

5 g Öl werden mit 50 g CrO_3 in 100 ccm Eisessig 4 Stdn. bei 110° oxydiert; erhalten 3.25 g Benzoesäure.

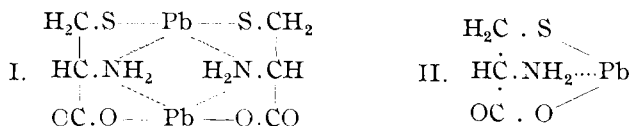
Harz. 4.896 mg Sbst.: 16.540 mg CO_2 , 3.070 mg H_2O . Gef. C 92.14, H 7.02; ber. für C_{10}H_8 C 92.3, H 7.7. — Oxydation: 5 g Harz werden mit 50 g CrO_3 in 100 ccm Eisessig wie oben oxydiert. Unverändert 1.5 g Harz. Der Äther-Auszug liefert ein dickliches Öl, das, mit Seesand verrieben, im Vakuum (80°) sublimiert wird. Das Produkt schmilzt bei 121° und ergibt mit Benzoesäure keine Depression. — Sulfurierung: 1 g Sbst. wird mit 10 ccm rauch. Schwefelsäure auf 80° erhitzt und die erhaltene Sulfonsäure als Bariumsalz isoliert. 0.1075 g Sbst.: 0.0514 g BaSO_4 . Gef. Ba 28.1.

277. R. Klement: Über Bleiverbindungen des Glykokolls, des Cysteins und der Thio-hydracrylsäure.

[Aus d. Anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 10. August 1933.)

Veranlaßt durch einen soeben veröffentlichten Bericht von H. Bauer und K. Burschkies, „Zur Kenntnis der Schwefel-Blei-Bindung“¹⁾ werden im folgenden einige Versuche mitgeteilt, die sich mit derselben Fragestellung beschäftigen²⁾. Es sollte das Verhalten von Stoffen gegen Blei geprüft werden, die neben der Sulfhydrylgruppe gleichzeitig noch die Carboxylgruppe enthalten. Wenn in einer solchen Verbindung außerdem noch eine Aminogruppe vorhanden ist, so ist dem Blei noch die Möglichkeit gegeben, mit dieser eine innerkomplexe Bindung einzugehen. Eine derartige Bleiverbindung wird im Körper das Blei nur in ganz kleinen Konzentrationen abzugeben vermögen, und von diesem Verhalten lassen sich wertvolle physiologische Wirkungen erwarten.

Als Verbindung, die die oben genannten Bedingungen erfüllt, ist zunächst Cystein gewählt worden. Die an diesem Stoff gemachten Beobachtungen stimmen mit den von Bauer und Burschkies beschriebenen vollkommen überein. Aus Cystein und Bleiacetat bildet sich ein weißes, schwer lösliches Bleisalz (I), das jedoch nur in unreinem Zustand erhalten worden ist. Dieses Salz wird durch Natriumcarbonat-Lösung in Bleicarbonat und eine lösliche, bleihaltige Verbindung gespalten, aus der Bauer und Burschkies durch Ansäuern eine nunmehr in Natriumcarbonat-Lösung klar lösliche Bleiverbindung von der Formel II erhalten haben. Dieselbe



Verbindung, die Cystein-Blei genannt sein mag, habe ich unmittelbar darstellen können durch Behandlung von Cystein-Natrium mit Bleihydroxyd. Sie stimmt in den Eigenschaften und Analysen-Werten mit dem von Bauer und Burschkies beschriebenen Stoff überein.

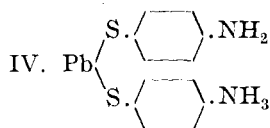
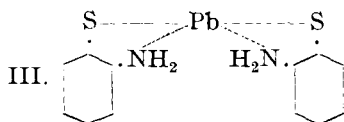
¹⁾ H. Bauer u. K. Burschkies, B. **66**, 1041 [1933].

²⁾ Diese Versuche sind bereits vor längerer Zeit in Angriff genommen worden, wurden aber aus äußeren Gründen zunächst nicht weitergeführt.

Die physiologische Wirkung des Cystein-Bleis ist durch Hrn. Dr. Collier, Robert-Koch-Institut, Berlin, dem ich auch an dieser Stelle bestens danke, geprüft worden. Dabei hat sich ergeben, daß eine intramuskuläre Injektion einer Suspension von Cystein-Blei in Öl ohne Einfluß auf übertragbares Kaninchen-Epitheliom ist. Eine Menge von 5 mg auf 1 kg Körpergewicht ist bereits toxisch.

Umsetzungen des Cystein-Bleis mit verd. Salzsäure und Jodwasserstoffsäure führen nicht zu einheitlichen Stoffen. Bei der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid tritt Zersetzung unter Bildung von Bleisulfid ein.

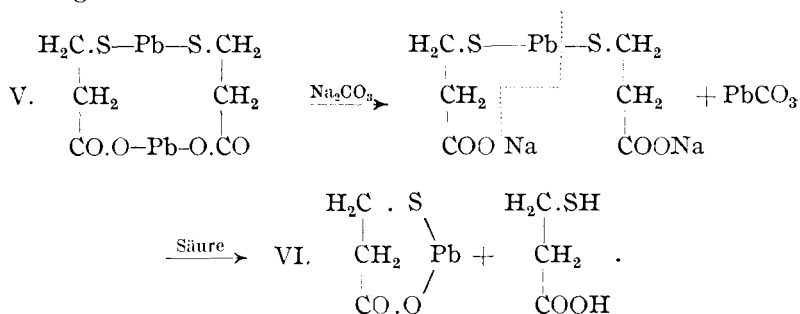
Aus den unten beschriebenen Versuchen mit Glykokoll-Blei ergibt sich, daß in dieser Verbindung eine komplexe Bindung des Bleis an die Aminogruppe vorhanden ist. Eine solche muß auch im Cystein-Blei angenommen werden, wie sich aus folgendem ergibt: Bauer und Burschkies konnten von allen 3 isomeren Amino-thiophenolen die Bleiverbindungen darstellen, die die Formel $\text{Pb}(\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_2$ besitzen. Sie fanden, daß sich 2-Amino-thiophenol bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid zersetzt; 4-Amino-thiophenol bildet hierbei die Diacetylverbindung $\text{Pb}(\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$. 3-Amino-thiophenol nimmt eine Mittelstellung ein, da bei der Acetylierung eine teilweise Abspaltung des Bleis eintritt. Dieses verschiedene Verhalten läßt sich im Vergleich mit dem des Glykokoll-Bleis und des Cystein-Bleis zwanglos erklären durch das Vorhandensein einer komplexen Bindung zwischen dem Bleiatom und der Aminogruppe. Die räumliche Anordnung des Bleiatoms und der Aminogruppe ist im Glykokoll-Blei, Cystein-Blei und 2-Amino-thiophenol-Blei (III) für die komplexe Bindung günstig, während im 4-Amino-thiophenol-Blei (IV) die Entfernung



zwischen Bleiatom und Aminogruppe für eine komplexe Bindung zu groß ist. Im Cystein-Blei und im 2-Amino-thiophenol-Blei ist die Aminogruppe durch die komplexe Bindung valenzmäßig stark beansprucht, und sie kann deshalb nicht mehr acetyliert werden. Im 4-Amino-thiophenol-Blei findet diese Beanspruchung nicht statt, und diese Verbindung liefert tatsächlich einen Acetyl-Abkömmling.

Um zu untersuchen, wie sich unter sonst gleichen Bedingungen eine Verbindung verhält, die keine Aminogruppe trägt, ist die Thio-hydracrylsäure gewählt worden. Es hat sich ergeben, daß sich sowohl aus der freien Säure und Bleiacetat, als auch aus thio-hydracrylsaurem Natrium und Bleihydroxyd die gleiche Bleiverbindung in Form eines weißen, in Wasser schwerlöslichen Niederschlages bildet, aus der durch Natriumcarbonat-Lösung Bleicarbonat abgespalten wird. Gleichzeitig entsteht eine lösliche bleihaltige Verbindung, die beim Neutralisieren der soda-alkalischen Lösung durch Essigsäure eine weiße, in Wasser schwer lösliche Substanz bildet, die die gleiche Zusammensetzung wie der zuerst ausgeschiedene Stoff hat, und die nunmehr in Natriumcarbonat-Lösung löslich ist. Der von Bauer und Burschkies für das Cystein und für die Thio-milchsäure gegebene

Reaktionsverlauf kann auch auf die Thio-hydracrylsäure übertragen werden gemäß folgenden Formeln:



Die bei der Bildung von VI freigemachte Thio-hydracrylsäure liefert mit Bleiacetat abermals eine weiße Fällung entsprechend V.

Es zeigt sich also in den beiden, beim Cystein und der Thio-hydracrylsäure untersuchten Fällen, daß die Bindung des Bleis am Schwefel eine sehr viel festere ist als die des Bleis an die Carboxylgruppe.

Zur Prüfung der Frage, ob in organischen, die Aminogruppe enthaltenden Bleiverbindungen, wie Glykokoll-Blei, innere Komplexsalze vorliegen, wurde das Bindungsvermögen des Glykokoll-Bleis und des Bleiacetats für Ammoniak verglichen³⁾. In einem Tensi-eudiometer nach G. Hüttig⁴⁾ wird auf wasser-freies Glykokoll-Blei bzw. auf wasser-freies Bleiacetat flüssiges Ammoniak kondensiert, dessen nicht gebundener Überschuß bei langsamer Temperatur-Steigerung verdampft und abgepumpt wird. Auf die Einzelheiten der Untersuchung soll nicht eingegangen, sondern nur das Ergebnis mitgeteilt werden: Wasser-freies Bleiacetat bindet 1 Mol. NH_3 zu $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb}, \text{NH}_3$ ⁵⁾. Dieses Ammoniakat ist bei 0° beständig, bei Raum-Temperatur zersetzt es sich langsam unter Abgabe des Ammoniaks. Wasser-freies Glykokoll-Blei bildet dagegen unter gleichen Bedingungen kein Ammoniakat. Hieraus folgt, daß das Blei im Glykokoll-Blei komplex mit den Aminogruppen verbunden ist, so daß für die Bindung von Ammoniak kein Valenz-Betrag mehr verfügbar ist.

Beschreibung der Versuche.

Cystein-Blei (II).

0.25 g Cystein und 0.35 g Natriumcarbonat werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 0.25 g frisch gefälltem Bleihydroxyd versetzt. Dieses löst sich im ersten Augenblick klar auf, dann bildet sich schnell ein seidenglänzender, weißer Niederschlag. Nach 6-stdg. Schütteln wird er abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0.25 g.

0.1472 g Sbst.: 0.1352 g PbSO_4 . — 8.530 mg Sbst.: 2.90 ccm 0.01-n. HCl.
 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{NSPb}$ (326.3). Ber. Pb 63.50, N 4.30. Gef. Pb 62.80, N 4.34.

³⁾ Leitfähigkeits-Messungen können an Glykokoll-Blei nicht vorgenommen werden, da in wäßriger Lösung Zersetzung eintritt.

⁴⁾ G. Hüttig, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **114**, 161 [1920].

⁵⁾ a) 1.8200 g wasser-freies Bleiacetat binden 90.6 mg NH_3 = 0.95 Mol.

b) 1.8850 g „ „ „ 95.7 mg NH_3 = 0.98 Mol.

Bleisalze der Thio-hydracrylsäure.

Bleisalz V: a) Thio-hydracrylsäure wird in Wasser gelöst und mit einer Lösung von Bleiacetat im Verhältnis 1 Mol. Thio-hydracrylsäure zu $\frac{1}{2}$ bzw. 1 Mol. Bleiacetat versetzt. Die entstehenden weißen Niederschläge werden abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Sie erweisen sich von gleicher Zusammensetzung.

1) 0.1488 g Sbst.: 0.1450 g PbSO_4 . — 2) 0.1488 g Sbst.: 0.1436 g PbSO_4 .
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{Pb}_2$ (622.60). Ber. Pb 66.56. Gef. Pb 1) 66.56, 2) 65.91.

b) 1 g Thio-hydracrylsäure und 1.4 g Natriumcarbonat werden in 80 ccm Wasser gelöst und mit 1 g frisch gefälltem Bleihydroxyd versetzt. Dieses löst sich im ersten Augenblick klar auf, dann bildet sich schnell ein sehr feiner, seidenglänzender, weißer Niederschlag. Nach 6-stdg. Schütteln wird er abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1 g.

0.1536 g Sbst.: 0.1508 g PbSO_4 .
 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{S}_2\text{Pb}_2$ (622.60). Ber. Pb 66.56. Gef. Pb 67.05.

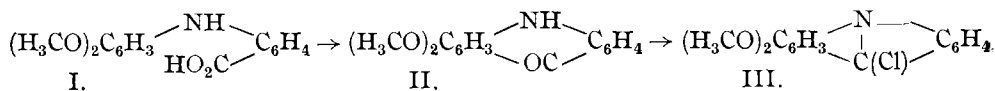
Bleisalz VI: 3 g Bleisalz V, dargestellt nach a), werden mit 20 ccm 2-n. Natriumcarbonat-Lösung aufgeköcht und filtriert. Der Rückstand besteht aus Bleicarbonat. Das schwach gelbe Filtrat wird mit Essigsäure neutralisiert, wobei eine dicke, weiße Fällung entsteht. Diese wird abfiltriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1 g. Das Salz ist in Natriumcarbonat-Lösung ohne Rückstand löslich.

0.1522 g Sbst.: 0.1476 g PbSO_4 .
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{SPb}$ (311.30). Ber. Pb 66.56. Gef. Pb 66.25.

278. W. Borsche, F. Runge und W. Trautner: Über 2-Methoxy-acridin und 2.3(?) -Dimethoxy-acridin.

(Eingegangen am 16. August 1933.)

In einer jüngst erschienenen Veröffentlichung von Dirscherl und Thron¹⁾ wird die intramolekulare Kondensation verschiedener Diphenylamin-*o*-carbonsäuren zu Acridonen und 9-Chlor-acridinen durch Phosphorpentachlorid beschrieben, während Magidson und Grigorowski²⁾, und schon vor ihnen Lesnianski³⁾, für den gleichen Zweck Phosphoroxychlorid empfehlen. Uns ist dieses Verfahren schon seit 1921 bekannt. Wir haben es im Rahmen einer größeren Untersuchung über *o*-Dioxy-benzoderivate heterocyclischer Ringsysteme⁴⁾ benutzt, um 3,4-Dimethoxy-diphenylamin-2'-carbonsäure (I) in *o*-Dimethoxy-acridon (II) (bzw. *o*-Dimethoxy-9-chlor-acridin, III.) zu verwandeln, was uns nach dem Verfahren von Graebe und Lagodzinski⁵⁾ nicht befriedigend gelungen war:



¹⁾ A. 504, 297 [1933].

²⁾ B. 66, 866 [1933].

³⁾ C. 1929, I 3105.

⁴⁾ F. Runge, Dissertat., Göttingen 1922.

⁵⁾ B. 25, 1734 [1892].