

Tabelle 9.

Spaltung der Biuretbase durch Darm-Peptidase.

0.1-m. Biuretbase. 2 ccm Darm-Peptidase-Lösung in 25 ccm Reaktionsmischung. Volumen des Bestimmungs-Ansatzes 5 ccm. Formol-Titration mit 0.209-n. Ba(OH)₂.

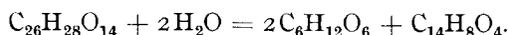
Versuch A			Versuch B		
Zeit in Stdn.	pH	ccm Ba(OH) ₂	Zeit in Stdn.	pH	ccm Ba(OH) ₂
0	8.37	—	0	8.35	—
2	—	0.10	4	—	0.25
6.5	8.1	0.50	20	7.8	1.03

242. Erhard Glaser und Oscar Kahler: Zur Kenntnis der Rubierythrinsäure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Pharmakognost. Instituts d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 7. Mai 1927.)

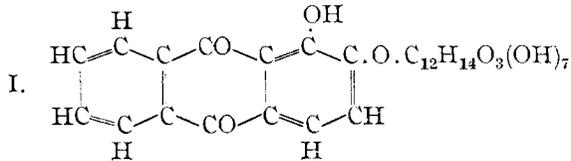
In der *Rubia tinctorum*, welche früher bei der englischen Krankheit innerlich verabreicht, andererseits zur Erzeugung der als Türkischrot bekannten, waschechten und lichtbeständigen Farbe verwendet wurde, ist das Glucosid Rubierythrinsäure enthalten, welches von Schunk¹⁾ und Rochleder²⁾ zuerst dargestellt und von Perkin und Hummel³⁾ auch in der Wurzel von *Oldenlandia umbellata* aufgefunden wurde. Die Rubierythrinsäure wird von denselben als gelbe, seidenglänzende Prismen vom Schmp. 258—260° beschrieben, welche wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol löslich sind. Ätzalkalien lösen sie mit dunkelroter Farbe. Beim Kochen mit verd. Salzsäure oder Alkalien bzw. bei der Einwirkung von Fermenten zerfallen sie nach Graebe und Liebermann⁴⁾ in Glucose und Alizarin:



Doch scheinen bezüglich der Konstitution schon Liebermann und Bergami⁵⁾, welche dieselbe genauer untersuchten, Bedenken in der Hinsicht gehabt zu haben, daß beide Alizarin-Hydroxylreste durch Traubenzucker ersetzt sind. Dagegen wurde angeführt, daß die Rubierythrinsäure eine verhältnismäßig starke einbasische Säure ist, welche nicht allein mit Carbonaten der Alkalien, mit Ammoniak, mit alkalischen Erden sofort Salze bildet, sondern sogar Lösungen essigsaurer Alkalien zerlegt. Im übrigen ist bei ihr im allgemeinen nur ein Hydroxyl-Wasserstoff durch Metalle ersetzbar, und es gleichen die Salze der Rubierythrinsäure äußerlich durchaus den charakteristischen Salzen der zucker-freien Farbstoffe der Dioxy-anthraquinon-Gruppe, bei denen die Salz-Bildung auf den Phenol-Hydroxylen beruht.

1) Schunk, A. **66**, 176; Jahresber. Chem. **1855**, 666.2) Rochleder, A. **80**, 324.3) Perkin, Hummel, Journ. chem. Soc. London **63**, 1180.4) Graebe und Liebermann, A. Suppl. **7**, 296.5) Liebermann und Bergami, B. **20**, 2241 [1887].

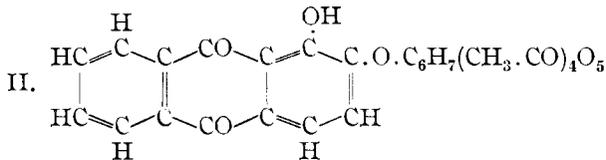
Diese Eigenschaften würden sich sofort erklären, wenn man der Rubierythrinsäure die Formel (I) beilegt, also nur ein Hydroxyl-Wasserstoff



durch einen Biose-Rest ersetzt, annimmt. Für die andere Anschauung spricht wiederum der Umstand, daß die Rubierythrinsäure die Beizen nicht angreift, was damit in Zusammenhang gebracht wird, daß beide Hydroxylreste durch Zuckerreste ersetzt sind.

Liebermann und Bergami suchten dies dadurch zu entscheiden, daß sie den Äther der Rubierythrinsäure darstellten und daraus den Zucker und den sauren Äther des Alizarins abspalten wollten. Doch unterblieb wegen Mangel an Material diese Untersuchung. Der abgespaltene Zucker der Rubierythrinsäure erwies sich als rechtsdrehend. Diese Frage sollte nun durch Synthetisierung der Rubierythrinsäure geklärt werden. Dieser Darstellung käme auch eine praktische Bedeutung zu, weil gerade in letzter Zeit das Silbersalz eines ähnlichen Glucosides bei der Gonorrhoe-Behandlung eine wichtige Rolle spielt.

Es wurde Alizarin in alkalischer Lösung mit überschüssiger Acetobromglucose in Aceton kondensiert und ein Mono-glucotetraacetat des Alizarins in schönen, goldgelben Nadeln vom Schmp. 203° erhalten. Nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung ergab sich Formel II,



aus der hervorging, daß infolge sterischer Behinderung durch die benachbarte CO-Gruppe nur eines von den Hydroxyl-Wasserstoffen im Alizarin durch einen Zuckerrest ersetzt wurde. Es steht dies in Übereinstimmung mit den Mitteilungen Herzigs⁶⁾, Graebes⁷⁾, Schunks und Marchlewskis⁸⁾, Kostaneckis⁹⁾ und Perkins¹⁰⁾. Diese fanden, daß das Hydroxyl, welches sich zu einem Carbonyl-Sauerstoff wie im Chalkon-, Xanthon-, Flavon- oder Anthrachinon-Kern in Orthostellung befindet, nur schwer durch direkte Alkylierung nachweisbar ist. Nach denselben Autoren läßt sich nun die zweite freie Hydroxylgruppe leicht acetylieren, weshalb zum Nachweis derselben das Acetylprodukt des Mono-Glucotetraacetats des Alizarins dar-

⁶⁾ Herzig, Monatsh. Chem. **5**, 72 [1884], **9**, 541 [1888], **12**, 163 [1891].

⁷⁾ Graebe, B. **38**, 152 [1905].

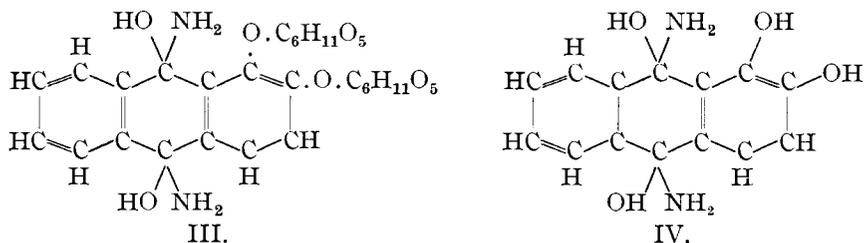
⁸⁾ Schunk und Marchlewski, Journ. chem. Soc. London **65**, 185 [1894].

⁹⁾ Kostanecki, Monatsh. Chem. **12**, 318 [1891]; Dreher und Kostanecki, B. **26**, 71, 2901 [1893]; Dreher, Dissertat. Bern [1893], S. 32; Kostanecki und Tambor, Monatsh. Chem. **16**, 920 [1895]; Tambor, B. **41**, 789 [1908].

¹⁰⁾ Perkin, Journ. chem. Soc. London **67**, 995 [1895], **69**, 80 [1896], **71**, 812 [1897].

gestellt wurde, welches in schönen, schwach lichtgrünen Krystallen und quantitativer Ausbeute mit einem Schmp. von 192—193⁰ gewonnen wurde.

Bei der Verseifung des Alizarin-Mono-glucotetraacetats mit NH₃ wurde nicht das erwartete Glucosid, sondern eine Ammoniakverbindung gewonnen, für welche nach dem Ausfall der Analyse, nach dem Freiwerden von Alizarin und der Menge des abgespaltenen Zuckers, sowie des vorhandenen



Stickstoffs die Formel III angenommen werden mußte. Aus der schweren Abspaltbarkeit des Stickstoffes wurde auf die Bindung desselben an den Kern geschlossen. Wahrscheinlich geht der Vorgang der Verseifung auch sonst über den Weg einer instabilen Verbindung mit NH₃ vonstatten, die hier deshalb festgehalten werden konnte, weil sie große Resistenz aufwies. Der resultierende Körper, ein Diglucosido-1.2-Dioxy-9.10-diamino-anthrahydrochinon, stellte feine, verfilzte, rote Nadeln vom Schmp. 193—194⁰ dar, bzw. beginnt bei dieser Temperatur zu sublimieren. Zum Nachweis, daß NH₃ am Kern bei der Carbonylgruppe angelagert wurde, wurde mit Emulsin gespalten, wobei als Spaltprodukte Traubenzucker und ein stickstoffhaltiger Körper, vermutlich von der Formel IV eines 1.2-Dioxy-9.10-diamino-anthrahydrochinons resultierten, der in schönen, rubinroten, büschelförmigen Krystalldrüsen erhalten werden konnte. Über die Konstitution dieses Körpers kann nichts Bestimmtes gesagt werden, da derselbe bisher nicht weiter dargestellt wurde und wegen geringen Materials eine vollständige Analyse nicht durchgeführt werden konnte.

Beim Versetzen des roten Verseifungsproduktes (Diglucosid des 1.2-Dioxy-9.10-diamino-anthrahydrochinons) mit konz. Salzsäure in der Kälte konnten nach längerer Einwirkung und Extraktion mit Äther schöne, gelbe, büschelförmige Krystalle vom Schmp. 213—214⁰ gewonnen werden, die das Diglucosid des Alizarins mit der Bruttoformel der Rubierythrinsäure darstellten und durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt als nicht identisch mit der Rubierythrinsäure, die demnach ein Alizarinmaltosid sein dürfte, erwiesen werden konnten. Für diese Annahme spricht auch, daß dieser Körper durch Emulsin spaltbar ist, was bei Maltosiden nach E. Fischer nicht der Fall ist.

Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial wurde sublimiertes Alizarin Kahlbaum benutzt, welches einen Schmp. 289⁰ zeigte. Die zur Synthese notwendige Aceto-bromglucose wurde über die Pentacetyl-glucose und Behandeln derselben mit Eisessig-Bromwasserstoff nach Königs und Knorr bzw. E. Fischer¹¹⁾ in guter Ausbeute und rein gewonnen, wobei die dabei im obigen Laboratorium gemachten Erfahrungen (E. Glaser und seine

¹¹⁾ E. Fischer, B. **49**, 584 [1916], **44**, 1903 [1911]; Königs und Knorr, B. **34**, 961 [1921].

Mitarbeiter)¹²⁾ berücksichtigt wurden. Ebenso wurde bei der Synthese nach den bei obigen Arbeiten bewährten Methoden vorgegangen, so daß wir uns hierbei auf das dort Gesagte beziehen können.

Darstellung des Mono-glucotetracetats des Alizarins (II).

Zu diesem Zweck wurde eine alkalische Lösung des Alizarins hergestellt, wozu wegen der schweren Löslichkeit desselben $n/2$ -NaOH sich am zweckmäßigsten erwies. Mit 70 ccm $n/2$ -NaOH und 0.2 g Alizarin wurde eine gesättigte Lösung bereitet und der Alizarin-Überschuß abfiltriert. Diese Lösung wurde mit 5 g β -Aceto-bromglucose (Schmp. 88—89°), gelöst in 75 ccm Aceton, versetzt, wobei, wie aus den Gewichtsverhältnissen zu entnehmen ist, immer ein bedeutender Überschuß an Aceto-bromglucose, und zwar ungefähr die 15-fache der theoretischen Menge, verwendet wurde. Eine Temperatur-Erhöhung fand dabei nicht statt, und es entstand eine homogene Mischung, eventuell mußte noch Aceton zur Erzielung derselben hinzugefügt werden. Oft sofort oder nach mehrstündigem Schütteln, manchmal auch erst nach Tagen, trat deutliche Krystall-Abscheidung auf, welche nach dem Abdunsten des Acetons im Vakuum noch deutlicher wurde. Die Krystalle wurden abgenutscht, mit Wasser so lange gewaschen, bis sämtliches Alizarin entfernt war, hierauf aus Alkohol umkrystallisiert. Dieselben stellten schöne, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 203° dar und waren in heißem Alkohol, Chloroform (amorph), heißem Wasser (Nadeln), Aceton und Pyridin löslich, dagegen in kaltem absol. Alkohol, Äther, kaltem Wasser und Benzol unlöslich. Die Ausbeute betrug 0.0654 g, d. i. 33% des verwendeten Alizarins.

4.683, 4.052 mg Sbst.: 10.193, 8.70 mg CO₂, 1.916, 1.651 mg H₂O (nach Pregl).
C₂₆H₂₆O₁₈. Ber. C 58.94, H 4.56. Gef. C 59.36, 58.55, H 4.58, 4.55.

Acetylgruppen-Bestimmung nach Wenzl: 0.18 g Sbst. verbrauchten 12.6 $n/10$ -NaOH.

Ber. für 4 Acetylgruppen 30.17%, gef. 30.1%.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.01165 g Sbst. in 0.09058 g Campher: $\Delta = 9.1$.

Ber. Mol.-Gew. 570. Gef. Mol.-Gew. 565.

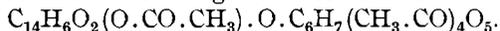
Daraus geht hervor, daß nur ein Zucker eine von den Hydroxylgruppen besetzte, während die andere frei blieb. Als Ursache dafür darf wohl die eingangs erwähnte sterische Behinderung durch die Carbonylgruppe angesehen werden.

Polarisation: 0.0875 g Sbst. in 10 ccm Aceton, im 2-dm-Rohr:

$$\alpha = -0.12^{\circ}; \text{daraus } [\alpha]_D^{17} = -6.9^{\circ}.$$

Bei den späteren Darstellungen dieses Körpers hat sich als vorteilhaft erwiesen, statt der $n/2$ -NaOH nur wenig mehr Alkali anzuwenden, als zur Salz-Bildung des Alizarins und zur Neutralisation des bei der Reaktion auftretenden Broms notwendig war.

Acetylderivat des Mono-glucotetracetats des Alizarins,



Zum Nachweis der freien Hydroxylgruppe beim Glucotetracetat des Alizarins wurde die Acetylierung desselben vorgenommen, da nach Herzig⁶⁾, Graebe⁷⁾, Schunk und Marchlewski⁸⁾, Kostanecki⁹⁾ u. a. das zum

¹²⁾ E. Glaser und H. Prüfer, Biochem. Ztschr. **137**, 429; E. Glaser und W. Wulweck, ebenda **145**, 515; E. Glaser und S. Überall, ebenda **138**, 192; E. Glaser und M. Krauss, ebenda **138**, 183.

Carbonyl *ortho*-ständige Hydroxyl sich leicht acetylieren, aber nur schwer methylieren läßt. Hierzu erschien uns das Verfahren nach Verley und Bölsing¹³⁾ am geeignetsten. Es wurden 0.05 g Sbst. mit 1.2 g einer Mischung von Essigsäure-anhydrid und Pyridin (1:7) versetzt, $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade ohne Kühlung erhitzt, 1.2 g Wasser hinzugefügt und abgekühlt, worauf reichliche Krystalle ausfielen. Ausbeute quantitativ. Aus Alkohol umkrystallisiert, ergaben sich schöne, gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 192—193°. Dieselben waren leicht löslich in kaltem und heißem Pyridin, heißem Methyl- und Äthylalkohol, kaltem und heißem Chloroform, Aceton, weniger gut in Benzol, unlöslich in kaltem Methyl- und Äthylalkohol, in Wasser und Äther.

3.766, 4.332 mg Sbst : 8.118, 9.135 mg CO₂, 1.578, 1.759 mg H₂O.
 C₃₀H₂₈O₁₄. Ber. C 58.82, H 4.57. Gef. C 58.78, 57.51, H 4.69, 4.55.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.0043 g Sbst. in 0.0573 g Campher:
 $\Delta = 5.1.$

Ber. Mol.-Gew. 612. Gef. Mol.-Gew. 588.

Um gleichzeitig annähernd einen Aufschluß über die Anzahl der neu eingetretenen Acetylgruppen zu bekommen, wurde das Filtrat von den Krystallen mit $n/100$ -KOH titriert und auch die Menge der Essigsäure vor der Acetylierung bestimmt. Es wurden zur Acetylierung 11.8 $n/100$ -Essigsäure verbraucht, was einer Acetylgruppe entspricht. Ber. auf ein Acetyl 7.02%, gef. 10%.

Um zum Glucosid zu gelangen, wurde das Alizarin-Mono-glucotetracetat nach dem Vorgange E. Fischers¹⁴⁾ mit Ammoniak zu verseifen gesucht.

Verseifung des Alizarin-Mono-glucotetracetats.

0.2 g Sbst. wurden in 32 ccm absol. Methylalkohol suspendiert. In diese Suspension wurde unter Eiskühlung NH₃ (aus NH₄Cl und Ca(OH)₂, getrocknet über Natronkalk) eingeleitet, bis die Substanz sich vollständig gelöst hatte. Zuerst war die Lösung gelb, mit dem fortschreitenden Verseifungsprozeß wurde die Flüssigkeit rot. Nach 24-stdg. Stehen fielen schöne, rote Nadeln aus, die, nach der Methode von Zenghelis¹⁵⁾ untersucht, Stickstoff enthielten. Da schon von Glaser und Wulweck¹⁶⁾ gelegentlich der Verseifung des *m*-Nitro-phenols die Tatsache konstatiert werden konnte, daß die Verseifung über den Weg einer instabilen Verbindung mit NH₃ vor sich zu gehen scheint, so wurde auch hier ein Ammoniumsalz angenommen, welches sich als sehr beständig erwies. Es löste sich in NaOH mit roter Farbe, mit H₂SO₄ schieden sich gelbe, büschelförmige Nadeln aus. Bei Behandlung mit seleniger H₂SO₄ löste sich die Substanz mit roter Farbe, worauf ebenfalls nach einiger Zeit gelbe Nadeln ausfielen.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren ergaben die feinen, verfilzten, roten Nadeln einen Schmp. von 193—194°, waren löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, schwer in kaltem Methyl- und Äthylalkohol und Chloroform, unlöslich in kaltem Äther, kaltem Wasser, Benzol, Petroläther.

¹³⁾ Verley und Bölsing, B. **34**, 3354, 3359 [1901].

¹⁴⁾ E. Fischer und Helferich, B. **47**, 218 [1914]; Schneider, Clibbens, Hüllweck und Steibelt, B. **47**, 1267 [1914]; E. Fischer, B. **47**, 1377, 1381 [1914]; Schneider und Clibbens, B. **47**, 2221 [1914].

¹⁵⁾ Zenghelis, Compt. rend. Acad. Sciences **173**, 308 [1921].

¹⁶⁾ E. Glaser und Wulweck, Biochem. Ztschr. **145**, 522.

3.9, 1.63 mg Sbst.: 7.455, 3.13 mg CO₂, 2.02, 0.86 mg H₂O. — 3.335 mg Sbst.: 0.137 ccm N (21°, 753 mm).

C₁₃H₁₇O₇N. Ber. C 52.17, H 5.68, N 4.68. Gef. C 52.13, 52.37, H 5.79, 5.90, N 4.72.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.007, 0.0059 g Sbst. in 0.1092, 0.1127 g Campher: Δ = 4, 3.7.

C₂₆H₃₄O₁₄N₂. Ber. Mol.-Gew. 598. Gef. Mol.-Gew. 641, 565.

Bei der Erwägung über die der letzteren Bruttoformel zukommende Konstitution kam der Umstand zu Hilfe, daß sich bei der Verseifung des Alizarin-Mono-glucotetracetats freies Alizarin ausschied, und bei der Spaltung der Ammoniakverbindung sich so viel rechtsdrehender Zucker ergab, als 2 Mol. Glucose entsprach; es mußte daher angenommen werden, daß sich nicht, wie zuerst vermutet wurde, eine Ammoniumverbindung von der Formel C₁₄H₆O₂(O.NH₄)¹(O.C₆H₁₁O₅)² = C₂₀H₂₁O₉N gebildet hatte, sondern auch die zweite OH-Gruppe durch einen Zuckerrest besetzt worden sein mußte, der durch Abspaltung von Alizarin aus einem zweiten Molekül des Körpers frei geworden, heranwandern und in das Hydroxyl eintreten konnte, zumal wenn durch den eingetretenen Zucker die sterische Behinderung sich bereits weniger bemerkbar machte: 2 C₂₀H₂₁O₉N - C₁₄H₈O₄ = C₂₀H₂₁O₉N + C₆H₁₁O₅.NH₂ = C₂₆H₃₄O₁₄N₂. Eine abgeschwächte sterische Behinderung konnte angenommen werden, wenn der Einfluß der Carbonylgruppe gemindert ist, und dies konnte geschehen durch die Anlagerung des NH₃ an das Carbonyl, so daß für diese Ammoniakverbindung des Digluco-alizarins die Formel III (welche aufgefaßt werden kann als Diglucosid des 1.2-Dioxy-9.10-diamino-anthrahydrochinons) um so wahrscheinlicher erschien, als bei der Behandlung mit HCl das NH₃ sich als außerordentlich widerstandsfähig erwies, somit die Bindung desselben an den Kern und nicht etwa an den Zucker supponiert werden konnte. Dagegen kann wohl eingewendet werden, daß falls eine OH-Gruppe und eine Aminogruppe an einem Kohlenstoffatom hängen, diese Gruppierung zur Wasser-Abspaltung und mithin zur Imid-Bildung führen könnte. Allein diese Annahme wurde durch die Analyse und das Molekulargewicht nicht bestätigt, denn die entsprechenden Zahlen für das Diglucosid des 1.2-Dioxy-9.10-diimido-anthrachinons sind bei der Molekularformel C₂₆H₃₀O₁₂N₂ und einem Molekulargewicht von 562 für C = 55.51, H = 5.33, N = 4.98. Zum Nachweis in dieser Hinsicht schien die Spaltung mit Emulsin, welches als Reagens für linksdrehende und daher von der *d*-Glucose sich ableitende Glucoside gilt, aussichtsreich.

Emulsin-Spaltung des Diglucosids des 1.2-Dioxy-9.10-diamino-anthrahydrochinons.

Zu diesem Zweck wurden 0.1029 g der Substanz in 10 ccm einer wäßrigen Aufschwemmung mit etwas Toluol und 0.5 ccm Puffer-Lösung (*n*/₁₀-Acetat-Gemisch im Verhältnis von 20 Na-Acetat zu 1 CH₃.COOH) in einem kleinen Erlenmeyer-Kolben versetzt, so viel Wasser zugegeben, daß mit der hinzuzufügenden Emulsin-Lösung das Volumen auf 20 ccm gebracht wurde. Im Thermostaten auf 30° vorgewärmt, wurden in diese Aufschwemmung 5 ccm, enthaltend 20 mg Emulsin, unter Umschwenken einlaufen und dann durch 3 Tage im Thermostaten stehen gelassen. Eine Vergleichsprobe zur Bestimmung der Eigenreduktion des Emulsins, die übrigens ganz unerheblich war, wurde daneben angesetzt. Nach mehrtägigem Stehen wurde abfiltriert, das Toluol, welches eine rote Färbung angenommen hatte, von der übrigen Lösung getrennt und auskrystallisieren gelassen. Die zurückbleibende,

wäßrige Lösung wurde von dem dunkelbraunen, krystallinischen Niederschlag durch Filtrieren getrennt und mit Wasser gewaschen, die wäßrige Flüssigkeit auf 25 ccm aufgefüllt und dann zur Polarisation verwendet. Diese Lösung ergab im Polarimeter nach Schmidt und Haentsch eine Rechtsdrehung und zeigte einen Zucker-Gehalt von 0.25% an, was einer Zucker-Menge in der zur Spaltung verwendeten Substanz von 0.0625 (ber. 0.0618) entspricht.

Der rote, krystallinische Niederschlag ist sehr leicht löslich in Pyridin, sehr wenig in heißem Alkohol, in Methylalkohol, in Essigsäure, unlöslich in Chloroform, kaltem Äthylalkohol, in Wasser, Äther, Benzol, Petroläther. Der in rubinroten Büscheln krystallisierende Körper war stickstoff-haltig

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.272 mg Sbst. in 6.608 mg Campher: $\Delta = 6, 6.2.$

$C_{14}H_{14}O_4N_2$. Ber. Mol.-Gew. 274. Gef. Mol.-Gew. 274, 266.

Wegen Materialmangels konnten verläßliche Zahlen für die Analyse und den Schmelzpunkt nicht gewonnen und auch eine Alkylierung zum Zweck des Nachweises der Anzahl der Hydroxyle nicht vorgenommen werden. Über die Konstitution dieses Körpers können daher sichere Angaben nicht gemacht werden, da ein derartiger Körper bisher nicht dargestellt wurde und das von Scholl und Parthey¹⁷⁾ erhaltene Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Alizarin als 1-Oxy-2-amino-anthrachinon-imid anzusehen ist.

Darstellung des Digluco-alizarins, $C_{14}H_6O_2(O.C_6H_{11}O_5)_2^{1,2}$.

Die Abspaltung der Aminogruppe durch Zugeben einer zur Neutralisation genau berechneten Menge HCl in der Kälte gelang nicht. Der Versuch, in der Wärme wiederholt, spaltete Zucker ab. Am brauchbarsten erwies sich, die Krystalle mehrmals mit wenig konz. HCl in der Kälte zu bedecken und hernach mit Äther zu extrahieren, den ätherischen Auszug mit Wasser zu schütteln und über $CaCl_2$ zu trocknen. Beim Verdunsten des Äthers zeigten sich schöne, gelbe, nadelförmige Krystalle vom Schmp. $213-214^0$, welche in heißem Wasser, in kaltem Methyl- und Äthylalkohol schwer und im kalten Wasser und Chloroform unlöslich waren. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

Die Substanz war stark hygroscopisch und mußte zur Analyse bei 120^0 scharf getrocknet werden.

2.818 mg Sbst.: 5.579 mg CO_2 , 1.401 mg H_2O .

$C_{26}H_{28}O_{14}$. Ber. C 55.31, H 4.96. Gef. C 53.99, H 5.56.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.235, 0.174 mg Sbst. in 3.669, 2.501 mg Campher: $\Delta = 4.5, 5.$

Ber. Mol.-Gew. 564. Gef. Mol.-Gew. 569, 557.

Polarisation und Spaltung mit Emulsin waren wegen der geringen Ausbeute nicht möglich, doch kann, da das Zwischenprodukt des Diglucosids des 1.2-Dioxy-9.10-diamino-anthrahydrochinons als durch Emulsin spaltbar befunden wurde, geschlossen werden, daß es, wie alle bis jetzt bekannten, durch Emulsin spaltbaren Glucoside, linksdrehend ist und von der *d*-Glucose sich ableitet.

Da der Schmelzpunkt des Dioxy-anthrachinon-Diglucosides mit der der Rubierythrin säure nicht übereinstimmt, also es sich demnach um ein

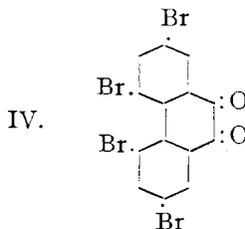
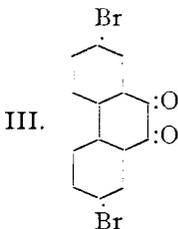
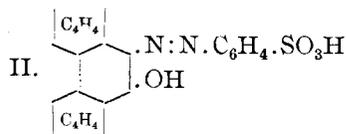
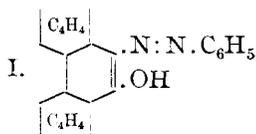
¹⁷⁾ Scholl und Parthey, B. **39**, 1201 [1906].

anderes Glucosid handeln mußte, so wurde noch ein Misch-Schmelzpunkt mit der aus der Krappwurzel dargestellten Rubierythrinsäure vorgenommen. Die Ausbeute aus der von Cäsar & Loretz bezogenen Krappwurzel war außerordentlich gering. Die Wurzel wurde durch wiederholtes Ausziehen mit Alkohol und wiederholtes Einengen und Aufnehmen mit Wasser von Eiweißstoffen und Harzen befreit und schließlich aus dem alkoholischen Auszug mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ in Flocken ausgeschieden. Durch H_2SO_4 vom Barium befreit und aus Alkohol umkrystallisiert, hatte dieselbe einen Schmp. von 256—260°. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem eben angeführten synthetischen Glucosid des Alizarins war 186—188°. Dasselbe ist demnach trotz gleichen Aussehens mit der Rubierythrinsäure nicht identisch. Es steht dies in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von E. Fischer¹⁸⁾, der gezeigt hat, daß Maltose, und um diese handelt es sich nach den obigen Untersuchungen bei der Rubierythrinsäure, durch Emulsin nicht abgespalten wird.

243. Julius Schmidt und Heinrich Bürkert:
Über 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon und seine Abkömmlinge.
[Studien in der Phenanthren-Reihe, XXXVI¹⁾].

(Eingegangen am 9. Mai 1927.)

Im Nachfolgenden wird zunächst eine neue Methode für die Darstellung von 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon (III) mitgeteilt²⁾. Man erhält durch Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf Phenanthrenchinon das schon bekannte 9.10-Oxy-phenanthren-azobenzol (I) und in analoger Weise durch Anwendung von Phenyl-hydrazin-*p*-sulfonsäure die 9.10-Oxy-phenanthren-azobenzol-*p*-sulfonsäure (II).



Läßt man auf 9.10-Oxy-phenanthren-azobenzol (I) Brom bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so ist keine Veränderung zu bemerken, beim Erwärmen der Reaktionsmasse erhält man ein kaum zu trennendes Gemisch von Phenanthrenchinon und 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon. Wir erkannten alsbald, daß es zufolge der Unlöslichkeit des 9.10-Oxy-phenanthren-

¹⁸⁾ E. Fischer, B. **27**, 29, 85 [1894].

¹⁾ Die XXXV. Mitteilung findet sich B. **57**, 363 [1924].

²⁾ Die ältere Methode s. J. Schmidt und E. Junghans, B. **37**, 3567 [1904].