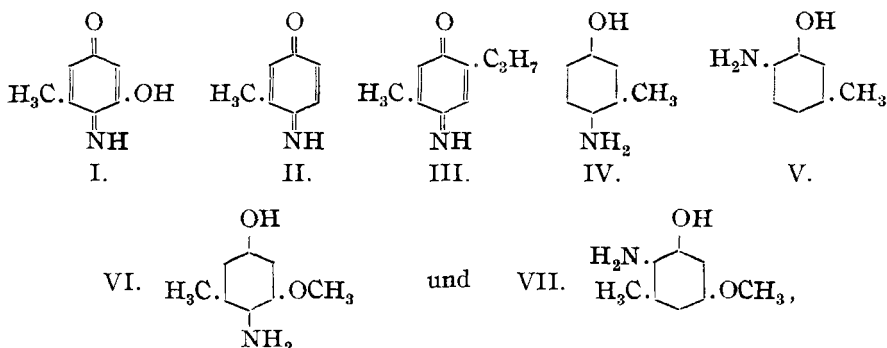


363. F. Henrich und W. Herold: Zur Kenntnis orcein-artiger Farbstoffe (II. Mitteil. ¹⁾).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 29. September 1928.)

Schon vor längerer Zeit hat F. Henrich aus Amino-orcein durch Oxydation in schwach alkalischer Lösung orcein- und lackmus-ähnliche Farbstoffe erhalten. Bei der Untersuchung derselben erkannte er nach langwierigen Arbeiten, daß diese Farbstoffe zur Gruppe der Indophenole gehören. Seitdem war es unser Bestreben, diese Körper aus den einfachsten Bausteinen aufzubauen. Am nächsten lag der Gedanke, das vom Amino-orcein sich ableitende Oxy-toluchinon-monimin (I) darzustellen und mit Phenolen, Amino-phenolen u. a. in Reaktion zu bringen.



R. Willstätter hat ein Verfahren ausgearbeitet²⁾, nach dem man aus freiem *p*-Amino-phenol durch Einwirkung sorgfältig getrockneten Silberoxyds und Ausschluß resp. sofortige Entfernung des sich bildenden Wassers Chinon-monimin darstellen kann. Dieser Körper ist in Äther-Lösung einige Zeit beständig und zeigt die charakteristischen Reaktionen, besonders die Indophenol-Bildung, wenn man seine Äther-Lösung mit alkalischer Phenol-Lösung schüttelt. Sucht man dies Imin aber in festem Zustand zu isolieren, so verändert es sich so bald, daß bisher alle Versuche, zu diesem Ziel zu gelangen, vergeblich waren. Später hat F. Kehrman³⁾ homologe Amino-phenole der gleichartigen Oxydation unterworfen und gefunden, daß die entstandenen Chinon-imine desto beständiger sind, je mehr Alkylgruppen sie im Molekül enthalten. Er und sein Mitarbeiter B. Cordone⁴⁾ erhielten das Toluchinon-monimin (II), das in festem Zustand, besonders im Dunkeln, eine Zeit lang beständig ist. Noch erheblich beständiger war die Verbindung III. Analoge Verhältnisse beobachteten diese Forscher bei der Darstellung der entsprechenden Diimine.

Wir haben in Gemeinschaft mit Emil Müller *p*-Amino- und *o*-Amino-*m*-kresol der Oxydation nach Willstätter mit Silberoxyd unterworfen und dabei zunächst das Monimin II leicht erhalten. Die bisherigen Beobachtungen ergänzen wir durch folgende Erfahrungen: Engt man die Äther-

¹⁾ Eine frühere Mitteilung: B. **61**, 767 [1928].

²⁾ B. **37**, 4607 [1904].

³⁾ Mit B. Cordone, B. **56**, 2398 [1923].

⁴⁾ Helv. chim. Acta **7**, 956 [1924].

Lösung des Monimins II nach dem Abfiltrieren von Silberoxyd usw. stark ein und stellt in Eis, so krystallisiert sehr bald das Toluchinon-monimin II in großen, gelben Krystallen aus. Gießt man nun die Äther-Mutterlauge ab, so kann man die Krystalle durch Erwärmen mit wenig absol. Äther wieder in Lösung bringen und das Imin durch Abkühlen dieser Lösung in Eiswasser wieder schön krystallisiert abscheiden. Auf diese Art gereinigt, wurde das Imin in Krystallen erhalten, die im Exsiccator, besonders im Dunkeln, längere Zeit beständig waren und sich gut analysieren ließen.

Wir ergänzen die früher ausgeführte Stickstoff-Bestimmung (gef. N 11.32%, ber N 11.57%) durch eine noch besser stimmende und fügen eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung hinzu⁵⁾.

0.1828 g Sbst.: 0.4634 g CO₂, 0.0967 g H₂O. — 0.133 g Sbst.: 13.9 ccm N (23°, 747 mm).

C₇H₇ON. Ber. C 69.4, H 5.8, N 11.6. Gef. C 69.14, H 5.92, N 11.8.

Die intensiv gelben Krystalle des Toluchinon-monimins schmolzen scharf bei 59°.

Als wir in gleicher Weise das isomere Amino-*m*-kresol, bei dem sich NH₂ und OH in *o*-Stellung befinden, der Oxydation mit Silberoxyd unterworfen, ergaben sich nicht so einfache Resultate.

Nach diesen Erfahrungen war es von Interesse zu sehen, wie sich das Amino-*orc*in, das gleichzeitig *o*- und *p*-Amino-phenol ist, bei der Oxydation mit Silberoxyd verhält. Darum wurden 2 g freies Amino-*orc*in (sorgfältigst getrocknet) fein gepulvert in 1 l absol. Äther suspendiert, mit 8 g reinstem Silberoxyd und 15 g scharf entwässertem Natriumsulfat 2 Stdn. auf der Schüttelmaschine tüchtig durcheinander gemischt. Dann wurde filtriert und ein Teil der Äther-Lösung mit alkalischer Phenol-Lösung geschüttelt. Es trat keinerlei Blaufärbung ein. Nun wurde die gesamte übrige Äther-Lösung auf ein kleines Volumen eingengt, wobei sie sich trübte und kleine Kryställchen abschied, die alle Eigenschaften des unveränderten Amino-*orc*ins zeigten (Schmelzerscheinung, Krystallform des Chlorhydrats u. a.). Als der Versuch in der Wärme und mit Benzol als Lösungsmittel von neuem durchgeführt wurde, war das Resultat das gleiche, es war kein Chinon-*imin* nachzuweisen. Da aber das Silberoxyd teilweise reduziert zu sein schien, wurde gesehen, ob es vielleicht in festem Zustand Oxydationsprodukte enthielt. Es ergaben sich Anzeichen dafür, indessen hatten sie weder *indophenol*-artige Eigenschaften, noch gaben sie mit alkalischer Phenol-Lösung blaue Färbungen. Bei der Behandlung des freien Amino-*orc*ins mit Silberoxyd blieb jedenfalls der weitaus größte Teil des Amino-*orc*ins unverändert.

Es war nun für weitere synthetische Versuche von Interesse zu prüfen, ob die Derivate VI und VII des Amino-*orc*ins, bei denen einmal die zur NH₂-Gruppe *o*-ständige, das andere Mal die dazu *p*-ständige Hydroxylgruppe durch Methylierung ausgeschaltet war, sich ähnlich wenig angreifbar gegen Silberoxyd verhielten, oder ob sie, analog wie die oben besprochenen Amino-*m*-kresole IV und V davon oxydiert wurden.

Wir bereiteten die beiden Amino-*orc*in-monomethyläther VI und VII nach den Angaben von F. Henrich und G. Nachtigall⁶⁾ aus *Orc*in-

⁵⁾ Die Analysen wurden von Hrn. Dr. Herold ausgeführt.

⁶⁾ B. 36, 889 [1903].

monomethyläther. Dieser wurde mit Dimethylsulfat aus Orcin dargestellt. Nach 4-maligem Destillieren hatte er den Sdp. 257—258°. Sein Methoxyl-Gehalt betrug dann 20.7% (0.2042 g gaben 0.1394 g AgJ). Aus der Formel berechnen sich 22.5% OCH_3 .

Die Nitrierung des Orcin-monomethyläthers wurde wie l. c. beschrieben ausgeführt und die gebildeten Nitrokörper in angegebener Weise mit Wasserdampf in einen flüchtigen und nicht flüchtigen Teil zerlegt. Der mit Wasserdämpfen flüchtige gelbe Teil wurde aus Ligroin umkrystallisiert und eine Methoxyl-Bestimmung davon ausgeführt: 0.2005 g gaben 0.249 g AgJ. Sie stimmte auf den l. c. beschriebenen Nitro-orcin-monomethyläther. OCH_3 , gef. 16.45%, ber. 16.94%.

Das teilweise ölig, teilweise krystallisiert zurückbleibende Nicht-flüchtige wurde nach dem Trocknen mehrfach mit viel Ligroin ausgekocht, wobei sich braune Nadeln abschieden, deren Eigenschaften auf den zweiten, nicht-flüchtigen Nitro-orcin-monomethyläther stimmten. Auch seine Reduktion zum Chlorhydrat der Formel VI verlief vorschriftsmäßig. Aus diesem Chlorhydrat wurde der freie Amino-orcin-äther in folgender Weise erhalten: 1.9 g Chlorhydrat in 19 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt und dann mit einer Lösung von 0.4 g NaOH in 2 ccm Wasser versetzt.

Sogleich schied sich der Amino-phenol-äther VI aus, der nach 5 Min. abgesaugt, 8-mal mit Wasser und dann mit wenig Alkohol und Äther gewaschen wurde, um ihn zu trocknen und so vor Oxydation zu schützen. Er war fast rein weiß und feinst krystallinisch. Der Körper bleibt beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bis 170° unverändert, beginnt aber dann, sich mit steigender Temperatur immer dunkler zu färben, um sich über 190° zu zersetzen.

Um das Amino-phenol VI zum Chinon-imin der Formel $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_2$ (1 ; 4 ; 3 ; 5 ; 2) zu oxydieren, lösten wir 1.2 g davon in 500 ccm absol. Äther, gaben 5 g Silberoxyd und 15 g entwässertes Glaubersalz hinzu und schüttelten die Mischung 1½ Stdn. heftig auf der Schüttelmaschine. Dann wurde filtriert, der Äther größtenteils abdestilliert und die stark konzentrierte, intensiv gelb gefärbte Äther-Lösung in Eiswasser gekühlt. Es schieden sich gelbe, lange, dünne, verfilzte Nadeln ab, die den Schmp. 111° zeigten. Beim mehrfachen Umkrystallisieren aus Äther sinkt der Schmelzpunkt etwas, und der Körper färbt sich vor dem Schmelzen dunkel. Außer aus Äther läßt sich die Verbindung auch aus Petroläther, in dem sie bei Zimmer-Temperatur sehr schwer löslich ist, umkrystallisieren. Licht, auch direktes Sonnenlicht, verändert den Körper im Laufe einer Stunde nicht. Im Exsiccator war er viele Tage, ja wochenlang beständig. Die Analyse stimmte auf das obige Chinon-imin.

0.1451 g Sbst.: 0.3374 g CO_2 , 0.0792 g H_2O . — 0.1072 g Sbst.: 8.8 ccm N (19°, 748 mm). — 0.2232 g Sbst.: 0.3434 g AgJ.
 $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 63.6, H 5.9, N 9.3, OCH_3 20.54. Gef. C 63.42, H 6.1, N 9.44, OCH_3 20.33.

Das 3-Methyl-5-methoxy-chinon-monimin-4 (im Folgenden kurz Methoxy-toluchinon-imin genannt) reizt zerstäubt stark zum Nießen. In den meisten organischen Lösungsmitteln: Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig löst es sich schon in der Kälte mit gelber Farbe auf. Schüttelt

man die Lösung in Eisessig mit Zinkstaub, so wird sie entfärbt. Mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert, erhielten wir nach der Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff beim Eindampfen den zu erwartenden Aminophenol-äther VI als Chlorhydrat zurück, der mit dem Ausgangsmaterial identifiziert wurde.

In Wasser löst sich die Verbindung mit hellgelber Farbe bei Zimmer-Temperatur allmählich auf. Die Reaktion dieser Lösung gegen rotes und blaues Lackmuspapier ist neutral. Beim Erhitzen wird die wäßrige Lösung dunkler (braunrot), spaltet beim Kochen Ammoniak ab und scheidet beim Erkalten allmählich einen braunen Körper in beträchtlicher Menge aus, der aber nicht mit Methoxy-toluchinon identisch ist, denn letzteres ist hellgelb und schmilzt bei 147° , während der braune Körper bei 280° noch nicht geschmolzen war. Letzterer löst sich nicht in Alkalien, wohl aber in Säuren und konnte noch nicht näher untersucht werden. Als die wäßrige Lösung in einer Porzellanschale, zur Hälfte mit schwarzem Papier bedeckt, dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wurde, färbte sich der belichtete Teil bald dunkel, der unbelichtete blieb gelb. Läßt man die unbelichtete wäßrige Suspension des Körpers eintrocknen, so hinterbleibt ein blaßgelber vom Schmelzpunkt 130° .

Natronlauge nimmt das Methoxy-toluchinon-imin allmählich mit rotgelber Farbe auf. Auch aus dieser Lösung scheiden sich dunkle Flocken ab, die noch näher untersucht werden müssen.

Mit Säuren bildet das Methoxy-toluchinon-imin Salze. Trägt man es fein gepulvert in verd. Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure ein, so entsteht sofort ein schwer lösliches Salz, das intensiver gelb gefärbt ist, als das Ausgangsmaterial. Vermischt man eine Äther-Lösung des Chinon-monimins mit einer solchen von Pikrinsäure und erwärmt, so scheidet sich ein intensiv gelb gefärbtes Pikrat ab.

Leitet man in eine Äther-Lösung des obigen Chinon-monins trocknen Chlorwasserstoff ein, so scheidet sich sofort ein tief gelb gefärbtes Chlorhydrat aus. Saugt man es ab, so wird es rasch heller und schließlich grauweiß. Auf Ton gestrichen und im Vakuum-Exsiccator über Kalk und Schwefelsäure getrocknet, war es fast weiß, enthielt viel Chlor und Stickstoff und war in Wasser so leicht löslich, daß man an ein Chlorhydrat denken mußte.

Trägt man festes Methoxy-toluchinon-imin in eine Lösung von Phenol in Alkali ein, oder überschichtet man eine schwach alkalische Phenol-Lösung mit einer Lösung des Chinon-imins in Äther, so tritt anfangs keine Färbung auf, allmählich entwickelt sich aber eine schöne blaue Färbung, die beim Ansäuern rot wird und an eine Indophenol-Lösung erinnert. Im Gegensatz zu Phenol gibt eine Lösung von Resorcin in wenig Alkali sofort eine schöne blaue Färbung. Ebenso reagieren schwach alkalische Lösungen von Orcin und Kresorcin sofort mit dem Chinon-monimin. Ersteres gibt eine intensiv rote, letzteres eine violette Färbung. Auch ohne die Gegenwart von Alkali setzt sich Orcin allmählich mit dem Chinon-imin um.

Wird in eine Äther-Lösung des Chinon-imins trocknes Schwefeldioxyd eingeleitet, so verblaßt die Farbe der Lösung mehr und mehr, und allmählich scheidet sich ein grauer Niederschlag ab, der nach einiger Zeit dunkel und flockig wird. Abfiltriert, bildet das Reaktionsprodukt eine braunrote, etwas schmierige Masse, die sich mit blauer Farbe in Säuren und Eisessig, aber auch in Alkohol löst.

Als schweflige Säure in eine wäßrige Lösung des Chinon-imins eingeleitet wurde, färbte sich die gelbe Flüssigkeit langsam heller, ohne aber ganz entfärbt zu werden. Nach einiger Zeit schieden sich farblose, schön ausgebildete Kryställchen aus, die Stickstoff enthielten. Sie sind sehr schwer in Wasser löslich und werden durch konz. Schwefelsäure erst in der Wärme angegriffen.

Um zu sehen, wie die analoge Oxydation mit dem isomeren Amino-orcin-monomethyläther VII, bei dem die Amino- und Hydroxylgruppe sich in *o*-Stellung befinden, verläuft, wurden 1.5 g desselben in 750 ccm absol. Äther suspendiert und mit 20 g entwässertem Natriumsulfat und 6 g trockenem Silberoxyd versetzt. Sofort nach dem Zusatz des letzteren färbt sich der Äther gelb. Die Masse wurde dann auf der Schüttelmaschine tüchtig geschüttelt und durch ein trocknes Filter filtriert. Die schwach gelb gefärbte Lösung vertiefte ihre Farbe beim Einengen zu einer orange gefärbten Flüssigkeit, die beim Abkühlen mit Eiswasser schöne, große, orangegelb gefärbte Krystalle in reichlicher Menge abschied. Sie schmolzen bei 61°, lösten sich schon bei Zimmer-Temperatur leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. Aus Ligroin und Petroläther, in denen der Körper in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich ist, kommt er beim Erkalten in schönen, intensiv gelben Krystallen wieder heraus. Bei der Reduktion dieses Körpers mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde nach der Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff das salzsaure Salz des Amino-orcin-monomethyläthers VII neben einem roten Körper, der in Wasser unlöslich ist, zurückerhalten.

Eine Stickstoff-Bestimmung des gelben Körpers ergab folgendes Resultat:

0.1604 g Stbst.: 13.1 ccm N (19°, 749 mm).

$C_8H_9O_2N$. Ber. N 9.3. Gef. N 9.4.

Es liegt also das erwartete *o*-Chinon-monimin vor.

Das 3-Methyl-5-methoxy-chinon-monimin-2, $O: C_6H_2$ ¹
 $(:NH)(CH_3)$ ²³⁵ (OCH_3) , färbt sich mit Säuren, auch mit Eisessig dunkel. Seine Lösung in Äther, mit einer solchen von Pikrinsäure vermischt, wird dunkler und scheidet bald einen fast schwarzen Körper ab. Ob Salzbildung vorliegt, konnte wegen Mangel an Material noch nicht festgestellt werden. Natronlauge löst allmählich mit oranger Farbe auf und scheidet einen roten Körper ab, die Mutterlauge ist dunkel gefärbt.

Von Wasser wird das Chinon-monimin rasch verändert. Anfangs löst es sich mit gelber Farbe allmählich auf, aber schon während dieses Prozesses scheiden sich rote Flocken ab. Sie wurden nach längerem Stehen abfiltriert, getrocknet und ließen sich aus Benzol umkrystallisieren, aus dem schöne, lange, rote Nadelchen ausfielen, deren Schmp. 252° war und die nach ihren Reaktionen identisch sind mit einem früher⁷⁾ von Henrich beschriebenen Körper vom Schmp. 253°. Diese Verbindung war damals aus dem Reduktionsprodukt eines Monomethyläthers des Nitroso-orcins erhalten worden, indem man seine schwach alkalische Lösung sich an der Luft oxydieren ließ. Es ist jetzt wahrscheinlich, daß diese Oxydation über das obige Chinon-monimin verläuft.

⁷⁾ B. 30, 1107 [1897].

Vor kurzem haben wir eine Oxydation des freien Amino-orcins beschrieben, bei der durch eine siedende Lösung desselben in absol. Alkohol trockne Luft durchgeleitet wurde. Dabei entstanden orcein-ähnliche Farbstoffe, die zum Teil in Alkohol ziemlich leicht löslich, zum Teil sehr schwer löslich waren. Der schwer lösliche Teil gab nach mehrfachem Auswaschen mit Alkohol bei der Analyse Resultate, die auf eine trimolekulare Formel stimmten. Es war von vornherein unwahrscheinlich, daß der Farbstoff von der gleich beim Anfang der Reaktion stattfindenden Abspaltung von Ammoniak mit Ammoniumsalz verunreinigt war. Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurde der schwer lösliche Farbstoff mit verd. Salzsäure mehrmals extrahiert und dann sorgfältig mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen gab auch der so behandelte Farbstoff bei der Analyse Resultate, die auf die trimolekulare Formel stimmten:

0.1442 g Sbst.: 0.3374 g CO₂, 0.06 g H₂O. — 0.1542 g Sbst.: 9.6 ccm N (19°, 737 mm).
C₂₁H₁₈O₆N₂. Ber. C 63.9, H 4.6, N 7.1. Gef. C 63.81, H 4.66, N 7.1.

Nun war es von Interesse festzustellen, ob dieser in Alkohol schwer lösliche Farbstoff durch längere Extraktion mit Alkohol nicht doch vollkommen aufgelöst wird. Als wir darum den mit Alkohol gewaschenen Farbstoff mehrere Tage und Nächte im Soxhlet-Apparat extrahierten, ging der größte Teil in Lösung, und der ablaufende Alkohol war nur noch schwach gefärbt. Als jetzt der Rückstand nach dem Trocknen wieder analysiert wurde, ergaben sich unverändert stimmende Resultate:

0.1359 g Sbst.: 0.3186 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.174 g Sbst.: 10.6 ccm N (23°, 747 mm).

Gef. C 63.92, H 4.82, N 6.9.

Der Farbstoff enthielt nur 0.2% Asche. Als er nun der Spaltung mit Zinnchlorür und Salzsäure unterworfen wurde, war aber salzsaures Amino-orcin als Spaltungsprodukt nicht nachzuweisen. Dies früher nachgewiesene Spaltungsprodukt mußte also von dem in Alkohol löslichen Teil des Farbstoffs herrühren, und darum wurde dieser nochmals näher untersucht. Zunächst extrahierten wir ihn im Soxhlet-Apparat 2 Tage lang mit Äther, zerrieben ihn 3-mal mit verd. Salzsäure, wuschen ihn darauf mit Wasser, um etwa noch vorhanden gewesenes Amino-orcin sicher zu entfernen, und spalteten ihn nun mit Zinnchlorür und Salzsäure in der früher beschriebenen Weise. Wieder wurden, neben einem unlöslichen, teerartigen Haupt-Reduktionsprodukt, aus dem Filtrat davon erhebliche Mengen von salzsaurem Amino-orcin erhalten. Aus 8 g Farbstoff waren 1.4 g desselben entstanden. Damit ist die frühere Beobachtung bestätigt und ergänzt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Während sich 4-Amino-orcin in der üblichen Weise nicht zu einem Chinon-monimin I oxydieren läßt, erhält man aus den Monomethyläthern VI und VII dieses Amino-orcins die entsprechenden methoxyl-haltigen Chinon-monimine von großer Beständigkeit und außerordentlicher Reaktionsfähigkeit. Von diesen gibt das Chinon-imin aus VI mit Phenolen indophenol-artige Farbstoffe, nicht aber das Chinon-imin aus VII.

Der früher beschriebene orcein-artige Farbstoff, der durch Oxydation von freiem Amino-orcin in alkohol. Lösung mit trockner Luft erhalten wurde, konnte in einen in Alkohol löslichen und einen darin fast unlöslichen Teil zerlegt werden. Der in Alkohol

unlösliche Teil spaltete bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure kein Amino-
orcin ab, wohl aber der in Alkohol lösliche Teil, selbst dann, als er zur Entfernung des
Ausgangsmaterials, vor der Spaltung mit Äther und verd. Salzsäure extrahiert und dann
mit Wasser gewaschen worden war.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem
Universitäts-Bund Erlangen sei auch an dieser Stelle für die Ge-
währung von Forschungsmitteln bestens gedankt.

**364. Hermann Leuchs, Kurt Bender und Werner Wegener:
Über das Verhalten von Abkömmlingen der Hanssenschen Säure
 $C_{19}H_{22}O_6N_2$, besonders bei der Oxydation mit Brom und mit Queck-
silberoxyd (Über Strychnos-Alkaloide, XXXVII.).**

(Eingegangen am 8. Oktober 1928.)

Die aus dem Nitro-chinon Kakothelin $C_{21}H_{21}O_7N_3$, HNO_3 , mit Brom-
Bromwasserstoffsäure erhaltene Säure $C_{19}H_{22}O_6N_2$ ¹⁾ wird durch das
gleiche Mittel weiterverändert und in ein Salz $C_{19}H_{22}O_8N_2$, HBr ²⁾ verwandelt.
Dieses zeigt im Gegensatz zum Ausgangsstoff Keton-Reaktionen. Schon
früher wurde ein Monoxim $C_{19}H_{23}O_8N_3$, HCl beschrieben, und wir fügen
nun ein frei und als Hydrochlorid analysiertes Semicarbazon $C_{20}H_{25}O_8N_5$
hinzu.

Es hat sich dabei ergeben, daß nur ein einfaches Oxim und Semicarbazon
entstehen kann, während die erste Theorie die Oxydation von $>C=C<$
zu $>CO\ OC<$ annahm und damit Diketo-Derivate voraussehen ließ.

Die Einwirkung scheint also nach dem anderen Schema verlaufen zu
sein, das eine Anlagerung von 2 Hydroxylen an die mittels Natrium-amalgams
reduzierbare $C=C$ -Bindung vorsieht neben einer Umwandlung der im
Brucin und Kakothelin angenommenen, aber nicht nachweisbaren Gruppe
 $>CH(OH)$ in $>CO$. So würden sich die Bildung eines Monoxims u. s. f.
und die Tatsache erklären, daß keine Sprengung des Moleküls erfolgt ist.

Die Ketogruppe scheint sich übrigens auch bei der Reduktion mit
Natrium-amalgam zu beteiligen. Dabei wurde, nicht ganz glatt, bis 60%
d. Th., ein Dihydro-Derivat $C_{19}H_{24}O_8N_2$, als Hydrobromid und Nitrat
mit vermutlich drei alkoholischen Hydroxylen und unter nicht ganz fest-
gelegten Bedingungen auch ein Hydrat $C_{19}H_{26}O_9N_2$, HBr davon erhalten,
bei anscheinend tiefergehender, vielleicht weiter reduktiver Verwandlung
des Restes.

Von den übrigen 5 O-Atomen ist eines wohl wie in der Hanssen-Säure
selbst in der $:N-CO$ -Gruppe enthalten, während vier ebenso wie dort in
zwei Carboxylen zu suchen sind.

Denn die Säure $C_{19}H_{22}O_8N_2$ gab einen Mono- und Dimethylester,
die frei oder als Nitrat krystallisierten, aber schwächer basisch waren, da
auch die Dimethylverbindung noch neutral reagierte, während alkalische
Reaktion nur das reichlich vorhandene Harz der Mutterlauge aufwies.

¹⁾ B. 20, 452 [1897], 55, 2403 [1922].

²⁾ B. 58, 1730 [1925].