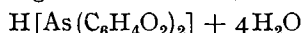


366. Arthur Rosenheim und Willi Plato: Über optisch-aktive Tribrenzcatechin-arsensäuren.

(Eingegangen am 13. August 1925.)

Am Schlusse der kurzen Mitteilung von A. Rosenheim und I. Barutt-schisky¹⁾ über Wismut-brenzcatechinate war angeführt worden, daß durch Einwirkung von Brenzcatechin auf Arsentrioxyd eine sehr beständige Dibrenzcatechin-arsenigsäure entstand, die nach der Formel



zusammengesetzt, ein Derivat der metaarsenigen Säure ist, und in der das dreiwertige Arsen die Koordinationszahl 4 hat; ein Brenzcatechin-Molekül besetzt nach dieser Annahme 2 Koordinationsstellen. Die weitere Untersuchung dieser Säure und ihrer Salze, über die später an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll, bestätigte diese Voraussetzung, die sich auch weiter durch Untersuchung anderer organischer Derivate des dreiwertigen Arsens bekräftigen ließ.

Im weiteren Verlauf der Arbeit ging man zu den Arsinsäuren über, bei denen festgestellt werden konnte, daß, ebenso wie bei der arsenigen Säure, die an das Arsen angelagerten Sauerstoffatome direkt durch je ein Brenzcatechin-Molekül ersetzbar sind. So konnte z. B. aus der Kakodylsäure eine sehr beständige Säure der Zusammensetzung $\text{H}[\text{As}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2] + 4\text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden. In dieser Verbindung zeigt das fünfwertige Arsen die Koordinationszahl 6. Dieser Befund ist an und für sich sehr wahrscheinlich, obgleich Komplexverbindungen des fünfwertigen Arsens noch wenig bekannt sind, da einerseits das fünfwertige Antimon z. B. in den Doppelhalogenverbindungen die Koordinationszahl 6 besitzt, andererseits auch das fünfwertige Arsen in den Heteropolyarsenaten 6 Radikale anlagert.

Hieran schloß sich nun logischer Weise die Untersuchung der vor einigen Jahren von R. F. Weinland und J. Heinzler²⁾ dargestellten und genau untersuchten Tribrenzcatechin-arsensäure, über deren Konstitution eine Aufklärung noch zu erbringen war. Die Entdecker gaben der sehr schön krystallisierten und beständigen Säure die Formel $\text{H}_3[\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3] + 4\text{aq}$, mit der die Tatsache, daß die Säure hauptsächlich nur einbasische Salze und nur „anomale“ höherbasische Salze bildet, nicht recht in Einklang zu bringen war. Sie nahmen ferner an, daß das Brenzcatechin-Molekül nur je eine Koordinationsstelle besetzt und das fünfwertige Arsen mithin koordinativ vierwertig sei. Bekräftigt wurde scheinbar diese Annahme durch die kurz darauf erfolgte Entdeckung und Untersuchung einer entsprechenden Tribrenzcatechin-antimonsäure durch R. F. Weinland und R. Scholder³⁾, die sich bei der Salzbildung ganz ebenso verhält.

Im Laufe seiner Untersuchungen über die Nebervalenzen der Hydroxylgruppe beschäftigt sich auch H. Reihlen⁴⁾ mit diesen beiden Säuren und kommt nach Diskussion der verschiedenen Möglichkeiten zu der Ansicht, daß in den komplexen Anionen derselben das metallische Zentralatom 6 Koordinationsstellen besitzt, von denen 4 durch 2 je zweizählige Brenzcatechin-Radikale, 1 durch ein einzähliges Brenzcatechin-Radikal und das letzte durch ein komplex gebundenes Wasser-Molekül eingenommen sei. Gestützt

¹⁾ B. 58, 891 [1925]. ²⁾ B. 52, 1316 [1919], 53, 1358 [1920].

³⁾ Z. a. Ch. 127, 343 [1923]. ⁴⁾ Z. a. Ch. 144, 218 [1925].

wird diese Annahme durch die Tatsache, daß sämtliche Salze dieser Säuren ein Wasser-Molekül außerordentlich fest gebunden enthalten.

Analytisch ist die Formel von Reihlen mit der von Weinland identisch. Sie hat aber insofern den Vorzug vor der letzteren, als das Arsen bzw. Antimon als solches das Zentralatom bildet und in diesen Verbindungen nicht ein Arsensauerstoff-Rest (AsO)III angenommen wird. Sie stützt sich ferner auf die für die fünfwertigen Elemente sehr viel wahrscheinlichere Koordinationszahl 6.

Die anfangs erwähnten Ergebnisse bei der Untersuchung der Brenzcatechin-arsenite und -kakodylate ließen es von vornherein als fast sicher erscheinen, daß auch in den Brenzcatechin-arsenaten das komplex gebundene Brenzcatechin zweizählig sein müßte, und daß mithin die Formel von Weinland hinfällig sei. War dies der Fall, so entsprach das Brenzcatechin vollständig dem Äthylendiamin in den komplexen Ammoniakverbindungen, und die Tribrenzcatechin-arsensäure bzw. -antimonsäure war vergleichbar einerseits den Triäthylendiamin-kobaltischen bzw. -chromischen, andererseits den Trioxalato-metallsäuren. In beiden Fällen war es wahrscheinlich, daß, wenn diese Voraussetzung richtig war, diese Säuren auf Grundlage der bekannten Ergebnisse Alfred Werners sich in optische Antipoden würden spalten lassen, und die Prüfung dieser Möglichkeit erschien um so aussichtsvoller, als die Tribrenzcatechin-arsenate außerordentlich beständige komplexe Anionen enthalten.

Die folgenden Versuche haben für die Tribrenzcatechin-arsensäure diese Schlußfolgerungen vollständig bestätigt, während für die Tribrenzcatechin-antimonsäure, über die später berichtet werden soll, bisher positive Ergebnisse noch nicht vorliegen. Es lassen sich weiterhin aus diesen Beobachtungen Schlüsse über die Struktur der innerkomplexen Säuren ziehen.

Die Tribrenzcatechin-arsensäure wurde nach den Angaben von Weinland und Heinzler⁵⁾ in beliebigen Mengen in ganz reinem Zustande erhalten. Es krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur ein Hydrat aus, das Weinland als Tetrahydrat ansieht, das nach der Formel $H[As(C_6H_4O_2)_3] + 5H_2O$ jedoch als Pentahydrat zu bezeichnen wäre, in dem allerdings ein Mol. Wasser außerordentlich fest gebunden ist. Versetzt man die wäßrige Lösung dieser Säure mit Alkaloiden, wie man sie zur Spaltung in optische Antipoden anwendet, so erhält man, wie auch schon Weinland gefunden hat, schon in großer Verdünnung krystallisierte, fast unlösliche Niederschläge. Es existieren hier bei den mehrbasischen China-Alkaloiden 2 Reihen von Salzen, nämlich farblose Salze, die 1 Mol. Säure, und tiefgelb gefärbte Verbindungen, die 2 Mol. Säure enthalten. Beide Reihen sind aber, wie gesagt, in Wasser fast unlöslich, und es wurde deswegen zur Spaltung, um mehrere Fraktionen zu erhalten, in alkoholischer Lösung (96-proz.) gearbeitet, in der die freie Tribrenzcatechin-arsensäure sehr leicht löslich, die Alkaloidsalze allerdings wesentlich schwerer löslich, aber besonders in der Hitze viel leichter löslich als im Wasser sind.

Zur Darstellung des Cinchoninsalzes wurde in eine siedende alkoholische Lösung von 0.01 Mol. Cinchonin allmählich unter Umrühren 0.01 Mol. der Säure eingetragen, wobei eine vorübergehend auftretende Gelbfärbung, die von der primären Bildung des zweisäurigen Salzes herrührte, sofort ver-

⁵⁾ B. 52, 1322 [1919].

schwand. Beim Erkalten krystallisierte das Cinchoninsalz in farblosen, großen, sechseckigen Tafeln aus, von denen 3 Fraktionen gewonnen werden konnten. Das Salz ist im Wasser fast unlöslich, ebenso in Benzol und Ligroin, in Äther schwer löslich, leichter löslich in Alkohol, besonders in der Wärme, spielend löslich in Aceton und anderen Ketonen.

Die Untersuchung des optischen Drehungsvermögens der verschiedenen Fraktionen dieses Salzes ergab, daß das Cinchoninsalz einer *l*-Tribrenzcatechin-arsensäure vorlag, und zwar für sämtliche Fraktionen das gleiche Drehungsvermögen. Beim Eindampfen der Mutterlauge konnten bis annähernd 100% der angewandten Verbindung an dieser *l*-Säure erhalten werden. Es liegt also eine Erscheinung vor, die schon wiederholt beobachtet worden ist, daß nämlich nur das eine der beiden möglichen optischen Isomeren erhalten wird. Derartige Fälle sind beobachtet zuerst von Pope und Peachy⁶⁾ bei Alkylzinnverbindungen, von Leuchs und Wutke bei β -[Benzoyl-*o*-carbonsäure]- α -hydrindon⁷⁾, und von A. Werner bei den Trioxalatochromiaten⁸⁾. Wie in diesen Fällen läßt sich diese Erscheinung auch hier dadurch erklären, daß die optisch-aktive Säure racemisiert wird, und daß infolgedessen der in der Lösung bleibende Teil sich unter Abscheidung des schwerer löslichen Isomeren weiter spaltet.

Für das Drehungsvermögen der verschiedenen Fraktionen, das, wie in allen späteren Fällen in acetonischer Lösung, und zwar in einem Landolt-schen Polarisationsapparat mit dreiteiligem Gesichtsfelde gemessen wurde, wurden folgende Werte bestimmt:

Drehungsvermögen der Lösungen des Cinchonin-Tribrenzcatechin-arsenats in Aceton-Lösung.

Länge des Rohrs: 1 dm.

Nummer der Fraktion	Konz. in 100 ccm	α	$[\alpha]_D$
C			
Roh-Fraktionen a)	1.1972	-2.90°	-246°
b)	1.4424	-3.70°	-256.5°
c)	1.1202	-2.80°	-250.0°
Umkristallisierte Fraktionen a) . .	0.9012	-2.25°	-250.3°
b) . .	1.1260	-2.85°	-253.1°
c) . .	1.1016	-2.60°	-257.3°

Die umkristallisierten Fraktionen waren aus den Roh-Fraktionen durch mehrfaches Umkristallisieren aus 96-proz. Alkohol erhalten, indem bei der Umkristallisation die bei der Fraktionierung seltener Erden übliche Methode der Vereinigung einerseits der Mutterlauge und andererseits der schwerlöslichen Anteile verwendet wurde. Es wurde dies ausgeführt, um nach Möglichkeit festzustellen, ob nicht doch aus diesen Präparaten ein Salz der *d*-Säure abzuscheiden sei.

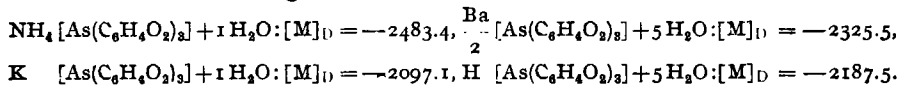
Die obige Tabelle zeigt aber in der guten Übereinstimmung zwischen dem Drehungsvermögen der Roh-Fraktionen und der umkristallisierten, daß tatsächlich eine reine Verbindung der *l*-Säure vorliegt. Berechnet man aus dem Durchschnittswerte von $[\alpha]_D = -253.5^\circ$ das molekulare Drehungsvermögen des Salzes und daraus das des Anions, so erhält man folgende Werte:

⁶⁾ Soc. 16, 42, 116 [1900], 19, 290 [1903].

⁷⁾ B. 46, 2420 [1913]. ⁸⁾ B. 45, 3061 [1912].

Cinchoninsalz:	$[M]_D = (712.253.5)/100 = -1805^{\circ}$,
Cinchonin:	$[M]_D = +661.5^{\circ}$,
Säure:	$[M]_D = -1805 - 661.5 = -2466.5$.

Es gelang nun, aus diesem Cinchoninsalz alkaloid-freie Salze der *l*-Säure und die freie Säure selbst darzustellen, und zwar wurden das Kaliumsalz, das Ammoniumsalz und Bariumsalz durch Einwirkung der betr. Basen auf das Cinchoninsalz nach Entfernung des abgeschiedenen Cinchonins aus wäßriger Lösung in gut kristallisierter Form erhalten. Aus dem Bariumsalz wurde durch Zusatz berechneter Mengen Schwefelsäure und Einengen der Lauge im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur die freie *l*-Säure dargestellt. Das Drehungsvermögen der anorganischen Salze wurde in mit Wasser verdünntem Aceton, das des Bariumsalzes in reinem Wasser, das der freien Säure in reinem Aceton bestimmt. Die näheren Angaben darüber finden sich im experimentellen Teil. Hier seien nur die für die molekulare Drehung ermittelten Werte zusammengestellt:



Die molekularen Drehungen stimmen innerhalb der Versuchsfehler ausgezeichnet überein und zeigen, daß tatsächlich reine Verbindungen einer *l*-Säure vorliegen. Die Salze sind in wäßriger Lösung recht beständig gegen Racemisierung; man kann sie einige Zeit auch unter Zusatz von Alkali kochen, ohne daß ihr Drehungsvermögen sich wesentlich ändert. Außerordentlich empfindlich sind sie selbst und damit auch natürlich die freie Säure gegen Wasserstoff-Ionen, so daß ein geringer Zusatz von Mineralsäuren, besonders bei höherer Temperatur, sofort Racemisierung hervorruft.

In ganz entsprechender Weise läßt sich die *l*-Säure auch über das Chinidinsalz aus der racemischen Tribrenzcatechinsäure gewinnen.

Zur Darstellung der *d*-Tribrenzcatechin-arsensäure erwiesen sich das Chinin und das Cinchonidin als geeignete Alkaloide. Es wurde hierbei selbstverständlich in genau derselben Weise, wie oben beschrieben ist, gearbeitet. Aus der molekularen Drehung des Chininsalzes $[M]_D = +1857.0$ berechnet sich für die freie *d*-Säure $[M]_D = +2404.6$, was mit den Werten für den *l*-Antipoden bestens übereinstimmt. Aus dem Cinchonidinsalz $[M]_D = 2044.9$ berechnet sich für das Anion das Drehungsvermögen $[M]_D = +2368.3$. Aus diesem Salze wurde ein Kaliumsalz, ein Bariumsalz der *d*-Säure und aus letzterem die freie Säure selbst dargestellt, für die eine Drehung $[M]_D = 2002.6$ ermittelt wurde.

Während die China-Alkaloide mithin ohne Schwierigkeiten die Spaltung der racemischen Säure in die beiden optischen Antipoden bewirkten, versagten andere Alkaloide, wie Strychnin und Brucin, vollständig; es wurden hier nur Salze der racemischen Säure erhalten. Ebenso wurden nur racemische Salze erhalten, wenn von den China-Alkaloiden die zweisäurigen Salze der gelben Reihe angewandt wurden.

Diese Ergebnisse bestätigen vollständig die Voraussetzungen, von denen aus diese Versuche unternommen wurden. Es ist durch sie unzweifelhaft bewiesen, daß das Brenzcatechin zweizählig in dem Anion fungieren muß, da auf anderer Grundlage eine Asymmetrie des komplexen Tribrenzcatechin-arsenat-Anions nicht erklärlich

ist. Die einfachste Annahme wäre die, daß um das zentrale fünfwertige Arsen-Atom 3 Brenzcatechin-Moleküle an 6 Koordinationsstellen angelagert sind, daß also die Asymmetrie auf denselben Ursachen beruht wie etwa bei den Triäthylendiamin-kobaltisalzen und den Trioxalato-metallsäuren. In diesem Falle ist, wie zuzugeben ist, das festgebundene eine Mol. H_2O , das alle Salze und die Säuren enthalten, im komplexen Anion nicht unterzubringen. Ob dies unbedingt notwendig ist, mag dahingestellt bleiben; will man es tun, so müßte man für die vorliegenden Verbindungen die von Reihlen oben angeführte Formel annehmen, in der die fünfte Koordinationsstelle durch ein einzähliges Brenzcatechin-Molekül, die sechste durch ein Wasser-Molekül besetzt wird. Auch nach dieser Formel wäre die Spaltung in optische Isomeren nach den Wernerschen Darlegungen möglich, und sie ist bereits in zahlreichen analogen Fällen bei den Metallammoniakverbindungen durchgeführt. Es bleibt allerdings wenig einleuchtend, daß in demselben Molekül zwei Brenzcatechin-Reste zweizählig und eines einzählig auftreten sollen.

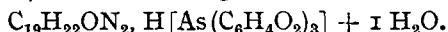
Die weitere Untersuchung dieser Verhältnisse wird vielleicht darüber Klarheit bringen, zumal da, wie schon oben erwähnt, unerklärlicherweise bei der Behandlung der den hier beschriebenen Arsenaten ganz analogen Antimonate, die Hr. Walter Bulgrin durchführt, eine Spaltung in optische Antipoden bisher nicht gelungen ist.

Beschreibung der Versuche.

I. *l*-Tribrenzcatechin-arsenate.

1. Cinchoninsalz.

Die Darstellung dieses Salzes ist schon oben kurz beschrieben. Es krystallisiert, wie dort erwähnt, aus einer alkoholischen Lösung gleicher Mole Cinchonin und racemischer Tribrenzcatechin-arsensäure in sechsseitigen länglichen Tafeln, die sich aus 96-proz. Alkohol unzersetzt umkrystallisieren lassen. Die Analyse⁹⁾ der Verbindung führte zu der Formel:



$C_{37}H_{37}O_8N_2As$. Ber. As 10.53, C 62.36. Gef. As 10.33, 10.42, 10.44, C 61.97, 61.57.

Die für das optische Drehungsvermögen des Salzes in Acetonlösung erhaltenen Werte sind ebenfalls oben angeführt. Erhalten wurde, wie angegeben, für das Anion $[M]_D = -2466.5^0$.

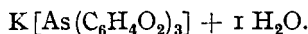
Aus der Mutterlauge der Krystallisation wurden, wie oben erwähnt, stets wieder nur Ausbeuten an dem Cinchoninsalz der *l*-Säure erhalten, die sich bis zum letzten Reste, also bis annähernd 100% ausschieden.

2. Kaliumsalz.

0.01 Mol. des Cinchoninsalzes werden mit 15 ccm Wasser und 1 ccm ca. 33-proz. Kalilauge in einer Schale auf dem Wasserbade einige Zeit durchgerührt. Das freie Cinchonin schied sich als unlöslicher Niederschlag ab und wurde einschließlich einer geringen Menge unveränderten Cinchoninsalzes heiß abgesaugt und mit 2–3 ccm heißem Wasser nachge-

⁹⁾ Die Analyse dieser und aller anderen Salze wurde derart ausgeführt, daß die schwach schwefelsaure Lösung durch Kochen mit schwefliger Säure reduziert wurde und dann nach Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff As_2S_3 gefällt wurde, das auf dem Gooch-Tiegel filtriert und direkt zur Wägung gebracht wurde. Kohlenstoff wurde auf nassem Wege nach Messinger bestimmt.

waschen. Das bräunlich gefärbte wäßrige Filtrat ergab beim Eindampfen auf dem Wasserbade die Ausscheidung länglicher, unregelmäßiger Prismen, die in heißem Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich waren. Die erste Krystallisation enthielt noch Spuren von Cinchonin, die durch Umkrystallisation zu entfernen waren, wobei aber eine geringe Racemisierung des Salzes eintrat.

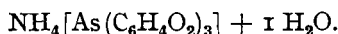


$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{AsK}$. Ber. K 8.57, As 16.44, C 47.37. Gef. K 8.29, As 16.74, C 47.65.

Bestimmung des Drehungsvermögens in wäßriger Acetonlösung im 1-dm-Rohr: $c = 0.4240 \text{ g}$, $\alpha = -1.95^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = -459.9^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}} = -2097.1^\circ$.

3. Ammoniumsalsz.

0.01 Mol. des Cinchoninsalzes wurden mit 15–20 ccm Wasser und 2–3 ccm wäßrigem Ammoniak übergossen und auf dem Wasserbade einige Zeit unter wiederholtem Zusatz von Ammoniak erhitzt. Der unlösliche Rückstand wurde heiß filtriert und das braune Filtrat auf dem Wasserbade eingengt. Da das Ammoniak während der Erhitzung auf dem Wasserbade zum Teil verdampft, vollzieht sich die Zersetzung des sehr schwer löslichen Cinchoninsalzes nur sehr langsam. Die Lauge färbt sich durch Oxydation des Brenzcatechins dunkel, und die Ausbeute sinkt daher stark. Das Salz bildet, aus Wasser umkrystallisiert, unregelmäßige längliche Tafeln, die in heißem Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich sind.

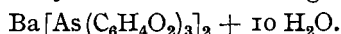


$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_7\text{NAs}$. Ber. NH_3 3.91, As 17.23, C 49.65. Gef. NH_3 4.09, As 17.01, C 49.24.

Drehung des nicht umkrystallisierten rohen Salzes in wäßrig-acetonischer Lösung: $c = 0.3328$, $\alpha = -1.90^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = -570.9^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}} = -2483.4^\circ$.

4. Bariumsalsz.

0.01 Mol. des Cinchoninsalzes wurden mit einigen Kubikzentimetern Methylalkohol übergossen, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt, 2 g krystallisiertes Bariumhydroxyd hinzugesetzt, der Methylalkohol durch weiteres Erhitzen abgedunstet, darauf ca. 25 ccm Wasser hinzugegeben, schwach aufgeköcht und das abgeschiedene Cinchonin heiß abgesaugt und mit wenig heißem Wasser ausgewaschen. Aus dem bräunlich gefärbten Filtrate wurde das überschüssige Bariumhydroxyd durch CO_2 ausgefällt. Die erste Krystallisation war noch stark cinchonin-haltig und wurde deshalb verworfen. Die zweite Krystallisation des reinen Barytsalzes bestand aus großen Tafeln von unregelmäßiger, teils sechseckiger Form, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton sehr schwer, in heißem Wasser leichter löslich sind. Die Analyse des umkrystallisierten Salzes ergab die Zusammensetzung:



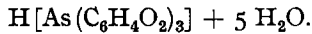
$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{O}_{22}\text{AsBa}$. Ber. Ba 12.30, As 13.44, C 38.73. Gef. Ba 11.75, As 13.25, C 39.72.

Drehungsvermögen des rohen Salzes in wäßriger Lösung: $c = 0.5030$, $\alpha = -2.10^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = -417.5^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}} = -2325.5^\circ$.

5. l-Säure.

0.005 Mol. des Bariumsalszes werden mit knapp 10 ccm einer $n/1$ -Schwefelsäure stark geschüttelt, darauf schwach erwärmt, das abgeschiedene Bariumsulfat abfiltriert und die Lösung im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Krystallisation eingengt. Die Säure bildet große unregelmäßige Tafeln,

die in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich sind. Die so erhaltene rohe Säure enthielt noch Spuren von Barium, die nicht ohne teilweise Racemisierung zu entfernen waren.

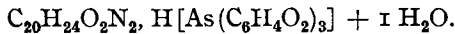


$\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{O}_{11}\text{As}$. Ber. As 15.29, C 44.07. Gef. As 15.11, C 44.32.

Drehungsvermögen der Säure in wäßrigem Aceton: $c = 1.0080$, $\alpha = -4.50^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = -446.4^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}} = -2187.5^\circ$.

6. Chinidinsalz.

Das Chinidinsalz wurde ebenso wie das Cinchoninsalz dargestellt. Es bildet, aus Alkohol krystallisiert, vierseitige, rhomboeder-artige, farblose Tafeln. Die Löslichkeit ist dieselbe wie die des Cinchoninsalzes. Die Analyse des umkrystallisierten Salzes führte zu der Formel:



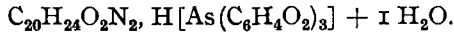
$\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{O}_9\text{N}_2\text{As}$. Ber. As 10.10, C 61.45. Gef. As 9.92, C 60.96.

Drehungsvermögen des Salzes in Acetonlösung: $c = 0.7440$, $\alpha = -1.25^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = -168^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}} = -1246.7^\circ$. Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung des molekularen Drehungsvermögens des Chinidins von $[\text{M}]_{\text{D}} = +842.4^\circ$ ein molekulares Drehungsvermögen des Anions von $[\text{M}]_{\text{D}} = -2089.1^\circ$.

II. *d*-Tribrenzcatechin-arsenate.

1. Chininsalz.

Die Darstellung war dieselbe wie die des Cinchoninsalzes. Das Chininsalz krystallisiert aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, aus wasserfreiem Aceton in kurzen vierseitigen Prismen. Es ist in Wasser, Benzol und Ligroin noch unlöslicher als das Cinchoninsalz, schwer löslich in Methylalkohol und Äther, leichter in Äthylalkohol, am leichtesten in Aceton und Acetophenon.

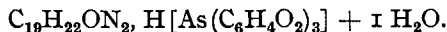


$\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{O}_9\text{N}_2\text{As}$. Ber. As 10.10, C 61.45. Gef. As 9.89, C 60.81.

Drehungsvermögen des Salzes in Aceton: $c = 0.3580$, 0.3012 , $\alpha = +0.90^\circ$, $+0.75^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = +251.4^\circ$, $+249.0^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}}$ bei einem Durchschnittswert von $[\alpha]_{\text{D}} 250.2^\circ = +1875.0^\circ$. Daraus errechnet sich für die Drehung des Anions der Säure unter Berücksichtigung der molekularen *l*-Drehung des Chinins von $[\text{M}]_{\text{D}} = -547.6^\circ$ das molekulare Drehungsvermögen $[\text{M}]_{\text{D}} = +2404.6^\circ$.

2. Cinchonidinsalz.

Die Darstellungsweise ist dieselbe wie die des Cinchoninsalzes. Das Cinchonidinsalz bildet äußerst feine, farblose Nadeln aus Alkohol oder wäßrigem Aceton. In feuchtem Zustande färbt es sich schwach rosarot. Das Salz verhält sich in seiner Löslichkeit ebenso wie das Cinchoninsalz.



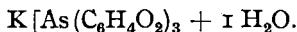
$\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{O}_8\text{N}_2\text{As}$. Ber. As 10.53, C 62.36. Gef. As 10.31, C 62.61.

Drehungsvermögen in Acetonlösung: $c = 0.3830$, $\alpha = +1.10^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = +287.2^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}} = 2044.9^\circ$. Daraus ergibt sich unter Berücksichtigung der *l*-Drehung des Cinchonidins von $[\text{M}]_{\text{D}} = -323.4^\circ$ ein molekulares Drehungsvermögen des Anions der Säure von $[\text{M}]_{\text{D}} = +2368.3^\circ$.

3. Kaliumsalz.

0.01 Mol. des Chininsalzes wurde mit einigen Kubikzentimetern Methylalkohol versetzt, darauf 1 ccm ca. 33-proz. Kalilauge zugegeben und bis zur Lösung geschüttelt. Nach Zusatz von 15–20 ccm Wasser fällt der größte

Teil des Chinins gummiartig aus. Das Gemisch wurde mehrmals mit Äther geschüttelt, um das Chinin zu extrahieren, und die klare wäßrige Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Die ersten abgeschiedenen Anteile waren stark chinin-haltig und wurden abgesaugt. Die späteren Krystallisationen waren jedoch fast chinin-frei. Das Salz bildet längliche, meist sechseckige Tafeln, die in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, wäßrigem Aceton und heißem Wasser leichter löslich sind.

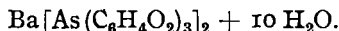


$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{AsK}$. Ber. K 8.57, As 16.44, C 47.37. Gef. K 8.83, As 16.72, C 47.10.

Drehungsvermögen des rohen Salzes in wäßrigem Aceton: $c = 0.3290$, $\alpha = +1.60^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = +486.3^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}} = +2218.0^\circ$. Drehungsvermögen des umkrystallisierten Salzes: $c = 0.2540$, $\alpha = +1.05^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = +413.4^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}} = 1885.0^\circ$.

4. Bariumsalz.

Die Darstellungsweise ist dieselbe wie die des Bariumsalzes der *l*-Säure. Das Salz bildet große unregelmäßige Tafeln, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton schwer, in heißem Wasser leichter löslich sind.

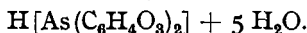


$\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{O}_{22}\text{AsBa}$. Ber. Ba 12.30, As 13.44. Gef. Ba 12.12, As 13.10.

Drehungsvermögen des rohen Salzes in wäßriger Lösung: $c = 0.3224$, $\alpha = +1.35^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = +418.7^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}} = +2332.3^\circ$.

5. *d*-Säure.

Darstellungsweise vergl. *l*-Säure. Die *d*-Säure krystallisiert aus Wasser in großen unregelmäßigen Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich sind. Die Analyse der umkrystallisierten Säure ergab die Formel:



$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{As}$. Ber. As 15.29. Gef. As 15.08.

Drehungsvermögen der rohen *d*-Säure in wäßrigem Aceton: $c = 0.4160$, $\alpha = +1.70^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = +408.7^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}} = +2002.6^\circ$.

III. *racem.* Tribrenzcatechin-arsenate.

1. Strychinsalz.

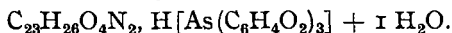
0.01 Mol. Strychnin wurde in siedendem Alkohol gelöst und *racem.* Brenzcatechin-arsensäure in äquivalenter Menge zugesetzt. Das Strychninsalz schied sich aus der heißen Lösung sofort als fein krystallisiertes Pulver aus. Es bildet, aus einem Alkohol-Aceton-Gemisch umkrystallisiert, kleine farblose Nadeln, die in Wasser, Benzol und Ligroin unlöslich, in Alkohol und Äther schwer, in Aceton leicht löslich sind.

$\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{O}_9\text{N}_2\text{As}$. Ber. As 9.97, C 62.23. Gef. As 9.94, 9.83, C 61.97.

Drehungsvermögen in Aceton: $c = 0.2420$, $\alpha = 0.15^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}} = -61.9^\circ$, $[\text{M}]_{\text{D}} = -466.1^\circ$. Dieser Wert entspricht ungefähr der Eigendrehung des Strychnins von $[\text{M}]_{\text{D}} = -427.5^\circ$. Das Anion des Salzes ist mithin *racemisch*. Auch bei fraktionierter Krystallisation aus Alkohol-Aceton änderten die verschiedenen Fraktionen ihr Drehungsvermögen praktisch nicht.

2. Brucinsalz.

Die Darstellungsweise war dieselbe wie die des Strychinsalzes. Das Salz bildet, aus Alkohol-Aceton umkrystallisiert, kurze farblose Nadeln, die sich in ihrer Löslichkeit wie das Strychinsalz verhalten.

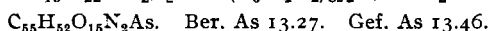
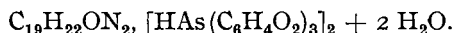


$\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{O}_{11}\text{N}_2\text{As}$. Ber. As 9.23. Gef. As 9.11.

Drehungsvermögen in Aceton: $c = 0.3624$, $\alpha = -0.15^{\circ}$, $[\alpha]_D = -41.4^{\circ}$, $[M]_D = -336.1^{\circ}$. Da das Drehungsvermögen des Brucins $[M]_D = -334.9^{\circ}$ praktisch mit dem molekularen Drehungsvermögen des Brucinsalzes identisch ist, ist auch im Brucinsalz das Anion racemisch. Eine durchgeführte Fraktionierung des Salzes verlief wie beim Strychnin negativ.

3. Gelbes Cinchoninsalz.

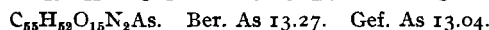
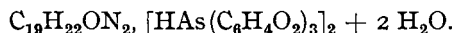
0.01 Mol. Cinchonin wurde in siedendem Alkohol gelöst und mit 0.02 Mol. racemischer Brenzcatechin-arsensäure versetzt. Aus der intensiv gelbgefärbten Lösung scheidet sich das Salz als gelbes krystallinisches Pulver ab. Aus einer Mischung von Alkohol und Aceton umkrystallisiert, bildet es feine goldgelbe Nadeln, die in Wasser, Benzol und Ligroin unlöslich, in Alkohol und Äther sehr schwer, in Aceton etwas leichter löslich sind.



Drehungsvermögen in Aceton: $c = 0.3200$, $\alpha = +0.20^{\circ}$, $[\alpha]_D = +62.5^{\circ}$, $[M]_D = +706.2^{\circ}$. Dieser Wert entspricht ungefähr dem molekularen Drehungsvermögen des Cinchonins $[M]_D = +661.5^{\circ}$.

4. Gelbes Cinchonidinsalz.

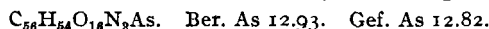
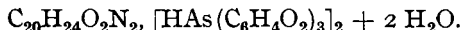
Die Darstellungsweise ist dieselbe wie die des zweisäurigen gelben Cinchoninsalzes. Es krystallisiert aus Alkohol-Aceton in kleinen gelben Nadeln.



Das Salz dreht, in Aceton gelöst, wie die freie Base, schwach links.

5. Gelbes Chininsalz.

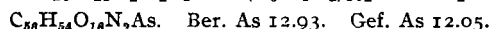
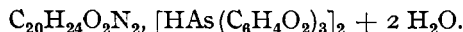
Die Darstellungsweise ist dieselbe wie beim gelben Cinchoninsalz. Es bildet, aus Alkohol-Aceton umkrystallisiert, feine, tiefgelbe Tafeln.



Das Salz dreht, in Aceton gelöst, wie die freie Base, schwach links.

6. Gelbes Chinidinsalz.

Die Darstellungsweise ist dieselbe wie die beim Cinchoninsalz. Das Chinidinsalz bildet kleine gelbe Tafeln.



Das Salz dreht, in Aceton gelöst, wie die freie Base, schwach rechts.

Das Anion der optisch-aktiven Tribrenzcatechin-arsensäuren ist, wie aus obigen Versuchen hervorgeht, gegen Racemisierung in alkalischen Lösungen sehr beständig. Diese kann man mehrere Stunden und Tage stehen lassen, ohne daß das Drehungsvermögen sich wesentlich ändert. Auch beim Kochen war nach 1–2 Stdn. in solchen Lösungen eine Änderung kaum wahrzunehmen. Bei neutralen Lösungen dagegen tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Racemisierung ein, wie sie sich beim Umkrystallisieren des Kaliumsalzes der *l*-Säure zeigte. Sehr schnell racemisierend wirken Wasserstoff-Ionen. Die freie Säure selbst verändert sich bei gewöhn-

licher Temperatur (20°) zwar nur langsam; beim Erhitzen auf dem Wasserbade waren jedoch nach 15 Min. ca. 20%, nach einer Stunde ca. 90% einer Säure racemisiert. Bei Zusatz einiger Tropfen Mineralsäure, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, tritt beim Sieden der Lösung eine Racemisierung momentan ein.

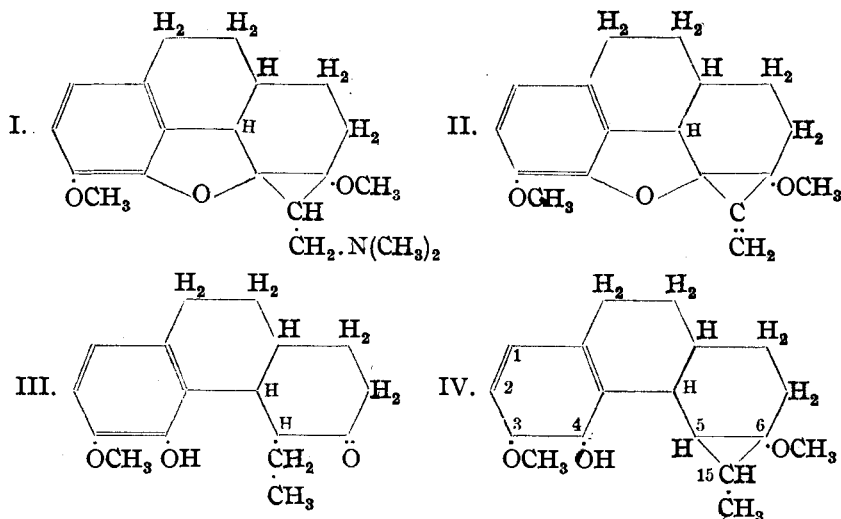
Berlin N., Wissenschaftl.-chem. Laboratorium.

367. Heinrich Wieland und Munio Kotake:
Zur Konstitution des Thebains¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 10. August 1925.)

Im Anschluß an die kürzlich veröffentlichte Untersuchung²⁾ haben wir noch eine für die Chemie des Thebains nicht unwichtige Beobachtung³⁾ gemacht, die wir wegen des Abschlusses unserer gemeinsamen Tätigkeit hier mitteilen möchten.

Dihydro-des-*N*-methyl-dihydrothebain (I) ergab beim Abbau nach Hofmann den stickstoff-freien Äther II, der bei der katalytischen Hydrierung mit Palladiumschwarz in das Keto-phenol C₁₇H₂₂O₃ (III) umgewandelt wurde³⁾. Die Vinylengruppe in II wird wohl zuerst Wasserstoff



aufnehmen, dann wird die Sauerstoff-Brücke zwischen den beiden Ringen geöffnet werden. Aber das primär auftretende Thebain-Derivat IV schien nicht existenzfähig zu sein, und man hat in der Tat bisher noch keine Verbindung der Thebain-Reihe angetroffen⁴⁾, in welcher der für das Thebain charakteristische methoxylierte Cyclopropan-Ring an C 5 (IV) Wasserstoff

¹⁾ IV. Mitteilung über Morphinum-Alkaloide.

²⁾ A. 444, 69 [1925]. ³⁾ l. c., S. 87.

⁴⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Das phenolische Dihydro-thebain von Freund, B. 32, 192 [1899], stellt das erste Beispiel dar.