

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

71. Jahrg. Nr. 10. — Abteilung B (Abhandlungen), S. 2023–2231 — 5. Oktober

333. Hermann Leuchs, Herbert Seeger und Kurt Jaegers: Über das Verhalten der roten Ortho-Chinone aus Brucin und Dihydrobrucin. (Über Strychnos-Alkaloide, 101. Mitteil.)

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

(Eingegangen am 15. Juli 1938.)

In vor Jahren ausgeführten Arbeiten wurde als Ursache der roten Farb-reaktion, die Brucin und viele seiner Derivate mit Salpetersäure zeigen, die Bildung eines *o*-Chinons festgestellt: $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{O}$. Der Nachweis ließ sich bei der Brucinsulfonsäure I¹⁾ und dem Brucinolon-b²⁾ dadurch erbringen, daß die roten Produkte ohne weiteres auskrystallisierten. Beim Brucin³⁾ wurde die rote Lösung in Salpetersäure zunächst mit schwefliger Säure behandelt und so das Hydrochinon gewonnen. Das mit Bicarbonat und Chloroform, dann mit Ligroin isolierte freie Chinon erwies sich als Hydrat $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dessen Wasser beim Trocknen nur zur Hälfte abgegeben wurde. Das wasserfreie Chinon konnte nur aus dem Hydrochinon über eine Chromsäure-Chlorwasserstoff-Verbindung erhalten werden.

Es wurde nun gefunden, daß man auch den roten Stoff aus Brucin und Salpetersäure unmittelbar abscheiden kann, und zwar als kry- stallisiertes Perchlorat, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{HClO}_4$, mit einer Ausbeute von mehr als 80% d. Theorie.

Auch bei der Einwirkung von Chromsäure entsteht aus Brucin zunächst das gleiche Chinon, und es ließen sich als Perchlorat etwa 50% isolieren. In derselben Weise, mit Chromsäure, sind schon früher⁴⁾ die Brucinon- und die Brucinolsäure wie die Dihydrobrucinonsäure zu den entspr. roten Chinonen oxydiert worden, die hier als solche auskrystallisierten.

Von den Umsetzungen des „Brucinchinons“ wurde die mit Semicarbazid- salz durchgeführt. Schon bei gelinder Wärme erhielt man das rotgelbe Per- chlorat des Mono-semicarbazons.

Ebenso leicht bildete sich das Monoxim-Salz, das gelbgrüne Farbe hat. In ihm liegt vielleicht das tautomere Nitroso-phenol vor: $\text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \rightleftharpoons \text{O} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{OH})$. Auffallenderweise entstand bei höherer Temperatur (80°) ein rotviolettcs Derivat, das sich als Monoxim-Hydrat erwies. Das Auf- treten der tiefen Farbe muß wohl zu der Wasseraufnahme, die sicher an der

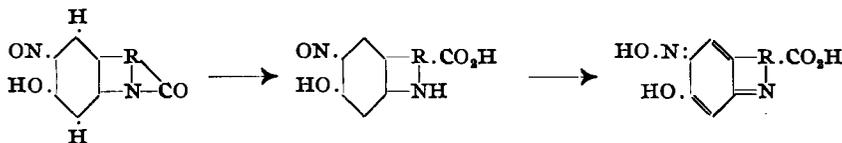
¹⁾ H. Leuchs u. W. Geiger, B. **42**, 3068 [1909].

²⁾ H. Leuchs u. L. E. Weber, B. **42**, 3705 [1909].

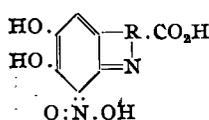
³⁾ H. Leuchs u. R. Anderson, B. **44**, 2136 [1911].

⁴⁾ B. **65**, 1237 [1932].

(a) N.CO-Gruppe des Brucins erfolgt, in Beziehung gesetzt werden, genau so wie dies bei der violetten Farbreaktion des hydrierten Kakothelins und der analogen Nitrohydrochinon-Körper geschehen ist. Man könnte also die Entstehung des rotvioioletten Oxims etwa so formulieren:

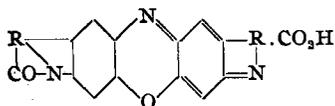


Für das violette Nitrohydrochinon-Hydrat war nebenstehende Formel in Betracht gezogen worden.



Die Reduktion des Semicarbazon und des Oxims mit Zinn und Salzsäure führte zu einem Doppelsalz des Amino-oxy-strychnins: $C_{21}H_{23}O_3N_3 \cdot 2HCl \cdot SnCl_2$. Das Oxim wurde auch katalytisch hydriert; entsprechend dem Verbrauch von 6H-Äquivalenten entstand das dihydrierte Amino-oxystrychnin. Sogleich ein Triacetylderivat wurde gewonnen, als das Oxim in Acetanhydrid mit Zinkstaub behandelt wurde. In ihm dürften 2 Reste die NH_2 -Gruppe und der dritte das Hydroxyl substituiert haben. Durch kaltes Alkali wurden zwei Acetyle abgelöst, und man isolierte, wieder als Perchlorat, das (c) *N*-Acetylamino-oxystrychnin. Die zugrunde liegende Base steht dem α - und dem β -Colubrin nahe, die Monomethoxystrychnine sind und neben Strychnin und Brucin in der Pflanze vorkommen⁵⁾.

Bei einer weiteren Reduktion des Oxims benutzte man Perchlorsäure und Zinkstaub. Aber auch hier entstand kein schwer lösliches einfaches Salz der Amino-oxy-Base, die sich auch mit Chloroform nicht isolieren läßt und in saurer Lösung leicht violett wird. Diese Oxydation wurde nun durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd vervollständigt. Sie bewirkte die Abscheidung eines bronzeglänzenden, tief blauvioletten Farbstoffs, der in Lösung rotviolett fluorescierte. Es war zinkfrei, aber in bezug auf Perchlorsäure nicht einheitlich (Gehalt etwa 2.4 Mol. Säure). Das mit Säure verbundene Molekül



hatte die Formel $C_{42}H_{41}O_6N_5$, die man wohl als die eines Oxazin-Farbstoffes deuten darf.

Ähnliche Versuche wurden beim Dihydro-brucin durchgeführt. Auch hier ließ sich aus der roten Lösung, die mit Salpetersäure in der Kälte entsteht, das *o*-Chinon als leuchtend rotes Perchlorat abscheiden. Das freie Chinon, das offenbar beständiger ist als das aus Brucin selbst gewonnene, wurde gut krystallisiert erhalten, als seine Chloroform-Lösung auf dem Wasserbade eingengt wurde. Es entsprach dann der wasserfreien Formel $C_{21}H_{22}O_4N_2$. Ein Hydrat mit 1 Mol. Wasser, wovon nur die Hälfte, wie in analogen Fällen, ausgetrieben werden konnte, wurde bei der Ausfällung mit Ligroin erhalten⁶⁾. Ebenso wie die salpetersaure Lösung des Chinons⁷⁾ ließ sich auch das freie Chinon durch schweflige Säure glatt zum farblosen Hydrochinon reduzieren, das als Perchlorat abgeschieden wurde. Durch warme 7-n.HNO₃ wurde das Chinon zum Dihydrokakothelin nitriert.

⁵⁾ K. Warnat, *Helv. chim. Acta* **14**, 997 [1931].

⁶⁾ vergl. Dissertat. Kurt Jaegers, Berlin 1937.

⁷⁾ W. H. Perkin, R. Robinson u. Mitarb., *Journ. chem. Soc. London* **1930**, 1771.

Mit Semicarbazid- und Hydroxylamin-Salz entstand sowohl aus dem Chinon wie aus dem Perchlorat das rotbraune Mono-semicarbazon-Salz bzw. das hellbraune Monoximhydrochlorid. Hier ließ sich ein violettes Monoxim-Hydrat nicht erhalten, offenbar weil die Amidgruppe im Dihydrobrucin und dessen Derivaten schwieriger zu öffnen ist als im Brucin.

Die Reduktion des Oxims geschieht am einfachsten katalytisch. Dabei wurden 4 H-Äquivalente verbraucht. Die Isolierung des besonders bei Gegenwart von Platinschwarz luftempfindlichen und violett werdenden Produktes, des Amino-oxy-dihydrostrychnins, gelang erst, als man unter Zugabe von schwefliger Säure aufarbeitete. Aus dem sauren Filtrat fiel dann auf Versetzen mit n -K HCO_3 die kaum gefärbte freie Base als krystallines Pulver von hohem Schmelzpunkt aus. Sie reagierte stark basisch und ging nicht in Chloroform. Von den Salzen scheinen nur die mit 1 Mol. Säure (HCl, HClO $_4$) leicht zu krystallisieren.

Die Einwirkung von Zinkstaub auf das in Acetanhydrid aufgeschlammte Oximsalz lieferte sofort ein Acetylderivat der Amino-oxy-Base, das als Perchlorat isoliert wurde. Anders als in der Brucinreihe enthielt es aber nur zwei Säurereste, dafür aber 1 Mol. Wasser mehr. Wenn dieses nicht fest gebundenes Krystallwasser ist, ein bei Dihydrobrucin-Derivaten nicht ungewöhnlicher Fall, muß erst bei der Isolierung die Amidgruppe aufgespalten worden sein; denn im Acetanhydrid-Medium wird die Öffnung nicht erfolgt sein. Das aus dem *O-N*-Diacetylkörper mit Lauge gewonnene (*c*)*N*-Acetylamino-oxy-dihydrostrychnin (Perchlorat) leitet sich hingegen wieder von der Anhydridform ab.

Auch in dieser Reihe wurde eine mit Zinkstaub und Perchlorsäure bereitete Reduktionslösung des Oxims durch Wasserstoffperoxyd in den Oxazin-Farbstoff C $_{42}$ H $_{45}$ O $_6$ N $_5$ verwandelt, der mit einem Gehalt von 2.4 Mol. Perchlorsäure zur Abscheidung kam und auch sonst dem Stoff aus dem Oxim des Brucinchinons sehr ähnlich war.

Beschreibung der Versuche.

Brucin-Derivate: Bearbeitet von H. Seeger.

Rotes *o*-Chinon aus Brucin.

1) In 50 ccm 5-*n*. Salpetersäure, die etwas nitrose Säure enthielten und auf -5° gehalten wurden, trug man nach und nach 10 g Brucin ein. Als dieses mit roter Farbe völlig gelöst war, versetzte man mit 30 ccm eiskalter 2-*n*. HClO $_4$. Beim Reiben fiel das Perchlorat als leuchtend roter krystalliner Niederschlag, der gut mit verd. Säure ausgewaschen wurde. Ausb. 10.2 g. Er war frei von Nitrochinon: schweflige Säure färbte nicht violett. Umlösen über das freie Chinon, dessen Chloroform-Lösung mit $n/2$ -HClO $_4$ ausgeschüttelt wurde: Tetraeder und derbe trapezoide Formen.

Verlust bei 100°/15 mm: 5.2.

C $_{21}$ H $_{20}$ O $_4$ N $_2$, HClO $_4$ (464.5). Ber. C 54.25, H 4.32, N 6.03. Gef. C 54.01, H 4.89, N 6.23, 6.32.

2) 1 g Brucin löste man in 15 ccm warmer 5-*n*. H $_2$ SO $_4$ und gab dann bei 10° 0.5 g Chromsäure (6 Äquiv.) in wenig Wasser zu. Die entstandene rote Lösung schied mit 3 ccm 2-*n*. HClO $_4$ dunkelrote chromfreie Krystalle des Perchlorats ab. Ausb. 50%.

Verlust bei 100°/15 mm: 5.26.

Gef. C 54.12, H 4.77, N 6.06.

Semicarbazon des Chinons.

1 g rotes Salz wurde als Pulver in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 0.6 g Semicarbazidsalz in 10 ccm vermischt. Bei gelindem Erwärmen (40—50°) erfolgte Lösung und Aufhellung der Farbe. Man stellte dann in Eis und ließ krystallisieren: 0.8 g rotgelbes, salzsäurefreies Salz, das man aus heißem Wasser zu winzigen Nadeln umlöste.

Verlust bei 100°/15 mm: 6.5.

$C_{22}H_{23}O_4N_5$, $HClO_4$ (521.5). Ber. C 50.62, H 4.60, N 13.42. Gef. C 50.55, H 4.77, N 13.47.

Oxim des Chinons.

1 g Chinon-Salz ließ man in 15 ccm Wasser mit 1 g Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von 3 ccm 2-n. $HClO_4$ $\frac{1}{2}$ Stde. bei 30—40° reagieren. Dabei wurde die Lösung rotgelb, und der rote Bodenkörper ging in einen gelbgrünen, aus Lanzetten bestehenden über. Ausb. 0.7 g. Man löste ihn unter Zugabe von 20% Hydroxylaminsalz aus nur heißem Wasser mit Ansäuern um. Farbe z. Tl. etwas heller gelbgrün; spitzig rhomboedrische Krystalle.

Verlust bei 100°/15 mm: 0.75.

$C_{21}H_{21}O_4N_5$, $HClO_4$ (479.5). Ber. C 52.55, H 4.59, N 8.76. Gef. C 52.36, H 4.82, N 8.59.

Violettes Oxim-Hydrat des Chinons.

1 g Chinonsalz in 70 ccm Wasser hielt man mit 0.5 g salzsäurem Hydroxylamin 2 Stdn. bei 80°. Die bald rotbraun gewordene Lösung goß man in eine flache Schale. Nach 8 Tagen begannen sich rotviolette keilförmige Krystalle abzuscheiden. Nach weiteren 8 Tagen saugte man sie ab und deckte mit $HClO_4$ -haltigem kaltem Wasser: 0.7 g. HCl -frei, schwer löslich in kaltem Wasser, scheint Kochen damit nicht zu vertragen.

Verlust bei 100°/15 mm: 7.0.

$C_{21}H_{23}O_5N_5$, $HClO_4$ (497.5). Ber. C 50.65, H 4.82, N 8.44.
Gef. „ 50.27, 50.45, „ 4.99, 5.09, „ 8.65, 8.50.

Reduktion des Semicarbazons.

1 g Semicarbazonsalz behandelte man in 15 ccm 12-n. HCl bei 0—20° mit 2 g Zinn. Die rotbraune Farbe ging dabei in Gelb über und verschwand völlig bei kurzem Erhitzen auf 40—50°. Beim Verdünnen mit 6 ccm Wasser kamen farblose Krystalle. Bei 0° Ausb. 1.3 g. Man löste sie aus heißer 5-n. HCl zu derben domatischen Prismen um. Sie stellen nach der Aschenprobe und der Abscheidung von SnS mit H_2S ein ZinnII-chlorid-Doppelsalz des Aminoxy-strychnins dar.

Verlust bei 100°/15 mm: 5.7.

$C_{21}H_{23}O_3N_3$, 2HCl, $SnCl_2$ (627.6). Ber. C 40.15, H 3.98, N 6.69.
Gef. „ 40.25, „ 4.27, „ 6.53, 6.28.

Reduktion des Oxims.

1) Man ließ ebenso wie zuvor auf 1 g Salz Zinn und Salzsäure einwirken. Ausb. 1.2 g Prismen, die man aus verd. Salzsäure umlöste.

Verlust bei 100°/15 mm: 5.7.

$C_{21}H_{23}O_3N_3$, 2HCl, $SnCl_2$ (627.6). Ber. C 40.15, H 3.98, N 6.69, Cl 22.60.
Gef. „ 40.12, „ 4.38, „ 6.41, 6.54, „ 22.45.

Beide Reduktionsprodukte sind demnach identisch.

2) Bei der katalytischen Reduktion (1 M.M. Salz, 20 ccm Wasser, 50 mg PtO₂) wurden 6H-Äquiv. aufgenommen. Man isolierte das freie Aminophenol des Dihydro-strychnins (vergl. unten).

3) Die Behandlung mit Zinkstaub in Acetanhydrid (1 g in 20 ccm) bei 0—20° mit folgendem Erhitzen auf 100° unter Zugabe von Natriumacetat lieferte in guter Ausbeute das Triacetylderivat des Amino-oxy-strychnins; vergl. nächsten Absatz.

Acetylderivate des Amino-oxy-strychnins.

1 g Zinn-Doppelsalz erhitzte man mit 20 ccm Acetanhydrid und 0.5 g Acetat 1 Stde. auf 100°, saugte dann heiß vom Niederschlag ab und dampfte im Vak.-Kolben ein. Den Rückstand löste man in 10 ccm Wasser, filtrierte von zinnhaltigen Flocken ab und fällte mit 3 ccm 2-*n*.HClO₄ 0.72 g gelbliche Blättchen. Man löste sie aus 40 Tln. heißem Wasser (Tierkohle) zu glänzenden, fast rechtwinkligen, farblosen Blättchen um.

Verlust bei 110—120°/15 mm: 4.9, 3.8, 4.0.

C₂₇H₂₉O₆N₃, HClO₄ (591.5). Ber. C 54.78, H 5.07, N 7.10.
(Triacetyl-Derivat) Gef. „, 54.62, 54.72, „, 5.33, 5.29, „, 6.95, 7.16.

0.6 g dieses Salzes löste man in 6 ccm *n*-NaOH und ließ 1/2 Stde. bei 20° stehen. Dann gab man etwas schweflige Säure und 6 ccm 2-*n*.HClO₄ zu. Auf Reiben kamen 0.5 g farblose Prismen. Man löste sie aus heißem Wasser (SO₂, HClO₄) um.

Verlust bei 100°/15 mm: 6.3.

C₂₃H₂₅O₄N₃, HClO₄ (507.5). Ber. C 54.38, H 5.12, N 8.27.
(Monoacetyl-Derivat) Gef. „, 54.57, 54.31, „, 5.61, 5.60, „, 7.91.

Oxazinfarbstoff aus dem Chinonoxim.

Die farblos gewordene Lösung von 1 M.M. Oximsalz und 0.3 g Zinkstaub in 10 ccm *n*-HClO₄ filtrierte man unter Nachwaschen ab und versetzte sie mit 5 ccm 3-proz. Wasserstoffperoxyd. Sie wurde schnell tief rotviolett fluoreszierend und schied ein blauviolett Pulver ab, an dem keine Krystallform zu erkennen war. Ausb. gut. Man löste es aus *n*-HClO₄ um. Analyse der bei 20—115°/15 mm getrockneten Substanz:

Gef. C 50.70, H 4.70 (M), Cl 8.93 (M).

Es berechnet sich ein Gehalt von 25.3% HClO₄ (2.44 Mol.) mit 0.25% H. Für den säurefreien Rest ergibt sich dann:

C₄₂H₄₁O₆N₅ (727). Ber. C 69.3, H 5.64, N 9.64. Gef. C 67.9, H 5.56, N 9.07.
C₄₂H₄₃O₇N₅ (745). Ber. C 67.65, H 5.77, N 9.40.

Trotz schlechteren Stimmens der Analysen dürfte die erste Formel zutreffen in Analogie zum Derivat des Dihydrobrucins. Zu beachten ist ferner, daß der Fehler bei der Chlor-Analyse durch die Umrechnung beim Kohlenstoff doppelt so groß erscheint.

Dihydrobrucin-Derivate: teilweise bearbeitet von K. Jaegers: J.

Rotes *o*-Chinon aus Dihydro-brucin.

1) 2 g gepulverte Base trug man in kleinen Mengen ein in 10 ccm 5-*n*.HNO₃, die etwas nitrose Säure enthielten. Die sofort entstandene tiefrote Lösung blieb 1/4 Stde. in Eis, worauf man sie mit 40 ccm Wasser und 200 ccm Chloroform versetzte. Nach Zugabe von starker KHCO₃-Lösung schüttelte man durch und zog noch 2-mal mit je 50 ccm Chloroform aus. Nach dem

Trocknen mit Natriumsulfat engte man auf 30 ccm und 5 ccm ein. Es fielen dabei dunkelrote winzige Oktaeder: 0.8 und 0.4 g. Schmp. 255° (unt. Zers.) nach Verfärben von 200° an.

Kein Verlust bei 120°/1 mm bzw. 1.5 % bei einem mit Wasser gewaschenen Präparat.

$C_{21}H_{22}O_4N_2$ (366). Ber. C 68.85, H 6.00. Gef. C 68.00, 68.5, H 6.09 (M.), 5.97 (M.)

Die letzte Chloroform-Mutterlauge wurde, mit Hydroxylamin-Salz in Wasser durchgeschüttelt, farblos. Man gewann noch 0.3 g Salz des unten beschriebenen Oxims.

2) 2 g Base behandelte man wie bei 1) mit Salpetersäure. Dann verdünnte man mit 10 ccm Wasser und 20 ccm 2-*n*.HClO₄; auf Reiben fiel das Perchlorat des Chinons in rein roten derben, schiefe 4-seitigen Tafelchen und länglichen Polyedern: 0.8 g. Mit schwefliger Säure gingen sie in ähnliche farblose Krystalle des Hydrochinon-Salzes über. Das Ausbleiben der violetten Farbreaktion mit schwefliger Säure zeigte die Abwesenheit von Nitrochinonhydrat an. Das Analysenpräparat stellte man dar durch Lösen von 0.1 g kryst. freien Chinon in reichlich Chloroform und Ausschütteln mit 10 ccm *n*/₁₀-HClO₄. Nach Filtrieren und Zugabe von mehr Säure kamen bei 0° 0.09 g in den gleichen Formen wie zuvor.

Verlust bei 95°/15 mm: 4.9, 3.7. Ber. 1 H₂O 3.7.

$C_{21}H_{22}O_4N_2$, HClO₄ (466.5). Ber. C 54.01, H 4.93. Gef. C 54.13, H 4.96 (M.).

Die Reduktion zum Hydrochinon haben die englischen Chemiker⁷⁾ nach unserem Vorgang beim Brucin mit der ursprünglichen salpetersauren Lösung ausgeführt. Sie erwähnen die freie Base und das Hydrochlorid. Wir haben aus dem Perchlorat (rhomboedrische Tafeln) die Diacetylverbindung dargestellt.

(J.) 0.6 g Salz versetzte man bei 0° mit 10 ccm Acetanhydrid und 0.3 g Acetat und erhitzte 1 Stde. auf 100°. Man dampfte im Vak.-Kolben ein und erhielt den Rückstand durch Anreiben mit verd. Perchlorsäure in farblosen fast rechtwinkligen Blättchen: 0.5 g. Man löste sie aus heißem Wasser um.

Verlust bei 120°/1 mm: 2.4.

$C_{25}H_{28}O_6N_2$, HClO₄ (552.5). Ber. C 54.3, H 5.27. Gef. C 54.4, H 5.3 (M.).

Die Reduktion des freien Chinons ging ebenfalls glatt vonstatten, als es mit SO₂-haltiger *n*/₄-HCl übergossen wurde, oder auch allein mit schwefliger Säure. Fällung des Hydrochinons als Perchlorat.

Zur Nitrierung löste man 0.5 g freies Chinon in 6 ccm eiskalter 7-*n*.HNO₃ und ging mit der Temperatur auf 80°, dann auf 95°. Dabei krystallisierte das Dihydrokakothelin⁶⁾ aus. Ausb. 0.48 g (70 % d. Th.).

Semicarbazon des Chinons.

Man erhielt es aus dem Perchlorat des Chinons, bzw. aus dem freien Chinon mit 1 Mol. Salzsäure, und Semicarbazidsalz bei 20°. Im ersten Fall kamen schon vor dem Ansäuern feine Nadeln, im zweiten erst nach Zugabe von Salzsäure. Man löste aus warmem Wasser unter Ansäuern um. Beide Salze waren schwierig abzupressen und zu trocknen, da die sehr feinen Krystalle zusammenbackten. Die Farbe ist rotbraun.

Bei 20—120° getrocknete Salze.

$C_{22}H_{25}O_4N_5$, HClO₄ (523.5). Ber. N 13.36. Gef. N 12.4.

$C_{22}H_{25}O_4N_5$, HCl (459.5). Ber. C 57.45, H 5.66, N 15.22. Gef. C 56.65, H 5.82 (M), N 14.64.

Das salzsaure Salz gab in kaltem Wasser mit *n*-KHCO₃ alsbald orange-farbene kurze Nadeln der freien Base.

Oxim des Chinons. (J.)

Zu 0.8 g kryst. Chinon in 30 ccm Wasser fügte man 0.6 g salzsaures Hydroxylamin in 5 ccm. Das Chinon wurde sofort rotbraun gelöst. Auf Reiben und Zugabe von 8 ccm 5-n.HCl fielen 0.6 g rotgelbe Prismen. Das Filtrat war nach Erhitzen auf 50° violett, schied aber noch 0.2 g der gleichen Prismen ab. Man löste sie aus 25 Tln. heißem Wasser unter Zusatz von 20% salzsaurem Hydroxylamin um und beförderte die Abscheidung durch Ansäuern. Farbe nun hellbraun. Mit *n*-KHCO₃ fallen kleine hellrote Nadeln der freien Base. Ferrichlorid färbt grünlich braun.

Verlust bei 100°/15 mm: 12, 12.

C₂₁H₂₃O₄N₃, HCl (417.5). Ber. C 60.35, H 5.75, N 10.05.

Gef. „ 60.06, „ 5.81 (M), „ 9.63 (M), 10.08.

Das Oxim läßt sich auch durch Behandeln der verdünnten Chloroform-Lösung des Chinons mit gelöstem Hydroxylamin-Salz leicht erhalten; ebenso wie das etwas schwerer lösliche Perchlorat aus dem entspr. Salz des Chinons.

Aus kaltem Acetanhydrid fielen nach Lösung Krystalle, wohl der wasserfreien Form. In der Hitze entstanden nicht verwertbare Stoffe.

Die Oximierung des Chinons unter den Bedingungen, die beim Brucin-Chinon ein rotviolettes Oxim-Hydrat geliefert hatten, führte nicht zu einem analogen Stoff.

Reduktion des Oxims.

1) Mit Zinn: 0.5 g Salz behandelte man bei 0–60° in 5 ccm 12-n.HCl mit 1 g Zinn. Die entfärbte Lösung schied aber auch beim Verdünnen mit 2 ccm Wasser oder mit Perchlorsäure keine Krystalle eines Doppelsalzes ab.

2a) Katalytisch: 1 M.M. Salz in 15 ccm Wasser nahm mit 50 mg Platinoxid ziemlich schnell 4-H-Äquival. auf. Über Nacht hatten sich reichlich farblose glänzende prismatische Nadeln abgeschieden. Sie waren wohl das Mono-hydrochlorid der Amino-oxy-Base. Ihre Abtrennung vom Platin gelang nicht, denn selbst als der Wasserstoff zunächst durch Kohlendioxyd verdrängt worden war, entstand an der Luft sofort eine tief violette Lösung.

2b) Man hydrierte wie zuvor 1 M.M. Salz, aber unter Zugabe von 1 ccm *n*-HCl, leitete wieder Kohlendioxyd ein, fügte jedoch nun bei 0° 2 ccm wäßr. Schweflige Säure zu. Das fast farblose Filtrat versetzte man mit 10 ccm *n*-KHCO₃, worauf in Eis langsam ein krystallines Pulver ausfiel: moosartige Drusen von winzigen Nadeln und Prismen. Man saugte es ab und wusch es chlorfrei. Schmp. gegen 308° (Zers.). Vak. und Linström-Block. Fast farblos. Ausb. 0.25 g. Das Filtrat gab an Chloroform noch wenig Stoff ab, der beim Einengen in winzigen kurzen Nadeln fiel. Schmp. gegen 305° (ohne Vak.). Base aber etwas chlorhaltig.

Der Versuch, sofort die ganze Basenmenge auszuschütteln, hatte kein gutes Ergebnis. Ein Teil blieb als Pulver in der emulgierten alkalischen Schicht, ein weiterer schied sich auf dem Trockenmittel ab, nur ein sehr geringer, zudem chlorhaltiger, krystallisierte aus dem stark eingeeengten Chloroform.

Die Amino-oxy-Base ist in organischen Mitteln, auch in Chloroform, kaum löslich, Reaktion in Alkohol jedoch alkalisch. *n*/₁₀-AgNO₃ wird reduziert; FeCl₃ in *n*-HCl färbt violett.

Bei 20° bis 125°/1 mm getrocknete Sbst.:

C₂₁H₂₃O₃N₃ (367). Ber. C 68.66, H 6.81, N 11.43.

Gef. „ 68.08, 68.1, „ 6.7, 6.76, „ 10.8, 11.4.

Die Base gab acetyliert die unter 3) beschriebene Diacetyl-hydrat-Verbindung.

Zur Bereitung des Hydrochlorids verrieb man 0.5 M.M. Base mit 2 ccm Wasser (alkalische Reaktion) und fügte 0.5 ccm *n*-HCl zu. Nach Lösung erfolgte Abscheidung flacher farbloser Prismen. Kein Schmp. bis 300° (Vak.). Mit einem zweiten Mol. *n*-HCl ging das Salz wieder in Lösung. Ebenso erhielt man das noch schwerer lösliche Mono-hydroperchlorat: winzige keilförmige Krystalle.

3) (J.) Mit Zink in Acetanhydrid: 1 M.M. Salz behandelte man in 20 ccm Anhydrid mit 0.8 g Zinkstaub bei 0—30° bis zum Verschwinden des gelben Pulvers und erhitze dann noch 1 Stde. auf 100°. Man saugte heiß vom Metall und Zinkacetat ab und brachte das Filtrat zur Trockne. Beim Aufnehmen des Rückstandes in $n/4$ -HClO₄ krystallisierte er sofort: 0.5 g. Man löste aus etwa 70 Tln. heißem Wasser unter Ansäuern zu dünnen, farblosen glänzenden 4- oder 6-seitigen Blättchen um.

Verlust bei 100°/1 mm (und 120°): 10, 10.6.

C₂₆H₃₁O₆N₃, HClO₄ (569.5). Ber. C 52.67, H 5.62, N 7.38.
(Diacetyl-hydrat) Gef. „ 52.5, 52.6, „ 5.6, 5.6 (M), „ 7.45, 7.52.

Die freie Base, nach Zugabe von Bicarbonat in Chloroform gehend, reagiert stark alkalisch.

(J.) Monacetyl-Verbindung: Man ließ 0.2 g des C₂₅-Salzes, in 4 ccm *n*-NaOH gelöst, 1.5 Stdn. stehen, worauf man mit 4 ccm 2-*n*.HClO₄ versetzte; 0.16 g Krystalle. Zur Analyse löste man aus warmem Wasser (2 Tropfen Schweflige Säure!) mit Ansäuern um: farblose, regulär 6-seitige Tafeln, auch polyedrisch verstärkt.

Verlust bei 100°/1 mm: 4.2, 3.7. Ber. f. 1 H₂O: 3.42.

C₂₃H₂₇O₄N₃, HClO₄ (509.5). Ber. C 54.17, H 5.5, N 8.24.
Gef. „ 53.60, 53.63, „ 5.6, 5.83, „ 8.23 (M).

Die freie Base fiel mit Bicarbonat als farbloses krystallines Pulver. Schmp. gegen 298° (Zers.). Reaktion stark alkalisch, kaum löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol.

4) Reduktion mit Zink und Mineralsäure. 1 M.M. Oxim-Salz behandelte man in 10 ccm *n*-HClO₄ bei 0—20° mit 0.3 g Zinkstaub. Die farblos gewordene Lösung filtrierte man ab und zog noch mit warmer, stark verdünnter Säure aus. Auf Zugabe von Wasserstoffperoxyd wurde die Flüssigkeit stark rotviolett, und es fiel allmählich ein bronzeglänzendes blauviolett Pulver aus: 0.3—0.4 g zinkfreier Stoff. Kurz an der Luft getrocknet, enthielt er noch viel Wasser.

Verlust bei 20°/15 mm (und 115°): 24.4.

Gef. C 51.87, H 5.05 (M), N 6.8, Cl 8.88 (M).

Berechnet man aus dem Cl-Wert den Gehalt an HClO₄, so findet man 25% (2.43 Mol.) mit 0.25% H. Für den HClO₄-freien Rest ergibt sich dann:

C₄₂H₄₆O₆N₆ (731). Ber. C 68.95, H 6.15, N 9.57. Gef. C 69.12, H 6.4, N 9.07.

Die verdünnte wäßr. oder alkohol. Lösung des Salzes ist in der Aufsicht leuchtend rot, in der Durchsicht rotviolett. Aus der braunen ammoniakalischen Lösung zieht Chloroform kaum etwas aus.