

427. Bertil Englund: Über eine Verbindung zwischen Brenzcatechin und Arson-essigsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Univers. Uppsala.]

(Eingegangen am 13. Oktober 1926.)

Im Jahre 1919 stellten Weinland und Heinzler¹⁾ eine Tribrenzcatechin-arsensäure dar, die nach den Untersuchungen von Rosenheim und Plato²⁾ die Formel $H[As(C_6H_4O_2)_3] + 5 H_2O$ mit koordinativ 6-wertigem Arsen hat und von ihnen in die optisch-aktiven Formen gespalten wurde. Seit einigen Jahren studiere ich im hiesigen Laboratorium die von Prof. L. Ramberg³⁾ dargestellte Arson-essigsäure, $HOOC \cdot CH_2 \cdot AsO(OH)_2$, und ihre Derivate und habe auf seine Anregung auch das Verhalten dieser Säure gegen Brenzcatechin untersucht.

Aus wäßrigen Lösungen von Arson-essigsäure und Brenzcatechin kristallisiert nur Brenzcatechin, aus Eisessig konnte dagegen eine Verbindung mit 2 Mol. Brenzcatechin isoliert werden. Die Darstellung dieser Dibrenzcatechin-arson-essigsäure wird am besten folgendermaßen ausgeführt: Reaktions-äquivalente Gewichtsmengen von Säure und Brenzcatechin werden durch schnelles Erhitzen in Eisessig gelöst, wobei eine grasgrüne Lösung entsteht, die bei andauerndem Erhitzen immer dunkler wird. Aus der grasgrünen Lösung kristallisieren beim Verdampfen des Lösungsmittels oder besser beim Kühlen mit Wasser und Reiben hellgrüne, bisweilen hellblaue Krystalle, die abgesaugt, mit wenig kaltem Eisessig gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Beim Trocknen im Trockenschrank bei 60° entweicht Eisessig, und die Verbindung bleibt als ein schwach grün oder blau gefärbtes Pulver zurück. Die Färbung dürfte von sehr kleinen Mengen stark gefärbter Oxydationsprodukte des Brenzcatechins herrühren. Schmp. 146° (Sbst. in den Roth-Apparat bei 135° eingeführt).

1.0478 g luft-trockne, gepreßte Sbst. verlor bei 60° 0.1531 g (Gewichtskonstanz nach 1 Stde.).

$HOOC \cdot CH_2 \cdot As(C_6H_4O_2)_2$, $HOOC \cdot CH_3$ (410.1).

Ber. $HOOC \cdot CH_3$ 14.64. Gef. $HOOC \cdot CH_3$ 14.61.

0.1539 g Sbst. verbrauchten 17.50 ccm 0.05015-n. $KBrO_3$ ⁴⁾.

$HOOC \cdot CH_2 \cdot As(C_6H_4O_2)_2$ (350.1). Ber. As 21.41. Gef. As 21.37.

Wird ein inniges Gemisch von 1 Mol. Säure und 2 Mol. Brenzcatechin schwach erhitzt, so tritt Reaktion unter Grünfärbung an einer Stelle ein und pflanzt sich durch die ganze Masse fort. Ein so erhaltenes Produkt hatte den Schmp. 137°.

Da es von Interesse ist, zu wissen, ob eine Monobrenzcatechin-Verbindung existiert, habe ich versucht, eine solche darzustellen. Alle diese Versuche scheiterten jedoch; aus Lösungen mit 1 Mol. Phenol pro Mol Säure erhielt ich immer nur Krystalle, die sich als die oben beschriebene Verbindung erwiesen.

0.0678 g lufttrockne Sbst. verbrauchten 6.67 ccm 0.05-n. $KBrO_3$.

$HOOC \cdot CH_2 \cdot As(C_6H_4O_2)_2$, $HOOC \cdot CH_3$ (410.1). Ber. As 18.28. Gef. As 18.40.

¹⁾ B. 52, 1316 [1919], 53, 1358 [1920]. ²⁾ B. 58, 2000 [1925].

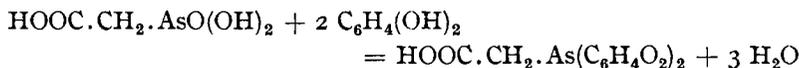
³⁾ Sv. Kem. Tidskr. 1924, 119. ⁴⁾ A. 437, 289 (Fußnote 1) [1924].

Eine Dibrenzcatechin-Verbindung des Monomethylesters der Arson-essigsäure, $\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{AsO}(\text{OH})_2$, wurde in ganz analoger Weise aus Eisessig erhalten. Sie krystallisiert in kanariengelben, luftbeständigen Krystallen, die keinen Eisessig enthalten. Schmp. 117^0 (Sbst. bei 110^0 eingeführt).

0.1273 g Sbst. verbrauchten 13.89 ccm 0.05-n. KBrO_3 .

$\text{CH}_3\text{OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2$ (364.1). Ber. As 20.59. Gef. As 20.45.

Die Säure $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2$ ist in absol. Alkohol löslich, nach längerem Stehen trocknet die viscosa Lösung zu einem grünen Glas ein. Von wäßrigem Alkohol, Aceton, Eisessig und Essigester wird die Säure zersetzt. Dies deutet an, daß die Reaktion:



umkehrbar ist. Weinland und Heinzler haben in ihrem Falle gefunden, daß Tribrenzcatechin-arsensäure von Wasser teilweise hydrolysiert wird. Eine Untersuchung des Gleichgewichts bei der Arson-essigsäure wurde folgendermaßen ausgeführt: In ein mit reiner krystallisierter Arson-essigsäure beschicktes Glasröhrchen wurde Brenzcatechin eingewogen und Eisessig aus einer vor Feuchtigkeit geschützten Flasche mittels einer Bürette nachgefüllt. Die Rohre wurden dann zugeschmolzen und an einer rotierenden Achse in einen Thermostaten bei 25^0 gebracht. Nach hinreichend langer Zeit, die durch Vorversuche festgestellt worden war, wurden die Rohre aufgesprengt und 2 ccm der grünen Lösung mit einer mit Filter-Anordnung versehenen Pipette entnommen. Durch Arsen-Bestimmung ergab sich die Löslichkeits-Zunahme der Arson-essigsäure, entsprechend der im Gleichgewicht vorhandenen, gebildeten Brenzcatechin-Verbindung für verschiedene Brenzcatechin-Konzentrationen, woraus sich die Gleichgewichtskonstante berechnen läßt. Die Lösungen sind in Bezug auf die Bodensubstanz Arson-essigsäure gesättigt, und es wird angenommen, daß ihre Löslichkeit konstant ist.

Ich bezeichne: mit g die eingewogene Menge Brenzcatechin in Gramm, mit V das Volumen Eisessig in ccm, mit p den Prozentgehalt Wasser im Eisessig, mit ϱ das spez. Gewicht der Lösung, mit ϱ_0 das spez. Gewicht des Eisessigs (d. h. ϱ für $g = 0$), mit v das beim Titrieren der Probe verbrauchte Volumen 0.05-n. KBrO_3 -Lösung, mit v_0 das entsprechende Volumen für die Arson-essigsäure (d. h. v für $g = 0$) und mit s , b , x und w die Konzentrationen beim Gleichgewicht von Arson-essigsäure bzw. Brenzcatechin, Dibrenzcatechin-aronessigsäure und Wasser, in Mol/Liter ausgedrückt. Dann wird:

$s = v_0/80$; $x = (v - v_0)/80$; $b = g\varrho \times 1000/V \times \varrho_0 \times 110 - 2x$; $w = 3x + p\varrho \times 1000/100 \times 18$ und die Gleichgewichtskonstante

$$k = xw^3/sb^2.$$

Die Bestimmung von p erfolgte kryoskopisch. Der angewandte Eisessig hatte den Gefrierpunkt 14.90^0 , der nach den Untersuchungen von Rüdorff⁵⁾ $p = 0.94$ entspricht; das spez. Gewicht der Lösungen wurde nach der empirisch gefundenen Formel

$$\varrho = \varrho_0 + 0.56 \text{ g/V}; \varrho_0 = 1.050.$$

berechnet. Folgende Tabelle enthält Daten aus einigen der Versuche.

⁵⁾ B. 3, 391 [1870].

g	V	v	k
0	—	2.44	—
0.0743	4.98	4.15	18.6
0.1007	4.02	5.66	18.1
0.1337	5.00	5.87	17.4
0.1765	5.06	7.05	17.3
0.3040	5.06	10.57	17.1
0.4072	3.02	19.67	17.0
0.5849	3.51	23.28	17.6
0.8883	3.78	30.56	18.6
Mittel:			17.7

Als Mittel aus allen Versuchen ergab sich $k = 17.4$. Die Untersuchung von konzentrierteren Lösungen war nicht möglich. In Röhren mit verhältnismäßig hoher Brenzcatechin-Konzentration entstand nämlich bisweilen ein gelbgrüner Niederschlag, der sich bei der Analyse als Dibrenzcatechin-Verbindung erwies. In der Lösung war dann auch der Gehalt an Arsen beträchtlich gesunken. Nun entspricht nach Versuchen die Löslichkeit der Verbindung $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{As}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2$ in dem Eisessig $v = 11.58$ ccm, entsprechend $x = 0.145$ Mol/Liter, während in einigen Gleichgewichts-Versuchen x viel größer gefunden wurde. Bei der Reaktion bildet sich somit eine in Bezug auf die Dibrenzcatechin-Verbindung übersättigte Lösung, die in gewissen Fällen krystallisierte. Es wäre nun möglich, daß die Bildung der Verbindung in zwei Stadien geschieht, und daß sich demgemäß auch eine Monobrenzcatechin-Verbindung an dem Gleichgewicht beteiligt. Eine Berechnung für diesen Fall ergibt zwar für die Gleichgewichtskonstante denselben Ausdruck, zeigt aber, daß die Ausdrücke für b , x und w unrichtig wären. Man findet, daß für größere g/V die Konstante k relativ kleiner ausfallen müßte. Die erhaltenen Werte zeigen aber keinen „Gang“; dieser Umstand und die vergeblichen Versuche, ein Monoderivat darzustellen (Weinland und Heinzler beobachteten nie ein Produkt mit weniger als 3 Mol. Brenzcatechin auf 1 Mol. Arsensäure), deuten darauf hin, daß auch die Brenzcatechin-Verbindungen der Arson-essigsäure nach einer Koordinationsformel mit Arsen als Zentralatom gebaut sind. Einige Versuche mit Glykol statt Brenzcatechin scheinen dies zu bestätigen. Versuche, die Brenzcatechin-Verbindung in ihre optischen Antipoden zu spalten, sind in Arbeit, haben aber bisher keine bestimmten Ergebnisse gezeitigt.

Uppsala, Chem. Institut d. Universität, Oktober 1926.