

C. Einwirkung von Thionylchlorid auf Urethane.

Wir wählten 2 Urethane: das Urethan selbst und das Phenyl-urethan. Aus 2 Mol. dieser Verbindungen spaltete Thionylchlorid beim Urethan 1 Mol. Alkohol unter Bildung von Allophansäure-äthylester und beim Phenyl-urethan 2 Mol. Alkohol ab unter Bildung von Diphenyl-di-isocyanat.

1) Urethan: Innerhalb von 20 Min. hatte Thionylchlorid (1 Mol.) Urethan (0.2 Mol.) unter Absorption von Wärme vollständig gelöst. Nach mehrstündigem Erhitzen unter Rückfluß setzte diese Lösung beim Erkalten Krystalle ab. Nach dem Umlösen aus Alkohol schmolz die Verbindung bei 188° und war in jeder Hinsicht mit Allophansäure-äthylester identisch: $2\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{SOCl}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$. Diese Verbindung ist bei dem gleichen Versuch schon von Schroeter und Lewinski⁹⁾ gewonnen worden.

2) Phenyl-urethan: Schroeter und Lewinski haben auch Phenyl-urethan mit Thionylchlorid behandelt; beim Erhitzen des Gemisches erhielten sie eine schwarze, teerige Masse, aus der sie nichts Definierbares isolieren konnten. Unter diesen Bedingungen erhielten wir dasselbe Resultat, in der Kälte aber konnten wir ein definierbares, krystallines Produkt fassen, das frei von Teer war. Thionylchlorid (1 Mol.) löst Phenyl-urethan (0.2 Mol.) unter merklicher Wärme-Absorption. Bei 3-tägigem Stehen bei Zimmer-Temperatur erfolgte eine langsame Gas-Entwicklung und allmähliche Abscheidung von Krystallen. Nach einer Woche war die Krystallisation beendet. Das Produkt erwies sich als Diphenyl-di-isocyanat: $2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{SOCl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : (\text{CO})_2 : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Cl} + 2\text{SO}_2 + 2\text{HCl}$. Der Thionylchlorid-Überschuß wurde durch Filtrieren entfernt; der aus Alkohol umgelöste, krystalline Rückstand schmolz bei 175° und ergab bei der Analyse:

0.1038 g Subst.: 10.8 ccm N (17°, 756 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 11.76. Gef. N 11.95.

Nach dieser Methode wird das Diphenyl-di-isocyanat mit ungefähr 70% Ausbeute erhalten.

189. Gilm Kamai: Zur Frage nach der Stereochemie des dreiwertigen Arsens (I. Mitteil.).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Chem.-technolog. Instituts zu Kasan.]

(Eingegangen am 20. März 1935.)

Trotz zahlreicher Versuche verschiedener Forscher ist es bisher noch nicht gelungen, optisch-aktive Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs vom Typus Nabc darzustellen. Dies läßt sich entweder dadurch erklären, daß die 3 Substituenten in einer Ebene liegen, oder daß deren eventuelle 3-dimensionale räumliche Anordnung instabil ist und nicht auf eine für die Isolierung optischer Verbindungen genügende Dauer erhalten werden kann.

J. Meisenheimer¹⁾ erklärt diese Unmöglichkeit der Isolierung der optischen Antipoden durch die Instabilität der Gleichgewichtslage. Seine Spaltungs-Versuche mit verschiedenartigen Verbindungen, wie *N*-Phenyl-*N*-*p*-tolyl-anthranilsäure oder *N*-Phenyl-*N*- α -naphthyl-anthranilsäure, und aktiven Basen sind resultatlos geblieben.

⁹⁾ B. 26, 2171 [1893].

¹⁾ J. Meisenheimer, B. 57, 1747 [1924].

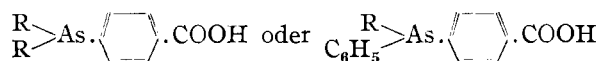
Auf Grund der zahlreichen, in der Literatur veröffentlichten, experimentellen Befunde läßt sich der Schluß ziehen, daß die asymmetrischen tertiären Amine ungeheuer leicht racemisierbar sind, da die drei Substituenten am Asymmetrie-Zentrum eine größere Bewegungs-Freiheit besitzen, als im aktiven Molekül der Methan-Derivate und des $abcdNHg$.

In vorliegender Arbeit wird nunmehr eine andere, noch ungenügend studierte Frage aus dem Gebiet der Stereochemie organischer Verbindungen gestreift, nämlich die Frage nach der Darstellung tertiärer Arsine mit der Koordinationszahl 3, in welchen 3 verschiedene Radikale vorhanden sind. Mir schien es, daß die asymmetrischen tertiären Arsine leichter zugänglich sein müßten als analoge Stickstoffverbindungen und sich ohne größere Schwierigkeiten in die optisch-aktiven Komponenten spalten lassen sollten, da AsH_3 ein schwächeres Dipolmoment aufweist als NH_3 .

1934 erschien eine Arbeit von Allen, Wells und Wilson²⁾ über die optische Spaltung des Chlor-benzophenarsazins mit Hilfe des Silbersalzes der α -Brom-campher-sulfonsäure; die Arbeit ist aber experimentell noch nicht abgeschlossen, da die Frage nach der tatsächlichen Aktivität der aus dem optisch-aktiven Salz isolierten Komponenten des Chlor-benzophenarsazins unaufgeklärt blieb.

Einige Monate später veröffentlichten dann Mary S. Leslie und E. E. Turner³⁾ ihre Arbeit über die Spaltung der 10-Methyl-phenoxarsin-2-carbonsäure in die optisch-aktiven Antipoden mittels fraktionierter Krystallisation des Strychnin-Salzes. Die genannten Forscher vertreten auf Grund einer Arbeit von Bennett und Glasstone⁴⁾ die Ansicht, daß die optische Aktivität des Chlor-benzophenarsazins und auch der 10-Methyl-phenoxarsin-2-carbonsäure bedingt sei durch das Vorhandensein geneigter Ebenen zwischen den Ringen beim Winkel $\varphi = 150-180^\circ$, also durch die Asymmetrie des Moleküls.

Als geeigneteres Objekt für das Studium der Stereochemie des dreiwertigen Arsens und für Versuche zur optischen Spaltung sind wohl Arsinsäuren vom allgemeinen Typus:



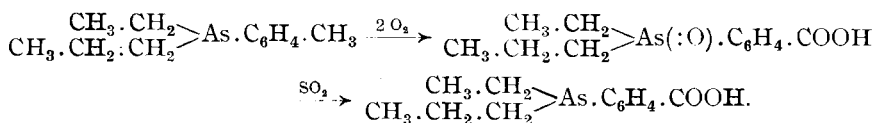
zu betrachten. Zwecks Darstellung solcher Säuren synthetisierte ich vorläufig die folgenden Verbindungen: $(CH_3)(C_2H_5)(p\text{-}Br.C_6H_4)As$ und $(CH_3)(p\text{-}C_7H_7)(p\text{-}Br.C_6H_4)As$, da es ohne größere Schwierigkeiten möglich sein sollte, das p -ständige Brom durch die Carboxylgruppe zu ersetzen; dies gelang jedoch nicht, weder durch Mg-organische Verbindungen, noch durch Nitrile nach Rosenmunds Methode⁵⁾. Hiernach versuchte ich die Oxydation von tertiären, eine Tolygruppe enthaltenden Arsinen mit darauffolgender Reduktion mittels Schwefeldioxyds im Sinne des folgenden Schemas:

²⁾ Allen, Wells u. Wilson, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 233 [1934]; C. **1934**, I 2930.

³⁾ Mary S. Leslie u. E. E. Turner, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1170; C. **1934**, II 2534.

⁴⁾ Bennett u. Glasstone, Journ. chem. Soc. London **1934**, 128; C. **1934**, I 3552.

⁵⁾ Rosenmund, B. **52**, 1751 [1919].



Auf diese Weise gelang es, die *p*-[Äthyl-*n*-propyl-arsino]-benzoesäure zu gewinnen; sie krystallisiert gut in Nadeln vom Schmp. 58—59°.

Die Säure reagiert als schwache Säure und als schwache Base; sie bildet mit Chinin und Strychnin schöne, nadelförmige Salzkristalle; mit Brucin und Cinchonin krystallisieren die Salze nicht, sondern ergeben eine sirupöse Masse.

Versuche einer optischen Spaltung der Salze durch fraktionierte Krystallisation schlugen fehl. Das Strychninsalz dieser Säure zeigte $[\alpha]_D^{12} = -29.8^\circ$; das Chininsalz $[\alpha]_D^{14} = -71.4^\circ$. Beim Zersetzen wurde aus dem ersten und auch aus dem zweiten Salz die Säure in optisch-inaktiver Form isoliert.

Das Mißlingen der Spaltungsversuche der von mir dargestellten Säure beweist noch keineswegs die Unmöglichkeit einer Spaltung von derartigen Verbindungen in optische Antipoden, weshalb ich weitere Versuche anzustellen beabsichtige.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial dienten auf übliche Weise hergestelltes Methyl-äthyl-jod-arsin und Äthyl-*n*-propyl-jod-arsin.

Methyl-äthyl-*p*-bromphenyl-arsin.

Zu einer Lösung von 1.96 g Magnesium und 19.1 g *p*-Dibrom-benzol werden unter Abkühlung 20 g Methyl-äthyl-jod-arsin hinzugegotropft. Nach 2-stündigem Sieden auf dem Wasserbade wird unter Abkühlung mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, mehrmals mit Wasser ausgewaschen und über wasser-freiem schwefelsaurem Natrium getrocknet. Nach Verjagen des Äthers wird das Produkt im Vakuum-Apparat destilliert. Sdp.₈ 132—133°. Ausbeute 10.4 g = etwa 47% d. Th. $d_4^{20} = 1.5580$, $d_4^{20} = 1.5356$.

0.1892 g Sbst.: 0.1303 g AgBr, 0.1068 g Mg₂As₂O₇.

C₉H₁₂AsBr (274.97). Ber. Br 29.06, As 27.26.

Gef. „ 29.30, „ 27.25.

Das Methyl-äthyl-*p*-bromphenyl-arsin stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit von äußerst unangenehmem Geruch dar. Als Derivat des dreiwertigen Arsens ist das Arsin zu Additions-Reaktionen befähigt. Mit Cu(I)-Bromid liefert es eine krystallinische Verbindung, die in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer löslich ist. Bei Behandlung des Arsins mit ω-Brom-acetophenon wird ein krystallinisches Arsoniumsalz erhalten.

Methyl-*p*-tolyl-*p*-bromphenyl-arsin.

Zu einer *p*-Bromphenyl-magnesiumbromid-Lösung aus 1.86 g Mg und 18.4 g frisch destilliertem *p*-Dibrom-benzol werden unter Abkühlung und Umschütteln 24 g Methyl-*p*-tolyl-jod-arsin hinzugegossen. Das weitere Verfahren ist das gleiche, wie bei der Gewinnung von Methyl-äthyl-bromphenyl-arsin. Sdp.₉ 211—215°.

0.2155 g Sbst.: 0.3950 g CO₂, 0.0915 g H₂O. — 0.2530 g Sbst.: 0.4608 g CO₂, 0.0982 g H₂O.

C₁₄H₁₄AsBr (336.98). Ber. C 49.85, H 4.18.
Gef. „ 49.98, 49.67, „ 4.75, 4.34.

Das Methyl-*p*-tolyl-*p*-bromphenyl-arsin stellt eine fast farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch dar.

Versuche zum Austausch des Broms gegen eine Carboxylgruppe.

1. Versuch: Eine Mischung von 5 g Methyl-äthyl-*p*-bromphenyl-arsin, 1 g Magnesium und 30 ccm absol. Äther wird mit einem Jod-Kryställchen mehrere Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Es bildet sich jedoch hierbei keine Mg-organische Verbindung.

2. Versuch: 4.6 g Methyl-äthyl-*p*-bromphenyl-arsin, 2.6 g Kaliumcyanid, 0.65 g CuCN, 4 ccm Alkohol und 9 ccm Wasser werden im Rohr 3-mal während je 5 Stdn. erhitzt: das 1. Mal auf 160°, das 2. Mal nach Entweichen-lassen des Gases auf 200°, und das 3. Mal bis auf 230°. Beim Öffnen des Rohres ist kein Ammoniak-, sondern HCN-Geruch zu verspüren.

Als End-ergebnis beider Versuche wird das nicht in Reaktion getretene Methyl-äthyl-*p*-bromphenyl-arsin zurückgewonnen.

Salzsaures Äthyl-*n*-propyl-*p*-carboxyphenyl-arsinoxyd.

Das Äthyl-*n*-propyl-*p*-tolyl-arsin ist von mir⁶⁾ durch Einwirkung von *p*-CH₃.C₆H₄.MgBr auf Äthyl-*n*-propyl-jod-arsin hergestellt worden. Sdp.₁₂ 130—131°. 20 g dieses Arsins wurden zu einer Lösung von 36 g Permanganat in 800 ccm Wasser hinzugefügt. Anfänglich verlief bei 15—20° und fortwährendem Umschütteln die Reaktion unter merklicher Wärme-Entwicklung; später wurde die Temperatur der Lösung auf etwa 40° gehalten. Die Oxydation läßt man bis zum Auftreten einer hellrosa Färbung der Lösung fortdauern. Darauf wird durch Hinzufügen von einigen Tropfen Alkohol entfärbt und das Mangandioxyd abfiltriert. Nach sorgfältigem Auswaschen des Filters wird das Filtrat mit Salzsäure bis zum Eintreten einer deutlich sauren Reaktion angesäuert und darauf bis zur Trockne eingedampft. Zwecks Abtrennung des Kaliumchlorids wird die so gewonnene krystallinische Masse mit absol. Alkohol behandelt. Nach Verflüchtigung des Alkohols hinterbleibt eine sirupöse Masse, die im Exsiccator krystallisiert. Nach dem Umlösen aus einer Alkohol-Äther-Mischung zeigte die Substanz den Schmp. 119—120°. Sie ist in Wasser und Alkohol gut löslich, in Äther unlöslich.

0.1036 g Sbst.: 0.0452 g AgCl, 0.0499 g Mg₂As₂O₇.

$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ n\text{-C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \text{AsO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}, \text{HCl} \text{ (320.56)}. \text{ Ber. Cl 11.06, As 23.38.}$
Gef. „ 10.79, „ 23.25.

Äthyl-*n*-propyl-*p*-carboxyphenyl-arsinsulfid.

Durch eine Lösung von 0.5 g salzsaurem Äthyl-*n*-propyl-*p*-carboxyphenyl-arsinoxyd in 50 ccm Wasser wurde Schwefelwasserstoff während 1 Stde. hindurchgeleitet; hierbei wurde mit quantitativer Ausbeute ein krystallinisches Produkt erhalten. Schmp. 142°, nach dem Umlösen aus heißem Wasser. Bis zu 2 cm lange, in heißem Wasser und Alkohol lösliche Nadeln.

0.1237 g Sbst.: 0.0953 g BaSO₄.

$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ n\text{-C}_3\text{H}_7 \end{matrix} \text{AsS} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH} \text{ (300.15)}. \text{ Ber. S 10.68. Gef. S 10.58.}$

⁶⁾ B. 66, 1779 [1933].

p-[Äthyl-*n*-propyl-arsino]-benzoesäure.

22 g salzsaures Äthyl-*n*-propyl-*p*-carboxyphenyl-arsinoxyd werden in 250 ccm Wasser gelöst, 1 ccm alkohol. Jod-Lösung hinzugefügt, und durch die Lösung ein rascher Schwefeldioxyd-Strom hindurchgeschickt. Schon nach einigen Minuten beginnt eine merkliche Abscheidung von öliger *p*-[Äthyl-*n*-propyl-arsino]-benzoesäure. Die Reaktion ist in etwa 1 Stde. beendet. Das Produkt wird mit Äther extrahiert und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Verjagen des Äthers bleibt ein Öl zurück, das im Exsiccator erstarrt. Beim Umlösen aus verd. Alkohol erhält man farblose Krystalle vom Schmp. 58—59° und schwachem Arsin-Geruch. In Wasser ist die Säure nicht löslich, gut aber in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

0.1229 g Sbst.: 0.2423 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.1652 g Sbst.: 0.3249 g CO₂, 0.0940 g H₂O. — 0.1522 g Sbst.: 0.0883 g Mg₂As₂O₇.

$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{---} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7 \end{matrix} > \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ (268.09). Ber. C 53.71, H 6.39, As 27.96.
Gef. „ 53.76, 53.63, „ 6.48, 6.36, „ 28.00.

Das Ammoniumsalz der [Äthyl-*n*-propyl-arsino]-benzoesäure ist in Wasser gut löslich. Durch Austausch-Zersetzung des Ammoniumsalzes unter Einwirkung von Bariumchlorid wird ein in Wasser unlösliches Bariumsalz erhalten.

0.1072 g Ba-Salz (über Schwefelsäure getrocknet): 0.0377 g BaSO₄.

$\left[\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{---} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7 \end{matrix} > \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COO} \right]_2 \text{Ba}$ (671.53). Ber. Ba 20.46. Gef. Ba 20.69.

Verbindung mit Sublimat: Zu einer Lösung von 0.2 g HgCl₂ in Alkohol wurden 0.2 g der zu untersuchenden Säure hinzugegeben. Nach Verflüchtigung eines Teils des Lösungsmittels wurde die Verbindung in Form weißer Krystalle mit dem Schmp. 69—70° ausgefällt.

0.1024 g Sbst.: 0.0442 g HgS.

$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{---} \\ \text{n-C}_3\text{H}_7 \end{matrix} > \text{As} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}, \text{HgCl}_2$ (539.62). Ber. Hg 37.17. Gef. Hg 37.22.

Methyl-äthyl-*n*-propyl-*p*-carboxyphenyl-arsoniumjodid.

0.5 g [Äthyl-*n*-propyl-arsino]-benzoesäure werden in 5 g Methyljodid gelöst. Die Lösung wird auf dem Wasserbade erwärmt, wobei schon nach kurzer Zeit das sich bildende Arsoniumsalz als Niederschlag ausfällt. Nach Entfernung des überschüssigen Methyljodids wird das Salz mehrmals mit Äther ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 154—156°.

0.1462 g Sbst.: 0.0838 g AgJ.

(CH₃)(C₂H₅)(n-C₃H₇)As(J)·C₆H₄·COOH (410.05). Ber. J 30.95. Gef. J 30.98.

Versuche zur Spaltung der *p*-[Äthyl-*n*-propyl-arsino]-benzoesäure mittels optisch-aktiver Basen.

Strychninsalz: Eine Lösung von 2 g der Säure in 10 ccm absol. Alkohol wird zu einer Lösung von 2.49 g Strychnin in 90 ccm Alkohol hinzugegossen. Nach Verjagen von etwa 15 ccm Alkohol und 12-stdg. Stehenlassen Ausfall der ersten Fraktion in Form prächtiger Nadeln; nach weiterer partieller Verdunstung der Mutterlauge läßt sich die zweite, und darauf auch die folgende Fraktion, isolieren. Schmp. des Strychninsalzes 145—147°.

0.2008 g Sbst. der 1. Fraktion in 20 ccm Chloroform (1-dm-Rohr): $\alpha = -0.30^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -29.88^\circ$; $M_D = -179.9^\circ$.

0.1795 g Sbst. der 2. Fraktion in 10 ccm Chloroform (1-dm-Rohr): $\alpha = -0.52^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -28.97^\circ$; $M_D = -174.5^\circ$.

Die Spaltung der Salze der 1. und 2. Fraktion ergab eine optisch-inaktive Säure.

Chininsalz: Eine Lösung von 1.65 g *p*-[Äthyl-*n*-propyl-arsino]-benzoesäure in 10 ccm Alkohol wird zu einer Lösung von 2 g Chinin in 50 ccm Alkohol hinzugegeben. Nach kurz dauerndem Stehenlassen Ausfall der 1. Fraktion in Form schöner Nadeln vom Schmp. 194—195°, später weitere identische Fraktionen.

0.2771 g Sbst. in 20 ccm Chloroform (1-dm-Rohr): $\alpha = -0.99^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = -71.45^\circ$.

Bei der Spaltung des Chininsalzes mit schwacher Salzsäure wurde gleichfalls eine optisch-inaktive Säure isoliert.

Die *p*-[Äthyl-*n*-propyl-arsino]-benzoesäure ergibt mit Brucin, wie auch mit Cinchonin sirupöse Massen, die selbst bei langdauerndem Stehenlassen nicht krystallisieren.

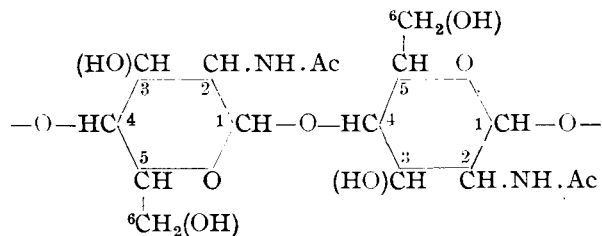
Vorliegende Arbeit wurde von mir 1930 im Laboratorium des Tübinger Chemischen Instituts unter unmittelbarer Anleitung meines frühzeitig verstorbenen Lehrers Prof. Dr. J. Meisenheimer in Angriff genommen.

190. Paul Schorigin und N. N. Makarowa-Semljanskaja: Über die Desaminierung von Chitin und Glucosamin.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Wissenschaftl. Instituts für Kunstseide, Moskau.]

(Eingegangen am 8. April 1935.)

Nach K. H. Meyer und Mark¹⁾ soll das Chitin einen der Cellulose analogen Bau haben; die Hauptvalenzketten des Chitins bestehen aus glucosidisch aneinander gebundenen *N*-Acetyl-glucosamin-Resten. Nach Herzog²⁾ und Gonnell³⁾ zeigt das Chitin ein deutliches Faser-Diagramm, das sowohl im allgemeinen Typus, als auch besonders in der Länge der Faser-Periode, die 10.4 Å beträgt, dem der Cellulose verwandt ist. Die Hauptvalenzketten des Chitins sind somit wahrscheinlich nach folgendem Schema aufgebaut (Ac = CH₃.CO):



Was nun die Konfiguration des Glucosamins anbelangt, so ist sie bis jetzt, und zwar bezüglich der Anordnung von H und NH₂ am zweiten

¹⁾ B. **61**, 1936 [1928].

²⁾ Naturwiss. **12**, 958 [1924].

³⁾ Ztschr. physiol. Chem. **152**, 18 [1926].