

**92. Hermann Leuchs¹⁾: Über die violette und die grüne Farb-
reaktion des Kakothelins. (Über Strychnos-Alkaloide, XXXI.)**

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

(Eingegangen am 11. Februar 1922.)

Nachdem das Kakothelin als ein Chinon der Formel $C_{21}H_{21}O_7N_3$, HNO_3 sicher erkannt²⁾ worden war, mußte die Farb-reaktion, die es mit Zinnchlorür oder schwefliger Säure zeigt, von neuem untersucht werden. Denn die Auffassung, daß dabei ein Übergang dieses Nitrats und anderer Salze der Kakothelinbase in isomere grüne und violette Verbindungen mit Säure³⁾ stattfindet, beruhte bei der Unsicherheit einer Entscheidung durch die Analyse zum guten Teil darauf, daß das Kakothelin nicht als Chinon angesehen wurde, und deshalb kein Anlaß für die allein in Betracht kommende Aufnahme von 2 H-Atomen gegeben war.

Eine solche liegt nun in der Tat doch vor; somit erfolgt die Reaktion wenigstens für die violetten Produkte nach folgender Gleichung:



Auf diese Formel mit H_{23} stimmen die alten Analysen des violetten Chlorids, Nitrats und des nicht ganz einfarbigen Sulfats besser als auf $C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot X$, und auch die Verbrennung einiger in anderer Weise dargestellten Proben violetter Salze, darunter des Hydrobromids und der Dimethylsulfat-Verbindung $C_{21}H_{23}O_7N_3$, $(CH_3)_2SO_4$ bestätigte die neue Formel.

Ihre Gewinnung erfolgte so, daß man aus dem rotvioletten Chlorid die freie Base mit 1 Mol. Lauge bei Luftausschluß, um Oxydation zu vermeiden, fällte. Man erhielt dunkelviolette Krystalle der erwarteten Formel $C_{21}H_{23}O_7N_3$. Der Gehalt an Mineralsäure ist also für die Farbe ohne Bedeutung.

Aus der freien Base ließen sich beliebige Salze leicht erhalten, wenn man die entsprechenden Säuren zufügte, wobei man Luft wegen der Oxydierbarkeit der Base ausschloß. Man konnte so auch zum violetten Sulfat gelangen, das aus dem Sulfat der Kakothelinbase mit Schwefeldioxyd nicht einheitlich farbig zu gewinnen war.

Diese violetten Salze wurden im Einklang mit ihrer Auffassung als Reduktionsprodukte durch oxydierende Mittel wie Salpetersäure, Ferrisalze, ja schon durch Stehen in Wasser an der Luft in die gelben Salze der Kakothelinbase zurückver-

¹⁾ Einige Versuche sind der Dissertation von Hrn Kachrn entnommen. Sie werden mit (K) hervorgehoben.

²⁾ vergl. Abhandl. XXX, B. 55, 564 [1922]. ³⁾ B. 43, 1042 [1910].

wandelt. Bei Luftausschluß waren dagegen die wäßrigen Lösungen beständig, selbst ammoniakalische längere Zeit. Der freiwillige Rückgang der violetten über die braunen, die grünen Salze liefernden Lösungen zu den gelben wurde schon früher beobachtet, aber damals als Rückisomerisierung angesehen, da der Luft keine Bedeutung dabei zugeschrieben wurde. Auf der andern Seite muß nun auch die Bildung des violetten Nitrats durch bloßes Kochen des reinen Kakothelins in Wasser¹⁾ nicht mehr als Isomerisierung, sondern als eine Reduktion angesehen werden, wobei der Wasserstoff nur von einem Teil des Kakothelins selbst geliefert sein kann.

In den violetten Salzen liegen also sicher Reduktionsprodukte vor: es müssen die Hydrochinonsalze sein, die den Salzen der Kakothelinbase, die ein Chinon ist, entsprechen.

Auffallend ist nur, daß der Übergang zum Hydrochinon mit einer so außerordentlichen Vertiefung der Farbe verknüpft ist. Dies führt nun zur Vermutung, daß durch die Reduktion die chinoide Gruppierung zwar zunächst verschwunden, dann aber durch eine andere chinoide ersetzt sei. In welcher Weise dies geschehen sein mag, dafür scheint das Verhalten des violetten Körpers, der kurz »Nitro-hydrochinon« genannt sei, bei der Acetylierung und der Veresterung einen Anhalt zu geben.

Bei der Einwirkung von Methyl- oder Äthylalkohol und Salzsäure entstanden bei Gegenwart von Aceton violette Monoestersalze, $C_{23}H_{25}O_7N_3, HCl$ und $C_{23}H_{27}O_7N_3, HCl$. Bei stärkerer Veresterung ohne Aceton bildeten sich über die bisweilen isolierbaren Monoester als Endprodukte krystallisierte violette Salze von Diestern: $C_{23}H_{27}O_7N_3, HCl$ ²⁾ und $C_{25}H_{31}O_7N_3, HCl$.

Betrachtet man die zunächst abgeleitete aufgelöste Formel des »Nitro-hydrochinons«:



so ergibt sich nur die Möglichkeit zur Bildung eines Monoesters: CO_2Alk . Es fehlt also zunächst die zweite veresterbare Säuregruppe. Man kann sich eine solche nur durch den Übergang der Nitro- in die Isonitrogruppe: $:C:N \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix} \rightarrow :C:N \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ entstanden denken. Damit hat man zugleich eine neue chinoide Anordnung; denn das H-Atom kann nur entweder aus den Hydroxylen

¹⁾ B. 43, 1047 [1910].

²⁾ Aus stark saurem, kaltem Methylalkohol fielen citronengelbe Tafeln $C_{23}H_{27}O_7N_3, HCl + 2HCl + 3CH_4O$, die in der Wärme und aus Methylalkohol die violette Form mit $1HCl$ lieferten.

und dem Aufarbeiten mit Bicarbonat ein rotgelbes, acetyl-freies Anhydrid geliefert, worin die Gruppen $\text{CO.N}; ; \text{C.O.N.CH}_3$ (Phenolbetain) und $:\text{C}(\text{OH})$ angenommen werden mußten. Bei der Einwirkung von Säuren lagerte sich 1 Mol. an das Betain an, z. B. zu $:\text{C}(\text{OH}) \text{Cl.N}(\text{CH}_3)$, so daß im Molekül beide Phenol-Hydroxyle freigelegt waren. Aber trotzdem blieb die Farbe gelb bis rotgelb.

Man muß deshalb schließen, daß es die $:\text{NH}$ -Gruppe des »Nitrohydrochinon« ist, die den Wasserstoff an die Nitrogruppe abgibt und dadurch diese in die *aci*-Form überführt. Die damit entstehende chinoide Gruppierung erzeugt dann die tiefviolette Farbe des Umlagerungsproduktes.

Es sei hier angeführt, daß Hantzsch und Opolski¹⁾ einen violetten *aci*-Äther des Hexanitro-diphenylamins dargestellt haben, der nach der Beschreibung in seiner nicht gewöhnlichen Farbe durchaus unseren Stoffen gleicht, wenn auch die schon erwähnten chemischen Unterschiede bestehen.

Um nun auch für die in einheitlich graugrüner Farbe bei der Reduktion des Kakothelins entstehenden Salze eine Erklärung zu finden, die sich hier als Zwischenprodukte bilden, wie bei der Rückoxydation mit Luft, so ist die Annahme einfacher Mischungen der gelben und violetten Salze nicht wahrscheinlich, da solche Gemenge dargestellt wurden, fest und in Lösung, und ein anderes Aussehen hatten. Es sind in ihnen wohl eher chinhydron-artige Verbindungen zu sehen, wobei das Kakothelinsalz als Chinon und das noch nicht umgelagerte wahre »Nitrohydrochinon« als Hydrochinon-Bestandteil wirken.

Beschreibung der Versuche.

Freies »Nitrohydrochinon« (K.).

0.50 g des violetten Hydrochlorids wurden unter Durchleiten von Wasserstoff bei 100° in 20 ccm Wasser gelöst und mit 1 ccm *n*-Lauge versetzt. Es entstand ein Niederschlag von violetten Prismen, den man bei 0° absaugte und mit Wasser, Aceton und Äther wusch. Die Ausbeute an chlorfreier Substanz war 0.4 g.

Sie verlor bei 80° und 15 mm 6.46 und 6.48 %. Für 1½ Mol. H₂O sind 5.92 % berechnet.

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_3$ (429). Ber. C 58.77, H 5.36.

Gef. » 58.73, 58.91, » 5.21, 5.32.

Der Körper ist in kaltem Wasser kaum, in heißem und in Methylalkohol nur unter Veränderung durch die Luft löslich. In

¹⁾ B. 41, 1745 [1908].

wäßrigem Ammoniak löst er sich unter Wasserstoff mit rotvioletter Farbe, in 2—2½ Mol. Alkali ebenfalls, bei mehr ist die Lösung dunkelblau. Ansäuern nach nicht zu langer Zeit gibt eine violette Lösung.

Sulfat des »Nitro-hydrochinons« (K.).

Dieses Salz konnte durch Reduktion des »Nitro-chinon-Sulfats« mit Schwefeldioxyd nicht einheitlich und völlig reduziert erhalten werden. Auch neue Versuche, z. B. Erhitzen im Rohr mit 2.5-n. Säure, die bei 0° mit Dioxyd gesättigt war, führten nicht zum Ziele. Als jedoch 0.5 g freie Base im Wasserstoffstrom mit 5 ccm 2.5-n. Schwefelsäure übergossen wurden, erfolgte Lösung und Abscheidung einer tiefvioletten amorphen Masse, die bei gelindem Erwärmen wieder gelöst, dann in Drusen schiefer vierseitiger Tafeln auskristallisierte. Man saugte sie ohne Waschen ab und trocknete sie auf Ton.

Der Verlust bei 95° und 15 mm war 10.3 %. Für 3 Mol. H₂O sind 9.3 % berechnet.

C₂₁H₂₃O₇N₃, H₂SO₄ (527). Ber. C 47.82, H 4.74.
Gef. » 48.10, 47.69, » 4.89, 4.65.

Bei den mit SO₂ hergestellten nicht einfarbigen Proben ergab sich früher
Gef. C 47.98, 47.77, H 4.76, 4.75.

Das einheitlich violette Salz ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Die Lösung wird an der Luft schnell gelb und scheidet das Sulfat des »Nitro-chinons« ab.

Auch die anderen Salze des »Nitro-hydrochinons« lassen sich so darstellen, am besten im Wasserstoffstrom und das Nitrat ohne Erwärmen.

Die alte Analyse des Hydrochlorids¹⁾ stimmt besser auf die neue Formel mit 2 H-Atomen mehr:

C₂₁H₂₃O₇N₃, HCl + 2H₂O (501.5). Ber. C 50.21, H 5.58, H₂O 7.2.
Gef. » 50.74, » 5.61, » 7.3.

C₂₁H₂₃O₇N₃, HCl (465.5). Ber. C 54.14, H 5.15.
Gef. » 54.47 » 5.11 (neue Analyse
des getr. Salzes).

Dementsprechend kann es nicht nur durch Luft oder Salpetersäure, wie früher mitgeteilt, in die Salze des »Nitro-chinons« verwandelt werden; auch wäßriges Eisenchlorid gibt beim Erwärmen sofort das gelbe Hydrochlorid des Chinons.

Auch für das violette Nitrat gibt die neue Formel eine bessere Übereinstimmung mit den alten Analysenzahlen:

C₂₁H₂₃O₇N₃, HNO₃ (492). Ber. C 51.22, H 4.88.
Gef. » 51.39, » 5.13.

¹⁾ B. 43, 1045 [1910].

Das Hydrobromid aus der freien Base gab nach dem Umlösen im H-Strom aus verd. Bromwasserstoffsäure schwer lösliche, blauviolette 4- bis 6-seitige Prismen, die bei 80° und 15 mm 1.34 % verloren.

$C_{21}H_{23}O_7N_3, HBr$ (510). Ber. C 49.41, H 4.70, Br 15.68.

Gef. » 49.20, » 4.65, » 15.62.

Ferribromid lieferte sofort das gelbe Bromid der Kakothelinbase, das zum Vergleich aus ihr dargestellt wurde. Es löst sich in etwa 100 Tln. Wasser von 100° und scheidet sich besonders auf Zusatz von Säure in 3-, 4- und 6-seitigen Tafeln und Prismen ab.

Der Verlust bei 80° und 15 mm war 1.63 %. Für $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O sind 1.7 % berechnet.

$C_{21}H_{21}O_7N_3, HBr$ (508). Ber. Br 15.72. Gef. Br 15.69.

Dimethylsulfat-Verbindung des »Nitro-hydrochinon« (K.).

Als 1 g gepulverte freie Base mit 40 ccm Methylalkohol und $\frac{1}{3}$ g reinem Methylsulfat im H-Strom erhitzt wurde, ging sie mit rotvioletter Farbe in Lösung und beim Abkühlen krystallisierten reichlich trapezförmige, dunkelviolette Prismen aus.

Sie verloren bei 80° im Vakuum kaum an Gewicht.

$C_{23}H_{29}O_{11}N_3S$ (555). Ber. C 49.73, H 5.23.

Gef. » 49.55, » 5.20.

Das Salz ist in Wasser ziemlich leicht, in warmem Methylalkohol schwer löslich. An der Luft werden die Lösungen gelb.

Methylester des »Nitro-hydrochinon«-Hydrochlorids.

In eine Mischung von 40 ccm Methylalkohol, 20 ccm Aceton und 1 g salzsaurem »Hydrochinon« leitete man 5 g Chlorwasserstoff und etwas Schwefeldioxyd, kochte dann 20—30 Min. bis zur völligen Lösung und filtrierte. Beim Abkühlen erhielt man 0.6 g rotviolette, schiefe abgeschnittene Prismen. Durch Umlösen aus 18 ccm heißem Methylalkohol mit etwas Schwefeldioxyd gewann man 0.4 g der gleichen Krystalle. Zuweilen schieden sich später auch Drusen fast schwarzer, langer Nadeln aus.

Der Verlust bei 95° und 15 mm war 6 %; die ganz geringen dauernden Abnahmen bei 135° wurden nicht mehr berücksichtigt.

$C_{22}H_{25}O_7N_3, HCl$ (479.5). Ber. C 55.06, H 5.42.

Gef. » 55.08, » 5.60.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, in Aceton ziemlich schwer. Mit Alkali entsteht über blauviolett und grün sehr schnell eine gelbe Lösung.

Methylester des »Methyl-nitro-hydrochinon« -
Hydrochlorids (K.).

In 40 ccm Methylalkohol mit 1 g salzsaurem Salz leitete man bis zur Lösung trockne Salzsäure und zugleich etwas Schwefeldioxyd, filtrierte und dunstete die violette Flüssigkeit über Schwefelsäure und Kali bis auf 10 ccm ein. Man erhielt 0.9 g citronengelbe Tafeln, die man nach dem Abgießen der bräunlichen Lauge im evakuierten Exsiccator auf Ton 1—2 Stdn. trocknete.

0.2219 g Sbst.: 0.1504 g AgCl. — 0.2000 g Sbst. verloren bei 100° und 15 mm 0.0531 g, wovon viel HCl war.

$C_{23}H_{27}O_7N_3, HCl + 2HCl + 3CH_4O$ (662.5).

Ber. HCl 16.53, 2 HCl + 3 CH₄O 25.51.

Gef. » 17.24*, 16.48, » 26.54*, 25.7.

Der Stern zeigt das gleiche Präparat an.

Das Salz wurde beim Trocknen bei 100° dunkelviolett, sehr schnell auch an der Luft. Das lufttrockne Salz verlor bei 100° nur 9.6 %.

Auch aus heißem Methylalkohol krystallisierte es in violetten Prismen.
 $C_{23}H_{27}O_7N_3, HCl + 3H_2O$ (547.5). Ber. H₂O 9.86. Gef. H₂O 9.52, 9.6, 9.58.
 $C_{23}H_{27}O_7N_3, HCl$ (493.5). Ber. C 55.93, H 5.67, (O CH₃)₂ 12.56.
Gef. » 56.04, 56.21, » 5.46, 5.86, » 12.34.

Das violette Salz ist in Wasser und warmem Methylalkohol leicht löslich. Aus kaltem Wasser erhält man durch Eindunsten feine Nadeln. Die Lösung in Lauge oder Ammoniak ist violett und an der Luft lange beständig, wird aber schließlich auch gelb.

Äthylester des »Nitro-hydrochinon«-Hydrochlorids.

3 g salzsaures »Hydrochinon« behandelte man in 60 ccm absol. Alkohol und 30 ccm Aceton mit Chlorwasserstoff und erwärmte schließlich noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade. Die filtrierte violette Lösung schied bei 15° 2.2 g rotviolette schiefe vierseitige Blättchen ab, die man aus 50 R.-Tln. absol. Alkohol umkrystallisierte und an der Luft trocknete.

$C_{23}H_{27}O_7N_3, HCl + 2H_2O$ (493).

Ber. H₂O 7.30. Gef. H₂O 7.35 (bei 95° und 15 mm).

$C_{23}H_{27}O_7N_3, HCl$ (457). Ber. C 55.93, H 5.67.

Gef. » 56.10, 56.07, » 5.90, 5.48.

Das Salz ist in Wasser leicht, in Aceton ziemlich schwer löslich. In alkalischer Lösung tritt fast sofort durch Oxydation gelbe Farbe auf.

Bei weiterem Verestern in reinem Alkohol entstanden die violetten Prismen und roten Nadeln der Diäthylverbindung, die beim Eindunsten im Exsiccator herauskamen.

Äthylester des »Äthyl-nitro-hydrochinon«-Hydrochlorids.

1 g »Hydrochinon-Hydrochlorid« behandelte man in 35 ccm absol. Alkohol bis zur völligen Lösung mit Chlorwasserstoff und wenig Schwefeldioxyd. Dann engte man im Exsiccator auf 20—25 ccm ein, wobei sich am Rande sechsseitige violette Prismen absetzten. Nach dem Aufkochen und Wiederabkühlen erschienen daneben ziegelrote, feine Nadeln. Man saugte sie ab und brachte sie auf Ton. Beim Abpressen an der Luft wurden auch die violetten Krystalle schnell rot, so daß das lufttrockne Salz von einheitlicher Farbe war

Es verlor bei 100° und 15 mm nur 1.6 %.

0.2094 g getr. Subst.: 0.4412 g CO₂, 0.1174 g H₂O.

C₂₅H₃₁O₇N₃, HCl (521.5). Ber. C 57.53, H 6.14.

Gef. » 57.47, » 6.23.

Das Salz löst sich violett sehr leicht in Wasser. Salzsäure fällt es daraus violett und amorph. Aus absol. Alkohol, worin es schwer löslich ist, fallen in der Hitze rote Nadeln, in der Kälte violette, breite, domatische Prismen. Laugen lösen mit violetter Farbe, diese Lösung ist an der Luft viel länger beständig als die des Monoesters die violette Lösung in Ammoniak wird ziemlich schnell grün und gelb.

Mono- und Diacetyl-»nitro-hydrochinon«-anhydrid.

2 g salzsaures Salz des violetten Hydrochinons erhitzte man mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid im Wasserstoffstrom 3 Stdn. auf 100°. Dann saugte man von etwa unverändertem Salz (bis 0.2 g) ab und erwärmte das rotgelbe Filtrat noch ¼ Stde., worauf man im Vakuum zur Trockne dampfte und den rotgelben, nicht krystallisierbaren Rückstand in 20 ccm kaltem Wasser aufnahm. Man versetzte mit 3 g Kaliumbicarbonat, wobei aus der schwach alkalischen Lösung ein dunkelgelber Körper teils sofort amorph ausfiel (I.), teils aus dem Filtrat in kleinen Prismen krystallisierte (II.). Beide Proben wurden gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet. Ihre ganze Menge war 0.8—1.0 g.

Sie verloren bei 100° unter 15 mm über P₂O₅ I. 1.34 %, II. 1.2 und 1.44 %.

C₂₅H₂₅O₈N₃ (495). Ber. C 60.61, H 5.06, N 8.48.

Gef. I. » 60.74, 60.57, » —, 4.95, » 8.42, 8.54.

» II. » 60.90, » 5.37, » 8.80.

Es liegt also der gleiche Körper vor. Mit Ammoniak, Laugen oder Bromwasserstoffsäure färben sich beide Proben violett. Sie sind in Wasser und Alkoholen sehr schwer löslich, leicht in Säuren.

Das Umlösen aus 150 R.-Tln. heißem Methylalkohol brachte große Verluste durch Bildung amorpher Flocken, die in Wasser leicht

löslich, mit Bicarbonat hellrote Prismen abschieden. Es handelte sich offenbar um ein durch Verseifung entstandenes Acetat. Das alkoholische Filtrat gab, mit Wasser verdünnt, deshalb nur wenig der gelben unveränderten Prismen:

$C_{25}H_{25}O_8N_3$. Ber. N 8.48. Gef. N 8.76.

Rote Krystalle wurden gleich erhalten (zu 50 %), als die gelben in einer Mischung von 150 R.-Tln. Alkohol und 50 Tln. Wasser gekocht wurden. Schon in der Hitze fielen Tetra- oder Oktaeder aus. Sie waren in Wasser nicht, in sehr verdünnten Säuren gelb löslich.

Sie verloren bei 100° im Vakuum 5.02 und 4.98 %.

6.28 mg wasserfr. Sbst.: 0.533 ccm N (28°, 755 mm, 50-proz. KOH). —
0.116 g wasserfr. Sbst.: 9.4 ccm N (19°, 776 mm, H₂O).

$C_{23}H_{23}O_7N_3$ (453). Ber. C 60.93, H 5.08, N 9.27.

Gef. » 61.22, » 5.60, » 9.56, 9.48.

Der Körper verfärbt sich von 230° an. Mit Laugen oder Bromwasserstoffsäure wird er violett. Sulfat und Hydrochlorid sind schwer löslich und krystallisieren in Prismen, das Hydrobromid in Blättchen.

93. Hugo Weil und E. Moser: Über die Einwirkung von Natriumbisulfit auf Nitroverbindungen der Benzol-Reihe¹⁾.

[Mitteilung aus d. Chem. Laboratorium Dr. H. Weil, München.]

(Eingegangen am 30. Januar 1922.)

Sulfaminsäuren der aromatischen Reihe sind bisher nur auf Umwegen erhalten worden²⁾. Nur Smit³⁾ gibt an, daß er durch Reduktion von Nitro-benzol mit schwefligsaurem Ammonium phenylsulfanilsaures Ammonium erhielt, das nach der von ihm aufgestellten Formulierung identisch ist mit phenyl-sulfaminsaurem Ammonium. Die Ausbeute war aber so gering, daß er für eine Analyse die aus dreimal 60 g Nitro-benzol gewonnenen Produkte vereinigen mußte.

Demgegenüber hat der eine von uns gefunden⁴⁾, daß die Sulfaminsäuren in einer ganzen Anzahl von Fällen, vielleicht sogar immer, die primären Reduktionsprodukte von Nitroverbindungen der Benzol-Reihe mit Bisulfiten sind.

¹⁾ Diese Arbeit wurde schon im Jahre 1908 ausgeführt. Seitdem ist das Studium dieser Vorgänge durch weitere Arbeiten in meinem Laboratorium zu einem gewissen Abschluß gebracht worden. H. Weil.

²⁾ B. 8, 1442 [1875].

³⁾ B. 23, 1636 [1890]; 28, 3162 [1895]; 30, 654 [1897]; 31, 984, 1234 [1898].

⁴⁾ D. R. P. 151 134.