

## 262. Tüpfelreaktionen auf quaternisierte und quaternisierbare cyclische aromatische Stickstoffbasen<sup>1)</sup>

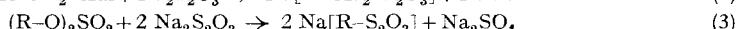
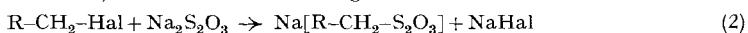
von F. Feigl, V. Anger und D. Goldstein

(6. X. 60)

In der präparativen Chemie wird eine Herstellungsweise von Disulfiden angeführt<sup>2)</sup>, die darauf beruht, dass sogenannte BUNTE's Salze bei trockener Erhitzung der Redoxreaktion (1)



unterliegen. Der Eintritt obiger Reaktion, und demgemäss das Vorliegen von BUNTE's Salzen, kann daher durch den Nachweis des bei der Pyrolyse gebildeten Schwefeldioxyds festgestellt werden, vorausgesetzt die Abwesenheit von Verbindungen, bei deren trockener Erhitzung unter Luftzutritt  $\text{SO}_2$  entsteht (Thiole, Sulfide, Sulfoxide und Disulfide). In der Praxis ist der Nachweis von BUNTE's Salzen von geringem Interesse. Hingegen war zu erwarten, dass dieser Nachweis von Bedeutung sein könnte zur Charakterisierung von solchen organischen Verbindungen, die mit Natriumthiosulfat unter Bildung von BUNTE's Salzen reagieren. In Betracht kommen primäre Halogenalkyle, sowie Alkylester anorganischer Säuren und Alkylester organisch substituierter anorganischer Säuren (z. B. Alkylester der Schwefelsäure oder Toluolsulfosäure) durch die Umsetzungen:



Tatsächlich wurde gefunden, dass (2) und (3), und anschliessend daran (1), bei trockener Erhitzung auf 160–180° eintreten und dass hierbei überschüssiges Natriumthiosulfat nicht stört, da dieses Salz erst bei höherer Temperatur Schwefeldioxyd abspaltet. Da zur pyrolytischen Bildung und Zersetzung von BUNTE's Salzen nur minimale Mengen der organischen Ausgangsverbindungen erforderlich sind, so konnte zu Nachweisen von primären Halogenalkylen<sup>3)</sup> und Alkylestern der genannten Art<sup>4)</sup> gelangt werden, die in der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse ausführbar sind.

Bei der Überprüfung des Nachweises von primären Halogenalkylen wurde, wie zu erwarten war, festgestellt, dass hierher gehörige flüchtige Verbindungen, wie z. B. Jodmethyl  $\text{CH}_3\text{J}$  (Sdp. 44°) bei Erhitzen mit Natriumthiosulfat in einer Mikroeprouvette nicht oder äusserst schwach reagieren, weshalb in solchen Fällen zwecks analytischer Verwertung obiger Pyrolysenreaktionen die Erhitzung in geschlossenen Röhrchen vorteilhaft ist. Überraschenderweise erfolgt die Umsetzung von Natriumthiosulfat mit Jodmethylaten von cyclischen, aromatischen Stickstoffbasen in offenen Gefäßen sehr schnell und mit minimalen Mengen. Da Jodmethylate quaternäre Ammoniumsalze sind, so ist es sehr unwahrscheinlich, dass etwa thermisch abge-

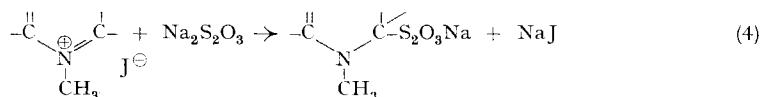
<sup>1)</sup> Teil eines am 12. 9. 1959 an der Sommerversammlung der Schweiz. Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages, veröffentlicht laut besonderem Beschluss des Redaktionskomitees.

<sup>2)</sup> R. B. WAGNER & H. D. ZOOK, Synthetic Organic Chemistry, New York 1953, p. 737.

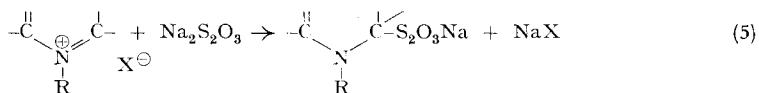
<sup>3)</sup> F. FEIGL, V. ANGER & D. GOLDSTEIN, Mikrochim. Acta 1960, 231.

<sup>4)</sup> F. FEIGL & V. ANGER, Chemist-Analyst 49, 13 (1960).

spaltenes Methyljodid mit Natriumthiosulfat BUNTE's Salz bildet. Wäre dies der Fall, dann müsste beim Erhitzen von Natriumthiosulfat mit Jodmethylaten aliphatischer und aromatischer tertiärer Basen Schwefeldioxyd abgespalten werden, was nach unseren Versuchen (geprüft wurden Tetramethylammoniumjodid, Cetyltrimethylammoniumbromid, Benzyltriethylammoniumchlorid, Phenyltrimethylammoniumjodid) nicht der Fall ist. Wir nehmen deshalb an, dass beim Erhitzen von Natriumthiosulfat mit Jodmethylaten cyclischer aromatischer Stickstoffbasen zunächst die Umsetzung:



erfolgt, die zu einem bisher unbekannten Typus von BUNTE's Salzen führt, und dass anschliessend daran die für BUNTE's Salze charakteristische pyrolytische Disulfidbildung unter Abspaltung von Schwefeldioxyd nach (1) erfolgt. Im Einklang mit dieser Annahme steht, dass die Schwefeldioxydabspaltung auch bei Erhitzung anderer quaternärer Ammoniumsalze analoger Konstitution mit Natriumthiosulfat eintritt. Demnach ist (4) nur ein Spezialfall der allgemeinen Umsetzung:



Die Realisierung der Bildung von BUNTE's Salz nach (5) und dessen daran anschliessende Pyrolyse nach (1) gestattet zunächst den Nachweis von quaternisierten cyclischen aromatischen Basen. Weiterhin ist es möglich, hierhergehörige tertiäre Basen dadurch nachzuweisen, dass man sie zunächst durch Behandeln mit Methyljodid quaternisiert und hierauf die Sinterung mit Natriumthiosulfat vornimmt. Es ist dann die pyrolytische Abspaltung von Schwefeldioxyd beweisend für das Vorliegen von quaternisierten bzw. quaternisierbaren cyclischen aromatischen Basen. Zum Nachweis von Schwefeldioxyd kann die Blaufärbung von mit Wasserstoffperoxyd befeuchtetem Kongopapier herangezogen werden, sofern bei der Pyrolyse nicht etwa flüchtige Basen entstehen. In solchen Fällen ist es empfehlenswert, ein mit saurer Ferri-ferricyanid-Lösung getränktes Filtrerpapier zu verwenden, auf dem bei Kontakt mit Schwefeldioxyd Berliner Blau entsteht<sup>5).</sup>

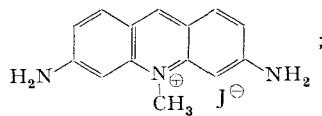
**Experimentelles.** — 1. *Nachweis von quaternisierten cyclischen aromatischen Basen.* — *Arbeitsweise:* In einer Mikroeprouvette wird ein Tropfen der Probelösung oder eine kleine Menge der festen Probe mit einigen cg Natriumthiosulfat vereinigt. Die Eprouvette wird in ein auf 110° vorgewärmtes Glycerinbad gebracht und auf 180° aufgeheizt. Das Natriumthiosulfat schmilzt zuerst in seinem Kristallwasser, verliert dann dieses und wird fest. Das offene Ende der Eprouvette wird mit einem Scheibchen von mit Wasserstoffperoxyd befeuchtetem Kongopapier oder mit Ferri-ferricyanid-Lösung befeuchtetem Filtrerpapier bedeckt. Ein positiver Ausfall des Nachweises wird durch die Bildung eines blauen Fleckes auf dem Reagenspapier angezeigt.

*Reagenzien:* 1. Natriumthiosulfat; 2. Kongopapier; 3. Wasserstoffperoxyd, 10-proz.; 4. Ferri-ferricyanid-Lösung: Frisch bereitete Mischung gleicher Teile 8-proz. Essigsäure, 1-proz. Eisen(III)-sulfat-Lösung und 0,4-proz. Kaliumferricyanid-Lösung.

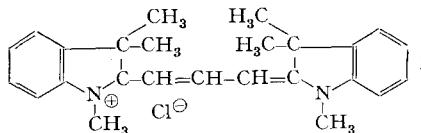
<sup>5)</sup> G. B. HEISIG & A. LERNER, Ind. Engng. Chem., analyt. Ed., 13, 843 (1941).

Der Nachweis ergab bei Überprüfung nachstehender Verbindungen Erfassungsgrenzen von 5–10  $\gamma$ : N-Cetylpyridiniumbromid; N-Äthylchinoliniumjodid; N-Methyl- $\alpha$ -picoliniumjodid; N-Methyl- $\gamma$ -picoliniumjodid;

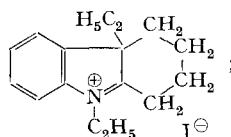
Trypaflavin



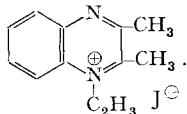
Astraphloxin FF



9,11-Diäthyl-1,2,3,4-tetrahydrocarbazoleniumjodid

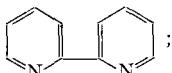


N-Methyl-2,3-Dimethylchinoxaliniumjodid

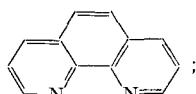


2. Nachweis von quaternisierbaren cyclischen aromatischen Basen. – Arbeitsweise: In einer Mikroeprouvette wird ein Tropfen der ätherischen Probelösung oder eine kleine Menge der festen Substanz mit einigen Tropfen Methyljodid versetzt und nach einigen Minuten das überschüssige Methyljodid durch Erwärmung im siedenden Wasserbad vertrieben. Weitere Behandlung wie unter 1. beschrieben. Substanzen, die schwer quaternisierbar sind, werden zweckmäßig in einem geschlossenen Röhrchen mit Methyljodid einige Stunden auf 100° erwärmt.

Der Nachweis ergab bei Überprüfung mit nachstehenden Verbindungen Erfassungsgrenzen von 10–20  $\gamma$ : Pyridin; Chinolin;

 $\alpha,\alpha$ -Dipyridyl

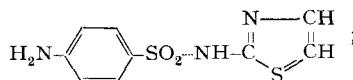
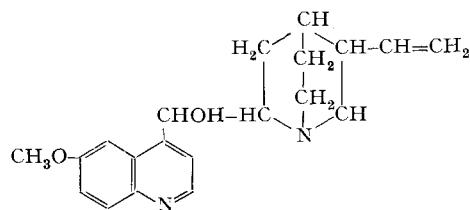
Phenanthrolin



Isonicotinsäurehydrazid



Sulfathiazol

Chinin  
(Chininchlorhydrat)

Saure Verbindungen, die für sich Natriumthiosulfat bei 120° zersetzen, dürfen bei beiden Nachweisen nicht zugegen sein.

Wir danken an dieser Stelle dem CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS für die Unterstützung bei der Durchführung unserer Untersuchungen, sowie Herrn Prof. Dr. P. KARRER, Zürich, für die Überlassung von Präparaten.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Tüpfelreaktion zum Nachweis von quaternisierten cyclischen aromatischen Basen (und von tertiären Basen dieses Typus nach Quaternarisierung mittels Methyljodid) durch Erhitzen mit Thiosulfat beschrieben.

Laboratorio da Produçāo Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro,  
und Forschungslaboratorium der Firma Lobachemie, Wien XIX

### 263. Recherches dans la série des cyclitolos XXVIII

#### Sur la configuration du laminitol

par Th. Posternak et J.-G. Falbriard

(22 IX 60)

On connaît actuellement deux C-méthyl-inositols naturels. Le plus anciennement décrit est le mytilitol, composé optiquement inactif retiré d'abord des muscles obturateurs de moules (*Mytilus edulis*)<sup>1)</sup>, puis retrouvé chez d'autres mollusques<sup>2)</sup> ainsi que dans des algues<sup>3)</sup><sup>4)</sup>; il représente le C-méthyl-scyllitol XII<sup>5)</sup>.

Un autre C-méthyl-inositol, le laminitol, a été isolé de *Laminaria cloustoni* et de diverses autres algues<sup>4)</sup><sup>6)</sup>. Cette substance est optiquement active; LINDBERG & WICKBERG<sup>7)</sup> ont établi récemment sa configuration relative par les réactions suivantes:

Par traitement au moyen de l'oxygène en présence de platine, le laminitol se convertit en un C-méthyl-inosose qui, par réduction au moyen de l'amalgame de sodium, fournit du mytilitol (XII); le laminitol ne diffère ainsi de son stéréo-isomère que par la configuration d'un carbone asymétrique et représente donc un C-méthyl-ms-inositol. Pour établir l'emplacement du groupe méthyle, les chimistes suédois soumirent l'hexa-acétyl-laminitol (III) à une pyrolyse à 300°. Par élimination d'acide acétique, il se forme ainsi un penta-O-acétyl-méthylène-cyclohexane-pentol V. Ce dernier, traité successivement par le permanganate et le tétra-acétate de plomb, fournit le dérivé penta-acétylé d'un inosose qui, sans être isolé, fut identifié par son produit d'hydrogénéation catalytique, l'épi-inositol (I): il s'agit donc d'un des antipodes de l'épi-ms-inosose (VI). Si l'on considère comme exclue toute trans-

<sup>1)</sup> B. C. P. JANSEN, Z. physiol. Chem. 85, 231 (1913); D. ACKERMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 54, 1938 (1921).

<sup>2)</sup> D. ACKERMANN & R. JANKA, Z. physiol. Chem. 296, 283 (1954); 298, 65 (1954).

<sup>3)</sup> B. LINDBERG, Acta chem. scand. 9, 1323 (1955).

<sup>4)</sup> B. WICKBERG, Acta chem. scand. 11, 506 (1957).

<sup>5)</sup> TH. POSTERNAK, Helv. 27, 457 (1944).

<sup>6)</sup> B. LINDBERG et coll., Acta chem. scand. 8, 1547, 1875 (1954); 9, 168, 1027, 1393 (1955).

<sup>7)</sup> B. LINDBERG & B. WICKBERG, Ark. Kemi 13, 447 (1959).