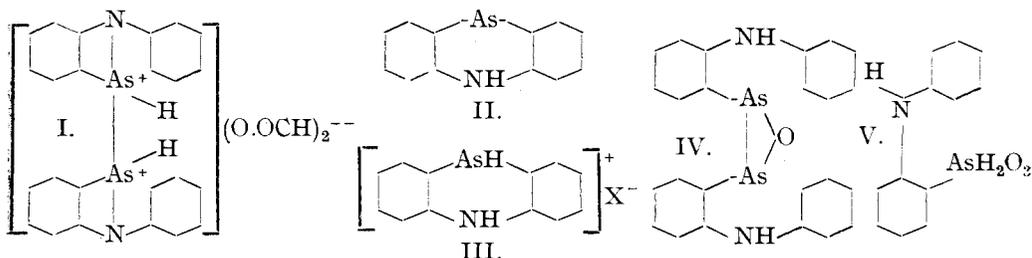


95. G. A. Rasuwajew und W. S. Malinowski:
Über die intensiv gefärbten Reduktionsprodukte der Dihydro-
phenarsazin-Derivate.

[Aus d. Chem. Institut d. Akad. d. Wiss. Leningrad.]

(Eingegangen am 6. Januar 1933.)

In der Literatur finden sich verschiedene Anschauungen über die Natur der bei der Reduktion der Dihydro-phenarsazin-Derivate entstehenden, intensiv gefärbten, ungesättigten Verbindungen. Gibson¹⁾ und seine Mitarbeiter geben eine Formel mit offenem Phenarsazin-Ring (I); Nekrassow²⁾ nimmt die Bildung eines Radikals mit As^{II} an (II); wir halten die Formel eines ionisierten Radikals (III), wie sie von Weitz³⁾ für viele andere *meri*-chinoide Derivate vorgeschlagen worden ist, für wahrscheinlicher. Die neuesten potentiometrischen Messungen von Michaelis⁴⁾ zeigen, daß die Formel eines halbfreien Radikals für *meri*-chinoide Verbindungen die wahrscheinlichste ist.



Wenn wir es mit einem Radikal der Formel II zu tun hätten, so müßte ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht zwischen dem Radikal und dem Dimeren feststellbar sein; in Wirklichkeit ist dies aber nicht zu beobachten. Die Bestimmung des Gehalts an ungesättigter Verbindung durch Titration ergab bei zwei gleichen, reduzierten, ameisensauren Lösungen des Dihydro-phenarsazinoxids zusammenfallende Werte, obgleich die

¹⁾ Gibson, Johnson, Vining, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 1006 [1930].

²⁾ Nekrassow, Die Chemie der Giftstoffe, Leningrad 1930, S. 225.

³⁾ Die Literatur-Zusammenstellung s. in der I. Mitteilung, B. **62**, 605 [1929].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2953 [1931].

Titration der einen Lösung bei 75^o, die der anderen bei - 1^o ausgeführt wurde. Die Halogen-Anlagerung an die intensiv gefärbte Verbindung erfolgt sofort unter Bildung von 10-Halogen-9,10-dihydro-phenarsazin, was mit der Formel I schwer in Einklang zu bringen ist. Auch die Bildung dieser Verbindung aus Dihydro-phenarsazinoxid muß einen ziemlich komplizierten Verlauf nehmen. Die Reaktions-Geschwindigkeit der Bildung der ungesättigten Verbindung aus dem Oxyd und Ameisensäure wurde von uns bei 25^o, 35^o und 50^o gemessen. Bei höherer Temperatur ist die Geschwindigkeit so groß, daß keine Möglichkeit besteht, Messungen vorzunehmen. Zu Beginn entspricht ihre Geschwindigkeit einer Reaktion erster Ordnung, wobei folgende Werte gefunden wurden: K_{25} 0.0397; K_{35} 0.124; K_{50} 0.584. Der Temperatur-Koeffizient der Reaktion wurde zu 3.13 gefunden. Die Reaktions-Geschwindigkeit bleibt jedoch nicht während des ganzen Verlaufs gleich, nach einiger Zeit, nach Ablauf von 50–60%, beginnt sie zu sinken. Die Ursachen des Umschlags der Reaktions-Geschwindigkeiten sind noch unauflösbar.

Wenn man eine erwärmte ameisensaure Lösung des Dihydro-phenarsazinoxids mit Wasser oder Alkalilauge verdünnt, so scheidet sich ein gelbes Oxyd aus. Das trockne Oxyd ist an der Luft ziemlich beständig, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, außer in den Säuren, unlöslich. Diese Lösungen enthalten ungesättigte Verbindungen, die den Luft-Sauerstoff absorbieren und sofort Halogene anlagern; alle Lösungen sind farbig, die Färbung verschwindet aber bei Luft-Einwirkung. Es wurden folgende Säuren und Gemische untersucht:

- 1) Ameisensäure löst das Oxyd in der Kälte; die Lösung ist violettrot.
- 2) Essigsäure gibt eine intensiv gelbe Lösung.
- 3) Geschmolzene Chlor-essigsäure gibt eine dunkelviolettrote Lösung.
- 4) Schwefelsäure (2 Tropfen) mit Essigsäure in der Kälte: dunkelrote Lösung.
- 5) Phosphorige Säure mit Essigsäure: violettrote Lösung.
- 6) Essigsäure mit wenig HClO₄: violettrote Lösung.
- 7) Toluol-sulfonsäure mit Essigsäure: violettrote Lösung.
- 8) Oxy-buttersäure mit Essigsäure: gelbe Färbung.
- 9) Nitro-benzoesäure mit Essigsäure: gelbe Färbung.

Für das Oxyd bringt Gibson (l. c.) die Strukturformel IV in Vorschlag. Diese Formel gibt jedoch keine Erklärung für die Oxydation der Verbindung mit Jod und Wasser. Diese Oxydation verläuft mit sehr großer Geschwindigkeit; auf 1 Mol. Oxyd (entsprechend 2 Phenarsazin-Resten) werden 6 Äquiv. Jod verbraucht. Als Produkt der Oxydation scheidet sich nur Phenarsazinsäure aus. Alle diese Angaben stimmen mit der Gibsonschen Oxyd-Formel IV nicht überein: wenig wahrscheinlich erscheint auch der Ringschluß bei so milder Oxydation; falls Formel IV zuträfe, wäre die Bildung von Diphenylamin-6-arsinsäure (V) zu erwarten; hierzu wären nur 4 Äquiv. Jod nötig.

Beschreibung der Versuche.

Bestimmung der Reaktions-Geschwindigkeit bei der Reduktion des Dihydro-phenarsazinoxids mit Ameisensäure.

Die Bestimmungen wurden in einem im Thermostaten stehenden geschlossenen Gefäß durchgeführt; in das Gefäß war eine Bürette mit $\frac{1}{10}$ -n. alkohol. Jodlösung eingeführt; durch Titration mit dieser Jodlösung wurde die Menge der sich bildenden ungesättigten Verbindung bestimmt. Die Ver-

suche wurden in Stickstoff- oder Kohlendioxyd-Atmosphäre bei 25⁰, 35⁰ und 50⁰ ausgeführt; bei noch höherer Temperatur wird die Geschwindigkeit so groß, daß ihre Bestimmung nicht mehr möglich ist. Zu jeder Bestimmung wurden je 50 ccm einer 0.02 Mol. Oxyd in 1 l Säure (d. h. 0.125 g in 50 ccm) enthaltenden Lösung genommen.

Ver- suchs- nummer	Temperatur	Dauer in Stdh.	Jodmenge in ccm	% des sich bildenden Radikals	K
1	25 ⁰	2 ¹⁰	3.82	7.63	0.03664
2	25 ⁰	4 ¹⁵	7.92	15.83	0.04055
3	25 ⁰	6 ²⁰	11.22	22.30	0.04045
4	25 ⁰	8 ¹⁵	14.86	29.75	0.04277
5	25 ⁰	10 ¹²	17.72	35.44	0.04271
6	25 ⁰	12 ¹⁵	20.04	40.08	0.04181
7	25 ⁰	16 ¹⁰	22.59	45.38	0.03681
8	25 ⁰	20 ¹³	25.87	51.74	0.03603
9	25 ⁰	24 ⁴⁵	26.74	53.49	0.03093
10	35 ⁰	1 ⁵	7.95	15.91	0.1251
11	35 ⁰	2 ⁵	11.91	23.83	0.1296
12	35 ⁰	2 ⁵⁴	15.49	30.98	0.1279
13	35 ⁰	4 ⁰	20.26	40.53	0.1299
14	35 ⁰	4 ⁵⁴	22.65	45.31	0.1232
15	35 ⁰	6 ⁰	26.50	53.01	0.1259
16	35 ⁰	7 ⁰	28.10	56.21	0.1180
17	35 ⁰	8 ⁰	30.16	60.34	0.1156
18	35 ⁰	10 ¹⁰	31.42	62.84	0.1013
19	35 ⁰	12 ⁰	32.71	65.42	0.08849
20	35 ⁰	16 ⁴⁰	34.89	69.79	0.07188
21	50 ⁰	0 ¹⁵	6.75	13.51	0.5805
22	50 ⁰	0 ³⁰	12.44	24.80	0.5725
23	50 ⁰	0 ⁴⁵	19.12	38.25	0.6425
24	50 ⁰	1 ⁰	22.07	44.05	0.5807
25	50 ⁰	1 ¹⁵	26.48	52.97	0.6034
26	50 ⁰	1 ³⁰	27.44	54.89	0.5282
27	50 ⁰	2 ⁰	30.81	61.62	0.4788
28	50 ⁰	4 ⁰	33.36	66.71	0.2750
29	50 ⁰	6 ⁰	34.55	69.12	0.1950

Die Konstante der Reaktions-Geschwindigkeit wurde nach der Formel $K = 1/t \ln a/(a-x)$ berechnet. Die Durchschnitts-Konstanten für die bezeichneten Temperaturen wurden vor dem Umschlag der Reaktions-Geschwindigkeit für 25⁰ aus den Versuchen 1—8 (inkl.) zu $K = 0.0397$, für 35⁰ aus den Versuchen 10—17 zu $K = 0.124$, für 50⁰ aus den Versuchen 21—26 zu $K = 0.584$ ermittelt. Hieraus ergibt sich der Temperatur-Koeffizient der Reaktion 3.13.

Beim Erwärmen einer solchen Oxyd-Lösung innerhalb von 2 Stdh. auf 75⁰ verläuft die Reduktion zu etwa 90%; bei einem Versuch wurde eine solche erwärmte Lösung rasch auf -1⁰ abgekühlt, aber die Menge des entstandenen Radikals nahm bei dieser Temperatur nicht ab; zum Titrieren von 50 ccm wurden 47.0 ccm $1/10$ -n. Jodlösung, d. h. 94.0%, verbraucht.

Abscheidung des Oxyds aus der reduzierten Lösung.

1 g Dihydro-phenarsazinoxid wurde in 50 ccm Ameisensäure gelöst und die Lösung auf dem siedenden Wasserbade 5 Min. im Kohlendioxyd-Strom

erhitzt. Das durch Zusatz wäßriger Natronlauge ausgefällte Oxyd wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Calciumchlorid, dann über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Oxydation mit Jod wurde in Alkohol bei Gegenwart von Bicarbonat ausgeführt; ber. für $C_{24}H_{20}ON_2As_2$ (Mol.-Gew. 502.096) 6 Äquiv. Jod.

0.1749 g Sbst.: 20.24 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. = 5.968 Äquiv. — 0.2998 g Sbst.: 35.20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. = 5.896 Äquiv. — 0.2307 g Sbst.: 27.82 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. = 6.055 Äquiv.

Im Durchschnitt also 5.9731 Äquiv. Jod, d. h. 99.55 % d. Th. Beim Ansäuern der oxydierten Lösung schied sich Phenarsazinsäure ab.

0.2996, 0.2090 g Sbst.: 21.20, 15.20 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg.

$C_{12}H_{10}O_2NAs$. Ber. As 27.25. Gef. As 27.44, 27.27.

96. A. Orechoff und D. Brodsky: Über die Alkaloide von *Anabasis aphylla*, VI. Mitteil.: Über die Hydrierung des Anabasis¹⁾.

[Aus d. Alkaloid-Abteil. d. Staatl. Chem.-pharmazeut. Forschungs-Instituts, Moskau.]
(Eingegangen am 31. Januar 1933.)

Bei der Verfolgung unserer Studien über das Anabasin war es, namentlich vom pharmakologischen Standpunkte aus, von Interesse, sein Hydrierungsprodukt — das α, β -Dipiperidyl — darzustellen. Da man dabei von optisch-aktivem Anabasin ausgeht, so war die Bildung eines ebenfalls aktiven Dipiperidyls zu erwarten. Andererseits war auch, da bei der Hydrierung ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom geschaffen wird, mit der Möglichkeit der Bildung von mehreren Stereoisomeren zu rechnen. Schließlich konnte aber die Hydrierung auch weiter gehen und zu Körpern mit aufgespaltenen Ringen führen, ähnlich wie dies beim Nicotin der Fall ist²⁾.

Der Versuch zeigte nun, daß sowohl bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid, als auch bei der Ladenburgschen Reduktion mit Natrium und Alkohol, ein Gemisch von Basen entsteht. Aus diesem ließ sich mit Hilfe seines in Alkohol schwerlöslichen und luft-beständigen Chlorhydrats ein optisch-aktives, und zwar linksdrehendes, Dipiperidyl abscheiden. Die äußerst hygroskopische Base wurde durch die Darstellung einiger Salze, sowie des Dinitroso- und des Dibenzoylderivates charakterisiert.

Ein optisch-inaktives α, β -Dipiperidyl vom Schmp. 68—69° ist vor längerer Zeit von Blau³⁾ dargestellt worden. Von Derivaten beschreibt er nur das Chloroplatinat (Schmp. 211—212°) und das Dinitrosoderivat vom Schmp. 87.5—88.5°. Der von uns erhaltene Körper besitzt fast denselben Schmp. von 66—68°, der übrigens wegen der Hygroskopizität der Substanz schwer genau zu bestimmen ist; das Chloroplatinat und das Dinitrosoderivat weisen aber höhere Schmelzpunkte auf (231—232° resp. 113—114°). Bemerkenswert ist die starke Zunahme des Drehungsvermögens des Dibenzoylderivates im Vergleich zu demjenigen der freien Base. Während man nämlich für letztere den Wert $[\alpha]_D = -5^\circ$ findet, besitzt das Dibenzoylderivat eine spez. Drehung von -180° .

¹⁾ Frühere Mitteilungen B. 64, 266 [1931], 65, 232, 234, 724, 1126 [1932].

²⁾ Harlan u. Hixon, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3385 [1930]; Windus u. Marvel, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2543 [1930].

³⁾ Blau, Monatsh. Chem. 13, 333 [1892]; B. 24, 327 [1891].