

bung des Fuchsin-schwefligsäure-Reagenses hervorzurufen. Auch die anderen, keine Aldehydgruppen enthaltenden Substanzen, die, wie die Eiweißstoffe (wenn sie in größerer Konzentration vorhanden sind) eine Färbung des Reagenses hervorrufen können, scheinen bei genügend starker Acidität die Farbreaktion nicht zu geben.

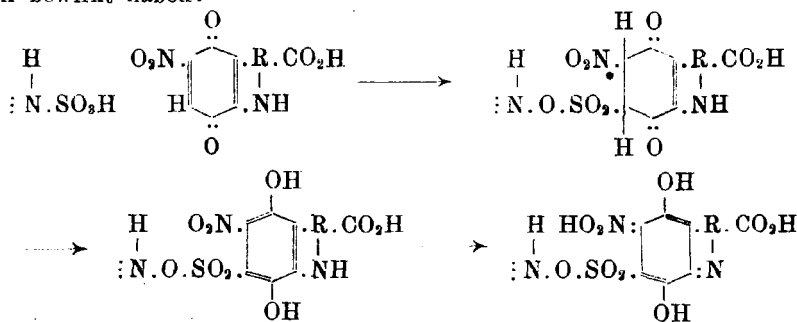
Bei der Prüfung von unbekannten Substanzen auf Anwesenheit von freien Aldehydgruppen scheint es also zweckmäßig, wenn der Farbton nicht mit Sicherheit ausschlaggebend sein kann, vor der Prüfung durch Zusatz von wenig Säure oder Puffergemisch die Acidität der Versuchslösung so einzustellen, daß  $p_H$  einen Wert unter 3 (Rotfärbung von Methylorange) erhält. Größere Mengen Säure stören, wie längst bekannt, die Fuchsin-schwefligsäure-Reaktion auf Aldehyde, außer auf Formaldehyd.

## 275. Hermann Leuchs und Walter Hempel: Über das violette Sulfid aus Kakothelin und andere Derivate davon. (Über Strychnos-Alkaloide, XXXIX.)

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

(Eingegangen am 29. Mai 1923.)

Ähnlich dem Methyl-kakothelin setzt sich auch das Kakothelin,  $C_{21}H_{21}O_7N_3$ ,  $HNO_3$ , selbst mit Natriumsulfid unter bestimmten Bedingungen glatt zu einem tiefvioletten Körper  $C_{21}H_{21}O_7N_3H_2SO_3$  um, worin der mit der Säure verbundene Rest dem ursprünglichen isomer ist. Da der Farbwechsel von Rotgelb zu Violett den Übergang eines Chinons in ein Hydrochinon, das sich weiter zu einem neuen Chinon umlagert, anzeigt, so muß auch hier die schweflige Säure diese Reduktion ohne Übertragung von Wasserstoff von außen durch einfache Anlagerung an den Chinon-Kern bewirkt haben:



Demnach entsteht zunächst das innere Salz einer Sulfonsäure  $:NH.O-S(O_2).C:$  oder einer Phenylschwefligsäure  $:NH.O-S(:O).O.C:$ , das sich zu einem Hydrochinon enolisiert und weiter in ein Chinon mit der Isonitrogruppe umlagert. Im Einklang mit dieser Auffassung steht, daß die schweflige Säure nicht mehr nachweisbar ist: Konz. Schwefelsäure spaltet sie ebenso wenig ab, wie sie durch verd. Salpetersäure oxydiert wird. Durch diese wird vielmehr allein das violette Hydrochinon in ein rotgelbes Chinon  $C_{21}H_{19}O_7N_3H_2SO_3$  mit gleichfalls fest gebundener schwefligiger Säure ver-

<sup>1)</sup> B. 51, 1377 [1918], 55, 3936 [1922].

wandelt, das im Kern nach Abzug von schwefliger Säure 2H-Atome weniger enthält als die ursprüngliche Kakothelinbase. Die gleiche Oxydation bewirkt Eisenchlorid. Schweflige Säure reduziert wieder zu dem violetten Hydrochinon: Stärkere Reduktionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, liefern über diesen violetten Körper ein farbloses Amino-hydrochinon-Sulfid,  $C_{21}H_{21}O_4N_3, H_2SO_3$ , das als Hydrochlorid isoliert wird, und worin neben fest gebundener schwefliger Säure die Amino-, die Hydrochinon- und die CON-Gruppe anzunehmen sind.

Diese Säureamid-Gruppe ist in dem »Nitro-hydrochinon« aufgespalten und das Carboxyl kann durch die Bildung eines Monomethylesters nachgewiesen werden. Die offenbar sterisch behinderte Isonitrogruppe beteiligt sich bei der Veresterung ebensowenig wie in dem analogen Körper aus Methyl-kakothelin, während sie in anderen Fällen<sup>2)</sup> einen Di-ester entstehen läßt.

Die Oxydation des in Ammoniak gelösten violetten Sulfids durch Luft entfernt ebenfalls 2H-Atome, aber zugleich wird ein O-Atom aufgenommen, in der Weise, daß der Chinon-Charakter des Produktes  $C_{22}H_{21}O_{11}N_3S$  verloren geht. Erst durch längeres Erhitzen mit schwefliger Säure auf 100° erfolgt Reduktion zum Hydrochinon. Für die Anlagerung des Sauerstoffs wurde eine äthylenoxyd-artige in Betracht gezogen<sup>3)</sup>. Die Alkylierung mit Methylalkohol und Schwefelsäure, die zu einem Körper  $C_{23}H_{27}O_{12}N_3S$  führt, kann demnach als eine Veresterung des Carboxyls und als Aufspaltung von  $:C-O-C:$  zu  $(HO)C-C(OCH_3)$  gedeutet werden. Eine Verschiedenheit der beiden Methoxyle zeigt sich schon beim Aufnehmen in Bicarbonat, das das eine leicht verseift. Das Produkt  $C_{22}H_{25}O_{12}N_3S$  wird dann noch die Methyläther-Gruppe enthalten.

Im Anhang beschreiben wir einige Körper, die sich von dem wirklichen »Hydrochinon« der Kakothelinbase ableiten<sup>4)</sup>. Es sind dies die freien Diäthyl- und Dimethylester davon; Luft oxydiert sie zu gelben Mono-estern des Chinons, so daß dieses offenbar keine Isonitrogruppe und keine zwei Estergruppen behalten kann. Der freie basische Stickstoff des violetten Dimethylesters lagert sehr leicht Dimethylsulfat und Jodmethyl an. In dem Jodid läßt sich durch Chlorsilber Jod gegen Chlor austauschen, und man gelangt so zu dem letzten Veresterungsprodukt des »Nitro-hydrochinons« aus Methyl-kakothelin, das sich daraus bisher nicht in krystallisierter Form hat erhalten lassen.

### Beschreibung der Versuche.

#### »Nitro-hydrochinon-Sulfid« aus Kakothelin.

2 g gepulvertes Kakothelin erhitzte man mit 3.6 g kryst Natrium-sulfid und 0.92 g Schwefeldioxyd in 40 ccu Wasser etwa 5 Stdn. im Einschlußrohr auf 100°. Es bildeten sich zuerst eine violette Lösung und ein helleres Pulver, dann dunkelviolette Täfelchen. Man saugte sie bei 0° ab unter Nachwaschen mit schwefliger Säure: 1.5—1.8 g.

Für die Analyse wurde der Körper nach dem Auskochen mit Wasser aus 600 Tln. mit etwas Schwefeldioxyd zu  $\frac{3}{4}$  schwarzvioletten Prismen umgelöst. Bei unvollständiger Reaktion traten größere Mengen des »Nitro-hydrochinon«-nitrats auf, kenntlich durch größere Löslichkeit und das Verhalten gegen Schwefelsäure. Geringe Mengen von hellen Reduktionsprodukten (Amine) aus dem Filtrat wurden nicht untersucht.

<sup>2)</sup> B. 55, 730 und 1253 [1922]. <sup>3)</sup> B. 55, 3939 [1922]. <sup>4)</sup> B. 55, 730 und 731 [1922].

Der Verlust bei 75° (und 130°) unter 15 mm war: 3.5, 6.34, 9.55, 6.85, 5.76<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

$C_{21}H_{23}O_{10}N_3S$  (509).

Ber. C 49.52,

H 4.52,

N 8.25,

S 6.29,

Gef. » 49.74, 49.22, 49.76, » 4.47, 4.57, 4.76 » 8.10, 8.33, » 5.99, 6.43.

Der Körper löst sich in konz. Schwefelsäure ohne Gasentwicklung grün-braun. Wasser färbt wieder violett und scheidet ebensolche Prismen und Tafeln ab. Er ist in Aceton und Alkohol kaum löslich. Alkalien nehmen blau auf, dann über grün, braun, gelb. Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat im H-Strom lieferte eine braune Lösung. Das daraus nur amorph erhaltene Produkt scheint nach der Analyse ein acetyliertes Anhydrid des Ausgangskörpers zu sein.

#### Mono-methylester des »Sulfit«.

Man kochte 0.5 g 2 Stdn. mit 80 ccm Methylalkohol-Salzsäure von 10<sup>o</sup>/<sub>o</sub>. Man erhielt den Ester z. T. ungelöst, z. T. aus dem Filtrat durch Einengen im Vakuum auf Zusatz von Methylalkohol in blauvioletten Prismen (0.4 g). Bei 100° und 15 mm verloren sie nichts.

$C_{22}H_{25}O_{10}N_3S$  (523). Ber. C 50.48, H 4.79,  $(OCH_3)_1$  5.90.

Gef. » 50.49, » 4.75, » 5.65.

Der Ester ist auch in Wasser schwer löslich.

#### »Sulfit« des »Nitro-chinons«.

0.5 g violettes Sulfit erhitze man mit 10 ccm Wasser und 5 ccm 2-n. Ferrichlorid-Lösung auf 100°, bis Flüssigkeit und Niederschlag rot-gelb geworden waren, und filtrierte bei 0° ab: 0.45 g. Man krystallisierte aus etwa 80 Tln. kochendem Wasser zu 4—8-seitigen Täfelchen um.

Ihr Verlust bei 100° und 15 mm war 5.14<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

$C_{21}H_{21}O_{10}N_3S$  (507). Ber. C 49.70, H 4.14. Gef. C 49.45, H 4.29.

Schweflige Säure verwandelte das Sulfit leicht schon in der Kälte in das Ausgangsmaterial zurück. Salzsaures Hydroxylamin veränderte es nicht. Die gleiche Oxydation bewirkt Eisenchlorid auch in der Kälte bei längerem Stehen, ebenso wie 5-n. Salpetersäure (8 R.-Tle.), die in 4 Stdn. eine gelbe Lösung bildete, woraus Wasser 100<sup>o</sup>/<sub>o</sub> der gleichen Krystalle fällte.

#### »Sulfit« des »Amino-hydrochinons«.

Man reduzierte 1 g Nitro-chinon in 20 ccm 12-n. HCl bei 0° mit Zinn. Die verwässerte, farblose Lösung dampfte man nach dem Entzinnen im Vakuum ein. Den Rückstand krystallisierte man aus 40 ccm heißer 5-n. Salzsäure zu 0.25 g farblosen Prismen oder Nadeln um, die mit dem gleichen Mittel nachgewaschen und auf Ton getrocknet wurden.

Ihr Verlust bei 20° (oder 100°) und 15 mm war 6.4—7.9<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

$C_{21}H_{23}O_7N_3S \cdot HCl$  (497.5). Ber. C 50.65, H 4.82, Cl 7.13, N 8.46.

Gef. » 51.04, 51.12, » 4.57, 5.10, » 6.68, » 8.46.

Das Salz ist in etwa 80 R.-Tln. heißer 12-n. HCl löslich, 12-n. HCl nimmt ziemlich schwer auf, Alkohol nicht, Wasser hydrosiert. Alkali löst rosa, dann violett und gelb.

Die freie Base wurde durch Erwärmen des Hydrochlorids mit wässrigem Natriumacetat oder nur mit Wasser in Prismen gewonnen. Man saugte sie unter gründlichem Auswaschen ab. Bei 100° und 15 mm blieb ihr Gewicht unverändert.

$C_{21}H_{23}O_7N_3S$  (461). Ber. C 54.67, H 5.00. Gef. C 54.66, H 5.24.

Der Körper löst sich in heißem Wasser äußerst wenig.

## Oxyd aus »Nitro-hydrochinon-Sulfit«.

2 g violettcs Sulfit nahm man in 60 ccm Wasser und 4 ccm 13-*n* Ammoniak auf und saugte 2 Stdn. Luft durch die Lösung. Aus der gelb gewordenen fällten 4 ccm 12-*n*. HCl bis zu 1.6 g gelbbraune Krystalle, die man nach dem Auskochen aus heißem Wasser (etwa 240 Tln.) zu schiefen Tafeln umkrystallisierte.

Bei 100° und 15 mm hielten sie noch Krystallwasser zurück. Der Verlust bei 130° und 15 mm war 6.68 und 6.8 % Löslichkeit und Krystallform hatten sich dabei nicht verändert.

$C_{21}H_{21}O_{11}N_3S$  (523). Ber. C 48.18, H 4.02, Gef. C 48.24, 48.28, H 4.27, 3.90.

Der Körper löst sich in Soda. Kalte schweflige Säure färbt ihn nur eine Spur violett. Beim Erhitzen damit im Einschlußrohr auf 100° erhält man jedoch das violette Sulfit zurück. Auch die Behandlung mit Zinn und Salzsäure führte zum Teil über das violette Sulfit (Farbe!) und lieferte eine kleine Ausbeute an Amino-hydrochinon-sulfit,  $C_{21}H_{23}O_7N_3S$ , HCl. Außerdem wurde viel Schwefelwasserstoff entwickelt. Die Isolierung eines Körpers  $C_{21}H_{27}O_9N_3S$ , HCl, analog dem aus dem Methyl-sulfit-oxyd<sup>5)</sup>, gelang nicht.

Di- und Mono-methylderivat des Hydrats von  $C_{21}H_{21}O_{11}N_3S$

Man kochte 2.5 g Oxyd als Pulver  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 150 g Methylalkohol-Schwefelsäure von 10 %, wobei es ohne Lösung in 2.3 g dünne Prismen überging. Man saugte bei 0° unter Nachwaschen ab und entfernte, wenn nötig, durch Verreiben mit wenig kaltem Wasser Reste von Schwefelsäure

Der Verlust bei 95° und 15 mm war 5.6–9.2 %.

$C_{23}H_{27}O_{13}N_3S$  (569). Ber. C 48.50, H 4.74,  $(OCH_3)_2$  10.9.

Gef. » 48.15, » 4.95, » 9.56)

Der Körper krystallisiert aus 70 Tln. heißem Wasser (unter Verseifung?) in gelblichen, quadratischen Tafeln oder domatischen Prismen, aus sehr viel heißem Methylalkohol in farblosen, dünnen Prismen.

1.5 g des Körpers gingen in 30 ccm *n*.  $KHCO_3$  bei 25° schnell gelb in Lösung; bald schieden sich aber feine, gelbe Prismen eines Salzes ab. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. saugte man ohne Nachwaschen bei 0° ab, löste in 20 ccm Wasser und fällte durch Schwefelsäure, nicht Salzsäure, die zurückgehalten wird, die freie Säure in schweren, rechtwinkligen Prismen und Täfelchen (0.6 g)

Ihr Verlust bei 95° und 15 mm war 7.2 %.

$C_{22}H_{25}O_{13}N_3S$  (555). Ber. C 47.57, H 4.51,  $(OCH_3)_1$  5.58.

Gef. » 47.35, » 4.60, » 5.32

Der Körper ist in heißem Wasser ziemlich schwer löslich (1:55) und scheidet in der Kälte farblose, rechtwinklige Prismen ab. Sehr viel heißer Methylalkohol gibt lange Nadeln. Aus der alkalischen Mutterlauge gewinnt man mit Säure noch 0.8 g gelbe Krystalle, die über das Kaliumsalz gereinigt werden können. Auch die entsprechenden Äthylderivate wurden krystallisiert erhalten.

Diäthylester des »Nitro-hydrochinons« der Kakothelinbase.

1 g salzsaures Salz<sup>7)</sup> gab nach Zusatz von wäßrigem Bicarbonat den freien Ester an Chloroform ab. Dessen Rückstand krystallisierte beim Anreiben mit Alkohol zu 0.7 g rotvioletten Nadeln. Man löste sie aus 40 R.-Tln. Alkohol von 50 % oder aus weniger absol. Alkohol um.

<sup>5)</sup> B. 55, 3946 [1922] <sup>6)</sup> nach Kirpal-Bühn. <sup>7)</sup> B. 55, 730 und 731 [1922]

Der Verlust bei 65° und 15 mm war 8.09—0<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

$C_{25}H_{31}O_7N_3$  (485). Ber. C 61.85, H 6.39, N 8.67.  
Gef. » 61.87, 62.02, » 6.32, 6.46, » 8.77.

Der Ester schmilzt bei 182°, bald danach erfolgt Aufschäumen. Er ist in Chloroform, Aceton leicht löslich, ziemlich in Alkohol, schwer in Wasser, das ihn verändert.

Beim Stehen in Alkohol-Lösung an der Luft fielen kleine gelbe Prismen aus.

Sie verloren bei 130° und 15 mm 5.9<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

$C_{23}H_{25}O_7N_3$  (455). Ber. C 60.66, H 5.49,  $(OC_2H_5)_1$  9.9.  
Gef. » 60.63, » 5.30, » 10.2.

Der Ester ist in Aceton fast unlöslich, schwer in heißem Alkohol, in Wasser nur wenig. Verd.  $HNO_3$  nimmt leicht auf. Er verfärbt sich von 180° an, ohne zu schmelzen.

#### Dimethylester des »Nitro-hydrochinons«.

Die Gewinnung aus dem Hydrochlorid<sup>7)</sup> geschah wie zuvor. Das krystallinische Rohprodukt lieferte aus warmem Methylalkohol 60% rot-violette Prismen.

Ihr Verlust war bei 100° und 15 mm 3.2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

$C_{23}H_{27}O_7N_3$  (457). Ber. C 60.39, H 5.91. Gef. C 60.60, 60.12, H 5.92, 5.95.

Der Ester schmilzt bei 211° unter Aufschäumen nach starkem Sintern von 170° an. Er ist in Wasser schwer, in Aceton leicht löslich.

Aus den methylalkoholischen Lösungen schieden sich beim Stehen an der Luft dunkelgelbe Nadeln ab.

Bei 65° und 15 mm verloren sie 7<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

$C_{22}H_{23}O_7N_3$  (441). Ber. C 59.87, H 5.20,  $(OCH_3)_1$  7.03.  
Gef. » 59.24, » 5.07, » 7.00.

Der Ester, offenbar der Monomethylester der Kakothelinbase ist, in organischen Mitteln schwer bis unlöslich. Säuren und Alkalien nehmen leicht auf.

#### Dimethylsulfat-Verbindung des »Nitro-hydrochinon-dimethylesters«.

0.2 g freier Ester und 0.2 ccm Dimethylsulfat in 4 ccm Chloroform gaben, im Vakuum eingedunstet, einen amorphen Rückstand, der beim Erwärmen mit Aceton 0.18 g violette Nadeln abschied.

Der Verlust bei 100° und 15 mm war 5.2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

$C_{25}H_{33}O_{11}N_3S$  (583). Ber. C 51.46, H 5.65. Gef. C 51.28, H 5.56.

Der Körper ist in Wasser leicht löslich, schwerer in Methylalkohol, wenig in Aceton.

#### Jodmethylat des Esters.

0.4 g Ester gaben in 8 ccm Chloroform mit 0.4 ccm Methyljodid auf Reiben 0.32 g dunkelviolette Nadeln.

Ihr Verlust bei 100° und 15 mm war 10.1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

$C_{24}H_{30}O_7N_3J$  (599). Ber. C 48.08, H 5.00, N 7.02.  
Gef. » 48.10, » 4.98, » 7.09.

Der Körper ist in warmem Wasser und Methylalkohol ziemlich leicht löslich.

## Chlormethylat des Esters.

Auf 0.3 g Jodmethylat in 50 ccm Wasser ließ man 0.1 g Silberchlorid unter öfterem Umschütteln 4 Stdn. einwirken. Das violette Filtrat vom Jodsilber dunstete man im Vakuum zur Trockne, nahm in Methylalkohol auf und engte wieder stark ein. Man erhielt 0.17 g rotviolette Nadeln, die man mit Aceton nachwusch.

Ihr Verlust bei 100° und 15 mm war 1.8 %.

$C_{24}H_{30}O_7N_2Cl$  (507.5) Ber. C 56.76, H 5.91,  $(OCH_3)_2$  12.20.  
Gel. » 56.40, » 5.82, » 11.74.

Das Salz ist in Wasser und Methylalkohol leicht löslich, in Aceton fast unlöslich.

**276. Hermann Leuchs und Werner Gladkorn: Über die Veresterung der Brucinonsäure und ihr verwandter Säuren. (Über Strychnos-Alkaloide, XXXX.)**

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

(Eingegangen am 29. Mai 1923.)

Bei der Oxydation von Brucin zur Brucinonsäure unter Aufnahme von  $O_4$  soll eine  $CH:CH$ -Gruppe in zwei Carboxyle<sup>1)</sup> übergegangen sein. Dies war im Einklang mit der Verwandlung der Base in eine starke einbasische Säure mit einem innerhalb des Moleküls neutralisierten Carboxyl. Das saure Carboxyl ist schon durch einen Monoäthylester gekennzeichnet worden, aber ein sicherer Nachweis des zweiten steht noch aus. Eine Festlegung als Metallsalz war nicht möglich, denn das früher erwähnte<sup>1)</sup> krystallisierte Bleisalz erwies sich, verschieden dargestellt, stets als einbasisches Salz. Die stärkere Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure ließ den zunächst krystallisierenden Monoester verschwinden und lieferte ein salzsäure-lösliches Produkt, dessen später nicht weiter beschriebenes amorphes Platinchlorid-Doppelsalz annähernd die Werte für das Hydrat eines Dimethylesters ergab. Ebenso wenig krystallisierten der freie Ester und das Jodmethylat daraus.

Das Oxim<sup>2)</sup> der Brucinonsäure hingegen bildete außer Monoalkylestern mit Methylalkohol und Salzsäure auch einen Dimethylester, der als Hydrochlorid, frei und als Jodmethylat krystallisierte. Die Analysen bestimmten die Formel des Esters zu  $C_{25}H_{31}O_9N_3$ . Es hat also Eintritt zweier Methyle und Anlagerung von einem Wasser stattgefunden. Die Möglichkeit, daß dabei die  $:N.CO$ -Gruppe zu  $:NH.HO_2C$ , also einem neuen Carboxyl aufgespalten ist, macht den Nachweis des ursprünglichen zweiten Carboxyls unsicher, und nur, wenn Wasser etwa von einer  $HC:CH$ -Gruppe aufgenommen ist, kann er als geführt gelten.

Den Monomethylester des Oxims benutzten wir zu einigen Abbaubersuchen. Die Umlagerung nach Beckmann mit Phosphorpentachlorid blieb ohne auswertbares Ergebnis. Dagegen führte der Weg über das Hydrazid der Oximsäure und das Azid durch Verkothen zu 10—15% eines gut krystallisierten, neutralen Körpers  $C_{21}H_{23}O_6N_3$ . Er könnte sein: das Hydrat eines Oxims des Ketons, das dem Brucinolon  $C_{21}H_{22}O_5N_2$  als Alkohol entspricht. Da bei der Bildung dieses Körpers Glykolsäure

<sup>1)</sup> B. 41, 1712 [1908]

<sup>2)</sup> B. 42, 772 [1909].