

**163. Hermann Leuchs und Friedrich Leuchs: Über farbige isomere Säureverbindungen der Base des Kakothelins.**

(VIII. Mitteilung über Strychnosalkaloide.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 31. März 1910.)

Als Kakothelin wurde von Laurent ein krystallisierte Substanz bezeichnet, die Gerhardt im Jahre 1844 durch Einwirkung starker Salpetersäure auf Brucin erhalten hatte.

Aber erst J. Tafel und N. Moufang<sup>1)</sup> haben ihre Formel im wesentlichen richtig als die eines Nitrats,  $C_{21}H_{23}O_7N_3 \cdot HNO_3$ , bestimmt. Das Kakothelin ist nach ihnen das Salz einer Base, die sich vom Brucin durch einen Mindergehalt von  $2CH_2$  unterscheidet und statt Wasserstoff eine Nitrogruppe, sowie ein Molekül Wasser mehr enthält, welche Beziehung in der Bezeichnung als Bis-desmethylnitro-brucin-hydrat zum Ausdruck kommen.

Nach unserer Ansicht ist die Formel der Base  $C_{21}H_{21}O_7N_3$ , diese ist also um 2 Wasserstoffatome ärmer. Wir werden auf diesen Punkt später zurückkommen.

Das Kakothelin dürfte, wie in der VI. Mitteilung<sup>2)</sup> veröffentlichte Beobachtungen über das Verhalten der Brucinsulfosäure I gegen Salpetersäure wahrscheinlich machen, erst durch sekundäre Umwandlung eines zuerst vorhandenen roten Orthochinons  $C_{21}H_{20}O_4N_2$  oder  $C_{21}H_{18}O_4N_2$  entstanden sein.

Wir vermuteten nun, daß die rötliche Färbung, die das rohe Kakothelin zeigt, einer Verunreinigung mit diesem Chinon zuzuschreiben sei, und um sie zu entfernen, stellten wir folgenden Versuch an.

**Kakothelin und schweflige Säure.**

5 g des gepulverten Salzes wurden mit 100 ccm Wasser übergossen, worauf bei 0° Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Das rotgelbe Pulver des Nitrats verwandelt sich dabei in glänzende, schiefe, schwere Prismen, die anfangs farblos sind, aber sehr rasch in der Lösung schwach bräunlich werden. Für die völlige Umsetzung genügt es, eine halbe Stunde unter öfterem Umschütteln in Eis stehen zu lassen, worauf man absaugt und mit Aceton trocken wäscht. Ausbeute 4.4 g.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **304**, 30 [1898].

<sup>2)</sup> H. Leuchs und W. Geiger, diese Berichte **42**, 3069 [1909].

Da das Produkt weder Salpeter- noch Schwefelsäure enthielt, wurde das zur Analyse verwendete Präparat aus der freien Base des Kakothelins dargestellt, indem 1 g davon in etwas Wasser aufgeschlämmt, bei 0° in 150—200 ccm wäßriger schwefliger Säure gelöst und rasch filtriert wurde. Aus dem Filtrat schieden sich nach kurzem Stehen 1.1 g der gleichen Prismen ab. Sie wurden mit schwefliger Säure, dann mit Aceton nachgewaschen. Die lufttrockne Substanz verlor über Chlorcalcium 8% Wasser.

0.1162 g getrocknete Sbst.: 0.2101 g CO<sub>2</sub>, 0.0502 g H<sub>2</sub>O. — 0.1132 g getrocknete Sbst.: 8.1 ccm N (14°, 767 mm). — 0.1684 g getrocknete Sbst.: 0.0777 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (509). Ber. C 49.50, H 4.52, N 8.24, S 6.29.

Gef. » 49.31, » 4.79, » 8.42, » 6.32.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Ber. » 49.31, » 4.9.

Die Substanz ist nach der Analyse ein einfaches Sulfid und seine Bildung aus dem Nitrat bietet nichts Merkwürdiges.

Läßt man aber die Krystalle des Sulfids längere Zeit unter ihrer Mutterlauge liegen, die meist schon während der Reaktion rot wird, so bemerkt man, daß auf ihnen violette Schichten isomorph anwachsen, die allerdings beim Absaugen wieder verschwinden.

Noch interessanter sind die Erscheinungen, die bei der Behandlung des Sulfids mit Mineralsäuren auftreten, und die ausführlich beschrieben werden.

#### Grünes Sulfat der Kakothelinbase.

1 g des Sulfids wurde eingetragen in 20 ccm kochende 5-n. Schwefelsäure. Diese färbte sich unter Entweichen von Dioxyd momentan braun, dann violett wie eine Lösung von Permanganat und schied zugleich einen dunkelgrünen Körper ab. Dieser wurde nach 1/2 Minute heiß abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure, schließlich mit Aceton gewaschen. Menge 0.7 g.

Die Mutterlauge ließ beim Stehen über Nacht eine geringe Menge von dunkelvioletten Krystallen (0.1 g) ausfallen die unter dem Mikroskop jedoch ein farbenprächtiges Bild boten, von schön ausgebildeten massiven Prismen in allen Nuancen von gelb, grün, braun, grau, blau und violett.

Das Filtrat von diesem Gemisch schied schließlich nach längerem Stehen wieder das grüne Salz in ziemlicher Einheitlichkeit ab.

Zur Reinigung lösten wir dieses in 120 Teilen kaltem Wasser, das sich dabei tiefbraun färbte, und brachten es durch Zufügung des gleichen Volumens 5-n. Schwefelsäure wieder zur Abscheidung. Wir erhielten so kleine, glänzende, zugespitzte Prismen von graugrüner

Farbe. Das mit Säure und Aceton gewaschene Präparat verlor bei 100° im Vakuum über Pentoxyd 1% Wasser.

$C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot H_2SO_4$  (525).

Ber. C 48.00, H 4.38, N 8.00, S 6.1.

Gef. » 47.58, 47.91\*, 47.94\*, » 4.67, 4.21\*, 4.51\*, » 7.83, » 6.12.

$C_{21}H_{23}O_7N_3 \cdot H_2SO_4$ . Ber. C 47.82, H 4.74.

Das Sulfat löst sich in verdünnter Schwefelsäure äußerst schwer, mit konzentrierter entsteht eine rote Lösung, aus der Eis wieder das grüne Salz fällt.

Läßt man die reine wäßrige Lösung des Sulfats etwa eine Woche bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so schlägt ihre Farbe von braun in hellgelb um. Auf Zusatz des halben Volumens 5-n. Schwefelsäure fällt dann ein in breiten massiven Prismen krystallisierendes Sulfat von hellgelber Farbe, das für die Analyse mit Säure und Aceton gewaschen und bei 100° im Vakuum getrocknet wurde.

$C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot H_2SO_4$ . Ber. C 48.00, H 4.38, S 6.1, N 8.0.

Gef. » 48.21\*, » 4.57\*, » 6.01, 5.91\*. » 7.8\*.

Das Salz erwies sich nach Krystallform, Farbe und Zusammensetzung als identisch mit demjenigen, das wir aus der Kakothelinbase durch Lösen in 30 Teilen Wasser und überschüssiger Schwefelsäure hergestellt hatten.

$C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot H_2SO_4$ . Ber. S 6.1. Gef. S 5.78.

Das grüne Sulfat verwandelt sich also in wäßriger Lösung wieder in ein Salz der ursprünglichen Reihe zurück, aus dem es neben einem violetten offenbar durch die Wirkung der schwefligen Säure entstanden ist. Andererseits bewirkt aber gerade dieses Agens auch seine weitere Überführung in ein Salz der violetten Reihe, denn seine braune Lösung wird durch Dioxyd sofort violett wie Permanganat. Es ist uns allerdings bisher nicht gelungen, dieses Salz in ganz einheitlicher Färbung zu erhalten. Wir ließen z. B. auf das grüne Sulfat in wäßriger oder saurer Lösung Dioxyd einwirken, oder auf das Kakotholin, das in 5-n. Schwefelsäure suspendiert war. Stets färbte sich die Flüssigkeit violett, aber die ausgeschiedenen Prismen enthielten neben violetten noch solche von brauner oder blauer und blaugrauer Farbe, deren Menge sich durch Umlösen nur noch vermehrte.

Ein Präparat, das durch Einleiten von Schwefeldioxyd in der Wärme in 50 ccm 2-n. Schwefelsäure, die 1 g Base enthielt, dargestellt war, wurde unter Zusatz von etwas Dioxyd aus heißer, verdünnter Säure umkrystallisiert, bei 80° im Vakuum getrocknet und analysiert.

$C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot H_2SO_4$ . Ber. C 48.00, H 4.38, N 8.0, S 6.1.

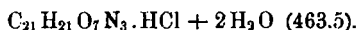
Gef. » 47.98, 47.77\*, » 4.76, 4.75\*, » 7.74, » 5.8.

Auch das violette Sulfat erleidet eine rückläufige Verwandlung; seine wäßrige Lösung färbt sich nach mehrtägigem Stehen hellgelb, und man kann dann das Sulfat der gelben Reihe isolieren. Aus der intermediär auftretenden braunen Farbe der Lösung kann man auf das grüne Sulfat als Zwischenstufe schließen.

#### Rotvioletttes Chlorid.

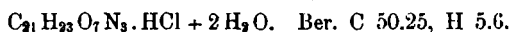
Bei den Chloriden liegen die Verhältnisse umgekehrt wie bei den Sulfaten, die grüne Form ist weniger beständig als die violette, die wir leicht in folgender Weise erhalten haben.

1 g Base wurde eingetragen in 20 ccm 5-n. Salzsäure, die vorher bei 0° mit Schwefeldioxyd gesättigt war. Sie löste sich zuerst unter Braunfärbung auf, aber sehr schnell nahm die Flüssigkeit Permanganatfarbe an, worauf die Abscheidung rotvioletter schwerer Prismen erfolgte (0.9 g). Da sie noch etwas Schwefel enthielten, wurden sie aus ihrer grüngelben Lösung in 30 Volumteilen konzentrierter eiskalter Salzsäure durch das doppelte Volumen Wasser nochmals ausgefällt (0.7 g) und mit Säure und Aceton gewaschen. Die lufttrockne Substanz verlor bei 105° im Vakuum über Pentoxyd 2 Moleküle Wasser, ohne die Farbe zu ändern.



Ber. C 50.45, H 5.2, N 8.4, Cl 7.1, H<sub>2</sub>O 7.2.

Gef. » 50.74, » 5.61, » 8.26, » 7.05, » 7.3.



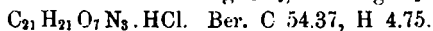
Das Präparat krystallisiert in rechtwinkligen Prismen, die bisweilen einseitig zugespitzt sind. Es ist in etwa 100 Teilen Wasser löslich, sehr schwer in verdünnter Salzsäure. Es verwandelt sich beim Übergießen mit 5-n. Salpetersäure in das blaue Nitrat.

Die violette wäßrige Lösung geht rasch in eine dunkelrote und braune über; nach zweiwöchentlichem Stehen in eine rotgelbe. Aus der braunen schieden sich durch Verdunstung am Korken grüne Schichten ab, aus der rotgelben fiel nach dem Konzentrieren über Vitriolöl auf Zugabe von etwas konzentrierter Salzsäure ein rotgelbes Chlorid aus, das in körnigen Krystallen, kurzen massiven Prismen und drei- oder sechseitigen Tafeln krystallisierte. Aus 40 Teilen heißem Wasser umgelöst und über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, verlor es bei 80° in vacuo über Pentoxyd noch Wasser.



Genau die gleiche Menge wurde an der Luft langsam wieder aufgenommen.

0.1793 g getrocknete Subst.: 0.354 g CO<sub>2</sub>, 0.0800 g H<sub>2</sub>O.



Gef. » 53.94, » 4.97.

Das Salz ist in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich; es verpuffte schwach gegen 250°. Es ist nach allen Eigenschaften identisch mit dem Salz, das Tafel und Moufang direkt aus der Base hergestellt haben. Auch dieses enthält insbesondere in gleicher Weise getrocknet ein Molekül Krystallwasser (ber.  $\text{H}_2\text{O}$  3.73, gef.  $\text{H}_2\text{O}$  3.62), welche Tatsache den genannten Autoren entgangen war, da sie auf die Werte des von ihnen bestimmten Stickstoffs und Chlors einen zu geringen Einfluß hat.

#### Grünes Chlorid.

Das grüne Chlorid entsteht in der gleichen Weise wie das grüne Sulfat. Aber es lassen sich so nur geringe Mengen gewinnen, da seiner Abscheidung sofort die Krystallisation des violetten Salzes folgt. Durch eine Beschränkung der Menge des Schwefeldioxyds in der folgenden Weise gelang es, die Bildung dieses Salzes zurückzudrängen:

Ein Gemisch von 1 g Kakothelinbase und 1 g des Sulfits wurde übergossen mit 50 ccm 5-n. Salzsäure. Man erwärmte schwach auf dem Wasserbad, bis beim Reiben mit dem Glasstab die Krystallisation des grünen Salzes erfolgte. Dieses wurde sofort abgesaugt und mit Säure und Aceton gewaschen. Ausbeute 1.5 g. Das Filtrat war violett gefärbt und ließ bald violettes Salz ausfallen.

Das dunkelgraugrüne Produkt war frei von Schwefel. Es wurde durch Aufnehmen in kalter, konzentrierter Salzsäure und Verdünnen mit kaltem Wasser bis zur Braunfärbung der vorher gelben Lösung in Form kleiner, kurzer Prismen erhalten. Seine Farbe wurde dabei allerdings schon etwas heller, denn der Übergang in die gelbe Form erfolgt sehr leicht. Für die Analyse wurde es bei 80° im Vakuum getrocknet.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ . Ber. Cl 7.62. Gef. Cl 7.50.

#### Grünes und violettes Nitrat.

Bei einem Versuch, das violette Sulfat aus Kakothelin, verdünnter Schwefelsäure und Schwefeldioxyd bei 50° darzustellen, isolierten wir ein Produkt, das nur 2.2 % Schwefel statt 6.1 % enthielt.

Es ergab sich, daß es im wesentlichen aus dem Nitrat bestand. In der gewöhnlichen Weise läßt sich dieses aus dem Sulfid naturgemäß nicht gewinnen, wir verfahren daher in folgender Weise:

3 g Kakothelin wurden mit 60 ccm 5-n. Schwefelsäure unter Durchleiten von Dioxyd auf 50–60° erwärmt. Der Niederschlag hatte sich nach einer halben Stunde in ein olivgrünes Pulver verwandelt, das nach der gleichen Zeit in ein dunkelviolettes, krystallinisches überging. Zu Ende der Reaktion wurden einige Kubikzentimeter 5-n. Salpeter-

säure zugesetzt und so der gesamte Niederschlag in das Nitrat verwandelt. Zur Reinigung wurde es vorsichtig schnell aus warmem Wasser umkrystallisiert, mit Aceton gewaschen und an der Luft getrocknet. Der Gewichtsverlust bei 80° im Vakuum war 0.5—1.2 %.

0.1587 g Sbst.: 0.299 g CO<sub>2</sub>, 0.0733 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>.HNO<sub>3</sub> (490). Ber. C 51.43, H 4.48.

Gef. » 51.39, » 5.13.

Das Präparat krystallisiert in vierseitigen, meist abgerundeten Blättchen, die zerrieben ein intensiv graublaues Pulver liefern. In verdünnter Salpetersäure sind sie beinahe unlöslich. Beim Kochen mit Wasser liefern sie ein buntes Gemisch von Nitraten.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor, daß die gelben Salze der Kakothelinbase durch die Wirkung des Schwefeldioxyds in isomere dunkelgrüne, diese weiter in violette Verbindungen verwandelt werden. In kalter, wäßriger Lösung geht die Reaktion rückwärts über die grünen Verbindungen zu den gelben Salzen.

Die Rolle der schwefligen Säure scheint lediglich eine katalytische zu sein, denn die Reaktion tritt, wenn schon in geringem Maße auch ohne ihre Gegenwart ein, wie aus Folgendem hervorgeht:

Kakothelin läßt sich in kleinen Mengen gut aus heißem Wasser umkrystallisieren, und man erhält so ein hellgelbes Pulver. Kocht man aber längere Zeit, wie es bei größeren Mengen der Fall ist, so färbt sich die zuerst rotgelbe Lösung braun, und in der Kälte scheidet sich ein grünlichgelber Körper ab. Erhält man schließlich sehr lange Zeit im Sieden, so fällt beim Abkühlen aus der schmutzig-braunen Flüssigkeit eine unrein blaue Substanz aus. Weniger ausgeprägt sind diese Erscheinungen beim Chlorid, wo aber auch geringe Mengen grüner und violetter Substanz entstehen, und beim Sulfat, wo nur grüne sich bildet.

Eine Isolierung einheitlicher Produkte ist auf diesem Weg natürlich ganz unmöglich.

Durch eine solche teilweise Umwandlung ist auch die in der Literatur<sup>1)</sup> angegebene Tatsache zu erklären, daß das Kakothelin in heißem Wasser sich mit licht braungelber, das Chlorid sich mit noch dunklerer Farbe löst; vielleicht auch die Erscheinung, daß sich Kakothelin am Licht oberflächlich grünlich färbt.

Als wir nun Umschau hielten nach anderen geeigneten Katalysatoren, erinnerten wir uns an eine alte Beobachtung der Brucin-Chemie.

Der Nachweis der Salpetersäure mit Brucin, das Auftreten der Rotfärbung, ist, wie bekannt, nicht eindeutig, da auch andere Säuren,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 304, 48 [1899].

wie Chlorsäure, bei Gegenwart von Vitriolöl die gleiche Reaktion zeigen. Zur Kontrolle wird deshalb nach dem Verschwinden der roten Farbe mit Zinnchlorür versetzt, welches Reagens bei Anwesenheit von Salpetersäure in der gelben Lösung eine Violettfrärbung erzeugt.

R. Röhre<sup>1)</sup> hat bei einem solchen Versuch violette Nadeln isoliert, und ebenso wie D. Lindo<sup>2)</sup> ein ähnliches Produkt auch bei der Einwirkung schwefliger Säure erhalten. Röhre hat festgestellt, daß die Krystalle frei von Zinn waren, aber da er eine Reinigung nicht durchführen konnte, hat er weder eine Analyse ausgeführt, noch ihre Bildung aufgeklärt. Lindo nimmt an, daß die Substanz ein Reduktionsprodukt sei, das sich unter Aufnahme von Luftsauerstoff wieder in Kakothelin zurückverwandeln. Auch Röhre hat die Produkte zusammengeworfen mit denen, die durch die Einwirkung von Schwefelammonium entstehen.

Wir haben nun feststellen können, daß in der Tat auch durch Zinnchlorür die gleichen Salze entstehen, wie sie oben beschrieben sind. Allerdings ist dieses einerseits ein viel stärkerer Katalysator, während es andererseits die entstandenen Produkte rasch unter Reduktion entfärbt. Die erstere Eigenschaft hat zur Folge, daß die grüne Form nur schwer zu fassen ist. Beim Sulfat gelang es in folgender Weise:

0.2 g Base wurde übergossen mit 4 ccm 5-n. Schwefelsäure, die 0.1 g Zinnchlorür enthielt. Die entstandene violette Lösung wurde abgesaugt, sobald die ersten Spuren von Niederschlag sich zeigten. Dieser besaß die dunkel graugrüne Farbe des oben beschriebenen Sulfats und löste sich in Wasser mit brauner Farbe. Das Filtrat ließ rein dunkelviolette Krystalle anfallen, und es ist zu erwarten, daß man das violette Sulfat auf diesem Wege einheitlich wird gewinnen können.

Von anderen Substanzen, die untersucht wurden, bewirkten Zinnchlorid, Zinkchlorid, Zink und Salzsäure keine Reaktion, ebenso wenig scheint Schwefelwasserstoff die saure Lösung der Base zu beeinflussen, erst nach längerer Zeit tritt schwache Violettfrärbung ein, wohl veranlaßt durch Spuren von schwefliger Säure.

Schließlich wurde noch nach anderen Nitroderivaten des Brucins gesucht, die in saurer Lösung mit schwefliger Säure eine ähnliche Reaktion zeigen.

Nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen des Hrn. Dr. W. Geiger erwies sich das Bis-desmethylnitrobrucin-sulfosäure-hydrat<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 741 [1878].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 11, 517 [1878].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 42, 3074 [1909].

trotz seines sauren Charakters und seines Unvermögens, mit Säuren Salze zu bilden, als eine der Reaktion zugängliche Substanz.

Ferner setzte sich auch eine als Nitrobrucin-hydrat<sup>1)</sup> beschriebene Base in der gewünschten Weise um. Es zeigte sich aber bald eine große Ähnlichkeit des so erhaltenen grünen und violetten Sulfats mit den aus dem Kakothelin gewonnenen Salzen, und die Analyse bestätigte ihre Identität. Die auf S. 1044 mit einem Stern bezeichneten Werte beziehen sich auf in dieser Weise dargestellte Produkte.

Da uns nun eine Verseifung der Methoxylgruppen, die vom Nitrobrucinhydrat zu der Kakothelinbase führen muß, während der Reaktion als sehr unwahrscheinlich erschien, so war anzunehmen, daß diese schon bei der Einwirkung der 5-prozentigen Salpetersäure auf Brucin erfolgt sei.

Diese Vermutung, die gestützt war durch das Auftreten der roten Brucinreaktion, das Zeichen des Angriffs der Methoxylgruppen durch Chinonbildung, hat sich als völlig richtig erwiesen.

Das vermeintliche Nitrobrucinhydrat war nach wiederholten Zeiselschen Bestimmungen völlig frei von Methoxylgruppen, und die Analyse bestätigte, daß es nichts weiter war als die Base des Kakothelins, sein Nitrat aber dieses selbst.

Die Base war nach Vorschrift hergestellt und bei 80° im Vakuum über Pentoxyd getrocknet.

$C_{21}H_{21}O_7N_3$ . Ber. C 59.02, H 4.92, N 9.84.  
Gef. » 59.22, 59.50, » 5.02, 4.95, » 9.86.

$C_{23}H_{27}N_3O_7$  (Nitrobrucinhydrat). Ber. C 60.39, H 5.91, N 9.2.

Das Nitrat war aus heißem Wasser unter Zusatz einiger Kubikzentimeter 5-n. Salpetersäure umgelöst und an der Luft getrocknet. Bei 80° in vacuo über Phosphorsäureanhydrid verlor es, wie genau gleich getrocknetes Kakothelin, ein Molekül Wasser.

$C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot HNO_3 + H_2O$ . Ber.  $H_2O$  3.55. Gef.  $H_2O$  3.44.

Analyse des trocknen Salzes:

$C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot HNO_3$ . Ber. C 51.43, H 4.48, N 11.32.  
Gef. » 51.35, 51.70, » 4.45, 4.69, » 11.43.

Mit 10-prozentiger Salpetersäure hergestelltes Kakothelin gab genau dieselben Werte:

Gef. C 51.35, H 4.61.

Beide Nitrats krystallisieren in gelben, vierseitigen Tafeln und drehen, in 3 Mol.-Gew.  $\frac{1}{10}$ -Natronlauge gelöst, polarisiertes Licht im 1-dm-Rohr 2° nach rechts, so daß an ihrer Identität absolut nicht zu zweifeln ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 304, 43 [1899].



Die alte, schon von Laurent aufgestellte Formel des Kakothelins,  $C_{21}H_{22}N_4O_{10}$ , die allerdings Strecker aufgegeben hatte, glaubten J. Tafel und N. Moufang in  $C_{21}H_{24}N_4O_{10}$  abändern zu müssen. Ihre Analysen:

$C_{21}H_{24}N_4O_{10}$ . Ber. C 51.22, H 4.88.  
Gef. » 51.22, 51.32, » 4.52, 4.83.

$C_{21}H_{22}N_4O_{10}$ . Ber. C 51.43, H 4.48,

weisen aber ebenso wie zahlreiche, in dieser Arbeit ausgeführte Verbrennungen<sup>1)</sup> darauf hin, daß die alte Laurentsche Bruttoformel richtig ist.

Der Endeffekt der Reaktion von Brucin mit Salpetersäure ist demnach die Verseifung der Methoxyle, die Einführung der Nitrogruppe und die Aufnahme von einem Atom Sauerstoff. Tatsächlich dürfte allerdings, wie bei der Bildung der oben erwähnten Nitrosulfosäure, ein Molekül Wasser sich anlagern und im Gegensatz zu dieser Säure, in der eines der beweglichen Wasserstoffatome durch die Sulfogruppe ersetzt ist, diese zwei leicht oxydierbaren Atome entfernt werden.

Wir erinnern daran, daß auch die milde Oxydation des Brucins mit kalter Aceton-Permanganat-Lösung ein Produkt liefert, das zwei Wasserstoffatome weniger enthält als das Ausgangsmaterial.

Es fragt sich schließlich, in welcher Weise das Auftreten der gefärbten Säureverbindungen zu erklären ist. Eine quantitative Veränderung des Moleküls scheint nicht eingetreten zu sein; als solche käme eventuell nur die Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen in Betracht, welche Reaktion übrigens auch nur das Auftreten einer isomeren Verbindung erwarten ließe.

Wahrscheinlich ist das Säuremolekül, das bei den gelben Salzen der Kakothelinbase normalerweise am basischen Stickstoff sitzt, an anderen Stellen des Moleküls fixiert worden. Das Auftreten gefärbter Verbindungen bei der oben erwähnten Nitrosulfosäure wie die Beständigkeit des violetten Nitrats gegen heiße, schweflige Säure sprechen dafür, daß die neuen Substanzen keine einfachen Salze mehr sind, sondern die Säure in anderer Weise vielleicht an eine Äthylenbindung<sup>2)</sup> angelagert enthalten oder auch in 1.4-Stellung an ein Benzolderivat, so daß eine chinonartige Gruppierung entsteht.

<sup>1)</sup> Auch Rosengarten fand für sein gereinigtes Nitrat:

C 51.6, 51.5, H 4.8, 4.8.

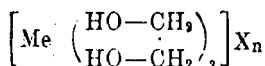
<sup>2)</sup> Wir denken hier besonders an eine Analogie mit den bekannten farbigen Verbindungen der Dibenzalaceton-Gruppe.

Nach vorläufigen Feststellungen sind sowohl die Nitrogruppe, wie die Phenolhydroxyle für den Eintritt der Reaktion notwendig; aber weitere Versuche müssen erst entscheiden, ob ihre Rolle lediglich in einer Verminderung der Basizität oder Absättigung des Stickstoffs besteht, oder ob sie das Säuremolekül selbst zu binden imstande sind.

#### 164. Ad. Grün und E. Boedecker: Über Komplexverbindungen von Glykolen.

(Eingeg. am 30. März 1910; mitgeteilt in der Sitzung von H. Großmann.)

In einer früheren Mitteilung des einen von uns und F. Bockisch<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß Äthylenglykol die Tendenz hat, sich mit Metallsalzen zu Komplexverbindungen zu vereinigen, die den Hydraten analog konstituiert sind und deren höchster Typus durch das Formelschema:



versinnbildlicht wird.

Wir haben die Untersuchung des Glykols in dieser Richtung fortgesetzt und auch auf seine Methyl-Substitutionsprodukte ausgedehnt, in der Meinung, damit Material für die weitere Aufklärung der komplexen Hydrate beschaffen zu können. Die Verbindungen bilden sich leicht aus den entsprechenden Hydraten wie auch auf anderem Wege, ihre Isolierung und Reinigung ist aber infolge verschiedener Eigenschaften — wie eminenter Hygroskopizität — häufig mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden.

Es ergab sich die schöne Übereinstimmung, daß alle untersuchten Salze, die Nitrate, Chloride, Bromide und Sulfate von Kobalt und Nickel, sowie Chromchlorid, ausnahmslos je 3 Moleküle eines jeden Glykols addierten. Diese Komplexsalze sind viel weniger beständig als die korrespondierenden Metallammoniake. Die wäßrigen Lösungen zersetzen sich rasch, selbst die alkoholischen sind gegen Alkalien, Silberoxyd und Sulfide unbeständig. Doch sind die wasserfreien Lösungen bei neutraler oder saurer Reaktion vollkommen stabil und geben doppelte Umsetzungen bei denen das Tri-Glykol-Metallkation erhalten bleibt, was die oben gegebene Formulierung auf die neuen Verbindungen zu übertragen erlaubt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 41, 3465 [1908].