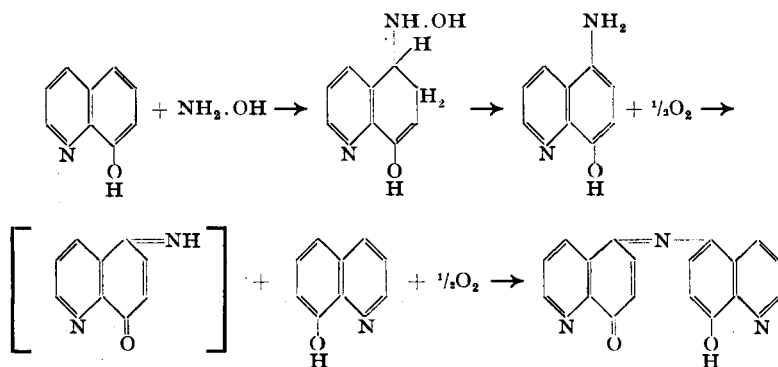


32. Richard Berg und Erna Becker: Ein neuer Nachweis von Hydroxylamin durch Bildung von Chinolinchinon-(5.8)-[8-oxy-chinoly-5-imid]-(5), genannt „Indo-oxin“.

[Aus d. Chem. Institut d. Albertus-Universität, Königsberg i. Pr.]
(Eingegangen am 2. Januar 1940.)

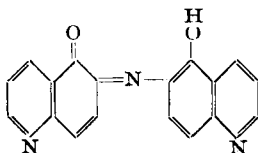
Hydroxylamin hat die Fähigkeit, sich in alkal. Lösung an aktive Doppelbindungen anzulagern und nach intramolekularer Reduktion ein Amin zu bilden, wie es C. Marschalk bei Chinizarin gezeigt hat¹⁾. Diese Umsetzung findet auch, wie vorliegende Abhandlung zeigt, mit 8-Oxy-chinolin (Oxin) statt. Es bildet sich 5-Amino-8-oxy-chinolin, das in Gegenwart eines Überschusses an 8-Oxy-chinolin durch Luftsauerstoff zu Chinolinchinon-(5.8)-[8-oxy-chinoly-5-imid]-(5) aufoxydiert wird. Dieses färbt das Reaktionsgemisch grün. Hierauf konnte ein empfindlicher Nachweis von Hydroxylamin gegründet werden, da die Grenzkonzentration der Färbung 1:12000000 beträgt. Erf.-Gr. 0.08 γ $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ je ccm.

Der folgende für das Nachweisverfahren angegebene Reaktionsverlauf fand seine Bestätigung durch die im Versuchsteil beschriebene Darstellung des Endproduktes.



Die Sekundärumssetzung verläuft analog der Bildung von Indophenol-Derivaten²⁾. Da das Kondensationsprodukt aus Aminophenol und Phenol Indophenol heißt³⁾, wird die entstandene Verbindung aus Aminooxin und Oxin im folgenden kurz „Indo-oxin“ genannt.

In der Literatur wird eine analoge Verbindung diskutiert. H. Fühner erhielt beim Behandeln von 5.5-Dichlor-6-oxo-5.6-dihydro-chinolin mit



¹⁾ Bull. Soc. chim. France [5] 4, 629 [1937]; s. a. J. Meisenheimer u. E. Patzig, B. 39, 2533 [1906].

²⁾ Friedländer 1, 283, Nr. 15915 [1881].

³⁾ G. Heller, A. 392, 16 [1912].

Ammoniak eine in Säuren mit roter, in Alkalien mit blauer Farbe lösliche Verbindung, Thalleiochinolin genannt, von der er die Formel des Chinolinchinon-(5.6)-[5-oxy-chinoly-6-imids]-(6) als die wahrscheinlichste annahm⁴⁾.

H. Fühner hat hiermit die Thalleiochinreaktion, d. h. die Grünfärbung, die nach dem Behandeln von Chinin mit Chlorwasser beim Versetzen mit Ammoniak auftritt, auf 6-Oxy-chinolin zurückgeführt. L. Monti und V. Cirelli⁵⁾ haben nachgewiesen, daß eine der Thalleiochinreaktion ähnliche Umsetzung auch bei 8-Oxy-chinolin stattfindet, wenn die 5-Stellung nicht besetzt ist. Diese Autoren erhielten nach dem Behandeln von 8-Oxy-chinolin mit Chlorkalk in schwach saurer Lösung durch Zusatz von Ammoniak eine grüne Färbung, sie haben den Farbstoff jedoch nicht isoliert. Es wurde nur hervorgehoben, daß die Reaktion durch intermediär gebildetes Chinolinchinon-(5.8) hervorgerufen wird. Nach dem vorher Gesagten kann man annehmen, daß sich ebenfalls Chinolinchinon-(5.8)-[8-oxy-chinoly-5-imid]-(5) gebildet hat.

Beschreibung der Versuche.

Hydroxylamin-Nachweis: Zu 1 ccm einer 1-proz. alkohol. Oxinlösung gibt man 1 ccm der zu untersuchenden schwach salzsauren Lösung, macht mit 1 ccm 2-n. Soda alkalisch und schüttelt kräftig durch. Je nach der Menge des Hydroxylamins tritt sofort oder erst nach einigem Stehenlassen eine Grünfärbung ein. Bei großen Mengen kann sich mit der Zeit ein brauner, glänzender Niederschlag des Natrium-indo-oxinats bilden.

Die Reaktion gestattet einen Nachweis in Gegenwart von Ammoniak. Durch größere Mengen von Hydrazin wird der Nachweis von Hydroxylamin unempfindlicher und z. Tl. sogar ganz verhindert.

Herstellung von „Indo-oxin“: 10g Oxin wurden in 300 ccm Methanol gelöst, mit einer Lösung von 5 g Hydroxylamin-chlorhydrat in 200 ccm Wasser gemischt und mit 300 ccm 2-n. Soda versetzt. Nach 6-stdg. Durchleiten von Luft wurden 3.5 g eines braunen, glänzenden, krystallinen Niederschlags abgesaugt. Ausb. 31.5%, auf das Ausgangspräparat berechnet.

Aus dem erhaltenen Natriumsalz konnte „Indo-oxin“ als rotbraunes Krystallpulver leicht isoliert werden. Schmp. 253—254° nach mehrmaligem Umkrystallisieren.

4.976 mg Sbst. : 13.065 mg CO₂, 1.570 mg H₂O. — 133.4 mg Sbst. : 13.20 ccm n₁₀-HCl. — 172.6 mg Sbst. in 17.4866 g Phenol gelöst: Δ: 0.234°.

C₁₆H₁₁O₂N₃. Ber. C 71.57, H 3.68, N 13.95, Mol.-Gew. 301.
Gef. „ 71.61, „ 3.53, „ 13.86, „ 306.

Dieselbe Verbindung erhält man durch Kondensation von 5-Amino-8-oxy-chinolin mit 8-Oxy-chinolin.

„Indo-oxin“ färbt organische Lösungsmittel rot bzw. weinrot. Es hat wie alle Indophenole Indikator-Eigenschaften, und wird durch Säurezugabe rot, durch Alkaliüberschuß grün gefärbt. Als Oxinderivat bildet es mit vielen Metallen schwerlösliche Komplexe von blauer bzw. blaugrüner Farbe. Über die analyt. Verwendung von „Indo-oxin“ wird an anderer Stelle berichtet.

⁴⁾ B. **38**, 2713 [1905]; Arch. Pharmaz. **244**, 602 [1906].

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. **64**, 950 [1934]; **66** [1936].