

gegossen, wobei sich der Ester in weissen Flocken abschied, die aus verdünntem Alkohol in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 104—105^o krystallisirten. Ausbeute etwa 60 pCt.

0.1986 g Sbst. (bei 50^o getrocknet): 0.5224 g CO₂, 0.0906 g H₂O.

C₂₅H₂₀O₆. Ber. C 72.12, H 4.81.

Gef. » 71.74, » 5.07.

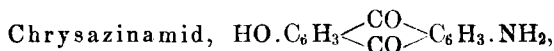
Die Nitrirung der letzten drei Verbindungen ist mir bisher nicht gelungen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

497. H. Schrobsdorff: Ueber einige Derivate des Chryszazins und Hystazarins.

(Eingegangen am 7. August 1903.)

Anschliessend an eine frühere ¹⁾ Arbeit berichte ich über einige weitere Derivate des Chryszazins und des Hystazarins.



wurde durch 5-stündiges Erhitzen von bei 0^o mit Ammoniak gesättigter Chryszazinpaste im Schiessrohr auf 145^o dargestellt. Aus der rothen ammoniakalischen Lösung gefällt und ausgewaschen, wurde es durch seine Löslichkeit in Barytwasser von unverändert gebliebenem Chryszazin getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1747 g Sbst.: 0.4481 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1510 g Sbst.: 7.4 ccm N (19^o, 762 mm).

C₁₄H₉O₃N. Ber. C 70.29, H 3.77, N 5.86.

Gef. » 69.97, » 4.02, » 5.65.

Um die Stellung der Hydroxylgruppe zu ermitteln, habe ich in die kochende alkoholische Lösung des Chryszazinamids aus Natriumnitrit mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte, salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Die mit Wasser gefällte Substanz wurde zur Beseitigung des unangegriffenen Chryszazinamids mit kaltem Barytwasser ausgezogen und der ungelöste Rückstand vom Baryt durch Salzsäure befreit. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Verbindung stickstofffreie, dunkelrothe Nadeln vom Schmp. 189—190^o.

0.1762 g Sbst.: 0.4814 g CO₂, 0.0592 g H₂O.

C₁₄H₉O₃. Ber. C 75.00, H 3.57.

Gef. » 74.50, » 3.73.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2931 [1902].

Danach ist die Substanz Erythrooxyanthrachinon. Die Hydroxylgruppe des Chrysinamids steht demnach in 1-Stellung.

Dibrom-chrysin, $C_{14}H_4Br_2O_2(OH)_2$.

Fein gepulvertes Chrysin lässt man mit Brom übergossen zehn Minuten stehen und verdampft darauf den Bromüberschuss auf dem Wasserbade. Aus Eisessig krystallisirt die Verbindung in orange-gelben Nadeln vom Schmp. 210—213°, die in Alkohol, Eisessig, Benzol löslich sind. In verdünntem Alkali, ferner in concentrirter Schwefelsäure ist sie mit carmoisinrother Farbe löslich. Gewöhnliche Beizen färbt Dibromchrysin fast gar nicht.

0.1919 g Sbst.: 0.2939 g CO_2 , 0.0263 g H_2O . — 0.1719 g Sbst.: 0.1613 g AgBr.

$C_{14}H_6O_4Br_2$. Ber. C 42.21, H 1.51, Br 40.20.
Gef. » 41.77, » 1.52, » 39.93.

Tetrabrom-chrysin, $C_{14}H_2Br_4O_2(OH)_2$.

Durch einstündiges Erhitzen von gepulvertem Chrysin mit Brom im Rohr auf 150° in prächtig orangerother Blättern und Nadeln erhalten. In Eisessig ist es schwer löslich. Aus Benzol krystallisirt es in feinen, orangerother Nadeln vom Schmp. 295°.

Tetrabromchrysin löst sich in ganz verdünntem Alkali mit orangerother Farbe und fällt auf Zusatz von mehr Alkali als unlösliches Kaliumsalz aus. Gewöhnliche Beizen färbt es nur äusserst schwach an.

0.1740 g Sbst.: 0.1914 g CO_2 , 0.0175 g H_2O . — 0.1078 g Sbst.: 0.1422 g AgBr.

$C_{14}H_4O_4Br_4$. Ber. C 30.22, H 0.72, Br 57.55.
Gef. » 30.00, » 1.12, » 57.57.

Dioxy-chrysin, $C_{14}H_6O_2(OH)_4$,

gewinnt man durch Verschmelzen des Dibromchrysin mit Kali. Die blaue, in Wasser mit carmoisinrother Farbe lösliche Schmelze wird mit Säure gefällt, die abfiltrirte Substanz aus Eisessig krystallisirt und im Vacuum sublimirt. Dunkelrothe Nadeln vom Schmp. 217°. In verdünntem Alkali und concentrirter Schwefelsäure mit carmoisinrother Farbe löslich. Dioxychrysin ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol löslich, giebt violette Baryumsalze und Calciumsalze und zeigt im Absorptionsspectrum in concentrirter Schwefelsäure ein stärkeres und [ein schwächeres Band [zwischen D und E bezw. bei b. Gewöhnliche Beizen werden sehr intensiv angefärbt.

0.1436 g Sbst.: 0.3235 g CO_2 , 0.0386 g H_2O . — 0.1674 g Sbst.: 0.3762 g CO_2 , 0.0572 g H_2O . — 0.1923 g Sbst.: 0.4352 g CO_2 , 0.0527 g H_2O .

$C_{14}H_8O_6$. Ber. C 61.76, H 2.94.
Gef. » 61.44, 61.29, 61.72, » 2.99, 3.84, 3.05.

Tetraacetyl-dioxy-chryszazin, $C_{14}H_4O_2(O.C_2H_3O)_4$.

Blassgelbe Nadeln vom Schmp. 195°.

0.1691 g Sbst.: 0.3708 g CO_2 , 0.0569 g H_2O .

$C_{22}H_{16}O_{10}$. Ber. C 60.00, H 3.64.

Gef. » 59.80, » 3.74.

Die Verbindung enthält, wie die Spaltung mit concentrirter Schwefelsäure zeigt, vier Acetylgruppen.

0.3014 g Tetraacetyldioxychryszazin: 0.1844 g Dioxychryszazin.

Ber. für vier Acetylene: Dioxychryszazin 61.82.

Gef. » » » » 61.18.

Das zu nachstehenden Versuchen benutzte Hystazarin war von dem gleichzeitig gebildeten Alizarin durch Sublimation im Riiber'schen Vacuumsublimationsapparat getrennt worden. Dabei setzt sich das leichter sublimirbare Alizarin in einem höheren Theil des Apparates an als das Hystazarin und kann grossen Theils mechanisch getrennt werden. Den Rest beseitigt man durch erneute Extraction des Alizarins mit Toluol. Das so gereinigte Hystazarin ergab folgende Analyse.

0.1784 g Sbst.: 0.4574 g CO_2 , 0.0590 g H_2O .

$C_{14}H_8O_4$. Ber. C 70.00, H 3.33.

Gef. » 69.92, » 3.67.

2.3-Dioxy-anthranol, $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(OH)} \\ \text{CH} \end{matrix} > C_6H_2(OH)_2$,

beim Kochen von Hystazarin in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub, während zehn Minuten erhalten. Die ammoniakalische Lösung wird schnell in überschüssige Salzsäure filtrirt und die Fällung aus Alkohol umkrystallisirt. Gelbbraune Nadeln vom Schmp. 282°. Löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig. Die Verbindung ist in Alkali und Ammoniak mit gelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz löslich; die alkalische Lösung oxydirt sich an der Luft.

0.1789 g Sbst.: 0.4732 g CO_2 , 0.0713 g H_2O .

$C_{14}H_{10}O_3$. Ber. C 74.34, H 4.42.

Gef. » 74.21, » 4.56.

Die Constitution wurde durch Darstellung und Oxydation der Acetylverbindung bewiesen.

Triacetyl-2.3-Dioxy-anthranol,

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{C(O.C}_2\text{H}_3\text{O)} \\ \text{CH} \end{matrix} > C_6H_2(O.C_2H_3O)_2$,

wird durch Acetylirenden der vorigen Verbindung erhalten. Krystallisirt in sehr feinen, weissen Nadelchen. Schmp. 163–164°.

0.1650 g Sbst.: 0.4125 g CO₂, 0.0677 g H₂O.
 C₂₀H₁₆O₆. Ber. C 68.18, H 4.55.
 Gef. » 68.18, » 4.56.

Die Abspaltung der Acetyle mit concentrirter Schwefelsäure ergab drei Acetylgruppen.

0.2941 g Triacetyldioxyanthranol: 0.1866 g 2.3-Dioxyanthranol.
 Ber. für drei Acetyle . . . 64.20 2.3-Dioxyanthranol.
 Gef. » » » . . . 63.45 »

Bei der Oxydation der Triacetylverbindung mit Eisessig-Chromsäure-Mischung wird das Acetyl der Mittelkohlenstoffgruppe abgespalten, und man erhält Diacetylhystazarin, das an seinem Schmelzpunkt (206—207°) und durch die Analyse erkannt wurde.

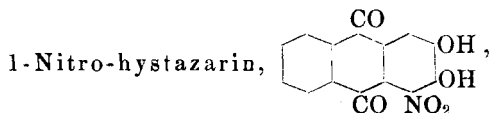
0.1847 g Sbst.: 0.4511 g CO₂, 0.0631 g H₂O.
 C₁₈H₁₂O₆. Ber. C 66.67, H 3.70.
 Gef. » 66.61, » 3.80.

Dibromhystazarin, C₁₄H₄Br₂O₂(OH)₂,

dargestellt durch Erhitzen von Hystazarin mit Brom im Rohr auf 150°, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 127—129°. In Alkali ist es mit violetter, in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe löslich. In Benzol, Alkohol, Aether und Eisessig mit orangerother Farbe löslich. Gewöhnliche Beizen werden von Dibromhystazarin ziemlich stark angefärbt.

0.1893 g Sbst.: 0.2921 g CO₂, 0.0265 g H₂O. — 0.1675 g Sbst.: 0.1597 g AgBr.

C₁₄H₆O₄Br₂. Ber. C 42.21, H 1.51, Br 40.20.
 Gef. » 42.08, » 1.55, » 40.57.

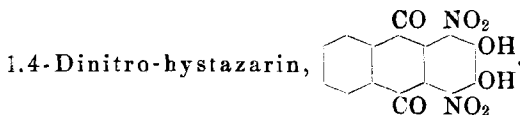


entsteht, wenn Hystazarin in concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung tropfenweise mit der auf ein Molekül Salpetersäure berechneten Menge Salpeter in concentrirter Schwefelsäure versetzt und nach etwa vier Stunden mit Wasser gefällt wird. Von Verunreinigungen lässt sich das Nitrohystazarin durch fractionirte Krystallisation aus Toluol trennen. So wird es in gelben Kryställchen erhalten. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, schwerer in Benzol und Wasser. Es löst sich in verdünntem Alkali mit kobaltblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe. Färbt gewöhnliche Beizen nur schwach an.

0.1734 g Sbst.: 0.3736 g CO₂, 0.0467 g H₂O. — 0.1964 g Sbst.: 8.2 ccm N (21°, 768 mm).

C₁₄H₇O₄.NO₂. Ber. C 58.95, H 2.46, N 4.91.
Gef. » 58.76, » 2.99, » 4.81.

Zur Ermittlung der Constitution wurde das Nitrohystazarin durch Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure gespalten und der Rückstand vorsichtig sublimirt. Als Sublimat ergab sich stickstoffreies Phtalsäureanhydrid (Schmp. 128°), woraus für das Mononitrohystazarin obige Constitutionsformel folgt.



In derselben Weise wie Mononitrohystazarin, nur mit zwei Mol.-Gew. Salpeter dargestellt. Es wird zunächst einige Male mit Toluol ausgekocht, dann aus Alkohol umkrystallisirt. Die alkalische Lösung ist kornblumenblau, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure orange-roth. In Lösungsmitteln ähnlich löslich wie die vorstehende Verbindung. Es färbt gewöhnliche Beizen nur ganz schwach an.

0.1710 g Sbst.: 0.3195 g CO₂, 0.0320 g H₂O. — 0.1554 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 769.5 mm).

C₁₄H₆O₄(NO₂)₂. Ber. C 50.91, H 1.82, N 8.49.
Gef. » 50.96, » 2.08, » 8.36.

Dinitrohystazarin liefert ein krystallisirtes, tiefviolettes Baryum- und Calcium-Salz.

Baryumsalz, C₁₄H₄O₄(NO₂)₂Ba.

0.3214 g Sbst. (bei 130°): 0.0271 g H₂O. — 0.1861 g Sbst.: 0.0960 g BaSO₄.

C₁₄H₄O₄(NO₂)₂Ba + 2½ H₂O. Ber. Ba 29.46, H₂O 8.84.
Gef. » 30.33, » 8.43.

Calciumsalz, C₁₄H₄O₄(NO₂)₂Ca.

0.1792 g Sbst. (bei 130°): 0.0208 g H₂O. — 0.1913 g Sbst.: 0.0766 g CaSO₄.

C₁₄H₄O₄(NO₂)₂Ca. Ber. Ca 11.90, H₂O 11.81.
Gef. » 11.78, » 11.61.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhält man auch hier Phtalsäure. Daher ist die Constitution die vorstehende.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.