

# Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

73. Jahrg. Nr. 2. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 99—166 — 7. Februar

## 19. Hermann Leuchs und Hans G. Boit: Über die Umlagerung des Nitrochinons aus *N*-Methyl-*ps*-brucin und Versuche mit anderen Nitrochinonen dieser Reihe (Über Strychnos-Alkaloide, 109. Mittell.).

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

(Eingegangen am 26. Januar 1940.)

Bisher war nur bei den zum *ps*-Brucin und zum *ps*-Dihydrobrucin<sup>1)</sup> gehörigen Nitrochinon-Hydraten die Umwandlung in dimere oder isomere, anscheinend nicht mehr chinoiden Stoffe beobachtet worden. Die Reaktion mußte daher in Beziehung gebracht werden zu ihrem alleinigen Unterschied vom Brucin und dessen Dihydro-Derivat, der in der Anwesenheit der Gruppe C(OH)—N:(b) oder :CO :NH(b) statt CH—N: besteht. Die zweite Möglichkeit scheint nun im *N*-Methyl-*sek-ps*-brucin<sup>2)</sup> festgelegt zu sein, allerdings kann man seine Salze noch nach der ersten formulieren: C(OH).<sup>+</sup>N.CH<sub>3</sub>.X<sup>-</sup>. Deshalb haben wir die analogen Reaktionen bei dieser methylierten Base untersucht.

Sie zeigt wie die übrigen die rote Farbreaktion mit Salpetersäure. Das dabei gebildete *o*-Chinon ließ sich nur als Pikrat, das zudem, wie in ähnlichen Fällen, noch 1 Mol. HNO<sub>3</sub> enthielt<sup>3)</sup>, abscheiden. Gut krystallisiert war das aus der roten Lösung mit Schwefliger Säure und Perchlorsäure erhaltene farblose Hydrochinon-Salz C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, HClO<sub>4</sub>, das nach der Formel ein Hydrat ist. Dasselbe war der Fall mit dem Monoxim des *o*-Chinons C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, 2HCl, das man auch als Nitrosophenol ansehen kann. Es ließ sich mit Zinn und Salzsäure zum Amino-oxy-*N*-methyl-*sek-ps*-strychnin reduzieren, das als Doppelsalz C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, 2HCl, SnCl<sub>2</sub> abgeschieden wurde.

Die stärkere Einwirkung von Salpetersäure auf das *o*-Chinon lieferte das orangegelbe Nitrochinon-Hydrat, das außerdem 1 Mol. fest gebundenes Krystall(?) - Wasser enthielt: C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O. Der Formel entsprechend nahm es 10 Äquival. angeregten Wasserstoff auf und wurde, mit Zinn und Salzsäure zum Aminohydrochinon reduziert, abgeschieden als C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, 2HCl, SnCl<sub>4</sub>.

Schweflige Säure verwandelte in das tiefviolette Nitro-hydrochinon-Hydrat mit ebenfalls fest gebundenem Krystallwasser: C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O.

Auch das gelbe Monoxim des Nitrochinons: C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>, HCl leitet sich von der Hydratform ab.

<sup>1)</sup> B. 72, 498, 1483 [1939].

<sup>2)</sup> B. 72, 969 [1939].

<sup>3)</sup> vergl. B. 44, 2138 [1911]; 55, 1247 [1922]; 56, 502 [1923].

Das gelbe Nitrochinon-Hydrat wurde als Salz schon durch kaltes Wasser in einen roten Stoff verwandelt. Beim Erhitzen auf 80° war die violette Farbreaktion mit Schwefliger Säure bald verschwunden. Mit Perchlorsäure ließen sich dann aus der tiefroten Lösung gelbrote Nadeln des dem ursprünglichen isomeren Salzes  $C_{22}H_{23}O_8N_3$ ,  $HClO_4$ ,  $H_2O$  abscheiden, das in seinen Eigenschaften den roten Nitrokörpern aus *ps*-Brucin und Dihydrobrucin völlig analog war.

Demnach scheint für das Eintreten der Reaktion die Gruppe  $R_1R_2NH \cdot HX$  nicht nötig zu sein, es würde auch  $R_1R_2R_2 \cdot NHX$  genügen, solange nur die Möglichkeit einer Entstehung der Anordnung  $C(OH) \cdot \dot{N}X$  besteht, wie sie im *ps*-Brucin sich doch sicher ausbilden kann, da dieses leicht den entsprechenden Methyläther liefert. Ob auch in einer Base, die ein solcher Äther ist, Umlagerung eintreten kann, haben wir geprüft bei dem Stoff  $C_{25}H_{32}O_5N_2$ , der aus dem Jodmethylat des *N*-Methyl-*sek-ps*-brucins mit Natriumamalgam erhalten worden ist<sup>4)</sup>. Das aus ihm bereitete gelbe Nitrochinon-Hydrat-Salz enthielt wie das Salz der *tert*-Ausgangsbasis die Gruppe  $R_1R_2 \cdot N \cdot CH_3$ ,  $HClO_4$  und dazu  $H C(OCH_3)$ , aber weder ein freies Hydroxyl noch konnte durch *H*-Verschiebung vom *b-N*-Atom wie zuvor eine Bindung zwischen diesem und der Gruppe  $HC(OCH_3)$  erfolgen. Der Versuch, zu einem roten Isomeren umzulagern, verlief völlig negativ. Ebenso war dies der Fall bei einem weiteren Nitrochinon-Hydrat, das aus dem Methylperchlorat des *N*-Methyl-*sek-ps*-brucins dargestellt worden ist<sup>5)</sup>. Es unterscheidet sich von dem Salz dieser Base nur dadurch, daß am *b-N*-Atom statt des verschiebbaren Wasserstoffs ein weiteres Methyl sitzt. Also auch unter diesen Umständen tritt die Reaktion nicht ein, für die folglich eine Gruppe  $C(OH) \cdot \dot{N}R_1R_2R_3\bar{X}$  oder  $C(OH) \cdot \dot{N}R_1R_2H \bar{X}$  Voraussetzung zu sein scheint. Ob  $C(OH)$  an *N* gebunden sein muß, könnte an dem Nitrochinon aus dem Stoff  $C_{24}H_{30}O_5N_2$  geprüft werden, der unter Hydrolyse des Methoxyls aus dem erwähnten Äther  $C_{25}H_{32}O_5N_2$  entstehen sollte.

### Beschreibung der Versuche.

#### *o*-Chinon aus *N*-Methyl-*sek-ps*-brucin.

Man trug 0.5 g Base (Schmp. 230°) in 2 ccm auf —10° gekühlte 10-*n*.  $HNO_3$  ein, die etwas nitrose Säure enthält. Da aus der beim Verrühren entstandenen tiefroten Lösung mit 2-*n*.  $HClO_4$  nichts ausfiel, fügte man eiskalte wäßr. Pikrinsäure zu, bis sich der rote Niederschlag nicht weiter vermehrte. Man wusch das nicht deutlich krystalline Pulver mit verd. Pikrinsäure-Lösung bei 0° aus. Beim Trocknen auf Ton ging die Farbe in Orange über. Ausb. 0.6 g. Nach Probe mit Schwefeldioxyd frei von Nitrochinon.

Verlust bei 60°, 15 mm: 5.4—5.7%, bei 100° kein weiterer Verlust, jedoch Braunfärbung.

$C_{22}H_{22}O_8N_2$ , $C_6H_3O_7N_3$ (623).	Ber. C 53.4,	H 4.01,	N 11.24.
$C_{22}H_{22}O_8N_2$ , $HNO_2$ , $C_6H_3O_7N_3$ (670).	Ber. „ 50.15,	„ 3.88,	„ 12.5.
	Gef. „ 49.4—50.4*,	„ 3.9—4.18*,	„ 11.63 (M.).

\* 4 Analysen.

<sup>4)</sup> B. 72, 971 [1939].

<sup>5)</sup> B. 72, 968 [1939].

Aus der roten Chinon-Lösung ließ sich die freie Base mit Chloroform nach Zusatz von konz.  $\text{KHCO}_3$ -Lösung bei  $0^\circ$  ausschütteln. Der unteren Schicht entzog man dann das Chinon mit  $n/2\text{-HClO}_4$ . Das Salz fiel als amorpher roter Niederschlag, der bald harzig wurde.

#### Oxim-Hydrat des *o*-Chinons.

Die wie zuvor erhaltene Chloroform-Lösung des Chinons aus 0.5 g Methyl-*ps*-brucin schüttelte man mit 0.17 g Hydroxylamin-Salz in 15 ccm  $n/10\text{-HCl}$  durch. Die rotbraun gewordene wäßr. Schicht engte man im Vakuum-Exsiccator ein, bis sich Prismen und Polyeder abgeschieden hatten. Man wusch diese mit wenig 5-*n*.HCl. Ausb. 0.3 g. Sie wurden aus wenig  $80^\circ$  warmer 2-*n*.HCl, worin etwas Hydroxylamin-Salz war, durch Abkühlen und Einengen bei  $20^\circ$  umgelöst.

Verlust bei  $80^\circ$ , 15 mm: 0.6 %.

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3$ , 2HCl (500). Ber. C 52.8, H 5.4, N 8.4, Cl 14.2.  
Gef. „ 52.94, „ 5.4, „ 8.5 (M.), „ 15.1 (M.).

#### Reduktion zum Amino-oxy-*N*-methyl-*sek*.*ps*-strychnin.

0.2 g Oximsalz in 4 ccm 12-*n*.HCl behandelte man zuerst bei  $0\text{--}20^\circ$ , dann kurz bei  $50^\circ$  mit etwas granuliertem Zinn. Die entstandene gelbliche Lösung verdünnte man mit 8 ccm Wasser. In Eis schieden sich dann Blättchen ab, die man mit 2-*n*.HCl deckte. Man krystallisierte sie mit Tierkohle aus 2-*n*.Säure unter Einengen im Exsiccator um: 3-seitige Blättchen, die bei  $270\text{--}280^\circ$  zu schwarzem Harz sintern:  $\text{H}_2\text{S}$  fällt braunes ZinnII-sulfid.

Verlust bei  $80^\circ$ , H.V.: 5.4, 5.1 %.

$\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}_3$ , 2HCl,  $\text{SnCl}_2$  (657.5). Ber. C 40.15, H 4.11, N 6.38.  
Gef. „ 40.47, „ 4.56, „ 6.26 (M.).

#### Oxazinfarbstoff aus dem Oxim.

Man versetzte 0.2 g Oximsalz mit 4 ccm 2-*n*. $\text{HClO}_4$  und 0.2 g Zinkstaub. Die nach 2 Stdn. entstandene fast farblose Lösung wurde mit 3 ccm 3-proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  rot und blauviolett, worauf sich ein ebensolcher Niederschlag abschied, den man nach 24 Stdn. absaugte und mit 2-*n*.Säure wusch. Er blieb amorph und wurde daher nicht analysiert.

#### *o*-Hydrochinon-Hydrat aus *N*-Methyl-*sek*.*ps*-brucin.

4 ccm stark salpetersaure Chinon-Lösung aus 1 g Base versetzte man bei  $-10^\circ$  mit 4 ccm 2-*n*. $\text{HClO}_4$  und leitete unter starker Kühlung Schwefeldioxyd ein. Die Farbe der Flüssigkeit wurde schwach violett und die bald ausgefallenen Prismen waren grünlich. Durch Umlösen aus  $\text{SO}_2$ -haltiger *n*- $\text{HClO}_4$  wurden sie farblos. Ausb. 0.5 g.

Verlust bei  $100^\circ$ , 15 mm (und  $100^\circ$ , H.V.): 4.4 %.

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{N}_2$ ,  $\text{HClO}_4$  (514.5). Ber. C 51.31, H 5.25. Gef. C 51.36, 51.69, H 5.04 (M.), 5.28.

## Nitrochinon-Hydrat.

Die aus 1 g Methyl-*ps*-brucin und 4 ccm 10-*n*.HNO<sub>3</sub> bereitete Chinon-Lösung verdünnte man mit 4 ccm 2-*n*.HClO<sub>4</sub> und erhitzte sie 20 Min. auf 50°, bis sie vom Glas rotgelb abließ. Beim Kühlen in Eis schieden sich bald tiefgelbe Rhomboeder ab, auch derbe 6-seitige domatische Prismen und Säulen von orangegelber Farbe. Etwas kam noch nach längerem Aufbewahren aus der Mutterlauge, die außerdem mit Schwefeldioxyd violettes Hydrochinon auskrystallisieren ließ. Ausb. 0.85 g. Zur Analyse löste man aus etwa 30 Tln. 2-*n*.HClO<sub>4</sub> von höchstens 80° um.

Verlust bei 100°, 15 mm: 10.5, 10.6, 10.7%. Ber. für 4 H<sub>2</sub>O: 11.1.

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O (575.5). Ber. C 45.87, H 4.52. Gef. C 45.64, 45.48, H 4.33, 4.37.

Weiterer Verlust bei 100°, H.V.: 1.6%. Ber. für 0.5 H<sub>2</sub>O: 1.56.

C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, 1/2 H<sub>2</sub>O (566.5). Ber. C 46.6, H 4.4, N-CH<sub>3</sub> 2.65 (M.).  
Gef. „ 46.45, 46.52, „ 4.22, 4.27, „ 2.85 (M.).

Bei der katalytischen Hydrierung (PtO<sub>2</sub>) wurden 10 H-Äquivalente verbraucht. Das Produkt ließ sich nicht krystallisiert abscheiden.

Reduktion zum Aminohydrochinon: 0.5 g Nitrochinon-Salz in 5 ccm 12-*n*.HCl wurden mit Zinngranalien zunächst blauviolett, schließlich gelblich. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad goß man die Lösung vom Metall ab, die in der Kälte nach Stunden farblose Prismen abschied. Sie reduzierten Silbernitrat; H<sub>2</sub>S fällte ZinnIV-sulfid. Zur Analyse löste man aus 3-*n*.Salzsäure um.

Verlust bei 100°, 15 mm: 3.4%.

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, 2HCl, SnCl<sub>4</sub> (744.4). Ber. C 35.46, H 3.63. Gef. C 34.84, 35.38, H 3.68, 3.68.

Reduktion zum Nitrohydrochinon-Hydrat: Man behandelte 0.5 g Nitrochinon-Salz in 15 ccm *n*-HClO<sub>4</sub> bei 60–70° mit SO<sub>2</sub>, wobei die Flüssigkeit tiefviolett wurde und schwarzviolette prismatische Nadeln abschied. Menge bei 0°: 0.45 g. Frei von Schwefel.

Verlust bei 100°, 15 mm: 3.8%.

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O (577.5). Ber. C 45.71, H 5.85. Gef. C 45.90, H 4.74.

Mikro-Analysen des bei 100°, H.V. getrockneten Salzes:

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>, 1/2 H<sub>2</sub>O (568.5). Ber. C 46.44, H 4.75. Gef. C 46.32, 46.48, H 4.57, 4.65.

Beim Erwärmen von 0.2 g Hydrochinon in 0.6 ccm 2-*n*.HClO<sub>4</sub> mit 0.2 ccm 5-*n*.HNO<sub>3</sub> auf 80° trat Oxydation ein; aus der rotgelb gewordenen Lösung krystallisierte 0.1 g Nitrochinon-Hydrat-perchlorat.

Oxim des Nitrochinon-Hydrats: Man schlämmte 0.4 g Chinonsalz in 5 ccm *n*-HCl auf, fügte 0.3 g Hydroxylaminsalz zu und erwärmte auf etwa 60°. Dabei erfolgte weitgehend Lösung, worauf ein neuer Niederschlag entstand. Bei 0° Ausb. 0.3–0.4 g prismatische grüngelbe Nadeln. Man reinigte sie durch Erwärmen mit *n*-Salzsäure, in der sie sehr wenig löslich sind.

Verlust bei 100° H.V.: 5.1, 5.4%.

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>, HCl (508.5). Ber. C 51.91, H 4.91. Gef. C 51.37, 51.63, H 4.86 (M.), 5.03 (M.).

Das Perchlorat ist leicht löslich: das Chlorid löst sich in 2-*n*.HClO<sub>4</sub>.

Das Semicarbazon des Nitrochinons wurde nicht krystallisiert erhalten.

## Rotes Isomeres (Dimeres) des Nitrochinon-Hydrats.

Die gelbe Lösung des Chinonsalzes in kaltem Wasser war schon nach 10 Min. deutlich rot geworden, zum Unterschied von den Lösungen in 2-*n*.  $\text{HClO}_4$ , 5-*n*.  $\text{HNO}_3$  oder 5-*n*.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die ihre Farbe tagelang nicht änderten.

Man löste 0.5 g Nitrochinon-Salz unter Erwärmen auf  $80^\circ$  in der nötigen Menge Wasser. Die tiefrote Flüssigkeit zeigte nach 5 Min. nicht mehr die violette Farbreaktion mit Schwefliger Säure. Man kochte mit 1 ccm 2-*n*.  $\text{HClO}_4$  und Tierkohle, worauf in der Kälte Rosetten feiner gelbroter Nadeln auskristallisierten, die man mit 2-*n*. Säure auswusch. Ausb. mit einer kleinen Menge aus der Mutterlauge 0.3 g. Man löste aus 2-*n*.  $\text{HClO}_4$  um. Unscharfes Schmelzen um  $145^\circ$  zu dunklem Harz.

Verlust bei  $100^\circ$ , 15 mm oder H.V.: 6.6% (unt. Weinrotfärbung).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  (575.5). Ber. C 45.87, H 4.52.

Gef. „ 45.2, 45.3, 45.67, „ 4.44, 4.34 (M.), 3.92.

Das Salz löst sich in Laugen mit grüner, in konz.  $\text{KHCO}_3$ - oder  $\text{NH}_3$ -Lösung mit kirschroter Farbe. 5-*n*.  $\text{HNO}_3$  oxydiert: Umschlag nach Grün, dann Gelb. Schweflige Säure erzeugt wieder das Rot, anscheinend des ursprünglichen Salzes. Der säurefreie Körper konnte nur in amorphen roten Schollen erhalten werden, als man die Reaktionslösung ohne  $\text{HClO}_4$ -Zugabe abkühlte und eindunstete.

Nitrochinon-Hydrat aus *N*-Methyl-*sek. ps*-brucin-methylperchlorat.

0.25 g quartäres Salz gab man zu 0.8 ccm 8-*n*.  $\text{HNO}_3$  von  $-10^\circ$ , verrührte bis zur völligen Lösung und erhitzte die dunkelrote Flüssigkeit 25 Min. auf  $60^\circ$ . Nach Zugabe von 1 ccm 2-*n*.  $\text{HClO}_4$  und Kühlen in Eis fielen 0.21 g tiefgelbe, spitz 6-seitige Prismen und wetzsteinartige Formen. Aus der Mutterlauge kamen nach Reduktion mittels Schwefeldioxyds noch wenig violette Prismen des Hydrochinons. Das Chinonsalz wurde zur Analyse aus 400 Tln.  $n/2$ - $\text{HClO}_4$  von  $90^\circ$  umkristallisiert

Verlust bei  $100^\circ$ , H.V.: 8.0%.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{ClO}_4$ ,  $1/2\text{H}_2\text{O}$  (580.5). Ber. C 47.54, H 4.65. Gef. C 47.36, H 4.68 (M.).

1 Tl. Chinonsalz erhitzte man mit 60 Tln. Wasser 20 Min. auf  $100^\circ$ . Weder dabei noch bei 1-tägig. Aufbewahren bei  $20^\circ$  trat Farbänderung auf. Schweflige Säure erzeugte wie zuvor Violett färbung.

Nitrochinon-Hydrat aus dem Äther  $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_2$ .

Bei der wie zuvor ausgeführten Nitrierung erhielt man aus 0.25 g Base mit 1 ccm 2-*n*.  $\text{HClO}_4$  bei  $0^\circ$  0.27 + 0.03 g flache, derbe domatische, gelbe Prismen, bisweilen zu Polyedern verkürzt. Man löste sie aus etwa 500 Tln. 0.2-*n*.  $\text{HClO}_4$  um.

Verlust bei  $100^\circ$ , H.V.: 10.0, 9.4%.

$\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_2$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $1/4\text{H}_2\text{O}$  (582.5). Ber. C 47.38, H 4.98,  $(\text{OCH}_3)_1$  5.32.

Gef. „ 47.29, „ 5.10, „ 5.53.

Auch hier war beim Kochen mit Wasser keine Farbänderung zu beobachten.