die Phospho-Verbindungen die Bedeutung verloren<sup>3)</sup>. Während nun aber die Phospho- und Arsenoverbindungen in manchen Eigenschaften recht übereinstimmen, zeigen die Azokörper im großen und ganzen ein vollständig abweichendes Verhalten; so sind beispielsweise die ersteren gegen Oxydationsmittel, Halogen usw. sehr empfindlich, die Azoverbindungen ungemein resistent. Die Azogruppe gehört zu den stärksten Chromophoren, die Arseno- und Phospho-Gruppierungen sind sehr schwache Chromophore. Hier interessiert uns hauptsächlich dieser letztere Unterschied, der jedenfalls sehr bemerkenswert ist. Bekanntlich wird die Farbe gewöhnlich mit dem ungesättigteren Charakter einer Verbindung vertieft, und es wäre deshalb zu erwarten gewesen, daß die unbeständigen Phospho- und Arsenokörper viel tiefere Färbung zeigen würden als die Azoverbindungen.

<sup>1)</sup> Meyer-Jacobson, II. Bd., I. Teil, S. 353 und 355.

<sup>2)</sup> A. Michaelis und A. Schäfer, B. 46, 1742-1743 [1913].

<sup>3)</sup> Wir sind allerdings der Ansicht, daß die Arsenoverbindungen unter Umständen auch polymolekular auftreten können, worauf verschiedene, hier nicht zu erörternde Beobachtungen hinweisen.

Es ist uns nun gelungen, zu zwei neuen interessanten Typen von Verbindungen zu gelangen, die sich den oben genannten Körpern an die Seite stellen, nämlich zu den gemischten Arsen-Antimon- und Arsen-Wismut-Verbindungen<sup>1)</sup> der Formeln:



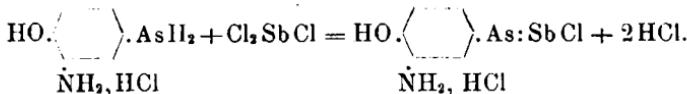
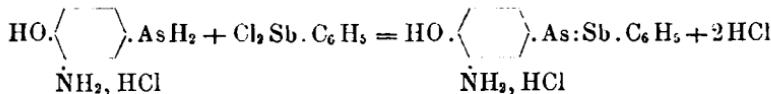
(wobei R = aromatischer Rest).

Wir schlagen für die neuen Körperklassen die Bezeichnung Arseno-stibino-Verbindungen und Arseno-bismuto-Verbindungen vor.

Durch Kondensation von Arsinen mit Arsenoxyden oder Arsen-dihalogeniden ist es nach einem Patent der Höchster Farbwerke<sup>2)</sup> möglich, zu Arseno-Verbindungen zu gelangen:



Wir haben nun gefunden, daß auch Stibinoxide, Stibindichloride, oder z. B. auch anorganische Antimonsalze des dreiwertigen Metalls sich äußerst leicht mit den Arsinen nach folgenden Gleichungen umsetzen: z. B.



Ferner ist es uns gelungen, auch Wismuttrichlorid, Wismuttribromid usw. mit Arsinen zu den Arseno-bismuto-Verbindungen umzusetzen:

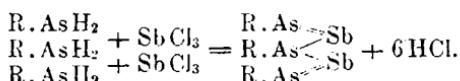


Alle diese Kondensationen erfolgen leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man z. B. die methylalkoholischen Lösungen der Komponenten vereinigt. Wir haben so die verschiedensten Arsine z. B. mit Phenylstibin-dichlorid, p-Aacetaminophenyl-stibinoxid, Antimontrichlorid, Wismuttrichlorid umgesetzt. Bei Verwendung der anorganischen Chloride von Antimon und Wismut verläuft die Reaktion allerdings nicht einheitlich, da sich auch 3 Moleküle Arsin mit 2 Mol. SbCl<sub>3</sub>, BiCl<sub>3</sub> nach folgenden Gleichungen zu komplizierteren

<sup>1)</sup> Die Darstellung dieser Verbindungen ist durch Patente der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. geschützt.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 254 187.

Körpern — »Polyarseno-stibino-Verbindungen« usw. — zu vereinigen scheinen:



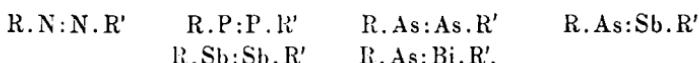
Die Arseno-stibino-Verbindungen sind noch recht stabile Körper, ungefähr von den Eigenschaften der Arsenoverbindungen. Von Wasser werden sie auch in der Hitze nicht verändert, von Oxydationsmitteln aber sehr leicht, besonders in alkalischer Lösung, oxydiert. Genau wie die Arsenoverbindungen geben die eine Aminogruppe enthaltenden Arseno-stibino-Körper schwer lösliche, charakteristische Sulfate; in Alkalien sind die gemischten Verbindungen leicht löslich, wenn sie mindestens eine Hydroxylgruppe enthalten.

Die Arseno-bismuto-Verbindungen sind dagegen schon recht instabile Substanzen. Bei der relativ großen Verschiedenheit der Elemente Arsen und Wismut und der hierdurch bedingten Spannung im Molekül ist es auch leicht erklärlich, daß die doppelte Bindung zwischen diesen fremden Atomen nicht allzu fest sein kann. So werden die Körper schon beim bloßen Kochen mit Wasser unter Entfärbung zersetzt. Durch Oxydationsmittel, schon durch den Sauerstoff der Luft, werden sie äußerst leicht oxydiert. Eine Arseno-bismuto-Verbindung, die einige Monate der Luft ausgesetzt war, war vollständig weiß geworden.

Die Farbe der Arseno-stibino-Verbindungen ist gelbbraun bis dunkelbraun, diejenige der Arseno-bismuto-Körper tief schwarz.

Es ergibt sich hier also wieder die bemerkenswerte Tatsache, daß die Farbe der Verbindungen um so tiefer wird, je ungesättigter die Moleküle sind.

In der kürzlich erschienenen D. R.-P.-Anmeldung C. 21428 IV 124. sind nun auch die Stibino-Verbindungen Aryl.Sb:Sb.Aryl' beschrieben worden. Wir haben diese Körper früher ebenfalls in Händen gehabt, verzichten aber in Anbetracht der Veröffentlichung der Patentanmeldung auf die Beschreibung dieser Substanzen. Es sind demnach heute also 6 Typen bekannt, die analog den Azoverbindungen konstituiert sind:



In dieser Reihe stellt die P:P-Gruppe das schwächste Chromophor dar. Die Farbe vertieft sich über die gelben Arseno- zu den gelb-braunen bis orangefarbigen Arseno-stibino-, dunkelbraunen Stibino- bis zu den schwarzen Arseno-bismuto-Verbindungen.

Hand in Hand wächst der ungesättigte Charakter. Auf der anderen Seite der Phosphoverbindungen stehen die Azokörper mit dem starken Chromophor N:N. Diese nehmen also in der ganzen Reihe eine eigenartige Sonderstellung ein.

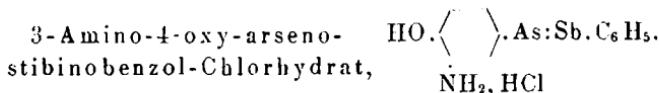
Michaelis beschreibt auch Phosphazo-Verbindungen, z. B. Phosphazobenzolchlorid<sup>1)</sup> mit der Formel C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N:P.Cl. Wir glauben jedoch nicht, daß diese Formulierung richtig ist — u. a. weil die Substanz farblos ist, — sondern möchten der Verbindung in Analogie zu den Diazochloriden folgende Struktur C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N<sup>+</sup>P<sup>-</sup> zuschreiben,  
Cl

immerhin vorausgesetzt, daß ihr die einfache Molekülgröße zukommt.

Im experimentellen Teil werden wir nur einige Repräsentanten dieser neuen Verbindungstypen beschreiben, die uns aus pharmazeutischen Gründen besonders interessiert haben und deshalb eingehender untersucht worden sind.

Die Arseno-stibino-Verbindungen zeigen bemerkenswerte Heilwirkung gegenüber mit Trypanosomen infizierten Tieren, und zwar ergab von den im experimentellen Teil dieser Arbeit beschriebenen Substanzen das 3-Amino 4-oxy-arseno-4'-acetamino-stibinobenzol-Chlorhydrat den günstigsten Effekt. Die genauen Daten sollen später an anderer Stelle mitgeteilt werden.

#### Experimenteller Teil.



1.9 g 3-Amino-4-oxy-phenylarsin<sup>2)</sup> werden in 30 ccm Methylalkohol, dem ca. 1 ccm 10-fachnormaler alkoholischer Salzsäure zugesetzt ist, unter Ausschluß von Sauerstoff gelöst. Hierauf vereinigt man die Flüssigkeit mit einer methylalkoholischen Lösung von 2.7 g reinstem Phenyl-stibindichlorid<sup>3)</sup>). Die Farbe der Lösung schlägt augenblicklich nach Braun um. Man röhrt nun in 500 ccm Äther ein, nütscht den ausgeschiedenen, braunen, amorphen Niederschlag ab, wäscht ihn mit absolutem Äther aus und trocknet ihn im absoluten Vakuum. Der Körper stellt ein braunes, amorphes Pulver dar, das sich in Methylalkohol, Wasser, verdünnter Salzsäure, kaustischen Alkalien leicht auflöst. Die salzaure Lösung gibt mit Schwefelsäure einen schwer löslichen Niederschlag des Sulfates.

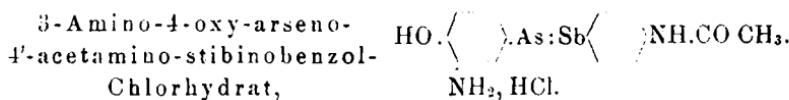
<sup>1)</sup> B. 27, 495 [1894]. <sup>2)</sup> D. R. P. 254187.

<sup>3)</sup> Hasenbäumer, B. 31, 2911 [1898].

Wegen der Unmöglichkeit, diese amorphen, leicht zersetzbaren Arseno-stibino- und Arseno-bismuto-Verbindungen einer Reinigung durch Umkristallisieren oder Umfällen zu unterziehen, ist es selbstverständlich äußerst schwer und oft unmöglich, analysenreine Substanzen zu gewinnen. Wir konnten deshalb auch nur in den wenigsten Fällen einigermaßen stimmende Analysenzahlen erhalten. Die vorliegende Verbindung gab folgende Werte:

0.1732 g Sbst.: 0.2140 g CO<sub>2</sub>, 0.0698 g H<sub>2</sub>O. — 0.3102 g Sbst.: 0.1206 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.2388 g Sbst.: 0.0837 g Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ONClAsSb (416). Ber. C 34.6, H 2.8, As 18.0, Sb 28.8.  
Gef. » 33.7, » 4.4, » 18.76, » 27.7.



1.64 g *p*-Acetamino-phenyl-stibindijodid<sup>1)</sup>,  
 J<sub>2</sub>Sb / \ NH.CO.CH<sub>3</sub>,

werden in 40 ccm Eisessig unter Erwärmung gelöst, hierauf die Lösung abgekühlt und mit einer Lösung von 0.8 g 3-Amino-4-oxy-phenyl-arsin in salzaurem Methylalkohol vereinigt. Die Flüssigkeit wird dunkelbraun. Man läßt sie in Äther einfließen, wobei die Arsenostibinoverbindung in dunkelbraunen Flocken ausfällt. Amorphes, in Wasser, Methylalkohol leicht lösliches Pulver, auch in Natronlauge klar löslich.

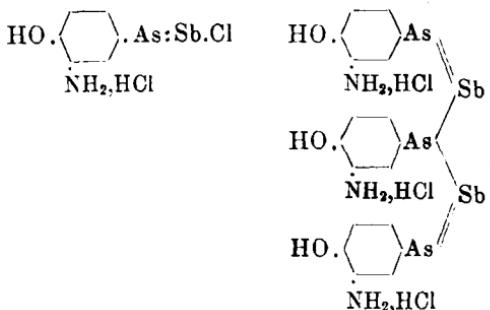
0.3150 g Sbst.: 0.1085 g Mg<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. — 0.2512 g Sbst.: 0.0784 g Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.  
 C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>ClAsSb (473.7). Ber. As 15.84, Sb 25.3.  
 Gef. » 16.63, » 24.6.

#### Verbindung aus 3-Amino-4-oxy-phenyl-arsin und Antimontrichlorid.

Eine salzaure, methylalkoholische Lösung von 2 g 4-Oxy-3-amino-phenyl-arsin wird mit einer Lösung von 2.45 g Antimontrichlorid in Methylalkohol vereinigt. Die rotbraun gewordene Flüssigkeit läßt man in dünnem Strahl in Äther fließen, nuschzt den braunen, flockigen Niederschlag ab und trocknet ihn nach dem Waschen mit Äther im Vakuum. Der Körper ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkali, verdünnter Salzsäure, Methylalkohol, Glycerin, Glykol usw. Nach der

<sup>1)</sup> z. B. zugänglich nach der D. R.-P.-Anmeldung C. 214428 IV/120.

Analyse scheint er jedoch kein einheitliches Produkt zu sein, sondern die beiden folgenden Substanzen im Gemenge zu enthalten:



**Arseno-bismuto-Verbindung  
aus 3-Amino-4-oxy-phenyl-arsin und Wismuttrichlorid.**

1 g 3-Amino-4-oxy-phenyl-arsin wurde in 40 ccm Methylalkohol und etwas alkoholischer Salzsäure gelöst und unter Sauerstoffabschluß mit einer Lösung von 1.2 g BiCl<sub>3</sub> in Methylalkohol vereinigt. Die Flüssigkeit nimmt eine schwarze Farbe an. Man läßt in 500 ccm Äther einfließen, saugt den ausgefallenen, schwarzen Niederschlag ab, wäscht mit Äther und trocknet im Vakuum. Die Substanz ist sehr leicht löslich in Methylalkohol, Glycerin, weniger gut in Wasser. Doch löst sie sich darin ebenfalls klar auf, wenn sie vorher mit Methylalkohol angefeuchtet wurde. Sie ist ferner sehr leicht löslich in Alkali, wodurch auch der Beweis erbracht ist, daß sie kein mechanisch beigemengtes, anorganisches Wismutsalz mehr enthält. Die wäßrige Lösung zersetzt sich bereits beim Kochen unter Entfärbung. Durch Oxydationsmittel, z. B. Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung, wird sie momentan unter Bildung von 3-Amino-4-oxy-phenylarsinsäure und Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxydiert.

Nach der Analyse scheinen 3 Arsinmoleküle mit 2 Mol. BiCl<sub>3</sub> zu folgender Verbindung zusammengetreten zu sein:

