

formanilid und 1 Mol. Phosphoroxchlorid nach 6-stdg. Erwärmen auf 40–50°. Nahezu sämtliches Dibenzyl-anilin wird in den Aldehyd umgewandelt. Lange, hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 88–90°.

0.1345 g Sbst.: 0.4104 g CO₂, 0.0738 g H₂O.

C₂₁H₁₉ON. Ber. C 83.72, H 6.31. Gef. C 83.50, H 6.10.

Das *N*-Dimethyl-*m*-toluidin und das *N*-Dimethyl- α -naphthylamin lieferten ebenfalls, allerdings mit weniger befriedigender Ausbeute, Aldehyde.

17. Franz X. Erben und Ernst Philippi: Über Chlorarsinoso-chinin. (Zweite Mitteilung.)

(Aus d. Chem. Laborat. d. Rudolf-Spitals in Wien. Mit Unterstützung der Rockefeller-Foundation).

(Eingegangen am 22. November 1926).

In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir mitgeteilt, daß es in Anlehnung an die Darstellungsweise des Elarsons nach Emil Fischer gelingt, vom Dehydro-chinin mit dreifacher Bindung in der Seitenkette zu einem Chlorarsinoso-chinin mit zweifacher Bindung und Arsenierung in derselben zu gelangen.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß das Chloroform als Lösungsmittel, welches ein Erhitzen in der Bombe (auf 150°) nötig macht, entbehrlich ist. Auch höher siedende Lösungsmittel, welche ein Kochen am Rückfluß erlaubten, waren unnötig. Der beste und einfachste Weg war, das Dehydro-chinin in einem Überschuß von Arsenrichlorid (etwa das 5-fache Gewicht der Base) zu lösen und 3 Stdn. im Ölbad auf 130–135° am Rückfluß zu erhitzen. Nach Abdestillieren des überschüssigen Arsenrichlorids im Vakuum hinterbleibt eine durchscheinend schwarzbraune Masse, welche in kaltem Wasser gelöst wird. Diese Lösung von der Farbe dunkelsten Bieres wird nun mit Ammoniak so weit versetzt, daß nach Ausfällung eines schwarzen Niederschlages, welcher die färbenden Verunreinigungen nahezu vollständig enthält, die überstehende Flüssigkeit hellbräunlich gelb ist. Das Filtrat gibt nun bei weiterem Zusatz von Ammoniak einen sehr lichten, fleischfarbenen Niederschlag, der nach dem Trocknen hellbräunlich gelb ist. Dieses Rohprodukt wird nach dem Umfällen (Lösung in 2-proz. Salzsäure und Fällen mit einem kleinen Überschuß von NH₃) und Trocknen mit Chloroform extrahiert, in welchem das Dehydro-chinin leicht, das Chlorarsinoso-chinin sehr schwer löslich ist. Eine weitere Reinigung kann in der Weise erfolgen, daß die getrocknete Substanz in wenig Methylalkohol gelöst und fraktioniert mit Äther gefällt wird. Die erste, durch Zusatz von wenig Äther erhaltene Fraktion kann bei ungenügender Vorfällung mit Ammoniak noch dunkler sein. Die weiteren Fraktionen sind fast weiß mit einem Stich ins Fleischfarbene und werden nach dem Trocknen licht bräunlich.

Das Chlorarsinoso-chinin enthält das Arsen, sowie das Chlor in nicht ionisierter Form und verträgt vorsichtiges Umfällen nach Lösen in 2-proz. Salzsäure mit kleinem Überschuß von Ammoniak ohne Arsen-Verlust.

¹⁾ B. 58, 2854 [1925].

Der Schmelzpunkt gereinigter Präparate (getrocknet bei 100° im Vakuum über P_2O_5) ist 207—209°; bei 199—200° beginnt die Substanz, sich zu bräunen, bei ca. 204° zu sintern. Das Dichlorhydrat hat den gleichen Schmelzpunkt.

Das Chlorarsinoso-chinin löst sich in Pyridin, Methyl- und Äthylalkohol leicht, ist fast unlöslich in Chloroform und Aceton, ganz unlöslich in Äther, Essigäther, Benzol, Toluol, Xylol, Schwefelkohlenstoff.

Weder die Base, noch die Salze verschiedener anorganischer und organischer Säuren konnten zum Krystallisieren gebracht werden. Dieser Umstand und die höhere Giftigkeit der Substanz erwecken den Verdacht einer Chinotoxin-Bildung.

Der Arsengehalt der Rohprodukte schwankte je nach der Darstellungsweise. So enthielt ein Rohprodukt, erhalten durch 3-tägiges Erhitzen von 6 g Dehydro-chinin mit 30 g $AsCl_3$ ohne Lösungsmittel auf 100° 12.73 % As, ein solches, erhalten bei 8-stdg. Kochen mit Toluol 13.33 % As, bei 8-stdg. Erhitzen auf 120° ohne Lösungsmittel 13.40 % As, bei 4-stdg. Kochen mit *p*-Xylol 13.51 % As, bei mehrstdg. Erhitzen ohne Lösungsmittel auf 130—140° 14.30—17.20 % As. Zusatz von Eisenchlorid bewirkte keine merkbare Förderung der Reaktion. Als Beispiel sei erwähnt: Rohprodukt 69, erhalten durch 3-stdg. Erhitzen auf 130° ohne Lösungsmittel bei Zusatz von etwas Eisenchlorid, hatte einen Arsengehalt von 15.70 %. Die Hauptfraktion der gereinigten Substanz, aus Methylalkohol mit Äther gefällt, hatte einen Arsengehalt von 16.59 % und einen Chlor-Gehalt von 7.00 % (für $C_{20}H_{22}N_2O_3ClAs$ berechnet: As 16.71 %, Cl 7.90 %). Dieses letztere Produkt als Dichlorhydrat zeigte einen Arsengehalt von 13.81 % (für $C_{20}H_{22}N_2O_3ClAs, 2HCl$ berechnet 14.39 % As).

0.0565 g des Präparates 69 gaben 0.0225 g $Mg_2As_2O_7$, gef. 15.70 % As. — 0.0928 g des Präparates 74/1 aus 69 gaben 0.0392 g $Mg_2As_2O_7$, gef. 16.59 % As. — 0.0777 g des Präparates 74/1 aus 69 gaben 0.0220 g $ClAg$, gef. 7.00 % Cl. — 0.0793 g des Präparates 74/1 + 2 HCl gaben 0.0278 g $Mg_2As_2O_7$, gef. 13.81 % As.

Ein zweites Beispiel: Rohprodukt 77/2, erhalten durch 3-stdg. Erhitzen auf 130° ohne Lösungsmittel und ohne $FeCl_3$, hatte 14.30 % As, das daraus gewonnene reine Produkt 16.48 % As.

0.0863 g des Präparates 77/2 gaben 0.0313 g $Mg_2As_2O_7$, gef. 14.30 % As. — 0.1030 g des reinen Produktes gaben 0.0431 g $Mg_2As_2O_7$, gef. 16.48 % As.

Dafert und Vogl²⁾ haben im November 1923 ein Patent angemeldet, laut welchem sie durch Fällung von Chloroform-Lösungen der Chininbase (mit Krystallwasser) und des Chlorhydrates, auch des Hydro-chinins mit Arsenhalogeniden meist leicht wasser-lösliche Verbindungen herstellten, welche auf 1 Mol. Arsenhalogenid 1, 2, auch 4 Mole Chinin enthalten. Das Arsen soll in diesen Verbindungen als Ion nicht nachweisbar sein.

Zu diesen Verbindungen gehört das primäre Reaktionsprodukt, welches bei unserer ursprünglichen Darstellungsmethode des Chlorarsinoso-chinins auf Zusatz von $AsCl_3$ zur Lösung des Dehydro-chinins, Chinins und Hydro-chinins in Chloroform auftritt. Der eine von uns (Erben) hat diese Verbindungen studiert, sie aber als einfache Additionsverbindungen und chemotherapeutisch wertlos nicht publiziert. Es besteht kein Zweifel, daß diese Verbindungen das Arsen in ionisierter Form enthalten, die gegenteilige Angabe der Patentschrift ist sicher falsch. Eine festere Bindung des Arsenhalogenids ist beim Chinin und Hydro-chinin nur in Form leicht zersetzlicher Arsenigsäure-Ester zu erzielen, eine wirkliche feste Bindung nur beim Dehydro-chinin bei erhöhter Reaktions-Temperatur (Optimum 130—135°).

²⁾ Ihre D.-R.-P.-Anmeld. Nr. 46621: Verfahren zur Darstellung arsen-haltiger Derivate von China-Alkaloiden ist inzwischen zurückgezogen worden.

Die wäßrige Lösung der Dafertschen Körper enthält nur arsenigsäures und halogenwasserstoffsäures Chinin, aus ihr ist die Base vollkommen arsenfrei mit Ammoniumcarbonat und anderen Alkalien auszufällen.

Beschreibung eines Versuchs: 3.2 g krystallwasser-freie Chininbase wurden in Essigester gelöst und mit einer Lösung von 0.46 g AsJ_3 in Essigester versetzt. Der gelbe, krystallinische Niederschlag enthielt 6.63 % As. Für 2 Chinin auf 1 AsJ_3 berechnet sich ein Arsengehalt von 6.79 % As. Schmp. 63°.

Als Lösungsmittel können neben Chloroform auch Essigester, Benzol, Toluol verwendet werden. Diese Additionsverbindungen können auf 1 Arsenhalogenid mehrere Mole Chinin enthalten, analog den Cuprichinen (Erben³⁾), bei welchen auf 1 Mol. CuH_2O_2 1, 2, 4, 6, ja 8 Mole Chinin angenommen werden mußten.

18. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, III.: Beobachtungen über Kautschuk, Kork und Hahnfette.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 20. November 1926.)

Die mit dem Luft- oder Sauerstoff-Strom in Berührung kommenden Materialien können bekanntlich sowohl durch Verflüchtigung kohlenstoff- und wasserstoffhaltiger Produkte als durch Aufnahme von Kohlensäure und Wasser, die von der verbrannten Substanz stammen, zu Störungen führen. In der vorliegenden dritten Mitteilung¹⁾ über Fehlerquellen sind einige Ergebnisse aus einer größeren Reihe von Versuchen zusammengefaßt, die das Verhalten solcher Materialien im Luftstrom und ihren Einfluß auf die Kohlenstoff-Werte zum Gegenstand hatten.

A. Verunreinigung des Luftstromes durch Kautschuk.

Eine Verunreinigung des Luft- oder Sauerstoff-Stromes kann nach den Beobachtungen Pregls²⁾ durch Verflüchtigung organischer Stoffe aus neuen Kautschuk-Schläuchen erfolgen. Das unmittelbar Einleuchtende der wichtigen Feststellung hat aber in der Folgezeit scheinbar zu einer einseitigen Überschätzung dieses Einflusses geführt, und man ist geneigt, Verunreinigungen, die sich aus verschiedenen verborgenen Quellen sammeln, kurzerhand auf die Schläuche zurückzuführen.

So ließ auch bei der eigenen Analysen-Vorrichtung die Wahrnehmung, daß der Sauerstoff-Strom aus dem erhitzten Rohr stets Kohlensäure-Spuren fortführte, selbst dann, wenn er beim Austritt aus der Bombe über glühendes Kupferoxyd geleitet wurde, den Verdacht in erster Linie auf die Schlauch-Verbindungen lenken. Die Enden der Leitungsröhren und der Ansatzröhren an den Absorptions-Apparaten zwischen Bombe und Verbrennungsröhre, die an allen Stellen hart aneinanderstießen und keine Kautschukfläche frei ließen, konnten aber auseinandergezogen werden, soweit es die Längen der Verbindungs-Schläuche erlaubten, ohne daß eine vermehrte Kohlensäure-Entwicklung bemerkbar wurde. Der wesentliche Fehler wurde vielmehr im Kupferoxyd der Verbrennungsröhre gefunden (siehe II. Mitteilung).

Wegen der praktischen Bedeutung der Frage war es erwünscht, das Maß der Störung, das durch Schläuche verursacht werden kann, unabhängig

³⁾ B. 58, 468 [1925].

¹⁾ siehe B. 59, 2561, 2806 [1926].

²⁾ Die quantitative organ. Mikro-analyse, 2. Aufl., S. 19 und 21.