

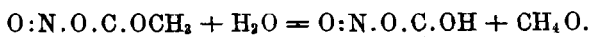
144. Hermann Leuchs und Kurt Fricker:
Über die Umwandlungen der Chinone aus Brucin-sulfonsäure I.
(Über Strychnos-Alkaloide, XXXII.).

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

(Eingegangen am 18. März 1922.)

Das Brucin setzt sich mit kalter Salpetersäure viel leichter als das Bis-apomethyl-brucin¹⁾ um. Es ist daher wenig wahrscheinlich, daß zuerst die beiden Methoxylgruppen des Alkaloids verseift werden und das entstehende Hydrochinon in das

I. rote Chinon, den Träger der Farbreaktion, übergeht. Vielmehr wird sich Salpetersäure besonders leicht an die Methoxyle zu einer Art Chinitrol (I.) anlagern, das dann ohne das Hydrochinon als Zwischenstufe das Chinon bildet. Die weitere Reaktion erfolgt *o*- oder *p*- offenbar so, daß ein Molekül CH₃(OH) ohne Abspaltung von Methylnitrit abgegeben wird, während ein zweites Molekül durch Verseifung entsteht:



Bei der Brucin-sulfonsäure I²⁾ gelingt nämlich die Isolierung eines solchen Produktes in schön kristallisierter Form, wenn man die 5-n. Salpetersäure bei 0° einwirken läßt und Auswaschen mit Wasser vermeidet. Denn mit Wasser geht der orange-farbene Körper sofort in das von salpetriger Säure freie rote Chinon über. Zu erwähnen ist, daß schon früher³⁾ aus der roten Brucin-Salpetersäure-Lösung durch Fällern mit Bicarbonat ein Körper isoliert worden ist, dem die Formel eines Brucinchinons C₂₁H₂₀O₄N₂ + HNO₂ zukam. Er war allerdings amorph gewesen; seine Gewinnung zeigt aber noch klarer, daß es sich nicht um salzartige Bindung der Säure handeln kann.

Das bei der Brucin-Salpetersäure-Reaktion beobachtete Methylnitrit würde nach dieser Auffassung nachträglich aus abgespaltener salpetriger Säure und Methylalkohol entstehen.

Das rote Chinon C₂₁H₂₀O₇N₂S⁴⁾ aus der Brucin-sulfonsäure I, C₂₃H₂₆O₇N₂S, war früher als solches gekennzeichnet durch seine Reduktion mit schwefliger Säure zu dem farblosen Hydrochinon C₂₁H₂₂O₇N₂S, von dem nun ein Diacetylderivat dargestellt wurde. Die Reaktion auf die Carbonylgruppe des Chinons gelang mit salzsaurem Semicarbazid, das ein dunkelgelbes Monosemicarbazon, C₂₂H₂₃O₇N₅S, gab. Durch Zinn und Salzsäure

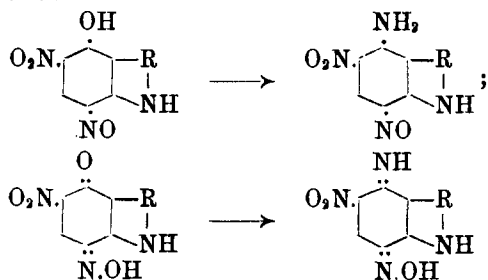
¹⁾ B. 44, 3041 [1911]. ²⁾ B. 42, 3072 [1909]. ³⁾ B. 44, 2138 [1911].

⁴⁾ B. 42, 3074 [1909].

wurde dieses reduziert zu $C_{21}H_{23}O_6N_3S, HCl$, in dem die ursprüngliche Chinon- in die Amino-phenol-Gruppe verwandelt ist.

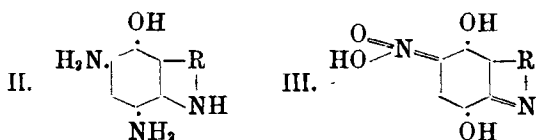
Als Nebenprodukt des roten Chinons war ein Nitrokörper gewonnen worden, dessen Entstehung der Einwirkung von salpetriger Säure und dem die Formel $C_{21}H_{23}O_{10}N_3S$ zugeschrieben wurde, wonach er nicht mehr Chinon sein würde. Die Formel trifft aber nicht zu — die Analyse kann darüber nicht sicher entscheiden —, sondern sie ist ähnlich wie beim Kakothelin um 2 H-Atome ärmer: $C_{21}H_{21}O_{10}N_3S$. Dies geht daraus hervor, daß der Körper auch aus dem Chinon $C_{21}H_{20}O_7N_2S$ durch Erwärmen mit 5-n. Salpetersäure entstand, wo nur Nitrierung außer der Anlagerung von Wasser möglich ist.

Diese Anlagerung scheint die $.CO.N:-$ Gruppe der Brucin- und Brucinchinon-sulfonsäure zu $.CO_2H|HN:$ aufzuspalten, denn der Nitrokörper enthält nach seiner Überführbarkeit in einen Monoester mit Alkohol und Salzsäure ein Carboxyl. Daß die Sprengung nicht an der Chinongruppe stattgefunden hat, geht daraus hervor, daß der Nitrokörper noch als Chinon reagiert. Er gab ein gelbes Monosemicarbazon und ein Monoxim, das durch Salpetersäure nicht wie das Oxim des Methyl-kakothelins zu einem »Dinitrophenol«¹⁾ oxydiert wurde, sondern das »Nitro-chinon« zurücklieferte. Auch das Oxim bildete einen Monoäthylester. In ihm ist die Estergruppe nicht sehr reaktionsfähig: sie gab mit Ammoniak so wenig ein Amid wie vorher das Carboxyl mit der $:NH$ -Gruppe ein inneres Amid. Auch beim Erhitzen mit Methylalkohol-Ammoniak auf 100° tauschte sie nur Äthyl gegen Methyl aus, während das Ammoniak zunächst allein den aromatischen Kern veränderte durch Umwandlung der Chinon-oxim- oder Nitroso-phenol-Gruppe in das »Chinon-oxim-imin« oder »Nitroso-amin« etwa nach folgendem Schema:



Mit Zinn und Salzsäure gab, das »Nitro-chinon-oxim« das farblose krystallisierte Salz $C_{21}H_{26}O_7N_4S, HCl$, das als »Diaminophenol«-Salz II aufzufassen ist.

¹⁾ B. 52, 2214 [1919].



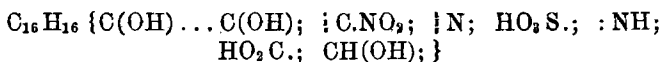
Auch das »Nitro-chinon« selbst nahm als Nitrokörper und Chinon bei der Reduktion 4 H-Atome auf und lieferte ein farbloses »Amino-hydrochinon, $C_{21}H_{25}O_3N_3S$. Es wurde als Hydrochlorid durch Fällen mit Alkohol isoliert, wobei aber noch eine Veresterung der Carboxylgruppe eintrat, so daß das kristallisierte Salz die Formel $C_{23}H_{29}O_5N_3S, HCl$ hatte.

Nur auf die Chinon-Gruppe beschränkte sich die Einwirkung von wäßriger schwefliger Säure. Es entstanden in der Hitze dunkelviolette, fast schwarze Krystalle von der Formel $C_{21}H_{23}O_{10}N_3S$. Wenn man in der Kälte in Salzsäure reduzierte, so enthielt das Produkt häufig noch bis zu 1 Mol. lose gebundener Salzsäure. Diese auffallend tiefe Farbe statt einer helleren hatte früher vermuten lassen, daß das Ausgangsmaterial kein Chinon sei und war mitbestimmend für die Annahme seiner Formel zu $C_{21}H_{23}O_{10}N_3S$ statt $C_{21}H_{21}...$ Es liegt aber in der Tat ein Hydrochinon vor (*o*- oder *p*-), das als solches leicht zum Chinon rückoxydierbar ist: durch Salpetersäure, Eisen(III)-chlorid, in Ammoniak durch Luft, ja schon durch Erwärmen mit Wasser unter Luftzutritt.

Die violette Farbe des »Nitro-hydrochinons« ging in eine gelbe über, als es zum Nachweis der Hydrochinon- und der Imino-Gruppe mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat gekocht wurde, wobei ein Triacetylderivat $C_{27}H_{29}O_{13}N_3S$ entstand.

Mit der Festlegung der OH- und NH-Wasserstoffatome verschwand also die dunkle Farbe, die auch nicht wieder auftrat, als dieser Körper mit Alkohol und Salzsäure behandelt wurde. Dabei erfolgte Veresterung des Carboxyls und Abspaltung von zwei Acetylresten, so daß das braungelbe Produkt die Formel $C_{25}H_{29}O_{11}N_3S$ hatte. Man darf annehmen, daß die Acetylreste von den Hydroxylen abgelöst worden sind, und demnach würde der Austausch des NH-Wasserstoffatoms gegen Acetyl die dunkle Farbe verschwinden lassen, so daß man in der Beweglichkeit dieses H-Atoms die Ursache der violetten Farbe sehen muß. Da auch die Nitrogruppe für ihr Auftreten nötig ist, liegt es nahe, eine chinoide Umlagerung nach dieser hin, etwa nach Schema III. anzunehmen, worin die Hydroxyle in irgendeiner Weise (Nebenvalenzen; Chinhydron-Bildung) noch auxochrom wirken mögen. Daß

eine solche Isonitrogruppe vorliegt, geht daraus hervor, daß das »Nitro-hydrochinon« auch in alkalischer Lösung violett ist, wo der Übergang in die chinoide *aci*-Form der gewöhnlichen Auffassung entspricht. Eine weitere Stütze gab das Verhalten des »Nitro-hydrochinons« bei der Veresterung mit Alkohol und Salzsäure. Denn es entstand dabei nicht nur unter Alkylierung des Carboxyls ein violetter Monoester, sondern weiter auch ein violetter Diäthylester. Für den Eintritt des zweiten Alkyls kommt bei dem passiven Verhalten der Sulfogruppe gegen die Veresterung mit Alkohol und Salzsäure kaum eine andere als eine solche Isonitrogruppe in Betracht. Denn die aufgelöste Formel des wahren »Nitro-hydrochinons« gibt keine andere Möglichkeit:



Auch das analoge »Nitro-hydrochinon« aus Kakothelin¹⁾ ohne Sulfonsäure-Rest hatte sowohl violette Mono- wie Diester geliefert.

Die Diester unterscheiden sich von den Monoestern besonders dadurch, daß sie in alkalischer Lösung an der Luft nur langsam in gelbe Oxydationsprodukte übergehen. Dieses Verhalten spricht gleichfalls dafür, daß der Eintritt des zweiten Alkyls unter Beteiligung der Nitrogruppe und der anderen Substituenten des aromatischen Kerns erfolgt.

Beschreibung der Versuche.

Salpetersäure und Brucin-sulfonsäure I.

Die Isolierung einer Zwischenstufe zum roten Chinon²⁾ gelingt in folgender Weise: 1 g Substanz verrieb man bei 0° mit 10 ccm 5-n. Salpetersäure. Die entstehende rote Lösung entwickelte wenig nitrose Gase und schied bald 0.6 g flache, glänzende, gelbrote Nadeln oder Tafeln ab, die man scharf absaugte, ohne zu waschen, und auf Ton an der Luft trocknete.

Beim Übergießen mit Wasser gingen sie sofort in das tiefrote Chinon über, mußten daher unmittelbar verbrannt werden. Auch bei 100° im Vakuum³⁾ schienen sie außer Wasserverlust eine geringe Veränderung zu erleiden. Die Abnahme war 25.5%.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_9\text{N}_8\text{S}$ (491). Ber. C 51.32, H 4.28, N 8.56.
Gef. » 51.88, » 4.58, » 7.81, 7.75.

¹⁾ B. 55, 730 [1922]. ²⁾ B. 42, 3073 [1909].

³⁾ Alle Analysensubstanzen wurden über P_2O_5 unter etwa 15 mm Druck getrocknet.

Die Zeiselsche Bestimmung verlief negativ. Die nicht getrocknete Substanz enthielt nach Umrechnung auf trockene 9.22% N; es muß ihr demnach noch etwas Säure anhaften und andererseits schon beim Trocknen etwas salpetrige Säure abgespalten werden.

Semicarbazon des Chinons $C_{21}H_{20}O_7N_2S$.

Mit salzsaurem Hydroxylamin setzte sich das Chinon nur sehr träge um. Das Semicarbazon entstand nach 1-stündigem Erhitzen von 0.5 g Chinon mit 70 ccm Wasser und 0.3 g Semicarbazid-Hydrochlorid in Form hellbrauner Nadeln, die man in der Kälte absaugte: 0.44 g. Man krystallisierte sie aus 1.2 l heißem Wasser um.

Sie verloren bei 100° 11.6 % Wasser.

$C_{22}H_{23}O_7N_5S$ (501). Ber. C 52.70, H 4.60. .
Gef. » 52.39, » 4.84.

Amino-phenol« aus dem Semicarbazon.

0.6 g Semicarbazon wurden in 8 ccm 12-n. Salzsäure bei 60° mit Zinn reduziert. Die nach 30 Min. über braun farblos gewordene Lösung schied nach dem Verwässern zunächst farblose Nadeln des Zinndoppelsalzes ab, das weiter wieder in Lösung ging. Man entzinnte und fällte aus der im Vakuum auf 60 ccm eingedampften wäßrigen Lösung durch Zugabe von Salzsäure das Hydrochlorid der Base in feinen, farblosen Nadeln: 0.35 g.

Sie verloren bei 100° 15.06 % und färbten sich schwach violett.

$C_{21}H_{23}O_6N_3S \cdot HCl$ (481.5). Ber. C 52.34, H 5.18.
Gef. » 52.64, » 5.44.

Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird darin rotviolett. Aus dem Salz wurde das freie »Amino-phenol« durch Erwärmen mit Natriumacetat-Lösung auf 50° in kurzen, farblosen Nadeln abgeschieden.

Sie verloren bei 100° 11.6 %.

$C_{21}H_{23}O_6N_3S$ (445). Ber. C 56.60, H 5.20.
Gef. » 56.73, » 5.52.

Die Reduktion des Chinons $C_{21}H_{20}O_7N_2S$ mit Zink-amalgam nach Clemmensen gab nur das Hydrochinon ohne Entfernung von Sauerstoff.

Diacetylderivat des »Hydrochinons« $C_{21}H_{22}O_7N_2S$.

Bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen von 0.5 g Substanz mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.2 g wasserfreiem Natriumacetat trat nach Lösung Abscheidung farbloser, feiner Nadeln ein. Ihre Menge war nach dem Absaugen in der Kälte und Waschen mit wenig Alkohol

0.49 g. Man löste aus 35 ccm Eisessig und 2 ccm Essigsäure in der Hitze zu einheitlichen Nadeln um.

Sie verloren bei 100° 10.0%.

$C_{25}H_{28}O_9N_3S$ (530). Ber. N 5.28. Gef. N 5.48.

In Wasser ist der Ester leicht löslich.

»Nitro-chinon« aus Brucin-sulfonsäure I.

Als ausschließliches¹⁾ Produkt erhält man das Nitro-chinon in folgender Weise: 4 g Säure mit Krystallwasser wurden mit 56 ccm 5-n. Salpetersäure $\frac{1}{4}$ Stde. im Wasserbad erhitzt. Dabei löste sich das zuerst unter Gasentwicklung abgeschiedene rote Chinon wieder völlig auf, und es begann meist die Abscheidung orangefarbener Prismen, die man nach dem Verdünnen mit 56 ccm Wasser in der Kälte absaugte. Ihre Menge war 3.3 g. Auch das isolierte rote Chinon lieferte in gleicher Weise das Nitro-chinon. Dieses war früher mit kalter Säure in Form gelber, glänzender Nadeln erhalten worden; die in der Hitze gewonnenen rechtwinkligen oder sechseitigen Prismen stellen ein anderes Hydrat vor:

$C_{21}H_{21}O_{10}N_3S + 2H_2O$ (543). Ber. H_2O 6.6. Gef. H_2O 6.5
(130°, 15 mm, P_2O_5).

Die getrocknete Substanz war in der Hitze ziegelrot und in der Kälte wieder orange.

$C_{21}H_{21}O_{10}N_3S$ (507). Ber. C 49.70, H 4.14.

Gef. » 49.54, » 4.23.

Die Nadeln hatten, in der gleichen Weise getrocknet, 11.95% Wasser verloren, während für 4 Mol. 12.4% berechnet sind. Die Prismen gingen durch Umlösen aus heißem Wasser in die Nadeln und diese durch Kochen mit 30 Tln. Salpetersäure von 5% in die Prismen über.

Athylester des »Nitro-chinons«.

1 g fein pulverisiertes Nitro-chinon löste sich in 100 ccm absol. Alkohol, als man bei 0° $\frac{3}{4}$ Stdn. trockne Salzsäure einleitete. Die im Vakuum bei 25° auf 60 ccm eingeengte, rotgelbe Flüssigkeit versetzte man, als Krystallisation begann, zu ihrer Beförderung mit 30 ccm absol. Alkohol und behandelte das Filtrat in gleicher Weise. Man erhielt so 0.8 g Ester. Aus wäßrigem Alkohol gewann man ihn in dunkelgelben, domatischen Prismen, die bei 100° 11% verloren.

$C_{23}H_{25}O_{10}N_3S$ (535). Ber. C 51.57, H 4.70.

Gef. » 51.34, » 4.81.

Der Ester ist kaum löslich in heißem absol. Alkohol, leicht in heißem Wasser, auch in Soda.

¹ H. Leuchs u. W. Geiger, B. 42, 3073 [1909].

Mono-Semicarbazon des »Nitro-chinons«.

Es wurde durch Erhitzen des Chinons mit einer wäßrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid erhalten. Die bald ausfallenden, gelben Blättchen (0.4 g aus 0.4 g) wurden aus ihrer heißen Lösung in Soda durch vorsichtiges Ansäuern wieder ausgeschieden.

Das Derivat verlor bei 100° 9.3%.

$C_{22}H_{24}O_{10}N_6S$ (564). Ber. C 46.81, H 4.26.

Gef. » 47.03, » 4.49.

Der Körper ist in heißem Wasser sehr schwer löslich.

Mono-Oxim des »Nitro-chinons«.

Durch $\frac{1}{2}$ -ständiges Erhitzen von 0.5 g in 35 g Wasser mit 0.25 g salzsaurem Hydroxylamin erhielt man schon in der Hitze feine, gelbe Nadeln des Oxims. Die ganze Menge von 0.48 g wurde aus heißer verd. Sodalösung umgefällt.

Der Verlust bei 100° war 7.1%.

$C_{21}H_{22}O_{10}N_4S$ (522). Ber. C 48.27, H 4.23, N 10.72.

Gef. » 48.15, » 4.32, » 10.55.

Das Oxim ist in heißem Wasser sehr schwer löslich. Mit Schwefeldioxyd zeigt es keine Farbreaktion.

Durch Erwärmen mit *n*.-Salpetersäure ging es (0.5 g) nicht in einen Dinitrokörper, sondern fast völlig in das »Nitro-chinon« (0.4 g) über, das durch Form und violette Farbreaktion wie durch die Analyse (Gef. H_2O 11.9. Gef. C 49.70, H 4.33) identifiziert wurde.

Äthylester des »Nitro-chinon-oxims«.

Man sättigte eine Aufschlammung von 0.5 g feingepulvertem Oxim in 450 ccm absol. Alkohol ohne Kühlung mit Salzsäure und kochte noch $\frac{1}{2}$ Stde. am Kühler. Die entstandene dunkelgelbe Lösung dampfte man im Vakuum bis zur beginnenden Krystallisation ein und beförderte sie durch Abkühlen und Zugabe von Alkohol. Man erhält 0.48 g dunkelgelbe, lange, rechtwinklige Prismen, die, obwohl gut ausgewaschen, noch bis $\frac{1}{3}$ Mol. Salzsäure enthielten.

Man reinigte sie durch Umlösen aus 80 Th. Alkohol von 50% zu $\frac{5}{6}$ an hellgelben, chlorfreien Nadeln.

Sie verloren bei 100° 4.13%.

$C_{23}H_{26}O_{10}N_4S$ (550). Ber. C 50.17, H 4.76.

Gef. » 50.00, » 4.63.

Der Ester ist in Eisessig und absol. Alkohol fast unlöslich.

Methylester des Nitro-chinon-oxim-imins.

0.5 g Äthylester des Chinon-oxims erhitzte man mit 10 ccm halbgesättigtem Methylalkohol-Ammoniak und 0.2 g Chlorammonium im Rohr $1\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100° . Dann dunstete man die braune Lösung über Schwefelsäure ein und löste den Rückstand aus 75 ccm Wasser zu kurzen, dunkelgelben Nadeln um.

Besser ist es, den Rückstand mit weniger Wasser nur auszukochen. Eine so gereinigte Probe verlor bei 100° 5% u. 5.45%.

$C_{22}H_{25}O_9N_5S$ (535). Ber. C 49.34, H 4.67, N 13.08, CH_3O 5.8.

Gef. » 49.44, » 4.94, » 12.89, » 4.9.

Der Körper ist in Methylalkohol kaum löslich, leicht in Ammoniak. Mit kalter Lauge gibt er wenig, mit heißer reichlich Ammoniak.

Reduktion des »Nitro-chinon-oxims« zum
»Diamino-phenol«.

0.5 g Oxim in 10 ccm 12-n. Salzsäure wurden zunächst bei 15° , dann bei 60° mit Zinn behandelt. Die über braun fast farblos gewordene Lösung wurde entzinnt und im Vakuum zur Trockene gedampft. Der in 2 ccm 5-n. Säure aufgenommene Rückstand gab auf Zusatz von Alkohol fast farblose, schiefe Prismen oder Tafeln, deren Menge nach dem Waschen mit absol. Alkohol 0.34 g war.

Für die Analyse krystallisierte man sie in derselben Weise um.

Das Salz verlor bei 100° 7.3% Wasser (keine HCl!).

$C_{21}H_{26}O_7N_4S \cdot HCl$ (514.5). Ber. C 48.95, H 5.25, N 10.8.

Gef. » 48.56, » 5.68, » 10.2.

Das Salz ist in kaltem Wasser sehr leicht, in Alkohol kaum löslich.

Reduktion des »Nitro-chinons« zum »Amino-
hydrochinon«.

Es wurde in 12-n. Salzsäure mit Zinn zuerst bei etwa 25° , dann bei 60° gearbeitet. Die Lösung war zuerst braun, weiter dunkelviolet, schließlich farblos. Dann konnte man ein Zinn-doppelsalz in glänzenden Blättchen abscheiden. Zur Isolierung des einfachen Salzes entzinnte man, dampfte im Vakuum ein, nahm den Rückstand in wenig 5-n. Säure auf und versetzte mit viel Alkohol. Beim Reiben schieden sich 0.32 g (aus 0.5 g) längliche, sechsseitige Tafeln ab, die mit absol. Alkohol gewaschen wurden.

Ihr Verlust bei 100° war 7.54% ohne Abgabe von HCl.

$C_{23}H_{29}O_8N_8S \cdot HCl$ (543.5). Ber. C 50.78, H 5.33, Cl 6.51, OC_2H_5 8.29.

Gef. » 50.51, » 5.35, » 6.56, » 8.49.

Die lufttrockne Substanz gab:

$C_{23}H_{29}O_8N_3S, HCl + 2H_2O$ (579.5). Ber. C 47.63, H 5.70, Cl 6.10.
Gef. » 47.74, » 5.93, » 6.05.

Es ist also eine Veresterung des »Amino-hydrochinons« eingetreten. Das Salz des Esters ist in Wasser sehr leicht löslich, kaum in absol. Alkohol, mehr in Methylalkohol. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung.

»Nitro-hydrochinon« aus Brucin-sulfonsäure I.

0.5 g Nitro-chinon wurden fein gepulvert mit 20 ccm bei 0° halbgesättigter schwefliger Säure im Rohr 2½ Stdn. auf etwa 90° erhitzt¹⁾. Es entstand eine violette Lösung, woraus sich bald rechtwinklige, dunkelviolette Prismen abschieden. Nach dem Waschen mit schwefliger Säure und Alkohol war ihre Menge 0.42 g.

Lufttrocken verloren sie bei 105° Wasser:

$C_{21}H_{23}O_{10}N_3S + H_2O$ (527). Ber. H_2O 3.42. Gef. H_2O 3.42.

$C_{21}H_{23}O_{10}N_3S$ (509). Ber. C 49.51, H 4.52.
Gef. » 49.25, » 4.44.

Der Körper ist in heißem Wasser kaum löslich, leicht in 12-n. Salzsäure mit brauner Farbe, durch Wasser daraus wieder violett fallend. Laugen nehmen zuerst tiefblau auf, Ammoniak violett.

Bei einem anderen Versuch übergieß man 1 g Nitro-chinon mit 20 ccm 5-n. Salzsäure und sättigte bei 0° mit Schwefeldioxyd. Beim Stehen über Nacht waren 0.93 g violette, rechtwinklige Prismen entstanden, die man bei 0° mit 5-n. Säure und mit Aceton auswusch. Sie enthielten Salzsäure.

$C_{21}H_{23}O_{10}N_3S, HCl$ (545.5). Ber. Cl 6.51. Gef. Cl 6.59.

Nach dem Trocknen bei 105° und 12 mm über P_2O_5 war der Chlorgehalt nur noch 0.6%; auch nach dem Lösen von 1 g in 20 ccm 12-n. Salzsäure von 0° und Ausfällen mit 60 ccm Wasser enthielt der Stoff nur 0.8% Chlor; dafür aber nun 2 Mol. Krystallwasser.

$C_{21}H_{23}O_{10}N_3S + 2H_2O$ (545). Ber. H_2O 6.60, C 46.24, H 4.95.
Gef. » 6.35 (105°, 11 mm), » 46.49, » 5.01.

Bei verschiedenen anderen Versuchen mit Salzsäure und Schwefeldioxyd wurden entweder die salzsäure-freien Prismen mit 3.4% Wasser erhalten oder kleine Nadeln, die aber, auf Ton ohne Waschen abgepreßt, nur 2% Chlor enthielten.

¹⁾ Man kann auch im offenen Gefäß unter Durchleiten von Schwefeldioxyd kochen.

Rückoxydation zum »Nitro-chinon«.

Kochen mit 10 R.-Tln. 2-n. Salpetersäure gab sofort eine gelbe Lösung und Abscheidung der gleichen Menge Krystalle des »Nitro-chinons«; ebenso Erhitzen mit Ferrichlorid-Lösung. Länger dauerte die Einwirkung von Luft auf das mit viel Wasser aufgekochte Hydrochinon, da es sich nur allmählich löst (Ausbeute an Chinon: 75%). Hingegen wurde die violette Lösung von 0.5 g in 20 ccm Wasser und 3 ccm 3-n. NH_3 durch die Luft bald grün und gelb. Beim Ansäuern nach 3 Stdn. erhielt man 0.3 g gelbes Pulver, das aus heißem Wasser in den Nadeln des »Nitro-chinons« krystallisierte.

Äthylester des »Nitro-hydrochinons«.

0.5 g »Hydrochinon« in 350 ccm absol. Alkohol brachte man durch Sättigen mit Salzsäure und kurzes Kochen in Lösung. Nach dem Einleiten von etwas Schwefeldioxyd engte man im Vakuum auf 10 ccm ein und verdünnte mit 70 ccm gewöhnl. Alkohol. Man erhielt bei längerem Stehen 0.3 g violette Blättchen oder derbere, schwarzviolette, prismatische Säulen, die mit Alkohol chlorfrei gewaschen wurden.

Der Verlust bei 100° war 16.14%.

$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_{10}\text{N}_3\text{S}$ (537). Ber. C 51.38, H 5.03, $(\text{OC}_2\text{H}_5)_1$ 8.38.

Gef. » 51.17, » 5.07, » 7.80 (n. Zeisel).

Der Ester ist in kaltem Wasser schwer, in Alkohol kaum löslich. Ammoniak löst zunächst violett; an der Luft wird diese Lösung sehr schnell gelb, ebenso wie die alkalische.

Diäthylester des »Nitro-hydrochinons«.

0.5 g Nitrokörper kochte man mit 200 ccm bei 0° halbgesättigter absolut-alkoholischer Salzsäure 1 Stde. am Rückflußkühler, worauf man im Vakuum auf 5 ccm einengte und mit 75 ccm absol. Alkohol versetzte. Bei längerem Stehen schieden sich 0.25—0.35 g schwarzviolette, rechtwinklige oder domatische, prismatische Säulen, bei schnellerer Krystallisation Büschel violetter, spitziger Blättchen ab.

Der Verlust bei 95° war 3.40%.

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{O}_{10}\text{N}_3\text{S}$ (565). Ber. C 53.10, H 5.49, $(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 15.93.

Gef. » 53.06, » 5.63, » 14.80.

Der Ester ist in Wasser und Alkohol kaum löslich. Die violette Lösung in Alkali ist an der Luft sehr lange beständig.

Triacetylderivat des »Nitro-hydrochinons«.

0.5 g Nitrokörper kochte man mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.1 g geschmolzenem Natriumacetat 1 Stde. Der Niederschlag ging dabei meist ohne völlige Lösung in gelbe, rhombische Blättchen, oder auch vierseitige Säulen über. Man saugte sie ab unter Nachwaschen mit Wasser und Alkohol: 0.55 g. Man löste 0.4 g aus 5 ccm heißem Eisessig und 3 ccm Essigsäure zu hellgelben rhombischen Tafelchen um.

Sie verloren bei 100° 5.5%.

$C_{27}H_{29}O_{13}N_3S$ (635). Ber. C 51.02, H 4.60, N 6.61.
Gef. » 50.81, » 4.42, » 6.49.

Der Ester ist in Eisessig und Alkohol schwer löslich, ziemlich leicht in Essigsäure von 50% und in heißem Wasser. Kalilauge löst sofort violett. Die Farbe geht an der Luft ziemlich langsam in gelb über. Ammoniak löst mit rotgelber Farbe. Das dabei vermutlich entstehende *N*-Monacetylderivat wurde beim Ansäuern nur als hellgelbe Gallerte erhalten.

Äthylester des *N*-Monacetyl-»nitro-hydrochinons«.

0.5 g Triacetylderivat behandelte man in 10 ccm absol. Alkohol mit trockner Salzsäure bis zur Lösung. Im Vakuum auf die Hälfte eingengt und mit absol. Alkohol verdünnt, schied die Flüssigkeit 0.42 g braungelbe, vier- bis sechsseitige Blättchen ab.

Der Verlust bei 100° war 14.52 u. 14.45%.

$C_{25}H_{29}O_{11}N_3S$ (579). Ber. C 51.80, H 5.02, N 7.25, (OC_2H_5) , 7.77.
Gef. » 51.53, » 4.69, » 7.44, » 7.79.

Eine aus heißem Eisessig mit wenig Wasser umkrystallisierte Probe verlor bei 100° nur 0.5% und enthielt 7.22% N.

Der Ester ist in absol. Alkohol und Eisessig kaum löslich. Essigsäure von 50% und wäßriger Alkohol nehmen ihn leicht auf. Beim Übergießen des Esters mit Lauge tritt Violettfärbung auf.