

335. Wilhelm Steinkopf und Gustav Schwen:
Zur Kenntnis organischer Arsenverbindungen, VII.¹⁾: Über
Anlagerungsprodukte von Jodoform an Salze von organischen
Basen dreiwertiger Elemente.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1921.)

Als wir gelegentlich unserer Arbeiten über Trijodide von Arsoniumbasen²⁾ das Tetramethyl-arsoniumtrijodid durch Behandeln mit alkoholischem Kali in das entsprechende Monojodid verwandeln wollten, wurden neben diesem gelbe, in Wasser und kaltem Alkohol schwer lösliche Blättchen erhalten, die beim Erhitzen mit Wasser deutlichen Jodoform-Geruch zeigten und der Analyse nach eine Verbindung von einem Molekül Tetramethyl-arsoniumjodid und einem Molekül Jodoform waren. Offenbar hatte sich das Jodoform aus dem aus dem Trijodid abgespaltenen Jod unter dem Einfluß des alkoholischen Kalis gebildet und sich dann an das Monojodid angelagert. In der Tat entstand derselbe Körper durch Zusammengeben alkoholischer Lösungen von Tetramethyl-arsoniumjodid und Jodoform. In derselben Weise konnte Jodoform an Trimethylphenyl-arsoniumjodid angelagert werden. Bei der Ähnlichkeit der Arsonium- mit den Ammonium-, Phosphonium- und Stibiniumverbindungen lag es nahe, auch deren Jodide in den Kreis der Untersuchungen zu ziehen, und tatsächlich reagierten Tetramethyl-ammoniumjodid, Tetraäthyl-phosphoniumjodid und Tetraäthyl-stibiniumjodid mit Jodoform im gleichen Sinne.

Um der Konstitution dieser Anlagerungsverbindungen näher zu kommen, variierten wir nach dem »Austausch-Prinzip«³⁾ das Halogen der quartären Salze. Dabei ergab sich, daß Methyl-triphenyl-arsoniumbromid⁴⁾ sehr glatt, Tetraäthyl-phosphoniumbromid in nur schlechter Ausbeute ebenfalls Anlagerungsverbindungen lieferten. Trimethyl-phenyl-arsoniumbromid und -chlorid, Tetraäthyl-ammoniumchlorid und Methyl-triphenyl-arsoniumchlorid gaben dagegen kein Additionsprodukt. Trimethyl-phenyl-arsoniumhydroxyd bildete merkwürdigerweise das gleiche Additionsprodukt wie das entsprechende Jodid; es mußte sich also unter teilweiser Zersetzung des Jodoforms Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid gebildet haben, das dann mit dem Jodoform reagierte.

¹⁾ V. und VI. Mitteilung: B. 54, 2791, 2802 [1921].

²⁾ Steinkopf und Schwen, B. 54, 1437 [1921].

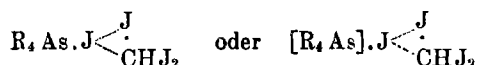
³⁾ Siehe dazu P. Pfeiffer, Z. Ang. 34, 350 [1921].

⁴⁾ Nach Versuchen von R. Heininger.

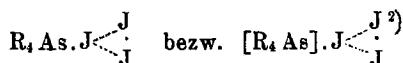
Alle diese Verbindungen bilden gelbliche bis gelbe Krystalle, die sich unzersetzt aus organischen Lösungsmitteln umkrystallisieren lassen. Sie sind, mit Ausnahme des Tetramethyl-ammoniumjodid-Jodoforms und des Tetraäthyl-stibiniumjodid-Jodoforms, die schwach nach Jodoform riechen, geruchlos. Beim Erhitzen mit Wasser werden alle unter Jodoform-Abspaltung zersetzt.

Man braucht übrigens bei der Darstellung nicht vom fertigen quartären Salz auszugehen, sondern kann, wie am Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid-Jodoform gezeigt werden konnte, auch ein Gemisch von Jodoform, tertiärem Arsin und Jodmethyl unter Rückfluß erhitzen; dann bildet sich aus den beiden letzteren das quartäre Salz und gleichzeitig lagert sich das Jodoform unter Bildung des Additionsproduktes an.

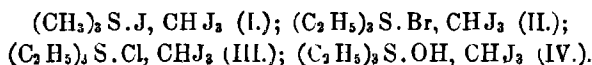
Die Produkte gehören zu den Verbindungen höherer Ordnung, und zwar könnte man zunächst sich vorstellen, daß Nebenvalenz-Bindungen zwischen dem Jod bzw. Brom des quartären Salzes und dem Jodoform etwa in folgender Form:



vorlägen, so daß die Körper analoge Konstitution wie z. B. die Trijodide quartärer Arsoniumsalze¹⁾ besäßen, denen man doch wohl die Formel:



zuerkennen muß. Nun sind aber Additionsprodukte von Jodoform an Salze von Sulfoniumbasen bekannt²⁾, und zwar sowohl an verschiedene Jodide (z. B. I), ferner an ein Sulfoniumbromid und ein -chlorid (II. und III.), und schließlich ist in dieser Reihe auch ein Additionsprodukt von Jodoform an eine freie Sulfoniumbase, das Trimethyl-sulfoniumhydroxyd (IV.), dargestellt worden:



Offenbar besitzen diese Körper eine den unsrigen ganz analoge Konstitution. Die Existenz des Körpers IV. zeigt, daß die Anwesenheit eines Halogenatoms in der quartären Verbindung nicht erforderlich ist; damit fallen die obigen Formeln in sich zusammen. Da nun auch die Alkyl- bzw. Arylgruppen der quartären Komponente beliebig verändert werden können, entsprechen wohl die Formeln:

¹⁾ B. 54, 1437 [1921].

²⁾ Siehe auch B. 54, 2802 [1921].

³⁾ D. R. P. 97207; C. 1898, II 524.

$(R_4)(Hlg)As \dots J_3CH$ bzw. $(R_2)(Hlg \text{ oder } OH)S \dots J_3CH$
 oder nach Wernerscher Formulierung:
 $Hlg[R_4As] \dots J_3CH$ und $Hlg[R_2S] \dots J_3CH$ bzw. $HO[R_2S] \dots J_3CH$
 am besten den Tatsachen. Dabei spielt allerdings die Art des Halogens oder Alkyls bzw. Aryls immerhin eine gewisse Rolle, und zwar scheint die Beständigkeit der Verbindungen mit steigender Zahl der negativen Elemente bzw. Gruppen zuzunehmen. Denn Anlagerungsverbindungen an Bromide konnten in der Arsinreihe nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von 3 negativen Phenylresten (beim Methyl-triphenyl-arsoniumbromid) oder aber bei Vorhandensein eines metalloiden, also negativen Zentralatoms (P oder S) beim Tetraäthylphosphoniumbromid und Triäthyl-sulfoniumbromid gewonnen werden, und ebenso ließ sich Jodoform nur an ein Chlorid und eine freie Base mit dem stark negativen Schwefel als Zentralatom, dem Triäthyl-sulfoniumchlorid bzw. -hydroxyd, erhalten.

Hr. Prof. F. Flury-Würzburg hatte die Liebenswürdigkeit, die pharmakologische Wirksamkeit des Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid-Jodoforms, des Tetraäthyl-stibiniumjodid-Jodoforms und des Tetraäthyl-phosphoniumjodid-Jodoforms prüfen zu lassen. Aus seinen Untersuchungen ist zu entnehmen, daß alle drei Substanzen bei Fröschen keine Curare-Wirkung aufweisen. Vielmehr tritt bei allen mit den Substanzen injizierten Fröschen eine Entzündung des Intestinaltrakts und der Nieren, eine Verlangsamung des Herzschlags und eine zentrale Lähmung verbunden mit Dyspnoe auf, und zwar am schnellsten bei dem Stibiniumderivat. Die Wirkung ist also mehr auf Jodoform-Vergiftung zurückzuführen: die Arsonium-, Stibinium- und Phosphoniumbasen treten als solche nicht in Wirksamkeit. Bei Hefe-Kulturen wird die Kohlendioxid-Bildung vermindert, und auf Bakterien-Kulturen wirken die Körper hemmend. Die Wirkung ist aber geringer als die des Jodoforms.

Versuche.

Tetramethyl-arsoniumjodid-Jodoform, $J[(CH_3)_4As] \dots J_3CH$.

Zu einer kalt gesättigten Lösung von 0.5 g Tetramethyl-arsoniumjodid in absol. Alkohol wurde eine ebenfalls kalt gesättigte alkoholische Lösung von 0.8 g Jodoform gegeben. Nach wenigen Minuten begann Krystallisation. Die hellgelben Krystalle wurden nach einigen Stunden abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.8 g. Durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum können weitere Mengen erhalten werden. Die Substanz ist sofort rein. Schmp. 165° unter Braunfärbung.

0.1943 g Sbst.: 0.2787 g AgJ.

$C_5H_{13}J_4As$. Ber. J 77.45. Gef. J 77.53.

Die Substanz ist unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Petrol-äther, schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Alkohol und in Aceton.

Zu demselben Körper gelangt man, wenn man die heiß gesättigte alkoholische Lösung von Tetramethyl-arsoniumtrijodid¹⁾ bis zur Entfärbung mit alkoholischer Kalilauge versetzt und die ausfallenden gelben Blättchen aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. und Misch.-Schmp. mit obiger Substanz 165°.

Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid-Jodoform,
 $J[(CH_3)_3(C_6H_5)As] \dots J_3CH.$

6.48 g Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid²⁾ und 7.88 g Jodoform wurden mit 150 ccm absol. Alkohol kurz aufgekocht. Nach dem Filtrieren krystallisierten beim Abkühlen schöne, gelbe Nadeln aus. Ausbeute 11.8 g. Schmp. 143—145°.

0.1760 g Sbst.: 0.1082 g CO₂, 0.0338 g H₂O. — 0.2418 g Sbst.: 0.3169 g AgJ.

C₁₀H₁₅J₄As. Ber. C 16.72, H 2.09, J 70.76.

Gef. » 16.77, » 2.15, » 70.84.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Äther, schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol. Wasser spaltet beim Kochen in die Komponenten. Aceton löst leicht, Pyridin und Chloroform in der Kälte nur wenig.

Denselben Körper erhält man, wenn man ein Gemisch von 7.8 g Jodoform, 3.6 g Dimethyl-phenyl-arsin und 5 ccm Jodmethyl einige Zeit unter Rückfluß erwärmt. Nach eingetretener Reaktion bleibt die Mischung auch nach Entfernung der Wärmequelle im Sieden. Die nach längerer Zeit zu einem gelben Krystallbrei erstarrte Masse wird mit wenig Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 11.1 g. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 143°.

0.1455 g Sbst.: 0.1901 g AgJ.

C₁₀H₁₅J₄As. Ber. J 70.76. Gef. J 70.62.

Gibt man zur Substanz wenig Alkohol und viel Äther und schüttelt längere Zeit, so tritt Zerlegung ein; die Lösung färbt sich gelb, während der zuerst gelbe Bodenkörper weiß wird.

Trimethyl-phenyl-arsoniumhydroxyd und Jodoform.

1.4 g Trimethyl-phenyl-arsoniumjodid (oder die entspr. Menge Bromid) wurden in alkoholischer Lösung mit feuchtem Silberoxyd zur freien Base umgesetzt. In die filtrierte Lösung wurden 2 g

¹⁾ Dessen Darstellung: Steinkopf und Schwen, B. 54, 1456 [1921].

²⁾ Dessen Darstellung: Michaelis und Link, A. 207, 205 [1881].

Jodoform, in absol. Alkohol gelöst, gegeben. In der Kälte war keine Veränderung wahrzunehmen. Nach dem Aufkochen und Abkühlen fielen gelbe Nadeln aus, die nach dem Trocknen den Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt des Trimethyl-phenyl-arsonium-jodid-Jodoforms vom Schmp. 143–144° zeigten.

0.1404 g Sbst.: 0.1839 g AgJ.

$C_{10}H_{15}J_4As$. Ber. J 70.76. Gef. J 70.80.

Methyl-triphenyl-arsoniumbromid, $(CH_3)(C_6H_5)_3As.Br^1$.

Eine Lösung von 6 g Triphenyl-arsin in 5.6 g Brommethyl wurde im Rohr 14 Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Allmählich schieden sich farblose Krystalle ab, bis schließlich die ganze Flüssigkeit von einer Krystallmasse durchsetzt war. Ausbeute quantitativ. Schmp. 195°, der durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht erhöht wird.

0.2014 g Sbst.: 0.0942 g AgBr.

$C_{19}H_{18}BrAs$. Ber. Br 19.92. Gef. Br 19.91.

Das Methyl-triphenyl-arsoniumbromid ist in Äther, Benzol und Ligroin unlöslich, in Aceton und kaltem Wasser wenig, in Methyl- und Äthylalkohol, heißem Wasser und Chloroform leicht löslich.

Methyl-triphenyl-arsoniumbromid-Jodoform,
 $Br[(CH_3)(C_6H_5)_3As] \dots J_3CH$.

Heiße, absolut-alkoholische, gesättigte Lösungen von Methyl-triphenyl-arsoniumbromid und Jodoform scheiden nach dem Zusammengeben beim Erkalten hellbräunlichgelbe Blättchen aus, die nach dem Absaugen und Trocknen bei 124° schmelzen. Ausbeute aus 2 g Bromid und 1.96 g Jodoform 3.28 g. Der Schmelzpunkt bleibt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unverändert.

0.0861 g Sbst.: 0.0952 g CO_2 . — 0.0925 g Sbst.: 0.1002 g CO_2 (nach Messinger). — 0.1431 g Sbst.: 0.1605 g AgBr + AgJ, 0.1032 g AgCl. — 0.1325 g Sbst.: 0.1488 g AgBr + AgJ, 0.0957 g AgCl.

$C_{70}H_{19}BrJ_3As$. Ber. C 30.21, Br 10.05, J 47.89.

Gef. » 30.17, 30.14, » 10.14, 10.21, » 47.75, 47.73.

Die Substanz ist unlöslich in Benzol, Toluol und Petroläther in der Kälte, wenig löslich in der Wärme, ebenso in Äther und Aceton, leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform. Wasser spaltet beim Kochen in die Komponenten.

¹⁾ Dieser und der folgende Versuch wurden von Hrn. Dipl.-Ing. R. Heiningen durchgeführt.

Tetramethyl-ammoniumjodid-Jodoform, $J[(CH_3)_4N] \dots J_3CH$.

Versuche, das Anlagerungsprodukt durch gemeinsames Umkrystallisieren der Komponenten aus Alkohol zu erhalten, gaben Körper mit zu hohem Stickstoffwert, die demnach einen Überschuß an Tetramethyl ammoniumjodid enthielten. Kaltes Wasser löst daraus mehr quartäres Jodid, als dem Überschuß entspricht, so daß dann die Jodwerte zu hoch ausfallen.

1 g Tetramethyl-ammoniumjodid und 4 g Jodoform wurden in 400 ccm Alkohol in der Wärme gelöst. Aus der filtrierten Lösung schieden sich beim Abkühlen 1.6 g gelbe, nicht einheitliche Krystalle ab. Beim fraktionierten Krystallisieren aus heißem Alkohol, wobei die ersten beiden Fraktionen (weiße Krystalle und gelbe Nadeln) verworfen wurden, wurden beim völligen Erkalten rein gelbe Nadeln gewonnen, die mit wenig Alkohol gedeckt und im Vakuum getrocknet wurden. Das Tetramethyl-ammoniumjodid-Jodoform besitzt ganz schwachen Jodoform-Geruch und schmilzt im vorgeheizten Bade bei raschem Erhitzen nach vorheriger Dunkelfärbung bei 237°.

0.2475 g Sbst.: 0.3903 g AgJ.

$C_5H_{13}NJ_4$. Ber. J 85.39. Gef. J 85.24.

Tetraäthyl-phosphoniumjodid-Jodoform, $J[(C_2H_5)_4P] \dots J_3CH$.

Äquimolekulare Mengen von Tetraäthyl-phosphoniumjodid und Jodoform geben ein mit quartärem Jodid verunreinigtes Anlagerungsprodukt. Bei einem Überschuß von Jodoform erhält man dagegen die reine Verbindung.

2.7 g Tetraäthyl-phosphoniumjodid und 6 g Jodoform (die doppelte theoretische Menge) wurden mit 200 ccm absol. Alkohol kurz aufgekocht. Die filtrierte Lösung schied 5.2 g gelber Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei raschem Erhitzen im vorgeheizten Bade nach vorheriger Dunkelfärbung bei 212–215° schmolzen.

0.2445 g Sbst.: 0.3434 g AgJ.

$C_9H_{21}J_4P$. Ber. J 76.05. Gef. J 75.92.

Das Tetraäthyl-phosphoniumjodid-Jodoform ist unlöslich in Äther und Petroläther, sehr schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, etwas löslich in heißem Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Aceton löst in der Wärme besser. Leicht lösen Pyridin und Alkohol in der Wärme.

Tetraäthyl-phosphoniumbromid, $(C_2H_5)_4P.Br$.

Das Tetraäthyl-phosphoniumbromid ist zwar bekannt¹⁾, doch liegen über Darstellung und Eigenschaften keine näheren Angaben vor.

¹⁾ Soc. 55, 130 [1889]

Triäthyl-phosphin wurde mit einem Überschuß von Brom-äthyl einige Stunden unter Rückfluß gekocht. Das dabei entstehende weiße Pulver wurde mit Äther gewaschen, in Alkohol gelöst und mit Äther au gefällt. Weiße Nadeln vom Schmp. ca. 320° unter lebhafter Zersetzung.

0.1334 g Sbst.: 5.86 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₈H₂₀BrP. Ber. Br 35.19. Gef. Br 35.11.

Tetraäthyl-phosphoniumbromid und Jodoform.

Wird Tetraäthyl-phosphoniumbromid in konzentrierter, absolut-alkoholischer Lösung mit einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Jodoform versetzt, so fällt in sehr geringer Menge das Anlagerungsprodukt aus, das nicht analysiert wurde. Braungelbes Pulver, das sich bei etwa 180° zu zersetzen beginnt und gegen 200° schmilzt.

Tetraäthyl-stibiniumjodid-Jodoform, J[(C₂H₅)₄Sb]....J₂CH.

3.60 g Tetraäthyl-stibiniumjodid und 3.94 g Jodoform wurden in alkoholischer Lösung aufgekocht, filtriert und zur Krystallisation stehen gelassen. Ausbeute 5.6 g eines gelben Pulvers von ganz schwachem Jodoform-Geruch. Man darf die Substanz nicht mit Äther waschen, da sie sich dabei dunkelbraun färbt. Sie erweicht beim Erhitzen und schmilzt unscharf bei 162° .

0.3842 g Sbst.: 0.4735 g AgJ.

C₈H₂₁J₄Sb. Ber. J 67.01. Gef. J 66.62.

Tetraäthyl-stibiniumjodid-Jodoform ist unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, etwas in Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform und Pyridin. Wasser spaltet beim Kochen leicht.