

Nitrosoanthron, .



Nitrosohydranthron.

Berlin, Organ. Laborat. d. Technischen Hochschule.

388. C. Liebermann und R. Knietsch: Ueber die Zusammensetzung des Aeskulins und Aeskuletins.

(Eingegangen am 26. Juli; vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli von Hrn. C. Liebermann.)

Die Formeln, welche dem Aeskulin und dem aus ihm entstehenden Aeskuletin nach den von Schiff und von Zwenger bestätigten Angaben Rochleder's zukommen, lassen diese beiden Substanzen als relativ einfache Glieder der Gruppe von Glycosiden erscheinen, welche in letzterer Zeit in dem Laboratorium des Einen von uns mehrfach bearbeitet worden sind. Es lässt sich deshalb hoffen, beim Aeskulin einen Einblick in die Constitution zu gewinnen, welche die Complizirtheit des Quercitrins und Xanthrohammins verwehren. Versuche dieser Art liegen auch für das Aeskuletin bereits von Schiff vor. Bevor wir eine Untersuchung nach dieser Richtung unternahmen, hielten wir es indess für nöthig, die unserer Ansicht nach nicht zweifellos feststehende Rohformel des Aeskulins und Aeskuletins noch erst durch neue Versuche zu bestätigen.

Die folgenden, sich vielfach untereinander kontrolirenden Bestimmungen zeigen durch ihre durchgehende Uebereinstimmung auf das Bestimmteste, dass in der That Rochleder's Rohformeln richtig, die von Schiff aufgestellten Constitutionsformeln aber unzulässig sind.

Das Aeskulin wurde aus Kastanienrinde oder aus käuflichem Kastanienextrakt dargestellt. Man thut gut sich durch einen Vorversuch im Kleinen von dem Gehalte der Rinde oder des Extractes an Aeskulin zu überzeugen, da uns derartige Drogen begegnet sind, welche nur sehr wenig und stark verunreinigtes Aeskulin enthielten. Die ungeeignete Droge giebt sich leicht durch die mangelhafte und unschöne Fluorescenz der wässerigen Lösung zu erkennen. Gute Rinde liefert sehr schön fluorescirende Lösungen und eine sehr grosse Menge Extract (6 k Rinde gaben $1\frac{1}{2}$ k Extract). Die von Rochleder vorgeschriebene Fällung des wässerigen Extractes mit Alaunlösung unterliessen wir, da man durch einige spätere Krystallisationen

des Aeskulins aus Alkohol und Wasser auch so und mit geringerem Verlust leicht reines Aeskulin erhält. Im Uebrigen folgten wir Rochleder's Vorschrift. Es ist wesentlich, den Extrakt vor der weiteren Verarbeitung auf dem Wasserbade scharf zu trocknen, bis er leicht pulverisierbar ist, und ihn bald zu verarbeiten, da er sehr schnell Wasser anzieht und schmierig wird.

Zur Gewinnung von Aeskulin wurde der Extrakt mit Alkohol erschöpft, durch Einengen das Aeskulin auskrystallisirt und je zwei mal aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, wobei man es in schönen strahlig gruppirten, weissen, atlasglänzenden Nadeln erhält.

Manche Rinden sind sehr reich an Aeskulin, so gaben die obigen 6 k circa 200 g, also über 3 pCt. Aeskulin. Da das Aeskulin wie seine Abkömmlinge hübsch krystallisirende Substanzen sind, so hatte ihre Reindarstellung fast niemals Schwierigkeiten. Untersucht wurden die folgenden Verbindungen, wobei zu bemerken ist, dass Aeskulin und Aeskuletin nicht von Neuem analysirt wurden, weil die vorliegenden Analysen von Rochleder und Schwarz und von Zwenger mit der Formel und unter sich gut übereinstimmen.

Acetyläskuletin, $C_9 H_4 O_4 (C_2 H_3 O)_2$.

Nachbauer hat bereits die Acetylverbindung des Aeskuletins dargestellt und nimmt drei Acetylgruppen in derselben an. Da die Differenzen in der procentischen Zusammensetzung für verschiedene Acetylzahlen sehr geringe sind, hat Schiff die Bestimmung der Acetylyle auf acidimetrischem Wege ausgeführt und danach ebenfalls drei Acetylgruppen in der Verbindung angenommen. Wir acetylirten Aeskuletin mit essigsauerm Natrium und Essigsäureanhydrid und erhielten das Acetat beim Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht in schönen weissen Nadeln, oder aus Alkohol in sternförmig gruppirten Prismen, welche bei 133—134° schmelzen. Kalte verdünnte Natronlauge zerlegt die Verbindung zuerst nicht; nach einiger Zeit tritt auch in der Kälte eine schwache, sich langsam steigernde Gelbfärbung ein, indem die Verbindung langsam zersetzt wird. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

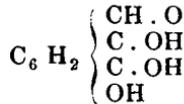
	Gefunden	Berechnet für $C_{13} H_{10} O_6$
C	59.32 pCt.	59.54 pCt.
H	3.99 -	3.82 -

Die Zahl der Acetylgruppen stellten wir in der Weise fest, dass wir die Acetverbindung mit Schwefelsäure zerlegten, und die Menge des entstandenen Aeskuletins bestimmten. Den Versuch führt man am besten so aus, dass man die Acetylverbindung in wenig concentrirter Schwefelsäure löst und die Lösung auf circa 30—40° erwärmt. Die Verbindung spaltet sich dabei; nach einigem Stehen wird Wasser in nicht zu grosser Menge zugesetzt und zur Beendigung der Zer-

setzung gelinde erwärmt. Nach längerem Stehen wird das abgeschiedene Aeskuletin auf ein gewogenes Filter gebracht, gut ausgewaschen und bei 120° getrocknet und gewogen. Das Filtrat bringt man auf ein kleines Volumen, wobei ein Rest von gelöstem Aeskuletin nach 24 Stunden auskrystallisirt, der wie der erste gewogen wird.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Aeskuletin	67.3	66.1	67.9 pCt.

Dagegen verlangt die Rechnung für das Triacetat 58.5 pCt. Aeskuletin. Hierdurch wird die Constitution, welche Schiff für das Aeskuletin bei Annahme dreier in dasselbe einföhrbarer Acetylgruppen aufgestellt hat und die er durch die Formel



wiedergibt, welche auch noch manches Andere gegen sich hat, zweifelhaft.

Tribromäskuletin, C₉ H₃ Br₃ O₄.

Schiff's obige Formel gestattet nicht mehr als zwei Bromatome in den Benzolkern und in die Verbindung überhaupt einzuföhren.

Zur Controle der Formel kann man daher die Bromirung des Aeskuletins wählen. Die Bromirung wird in der Weise vorgenommen, dass Aeskuletin in heissem Eisessig gelöst mit drei Molekülen Brom versetzt wird, welche man nach und nach einträgt. Dabei entwickeln sich starke Nebel von Bromwasserstoff als Zeichen, dass eine Substitution stattfindet. Beim Erkalten fällt die Verbindung als schön gelbes, krystallinisches Pulver aus, welches man abfiltrirt, mit Eisessig gut nachwäscht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Es wird so in langen, gelben, sich in einander verfilzenden Nadeln erhalten. Es schmilzt unscharf bei circa 240° unter Zersetzung. Die Analyse ergab:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	25.94	—	—	26.02 pCt.
H	1.19	—	—	0.72 -
Br	57.83	57.71	57.53	57.83 -

Die Verbindung enthält also drei durch Brom ersetzbare, höchst wahrscheinlich Benzolwasserstoffe.

Tribromdiacetäskuletin, C₉ HBr₃ (OC₂ H₃ O)₂ O₂.

Tribromäskuletin lässt sich mit essigsauerm Natrium und Essigsäureanhydrid sehr leicht acetyliren. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in schön weissen, langen, äusserst feinen Nadeln, welche

bei 180—182° ohne Zersetzung schmelzen. Die nämliche Verbindung entsteht, wenn man auf die heisse Lösung des Acetäskuletins in Eisessig Brom einwirken lässt. Zur Analyse wurde die Verbindung benutzt, welche aus Tribromäskuletin durch Acetyliren entsteht.

	Gefunden		Berechnet $C_{13}H_7Br_3O_6$
	I.	II.	
C	31.20	—	31.27 pCt.
H	1.77	—	1.40 -
Br	48.48	48.38	48.10 - .

Die Analyse zeigt deutlich, dass auch das Tribromäskuletin nur zwei durch Acetyl ersetzbare Wasserstoffatome enthält, da hier für die Triacetverbindung sehr abweichende Zahlen erfordert werden. Da das Tribromäskuletin in Wasser unlöslich ist, so kann die in der Acetverbindung enthaltene Menge desselben durch eine der obigen des Acetäskuletins genau gleiche Zersetzung leicht gefunden und damit die Zahl der Acetylgruppen kontrollirt werden.

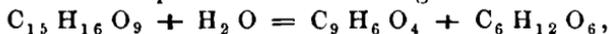
	Gefunden	Berechnet	
		für 2 Acetyle	für 3 Acetyle
Tribromäskuletin	83.88 pCt.	83.18 pCt.	76.71 pCt.

Hiernach enthält auch diese Verbindung nur zwei acetylirbare Wasserstoffatome. Dieselbe Eigenschaft, nur 2 Wasserstoffatome durch Acetyl zu ersetzen zeigt auch das weiter unten zu besprechende Dibromäskuletin.

Ergaben schon die gut stimmenden Analysen dieser Substitutionsprodukte die Formel $C_9H_6O_4$ für Aeskuletin, so leitet sich dieselbe Formel aus der Zusammensetzung und der Spaltung des Aeskulins und seiner Derivate ab. Gleichzeitig erhält man auch für das Aeskulin eine kontrolirte Formel und zwar die von Rochleder aufgestellte $C_{15}H_{16}O_9$.

Aeskulin, $C_{15}H_{16}O_9$.

Rochleder hat bereits die Spaltung in Aeskuletin und Traubenzucker und zwar für letzteren quantitativ ausgeführt. Er erhielt 52.4 pCt. Zucker entsprechend der Gleichung:



welche 52.9 pCt. Zucker verlangt. Wir haben die Untersuchung der Spaltung mit Schwefelsäure durch die Bestimmung des dabei gebildeten Aeskuletins ergänzt und fanden 51.67 pCt. Aeskuletin, während die Gleichung 52.36 pCt. erfordert.

Wasserhaltiges Aeskulin $C_{15}H_{16}O_9 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Aus Wasser umkrystallisirtes Aeskulin verliert beim Trocknen auf 120—130° 7.24 pCt. Wasser. Der obigen Formel entsprechen 7.36 pCt. Wasser.

Bibromäskulin $C_{15}H_{14}Br_2O_9$.

Aeskulin lässt sich ohne Zuckerabspaltung bromiren, wenn man folgendes Verfahren inne hält:

Man löst Aeskulin in Eisessig in der Wärme, lässt gut erkalten und fügt nun zu dem in der erkalteten Lösung ausgeschiedenen Aeskulin unter guter Kühlung Brom in kleinen Portionen hinzu. Zuerst geht alles Aeskulin in Lösung, dann lässt plötzlich die Lösung einen krystallinischen Niederschlag fallen, den man nach nicht zu langem Stehen abfiltrirt und mit Eisessig von anhängendem Brom befreit. Das so erhaltene Bibromäskuletin ist ein weisses, feines Pulver, das aus Eisessig in kleinen Nadelchen krystallisirt, aber schwierig rein zu erhalten ist. Es ist in Alkohol schwer und in fast allen übrigen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Es schmilzt bei $193 - 195^{\circ}$ unter Zersetzung. Seine Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet $C_{15}H_{14}Br_2O_9$
	I.	II.	
C	35.15	35.09 pCt.	36.16 pCt.
H	3.36	3.41 -	2.81 -
Br	31.41	30.75 -	32.13 -

Die Analysen sind hier nicht so scharf, wie es wünschenswerth wäre, weil die Substanz sich nur schwer ganz rein erhalten lässt. Es zeigt sich aber deutlich, dass in das Glycosid weniger Bromatome eintreten als in das Aeskuletin. Das folgende Derivat schliesst übrigens jeden Zweifel an der Zusammensetzung aus.

Dibrompentacetäskulin, $C_{15}H_9(C_2H_3O)_5Br_2O_9$.

Die Acetylirung der vorigen Verbindung liefert eine sehr gut zu reinigende Substanz, welche aus Alkohol sehr langsam auskrystallisirt. kleine Nadelchen bildet, gewöhnlich aber zu einer durchsichtigen Gallerte gesteht, die durch nach und nach sich abscheidende Krystallaggregate weiss wird. Sie schmilzt bei $203 - 206^{\circ}$ und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	42.63 pCt.	42.37 pCt.
H	3.64 -	3.39 -
Br	22.36 -	22.60 -

Da die Glycoside sowohl wie die Acetylverbindungen sich durch concentrirte Schwefelsäure spalten lassen, so musste man, wenn die angenommene Zusammensetzung der beiden vorher beschriebenen Körper richtig war, bei deren Spaltung Bibromäskuletin erhalten. Der Versuch zeigte, dass aus beiden Verbindungen derselbe Körper, das

Bibromäskuletin, $C_9H_4Br_2O_4$

entsteht. Dasselbe ist etwas in Wasser löslich und krystallisirt aus Alkohol in schwach gelblichen Nadeln, die bei 233° schmelzen. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	32.00 pCt.	32.14 pCt.
H	1.65	1.19
Br	47.63	47.63

Wird diese Verbindung acetylirt, so erhält man

Dibromdiacetäskuletin, $C_9 H_2 (C_2 H_3 O)_2 Br_2 O_4$,
welches am besten aus Alkohol in feinen weissen Nadeln erhalten
wird. Er schmilzt bei 177^0 .

	Gefunden	Berechnet
C	37.27 pCt.	37.14 pCt.
H	2.19 -	1.90 -
Br	38.26 -	38.10 -

Schliesslich wurde auch dieser Körper auf die Anzahl seiner
Acetylgruppen durch die Zersetzung mit Schwefelsäure geprüft.

	Gefunden	Berechnet für	
		2 Acetyle	3 Acetyle
Bibromäskuletin	77.3 pCt.	80.0 pCt.	70.5 pCt.

Zieht man die Löslichkeit des Bibromäskuletins in Wasser in
Betracht, so kann auch dieses Resultat als beweisend für zwei Acetyle
betrachtet werden, da das in der Mutterlauge gebliebene Bibrom-
äskuletin nicht bestimmt wurde.

Von den Verbindungen des Aeskuletins haben wir ferner die
eigenthümliche Substanz dargestellt, welche Rochleder durch Kochen
von Aeskuletin mit saurem, schwefligsaurem Natrium dargestellt hat.
Wir stellten diese Verbindung derart dar, dass wir eine gewogene
Menge reiner Soda in wenig Wasser gelöst so lange mit schwefliger
Säure behandelten, bis sie in saures, schwefligsaures Natrium über-
geführt war. Alsdann setzten wir etwa die Hälfte derjenigen Menge
Aeskuletin zu, welche der Verbindung $C_9 H_8 O_4 + NaHSO_3$ entspricht.
Die Lösung wurde im Schwefligsäurestrom auf ein sehr kleines Volumen
gebracht und in einem mit schwefliger Säure gefüllten Chlorcalcium-
exsiccator gestellt. Die Verbindung krystallisirt in atlasglänzenden
Nädelchen aus, welche auf einem Filter mit möglichst wenig Wasser
gewaschen wurden. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_9 H_6 O_4 \cdot NaHSO_3$	$C_9 H_8 O_4 \cdot NaHSO_3$
C	37.79 pCt.	38.30 pCt.	38.03 pCt.
H	3.02 -	2.48 -	3.17 -
Na	8.28 -	8.15 -	8.09 -
S	12.07 -	11.34 -	11.27 -

Rochleder nimmt in dieser Verbindung ein mit dem Aeskuletin
isomeres Paraäskuletin an. Es ist indess wahrscheinlicher, dass die
mit dem sauren, schwefligsauren Natrium verbundene Substanz 2 Atome
Wasserstoff mehr besitzt.

Wir werden nun das Aeskuletin und das Paraäskuletin behufs Aufklärung ihre Constitution weiter verfolgen und hoffen auch den schönen Farbstoff untersuchen zu können, welchen Rochleder durch Einwirkung von Ammoniak auf das Paraäskuletin erhalten hat.

Berlin, Org. Lab. d. königl. techn. Hochschule.

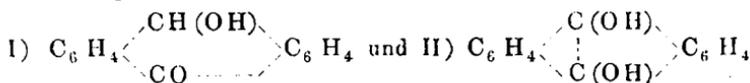
389. C. Liebermann: Reduktionsversuche am Anthrachinon.

(Eingegangen am 26. Juli, vorgetragen in der Sitzung am 12. Juli vom Verfasser.)

Das Reduktionsprodukt, welches aus Anthrachinon und Zinkstaub in alkalischer Lösung entsteht, ist von Gräbe und mir als Anthrahydrochinon bezeichnet und $C_{14}H_{10}O_2$ als seine wahrscheinlichste Formel ermittelt worden. Ueber die wahre Constitution dieser Verbindung wurde weiter nichts festgestellt, da die Handhabung dieser Substanz ihrer grossen Unbeständigkeit wegen — sie geht an der Luft sehr schnell in Anthrachinon zurück — besondere Schwierigkeiten darbietet.

Gegenwärtig schien mir dieses Reduktionsprodukt wieder von einigem Interesse und ich habe deshalb, in Gemeinschaft mit Hr. stud. Spelsberg, Versuche angestellt, seine Constitution aufzuklären. Dies ist mir wenigstens für einige seiner Derivate gelungen.

Für ein 2 Wasserstoffatome mehr als Anthrachinon besitzendes Reduktionsprodukt des Letzteren liegen im Wesentlichen zwei Constitutionsmöglichkeiten vor, die durch die Formeln:



wiedergegeben werden; die letztere entspricht der früheren Auffassung der Verbindung als Anthrahydrochinon.

Ich suchte zuerst durch Acetyliren zur Erkenntniss der Constitution zu gelangen, da die erstere Formel die Bildung einer Mono-, die letztere die einer Diacetylverbindung erwarten lässt. In der That erhält man auch beim Behandeln des trockenen, grüngelben Anthrahydrochinons mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium ein Acetylderivat, das sehr hübsch krystallisirt, dem Anthrachinon äusserlich sehr ähnlich sieht, aber bei weitem leichter als Letzteres in Benzol löslich ist und so von diesem getrennt werden kann. Es ist indessen sehr empfindlich und verändert sich beim Liegen und Trocknen theilweise zu Anthrachinon, so dass es von diesem nicht leicht frei erhalten werden kann. Die Analysen von Produkten verschiedener Darstellungen liessen es zweifelhaft, ob man es mit Mono- oder Di-