

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

72. Jahrg. Nr. 8. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 1483—1642 — 2. August

## 246. Hermann Leuchs und Hua-hsien Lawrence Louis: Über die Umlagerung der Nitrochinone aus Pseudo-brucin und Dihydro-pseudo-brucin (Über Strychnos-Alkaloide, 107. Mittel.).

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

(Eingegangen am 24. Juni 1939.)

Zwar gibt das *ps*-Brucin ebenso wie das Brucin selbst und dessen meiste Derivate über ein rotes *o*-Chinon ein dunkelgelbes Nitrochinon-Hydrat-Salz, aber dann tritt ein Unterschied insofern auf, als das Nitrochinon aus *ps*-Brucin nur in stark saurer Lösung beständig ist. Sonst geht es in einen tiefroten, nicht mehr basischen, isomeren oder dimeren Stoff ( $C_{21}H_{21}O_8N_3$ )<sup>1)</sup> über. Dessen Verhalten spricht dafür, daß er kein Chinon mehr ist: denn Schweflige Säure reduzierte ihn selbst bei 100° nicht mehr, während sie vor der Umwandlung schon in der Kälte einwirkte. Auch Oxim-Bildung blieb nun aus.

Entsprechend führte auch die katalytische Hydrierung nur zu einem Verbrauch von 8 H-Äquivalenten gegen 10 zuvor. Das entstandene Produkt ließ sich mittels Acetons krystallisiert gewinnen. Es hatte die Formel  $C_{24}H_{29}O_6N_3 \cdot HClO_4$  eines Isopropylidenderivates von  $C_{21}H_{25}O_6N_3$ , wonach nur Reduktion der Nitrogruppe und der Lückenbindung erfolgt war. Für die Umsetzung mit dem Aceton stehen die Aminogruppe und die ihr benachbarten 2 *o*-Phenolhydroxyle zur Verfügung.

Die Reduktion des roten Stoffes mit Zinn und Salzsäure lieferte ein Produkt  $C_{21}H_{23}O_6N_3 \cdot HCl + \frac{1}{2} H_2O$  oder  $(C_{21}H_{23}O_6N_3 \cdot HCl)_2 + H_2O$ . Danach scheint nur die Nitrogruppe umgewandelt zu sein, während, wie zu erwarten war, die C:C-Anordnung nicht angegriffen worden ist. Bemerkenswert ist, daß die ursprüngliche Gruppe C(OH).N(b) nicht, wie unter den gleichen Bedingungen beim *ps*-Brucin selbst oder dem Nitrochinon daraus reduziert worden ist. Das betreffende Hydroxyl scheint demnach irgendwie festgelegt zu sein.

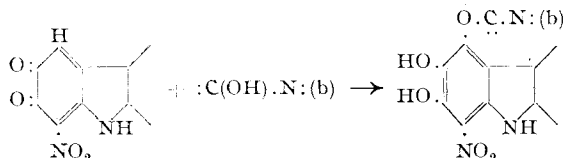
Wegen der Formel gibt noch das fest gebundene halbe Mol. Wasser einige Bedenken; es mag auf Molekül-Verdopplung hinweisen.

Ebensowenig führte die Reduktion des roten Nitrokörpers mit Zinkstaub in Acetanhydrid zur Entfernung des O-Atoms aus C(OH).N(b). Das isolierte Produkt ( $C_{27}H_{29}O_9N_3 \cdot HClO_4$ )<sub>n</sub> ist als Triacetylderivat von  $C_{21}H_{23}O_6N_3 \cdot HClO_4$  anzusehen, womit obige Formel des Hydrochlorids bestätigt wird.

1) B. 72, 498 [1939].

Acetylen können von der  $\text{NH}_2$ -Gruppe und den beiden Hydroxylen aufgenommen werden:

Zur Deutung der Reaktion, die zu dem roten Nitrokörper führt, ist zu beachten, daß sie nur beim *ps*-Brucin und dessen Derivaten beobachtet wird. Die neu entstandene Gruppe:  $\text{C}(\text{OH})\cdot\text{N}:(\text{b})$  wird also an ihr beteiligt sein, ferner muß zugleich das Nitrochinon in ein Hydrochinon übergehen. Eine solche Reaktion wäre in Teilformeln folgende:



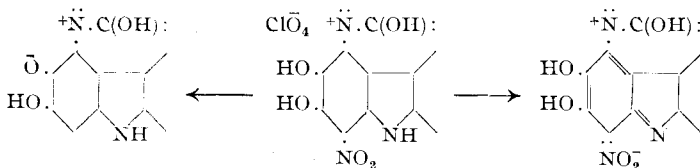
Außerdem bleibt noch die Möglichkeit nicht auf  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ansprechender chinoider Isonitro-Tautomerer: mit  $\text{O}:\text{C}:\text{C}:\text{N}:\text{O}(\text{OH})$  oder dann wohl eher  $(\text{HO})\text{ON}:\text{C}:\text{C}:\text{N}.$ , in denen die Gruppe  $\text{NO}_2\text{H}$  das (b)-N-Atom neutralisiert, das sonst keine Salze mehr bildet. Der zweifelhafte Punkt dieser Erklärung ist, daß aus räumlichen Gründen eine Anlagerung der Gruppe  $:\text{C}(\text{OH})\cdot\text{N}:$  an den aromatischen Kern des Brucins kaum stattfinden kann, wenigstens nicht intramolekular, es müßten sich also 2 Moleküle umgekehrt aneinander lagern und nach obigem Schema eine dimere Verbindung liefern. Für die deshalb wichtige Molekulargewichts-Bestimmung haben sich leider bisher keine geeigneten Voraussetzungen ergeben.

Drei Gründe sprechen für eine Beteiligung des Hydroxyls neben dem (b)-N-Atom. Dessen Anwesenheit ist der einzige Unterschied gegenüber dem Brucin; ferner ist es sehr reaktionsfähig: es bildet schon in alkoholischer Lösung Äther und schließlich hat es in den roten Stoffen seine Entfernenbarkeit durch Metall-Reduktion verloren.

Auch für eine Anlagerung des (b)-N-Atoms an die Chinon-Gruppierung gelten die gleichen räumlichen Einschränkungen. Da es aber fast in derselben Weise im Brucin vorhanden ist, sollte auch dort die analoge, jedoch nicht beobachtete Reaktion eintreten. Es würden so ebenfalls Phenolbetaine entstehen können, wie sie O. Diels und Kassebart<sup>2)</sup> aus *p*-Chinon und Pyridinsalz erhalten haben, oder dem Brenzcatechin-pyridin-betain von Barnett<sup>3)</sup> analoge Stoffe:



In unserem Fall: dimolekulare Phenol- oder *aci*-Nitrobetaine:



<sup>2)</sup> A. 530, 51 [1937].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1923, 514.

Die alicyclische Doppelbindung des *ps*-Brucins hat mit der Entstehung des roten Nitrokörpers nichts zu tun. Denn wir konnten die gleichen Versuche auch beim Dihydro-*ps*-brucin<sup>4)</sup> durchführen.

Bei dessen Darstellung durch katalytische Hydrierung des *ps*-Brucins muß vorsichtig gearbeitet werden, denn es wurde beobachtet, daß die Reduktion unter verschiedenen Bedingungen weiterging, so daß schließlich nicht unerhebliche Mengen von Dihydrobrucin entstanden, die allerdings ziemlich leicht zu entfernen waren.

Das Dihydro-*ps*-brucin gab mit 5-*n*. HNO<sub>3</sub> ebenfalls eine tiefrote Lösung des *o*-Chinons, das indes nur als farbloses Hydrochinon-Perchlorat nachgewiesen wurde. Das Nitrochinon-Hydrat hatte die erwartete Zusammensetzung C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> und lieferte ebenfalls ein Monoxim und ein Monosemicarbazon, gab auch mit Schwefliger Säure leicht das tiefviolette Nitrohydrochinon-Hydrat-Salz. Die Umlagerung des gelben Nitrochinons in den roten Körper geschah in warmem Wasser leicht. Das erhaltene Produkt war allerdings amorph, gab aber auf die Formel C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub> leidlich stimmende Analysenwerte. Krystalle erhielt man jedoch beim Umlösen aus 1.5-*n*. HClO<sub>4</sub> in Gestalt dunkelroter Säulen und Rhomboeder. Sie erwiesen sich als das Salz (C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>)<sub>n</sub>. Sie glichen dem roten Körper aus *ps*-Brucin in ihrer Passivität gegen Schweflige Säure. Das b-*N*-Atom scheint aber basischer zu sein, da noch Bindung von Mineralsäure erfolgt, vielleicht ist der Grund auch die größere Wasserlöslichkeit wie das Unvermögen des freien Stoffes, als krystallisierter Bodenkörper aufzutreten. Bei der katalytischen Hydrierung nahm das rote Perchlorat nur 6 H-Atome auf — Reduktion der Nitrogruppe — und das mittels Acetons isolierte gelbliche Salz war identisch mit dem ebenso aus dem roten *ps*-Brucin-Nitrokörper erhaltenen acetonierten Reduktionsprodukt C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>.

### Beschreibung der Versuche.

#### Rotes Isomere des Nitrochinons aus *ps*-Brucin.

Der Stoff (C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>)<sub>n</sub> wurde aus dem Perchlorat des Nitrochinons durch Erwärmen mit Wasser dargestellt. Sein Verhalten zeigen folgende Reaktionen:

Schweflige Säure: 0.2 g Stoff blieben mit 10 ccm Säure bei 100° im Rohr unverändert, bei 130—140° entstand ein dunkles festes Harz.

Salzsaures Hydroxylamin: Es wirkte bei 100° in Wasser auf den Körper nicht ein.

Diazomethan: Reagierte mit dem in Aceton oder Methanol z. Tl. gelösten Stoff, der dabei überwiegend in *n*-NaHCO<sub>3</sub> unlöslich wurde. Gute Produkte waren nicht zu erhalten.

Katalytische Reduktion: Sie führte bei Gegenwart von 1 Mol. HClO<sub>4</sub> (oder HCl) zur Aufnahme von 8 H-Äquivalenten. Die entstandene Lösung war nur noch schwach gelbgrün. Man dampfte nach dem Filtrieren in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre und Zugabe von etwas Schwefeldioxyd im Vak.-Kolben völlig ein und löste das gelbe Harz in 30 ccm Aceton. Aus der klar filtrierte Lösung schied sich bald 60% fast quadratische, aber etwas abgerundete winzige gelbliche Blättchen ab, bei einem anderen Versuch größere Prismen. In der Capillare schwärzen sie sich von 220—290°; sie sind in Wasser leicht

<sup>4)</sup> B. 70, 2372 [1937].

löslich; Bicarbonat färbt rein gelb, Alkali braun, auch  $\text{FeCl}_3$  braun. Angesäuerte  $\text{AgNO}_3$ -Lösung wird reduziert.

Verlust bei 100°/15 mm 6.2; 15.3 %.

0.1586 g getr. Sbst.: 10.4 ccm  $\text{N}_2$  (20°, 744 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  (555.5)

Ber. C 51.84, H 5.4, N 7.56, O-Alk. 0.

Gef. „ 51.98, 51.86, 51.33, 52.03, „ 5.5, 5.55, 5.5, 5.7, „ 7.66, 7.46, „ 0.

Demnach liegt ein Isopropylidenderivat eines Aminophenols ( $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ )<sub>n</sub> vor.

Reduktion mit Zinn: 0.4 g roten Stoff behandelte man in 4 ccm 12-*n*. HCl bei 0—20° mit Zinngranalien und hielt nach Zugabe von 2 ccm 5-*n*. HCl noch  $\frac{1}{4}$  Stde. bei 50°. Aus der fast entfärbten Lösung hatten sich 0.4 g feine Nadeln abgeschieden. Man löste sie aus 12 Tln. 5-*n*. Säure zu schwach gefärbten prismatischen Nadeln um.

Verlust bei 100°/1 mm: 20.2, 13.5 %.

( $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3$ , HCl)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (917). Ber. C 54.97, H 5.44, N 9.14, Cl 7.73.

Gef. „ 54.65, 54.6, „ 5.03, 5.35, „ 9.12, „ 7.6.

Die Isolierung nach Entzinnung mit H<sub>2</sub>S lieferte das gleiche Salz.

Reduktion mit Zink in Acetanhydrid: Man behandelte 0.3 g in 15 ccm Acetanhydrid mit 3 g Zinkstaub unter Erwärmen auf 80° bis zum Verschwinden der roten Farbe. Das gelbliche Filtrat dampfte man im Vak.-Kolben ein, nahm in Wasser auf und fällte Zinksulfid aus. Den wieder im Vak. erhaltenen Rückstand löste man in 2.5 ccm *n*.-HClO<sub>4</sub>, woraus sich 0.22 g Poly- oder Oktaeder abschieden.

Verlust bei 100°/1 mm: 10.2, 10.7 %.

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{O}_9\text{N}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  (639.5). Ber. C 50.65, H 4.7, N 6.56.

Dimer? Gef. „ 50.35, „ 4.8 (M.), „ 6.70.

### Dihydro-*ps*-brucin.

Bei der katalytischen Hydrierung des *ps*-Brucins in 50-proz. Essigsäure zeigte sich, daß die Reduktion weiterging bis zu einem Verbrauch von mehr als 3 H-Äquiv. Man konnte dann als Perchlorat (rhombische Blättchen) Dihydro-brucin isolieren. Es gab mit 5-*n*. HNO<sub>3</sub> bei 50° das entspr. Nitrochinon:

$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{N}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  (529.5). Ber. C 47.6, H 4.64. Gef. C 47.1, H 4.64.

Auch mit 1 Mol. *n*/<sub>10</sub>-HCl oder je 0.8 Mol. HCl und Essigsäure ging die Hydrierung weiter. Man muß deshalb nach Aufnahme von wenig mehr als 2 H-Äquiv. unterbrechen und das mit Ammoniak ausgefällte Dihydro-*ps*-brucin heiß absaugen, damit etwa entstandenes Dihydrobrucin in Lösung bleibt.

Hydrochinon: 0.2 g Base fügte man nach und nach zu 1 ccm auf —10° abgekühlte 5-*n*. HNO<sub>3</sub>. Zur entstandenen roten Lösung gab man je 2 ccm 2-*n*. HClO<sub>4</sub> und Schweflige Säure, wobei sie farblos wurde. Nach kurzem schwachen Erwärmen fielen Prismen, die aus *n*/<sub>2</sub>-HClO<sub>4</sub> (mit SO<sub>2</sub>) in derben Prismen und Säulen kamen.

Verlust bei 100°/1 mm: 3.9 %.

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_2$ ,  $\text{HClO}_4$  (484.5). Ber. C 52.0, H 5.16. Gef. C 51.8, H 5.3.

Nitrochinon-Hydrat: 0.5 g Base behandelte man wie zuvor mit 5-*n*. HNO<sub>3</sub>, der 2 Tropfen konz. Säure zugefügt waren. Nach 10—15 Min.

erhitzte man die tiefrote Lösung 5 Min. auf 50—55°, worauf man 2.5 ccm 2-n. HClO<sub>4</sub> und 0.1 ccm 14-n. HNO<sub>3</sub> zugab und noch 15 Min. auf 60° erwärmte. Man dampfte im Vak.-Kolben ein und löste den Rest in 3.5 ccm 1.5-n. HClO<sub>4</sub>. Daraus fielen 0.35—0.4 g rotgelbe Polyeder. Eine weitere Menge gewann man, indem man aus der Mutterlauge durch Einleiten von Schwefeldioxyd das tiefviolette Hydrochinon-Salz abschied und es durch Erwärmen mit 5 Tln. 2-n. HClO<sub>4</sub>—5-n. HNO<sub>3</sub> (4:1) zurückoxydierte.

Das Produkt löste man aus 2-n.HClO<sub>4</sub> zu gelben 3-seitigen Tafeln und Polyedern um.

Verlust bei 100°/1 mm: 8.4 %.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> (545.5). Ber. C 46.18, H. 4.4. Gef. C 45.83, H 4.45.

Oxim: Je 50 mg Perchlorat und Hydroxylamin-Salz löste man in 2 ccm *n*-HCl. Bei kurzem Erhitzen auf 60° erfolgte Krystallisation. Aus *n*-HCl erhielt man hellgelbe Nadeln.

Verlust bei 100°/1 mm: 3.6 %.

C<sub>21</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, HCl (496.5). Ber. C 50.75, H 5.03. Gef. C 50.01, H 5.08 (M.).

Semicarbazon: Je 50 mg Perchlorat und Semicarbazid-Salz erhitzte man in 2 ccm 2-n. HClO<sub>4</sub> 3—5 Min. auf dem Wasserbad. Die entstandenen Polyeder und Tafeln löste man aus *n*-HClO<sub>4</sub> um.

Verlust bei 100°/1 mm: 6.5 %.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>, HClO<sub>4</sub> (602.5). Ber. C 43.81, H 4.48. Gef. C 43.42, H 4.63.

Nitro-hydrochinon: Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die Lösung des Nitrochinon-Perchlorats in verd. HClO<sub>4</sub> schieden sich dunkelviolette prismatische und würfelige Krystalle ab.

Verlust bei 100°/1 mm: 1.8 %.

C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> (547.5). Ber. C 46.02, H 4.75. Gef. C 45.4, H 4.84 (M.).

#### Umlagerung des Nitrochinon-Hydrats in das rote Isomere (Dimere?).

0.5 g des Perchlorats löste man in 25 ccm kaltem Wasser (gelb!) und erhitzte 10—15 Min. auf 80°, wonach sich aus der dunkelrot gewordenen Flüssigkeit eine tiefrote amorphe, in heißem Wasser leicht lösliche Substanz abschied, die man mit kaltem Wasser auswusch. Da sie nicht krystallisierbar war, wurde sie ohne weiteres analysiert.

Verlust bei 100°/1 mm: 5.6 %.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub> (445). Ber. C 56.63, H 5.17. Gef. C 55.97, H 5.49 (M.).

Aus 1.5-n. HClO<sub>4</sub> erhielt man jedoch rote derbe Prismen, Säulen, Poly- und Rhomboeder. Keine Reaktion mit Schwefliger Säure.

Verlust bei 100°/1 mm: 9.5 %.

C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> (545.5). Ber. C 46.19, H 4.4. Gef. C 45.71, H 4.48 (M.).

Katalytische Hydrierung: 1 MM. des Perchlorats (0.6 g), das 3-mal umkrystallisiert war, nahm in 30 ccm Wasser mit 50 mg PtO<sub>2</sub> 76 ccm Wasserstoff auf: ~6 H. Die gelbliche Lösung versetzte man mit 0.5 ccm frischer Schwefliger Säure und filtrierte bei 0° in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre vom Platin ab. Man destillierte sofort im Vak.-Kolben ganz zur Trockne, löste das gelbe Harz in 20 ccm reinem absol. Aceton und goß durch ein Filter. Bald schieden sich 50% gelbliche Blättchen ab, die nach dem Waschen mit Aceton an der Luft getrocknet wurden.

Verlust bei 80°/1 mm: 5.6 %.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> (555.5). Ber. C 51.84, H 5.40. Gef. C 51.63, H 5.47.