

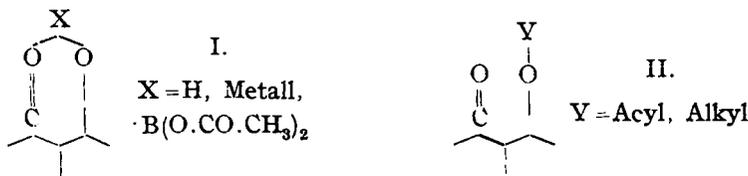
159. Alexander Müller: Die Glucosyl-Aufnahme der Hydroxyle im Anthrachinon-Kern.

[Aus d. Ungar. Biolog. Forschungs-Institut, Tihany.]
(Eingegangen am 20. Februar 1931.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ wurde festgestellt, daß die Hydroxylgruppen der Oxy-anthrachinone bei der Glucosylierung je nach ihrer Lage verschieden reagieren. Die β -Hydroxyle waren ohne Schwierigkeit zu besetzen, die α -Hydroxylgruppen dagegen nur dann, wenn der Anthrachinon-Kern keine β -Hydroxyle enthielt. In 1.8-Stellung war auch nur die eine Gruppe reaktionsfähig.

Eine verminderte Reaktionsfähigkeit der dem Carbonyl benachbarten α -Hydroxyle wäre auf Grund des bekanntesten reaktionshemmenden Einflusses dieser Gruppe vorzusehen. Die Polarität solcher Hydroxyle ist stark herabgesetzt, weil das Hydroxyl-Wasserstoffatom, mit seinem Valenz-Elektron in dem Wirkungsbereiche des Carbonyl-Sauerstoffs schwingend, unter Farbenvertiefung einen innerkomplexen Ring mit diesem bildet²⁾ („Dimrothscher Komplex“). Sein Austausch gegen andere Substituenten ist daher erschwert und kann, wenn überhaupt möglich, in zweierlei Art erfolgen: 1. entweder wird er durch den Substituenten ersetzt, wo also die Brücke bestehen bleibt (Salzbildung, die Reaktion mit Pyroborsäure-ester), 2. oder es wird der komplexe Ring unter Farben-Aufhellung gesprengt, wodurch das α -Hydroxyl seine Reaktionsfähigkeit wiedererlangt (Acylierung, Alkylierung).

Die Verbindungen der ersten Art, die durch eine verhältnismäßige Unbeständigkeit gekennzeichnet sind, dürften also nach Formel I, die letzteren dagegen nach II gebaut sein.



Die Festigkeit des Dimrothschen Komplexes dürfte bei den verschiedenen Verbindungen verschieden stark sein. Bei den Oxy-anthrachinonen bietet das Bestehen einer solchen Beziehung der Besetzung eines α -Hydroxyls mit Zucker keine nennenswerten Schwierigkeiten, es sei denn, daß das Molekül keine andere Gruppen enthält. Hier ist also der Komplex nur durch so milde Methoden, wie die Pyroborsäure-ester-Behandlung, nachweisbar.

Wir wissen aber, daß die Glucosylierung eines α -Hydroxyls unter Umständen (z. B. beim Purpurin, Oxy-anthrarufin u. a. m.) trotzdem verhindert werden kann. Wenn man in Betracht zieht, daß das 1-Oxy-anthrachinon ebenso leicht, wie das 2-Oxy-anthrachinon glucosyliert werden kann¹⁾, so ergibt sich zwangsläufig die Annahme, daß die Reaktions-

¹⁾ A. Müller, B. 62, 2793 [1929].

²⁾ Solche Ringe werden seit langem (Pfeiffer, Perkin) und jetzt wohl allgemein als wahrscheinlich angenommen. Es ist O. Dimroth, B. 54, 3026 [1921], gelungen, ihre Existenz experimentell zu beweisen. Sie sollen in der vorliegenden Arbeit, zum Unterschiede von den weiter unten behandelten komplex-artigen Bindungen, als „Dimrothsche Komplexe“ bezeichnet werden.

Trägheit der α -Hydroxyle des Purpurins, Oxy-anthrurufins usw. in diesem Falle weniger durch die Nachbarschaft des Carbonyls, als durch die Konstellation der übrigen Hydroxylgruppen bedingt ist.

Nach meinen ersten Untersuchungen hätte man an das Vorhandensein von β -Hydroxylen, als einen solchen Bestimmungsfaktor denken können. Die jetzt fortgesetzten Versuche zeigen aber, daß die β -Hydroxyle, als „Schutzgruppen“ nicht in Frage kommen können, da es gelungen ist, von dem Xanthopurpurin und dem *m*-Benzdioxo-anthrachinon Diglucoside zu erhalten.

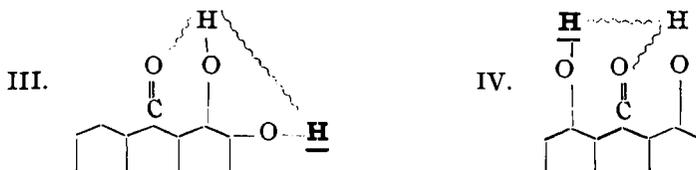
Soweit die Untersuchungen über die Glucosylierbarkeit der Oxy-anthrachinone reichen, läßt sich erkennen, daß die α -Hydroxyle nur in dem Falle der Reaktion widerstehen, wenn zu einem α -Hydroxyl in 2- oder 8-Stellung eine weitere Hydroxylgruppe hinzutritt. Eine so entstehende Konstellation bewirkt die sehr weitgehende Abnahme der Polarität nicht nur der unmittelbar benachbarten, sondern aller α -Hydroxyle. In welcher Weise die Beeinträchtigung der Ring-Beständigkeit auch fernerliegender α -Hydroxyle zustandekommt, läßt sich z. Zt. nur vermuten, sie ist aber mit der bloßen Existenz der Dimrothschen Bindungen nicht zu erklären. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß das α -Hydroxyl mit dem hinzutretenden Hydroxyl einen neuen Komplex bildet, der die Spannungs-Verhältnisse im Molekül derart verändert, daß die Nebervalenz-Beziehungen der Carbonyle zu den α -Hydroxylen zur Geltung kommen können.

Es war besonders interessant festzustellen, daß die Bildungs-Tendenz des Komplexes 1.2 stärker, als die des 1.8 ist, da bei Verbindungen, bei denen eine Möglichkeit für die Entstehung beider Typen besteht (1.2.8-Trioxy-anthrachinon, Chinalizarin), die Glucosylierung Monoglucoside gibt. Das 1.2.8-Trioxy-anthrachinon mit 1.8-Komplex würde nach der Theorie zwei Zuckerreste aufnehmen.

Aus diesem Befunde geht noch nicht eindeutig hervor, ob aus dem Verhalten solcher Oxy-anthrachinone darauf geschlossen werden darf, daß das Carbonyl auch mit zwei Hydroxylen in Ringbildung treten kann, oder daß bei der 1.2- bzw. 1.8-Konstellation (die wir, der Kürze halber, Komplexe vom Typus des Alizarins bzw. des Chrysazins nennen möchten) das Hydroxyl in der Stellung 1 nach beiden Richtungen (9.2 bzw. 9.8) Nebervalenz-Beziehungen eingeht. Für das Chrysazin wurde von Dimroth mittels der Pyrobor-säure-ester-Reaktion bewiesen, daß eine Komplexring-Bildung nur mit einem und nicht gleichzeitig mit mehreren Hydroxylen erfolgen kann. Das Glucosid des Alizarins macht weiterhin wahrscheinlich, daß in der Bildung des Komplexes beider Art die Anwesenheit des Carbonyls eine wichtige Rolle spielen muß; es sei nur an die Nicht-methylierbarkeit des α -Hydroxyls im 2-Methyl-alizarin erinnert, die durch Reduktion des Carbonyls behoben wird, oder an das Hystazarin, wo zwei Hydroxyle nebeneinander stehen und trotzdem beide glucosyliert werden können, also außerstande sind, einen Komplex zu bilden. Die Komplex-Bildung des Chrysazins, wo das Carbonyl zwischen den beiden komplexbildenden Hydroxylen steht, macht die Teilnahme dieser Gruppe ebenfalls sehr wahrscheinlich. Es konnte in dem veränderten Verhalten der glucosylierten Oxy-anthrachinone vom Typus des Alizarins und des Chrysazins gegen Ammoniak auch ein experimenteller Beweis für die Beeinträchtigung des Carbonyls erbracht werden.

In welcher Weise diese Beeinträchtigung erfolgt, kann, in Ermangelung genügender Unterlagen, noch nicht erörtert werden. Es ist aber schon jetzt festzustellen, daß sie nicht auf einer Ringbildung nach Pfeiffer-Dimroth beruhen kann, weil das Carbonyl auch in dem neuen Komplex nicht gehindert ist, mit einem weiteren α -Hydroxyl die bekannte Ringbildung einzugehen.

Die beiden Komplex-Typen, der eine mit β -, der andere mit α -ständigem aktivem Hydroxyl, und beide gemeinsam mit α -ständigem inaktivem Hydroxyl, lassen sich rein formal durch III und IV wiedergeben. Die angebrachte Wellenlinie soll die bestehenden Nebervalenz-Beziehungen des neuen Komplexes darstellen.



Wird das aktive Hydroxyl besetzt, so ist eine Lockerung innerhalb des Komplexes festzustellen, deren Grad aber von der Natur der abdeckenden Gruppe abhängig ist. Wird z. B. das β -Hydroxyl des Alizarins methyliert, so erlangt die α -Gruppe nur wenig von ihrer Polarität (unbeständige Salze, keine Alkylierbarkeit); ist der Substituent ein Zuckerrest, so ist die Lockerung weitgehender, die Salze des α -Hydroxyls sind beständig, und auch seine Methylierung geht, wie A. Robertson³⁾ unlängst zeigen konnte, ohne Schwierigkeiten von statten. Daß aber die Komplexbindung immer noch besteht, läßt sich daran erkennen, daß das α -Hydroxyl auch weiterhin keinen Zucker aufzunehmen vermag. Das Chrysazin und das Acetoglucosid des Chrysazins zeigen ein analoges Bild.

Das Verhalten des Anthragallols, das bekanntlich vollständig glucosyliert werden kann, läßt sich durch den ähnlichen Vorgang erklären: die Besetzung des Hydroxyls in den Stellungen 2 und 3 führt die vollständige Auflockerung des Komplexes herbei, und das α -Hydroxyl gewinnt dadurch volle Reaktionsfähigkeit.

Ebenso wie die „(9)-1.2“- und „1-(9)-8“-Komplexe zur Festigung der Dimrothschen Bindungen der α -Hydroxyle führen, so ist in dem Falle der Besetzung des aktiven Hydroxyls auch bei diesen eine Lockerung zu vermerken. So konnte das 2-Acetoglucosyl-chinalizarin durch Methylierung in einen Dimethyläther übergeführt werden. Die gelockerten Ringe erlangen aber, zum Unterschied von den obigen Komplexen, nicht die Fähigkeit, Ammoniak in Form von beständigen Derivaten zu binden, da dies anscheinend auf dem speziellen Einfluß des glucosylierten Komplexes auf die Carbonylgruppe beruht.

Betreffs der Salzbildung der Oxy-anthrachinon-glucoside sind die α -Hydroxyle nicht gleichwertig, da sie mit Alkali unter Umständen stufenweise reagieren. Von den Glucosiden des Alizarins, Chrysazins, Rufiopins und des Oxy-anthrarufins konnten nur die normalen Salze erhalten werden. Das Purpurin-glucosid zeigt Neigung zur Bildung saurer

³⁾ A. Robertson, Journ. chem. Soc. London 1930, 1136.

Salze, das Chinalizarin-glucosid bildet meistens nur Mono-Natriumsalze. Ist die Einwirkung energischer, so entsteht das Di-Natriumsalz. Das Tri-Natriumsalz konnte noch nicht erfaßt werden. Diese Verhältnisse weisen einige Ähnlichkeit mit denen der freien Oxy-anthrachinone auf.

Um die Übersicht der bisher glucosylierten Oxy-anthrachinone zu erleichtern, sind diese in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Von den Zahlen, die die Stellung der Hydroxyle angeben, bezeichnen die fettgedruckten die glucosylierbaren Gruppen.

Monooxy-anthrachinone:	
Erythro-oxyanthrachinon 1	<i>m</i> -Oxy-anthrachinon 2.
Dioxy-anthrachinone:	
Alizarin 1, 2	Chryszazin 1, 8
Xanthopurpurin 1, 3	Chrysophansäure 1, 8
Chinizarin 1, 4	Hystazarin 2, 3
Anthrarufin 1, 5	Anthraflavinsäure 2, 6
<i>m</i> -Benzdioxo-anthrachinon 1, 7	Iso-anthraflavinsäure 2, 7.
Trioxy-anthrachinone:	
Anthragallol 1, 2, 3	Anthrapurpurin 1, 2, 7
Purpurin 1, 2, 4	Trioxy-anthrachinon 1, 2, 8
Flavopurpurin 1, 2, 6.	
Tetraoxy-anthrachinone:	
Rufiopin 1, 2, 5, 6	Chinalizarin 1, 2, 5, 8
Tetraoxy-anthrachinon 1, 2, 7, 8.	

Über die Ammoniak-Bindung und die entstehenden stickstoffhaltigen Glucosid-Abkömmlinge soll demnächst berichtet werden.

Der I.-G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen, möchte ich auch bei dieser Gelegenheit für das liebenswürdige Entgegenkommen und die Überlassung wertvoller Oxy-anthrachinon-Präparate, wodurch vorliegende Arbeit weitgehend gefördert wurde, meinen besten Dank aussprechen. Hrn. Dr. H. Raudnitz (Prag) habe ich für die bereitwillige Überlassung mehrerer Gramme reinsten Hystazarins ebenfalls wärmstens zu danken.

Beschreibung der Versuche.

Glucosylierung weiterer Oxy-anthrachinone.

1.5.8-Trioxy-2-aceto-cellobioxy-anthrachinon ([2-Aceto-cellobiosyl]-chinalizarin).

Diese Verbindung wurde hergestellt und trotz ihrer amorphen Beschaffenheit untersucht, um völlig sicherzustellen, daß das Chinalizarin nur einen Zuckerrest aufzunehmen imstande ist. 0.7 g reinstes Chinalizarin, das mit Alkali eine blaulila Färbung gibt, wurde in 10 ccm Chinolin mit 3.5 g Acetocellobiosylbromid vermischt und durch 0.8 g Silberoxyd zur Reaktion gebracht. Diese verläuft ebenso, wie bei Anwendung von Aceto-glucosylbromid. Die Alkali-Farbenreaktion ist kirschrot. Das erstarrte Reaktionsgemisch wird in Chloroform gelöst, von den Silbersalzen abfiltriert, mit 5-proz. Schwefelsäure und nachher mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und unt. vermindert. Druck eingeeengt. Der Destillations-Rückstand krystallisiert aus den untersuchten Lösungsmitteln nicht. Die Ausbeute an einem aus Chloroform mit Alkohol 2-mal umgefällten, goldgelben Pulver

beträgt 1.8 g = etwa 75% d. Th. Die Substanz ist hygroskopisch. Sie schmilzt in der Capillare bei 256–258°.

4.035, 4.588 mg Sbst.: 7.980, 9.060 mg CO₂, 1.770, 1.960 mg H₂O.

C₄₀H₄₈O₂₃ (890.4). Ber. C 53.92, H 4.75.

C₄₀H₃₄O₄₀ (1508.6). „ „ 52.52, „ 5.14.

Gef. „ 53.94, 53.84, „ 4.80, 4.78.

$[\alpha]_D^{20} = -0.52^{\circ} \times 14.8740/1 \times 0.0844 \times 1.487 = -48.94^{\circ}$ in Chloroform⁴⁾.

Das Pulver ist leicht löslich in Chloroform, heißem Eisessig, Benzol, Chlorbenzol, Aceton, Essig- und Ameisensäure-ester, wenig löslich in warmem Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, kaltem Tetrachlorkohlenstoff, kaltem Alkohol, Äther, Petroläther und Wasser. Die gelbe Pyridin-Lösung färbt sich auf Wasser-Zusatz kirschrot.

1.8-Dioxy-2-aceto-galaktosy-anthrachinon ([2-Aceto-galaktosyl]-chryszin).

Die Reindarstellung des Aceto-glucosids oder auch des Aceto-cellobiosids ist trotz wiederholter Versuche nicht gelungen, obwohl die Reaktion sonst normal verläuft. Es glückte schließlich, das entsprechende Galaktosid zu erfassen, wenn auch in nur bescheidener Ausbeute. 0.6 g reinstes, einigemal aus Eisessig umkrystallisiertes 1.2.8-Trioxy-anthrachinon wird in der üblichen Weise mit 2 g Aceto-galaktosylbromid in 10 ccm Chinolin durch 0.5 g Silberoxyd zur Reaktion gebracht, nach deren Verlauf die ursprüngliche blaue Alkali-Farbenreaktion kirschrot wird und die Mischung sich in einen Brei verwandelt. Nach der Aufarbeitung wird der sirupöse Rückstand in wenig Essigester gelöst und etwa die 10-fache Menge an Alkohol zugefügt. Nach längerem Stehen scheidet sich dann in kleiner Menge ein dunkelbraunes Pulver ab, das nach 3-maligem Umlösen in dieser Weise 0.15 g des in goldgelben Nadelchen krystallisierten Aceto-galaktosids liefert. Die Verbindung zeigt die üblichen Löslichkeits-Verhältnisse; sie färbt sich mit verd. kaltem Alkali kirschrot, ihre gelbe Pyridin-Lösung wird auf Wasser-Zusatz rosarot. Schmp. 264°.

2.821 mg Sbst.: 5.910 mg CO₂, 1.130 mg H₂O.

C₂₈H₄₀O₁₄ (587.2). Ber. C 57.22, H 4.64.

C₄₂H₄₄O₂₃ (917.2). „ „ 54.94, „ 4.94.

Gef. „ 57.16, „ 4.48.

Der Drehwert wurde aus Mangel an Material einstweilen nicht bestimmt.

1.4(5)-Diacetoxy-8-acetoglucoxy-anthrachinon.

Das zur Reaktion verwendete 1.4.8-Trioxy-anthrachinon ist ein ziegelrotes Krystallpulver, das in Pyridin gelöst (braunrot), auf Wasser-Zusatz Halochromie zeigt (lila). 7 g dieser Substanz wurden in 60 ccm Chinolin mit 30 g Aceto-glucosylbromid zusammengebracht und 15 g Silberoxyd zugefügt. Die Reaktion verläuft träge, und die ursprüngliche lilarote Alkali-Farbenreaktion verändert sich in kirschrot. Nach der üblichen Aufarbeitung wird ein Destillations-Rückstand erhalten, der, in Ameisensäure-ester gelöst, ein nicht deutlich krystallisiertes, dunkel gefärbtes Pulver ab-

⁴⁾ Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, daß in der früheren Mitteilung B. 62, 2793 [1929] bei den Drehwert-Angaben die Kommata versehentlich an falscher Stelle angebracht wurden und die richtigen Werte um eine Zehnerpotenz höher liegen.

scheidet, das 3.7 g wiegt. Dieses Produkt läßt sich zwar mit Ameisensäure-ester weiter reinigen, doch ist das Umlösen ziemlich verlustreich; deshalb wurde vorgezogen, durch unmittelbare Acetylierung die leichter krystallisierende Acetylverbindung herzustellen. 3.4 g der obigen Rohsubstanz wurden in 60 ccm Pyridin mit 30 ccm Essigsäure-anhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbade acetyliert, nach Abkühlung mit 200 ccm Wasser gefällt, das ausgeschiedene, hellgefärbte Produkt abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und noch alkohol-feucht aus heißem Essigester umkrystallisiert. Lange, strohgelbe Nadeln. Ausbeute 3.2 g, d. i. etwas mehr als 17% d. Th.

4.414, 4.490 mg Sbst.: 9.300, 9.430 mg CO₂, 1.860, 1.930 mg H₂O.

C₃₂H₃₀O₁₆ (670.3). Ber. C 57.06, H 4.47.

C₄₄H₄₆O₂₄ (958.4). Ber. C 55.09, H 4.84.

Gef. „ 57.46, 57.28, „ 4.72, 4.81.

$[\alpha]^{20} = -1.05^{\circ} \times 14.6306/1 \times 0.6100 \times 1.463 = -17.21^{\circ}$ in Chloroform.

$[\alpha]^{20} = -0.83^{\circ} \times 14.2670/1 \times 0.4540 \times 1.478 = -17.65^{\circ}$ „ „

Schmp. 203°. Die Verbindung ist in allen Lösungsmitteln etwas löslicher, als die vorhin erwähnten Substanzen. Sie ist gegen Alkali auffallend unbeständig; die frische, mit einigen Tropfen verd. kaltem Alkali versetzte, kirschrote Lösung zeigt unter bläulila Färbung bald Zucker-Abspaltung an. Wasser-Zusatz zur Pyridin-Lösung bewirkt erst bei stärkerer Verdünnung einen Farbumschlag nach kressengelb.

2.3-Di-acetoglucoxy-anthrachinon (Di-acetogluco-syl-hystazarin).

2.4 g reinstes Hystazarin, das mit Alkali eine grünlichblaue Färbung gibt und dessen Pyridin-Lösung sich auf Wasser-Zusatz von gelb nach bläulichrot verfärbt, wurde mit 12 g Aceto-glucosylbromid in 45 ccm Chinolin durch Versetzen mit 3 g Silberoxyd zur Reaktion gebracht. Es erfolgt eine mäßige Selbsterwärmung, die Mischung wird halbfest, und eine herausgenommene Probe färbt sich mit Alkali lilarot. Bei der üblichen Aufarbeitung wird ein dunkelroter Sirup gewonnen, der, in der 1¹/₂-fachen Gewichtsmenge heißem Alkohol aufgenommen, krystallisiert. Das Rohprodukt wird aus warmem Essigester auf Zusatz von Alkohol in farblosen Rosetten analysenrein erhalten. Ausbeute 2.2 g oder 23% d. Th. Schmp. 236–237°.

Die Verbindung enthält 1 Mol. Krystall-Alkohol, der durch die Jodoform-Reaktion qualitativ und durch Gewichtsabnahme beim Trocknen in der Trockenpistole auch quantitativ nachgewiesen wurde. 4.234, 4.422 mg Sbst.: 8.500, 8.860 mg CO₂, 1.920, 2.030 mg H₂O. — 0.4730 mg getrocknet: 0.4522 mg alkohol-freie Sbst.

C₄₂H₄₄O₂₂ + C₂H₅.OH (946.3). Ber. C 54.90, H 5.24, C₂H₅.OH. 4.86.

Gef. „ 54.75, 54.64, „ 5.07, 5.14, „ 4.40.

$[\alpha]^{20} = -0.99^{\circ} \times 14.5822/1 \times 0.1418 \times 1.478 = -68.87^{\circ}$ in Chloroform,

$[\alpha]^{20} = -1.63^{\circ} \times 14.3470/1 \times 0.2312 \times 1.464 = -69.06^{\circ}$ „ „

Die Verbindung, die in der Löslichkeit von den anderen acetylierten Glucosiden der Oxy-anthrachinone nicht abweicht, färbt sich mit kaltem verd. Alkali nicht merklich. Mit warmem Alkali ist die Färbung kirschrot. Die farblose Pyridin-Lösung verändert sich auf Zusatz von Wasser nicht.

1.3-Di-acetoglucoxy-anthrachinon (Di-acetogluco-syl-xanthopurpurin).

2.4 g Xanthopurpurin und 8 g Aceto-gluco-sylbromid, in 30 ccm Chinolin mit 2 g Silberoxyd versetzt, geben nach erfolgter Reaktion, die unter mäßiger Selbsterwärmung vor sich geht und nicht zur Erstarrung des Reaktionsgemisches führt, nach der üblichen Aufarbeitung einen dunkelbraunen Sirup, der, in heißem Essigester aufgenommen, auf Alkohol-Zusatz strohgelbe Nadelchen abscheidet. Ausbeute 3.1 g oder 33% d. Th. Schmp. 228°.

4.240, 4.650 mg Sbst.: 8.690, 9.570 mg CO₂, 1.820, 2.030 mg H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₃ (570.2). Ber. C 58.94, H 4.56.

C₄₂H₄₄O₂₂ (900.3). „ „ 55.98, „ 4.92.

Gef. „ 55.89, 56.11, „ 4.80, 4.88.

$[\alpha]_D^{20} = -1.53^{\circ} \times 14.4692/1 \times 0.2468 \times 1.467 = -61.06^{\circ}$ in Chloroform.

$[\alpha]_D^{20} = -1.38^{\circ} \times 14.5464/1 \times 0.2210 \times 1.474 = -61.58^{\circ}$ „ „ .

Die Löslichkeiten sind in allen Lösungsmitteln etwas geringer als üblich, so besonders in Alkohol. Mit kaltem verd. Alkali färbt sich die Substanz kirschrot. Ihre Lösung in Pyridin wird auf Zusatz von Wasser fleischrot, auf weitere Verdünnung verschwindet aber diese Farbe wieder.

1.7-Di-acetoglucoxy-anthrachinon (Di-acetogluco-syl-*m*-benzdioxy-anthrachinon).

Das *m*-Benzdioxy-anthrachinon, dessen gelbe alkoholische Lösung mit Alkali nur eine dunkelgelbe Färbung gibt, während seine gelbe Pyridin-Lösung auf Wasser-Zusatz nach fleischrot halochromiert, wird in einer Menge von 1.2 g mit 4 g Aceto-gluco-sylbromid und 1 g Silberoxyd in 15 ccm Chinolin vermischt, wobei die Reaktion unter Selbsterwärmung und Erstarren des Gemisches erfolgt und die Alkali-Farbenreaktion fleischrot wird. Nach der üblichen Aufarbeitung wird der Destillations-Rückstand aus warmem Alkohol umgelöst. Fahlgelbe Rosetten. Ausbeute 1.3 g oder 20% d. Th. Zur Analyse wird die Substanz aus heißem Essigester-Alkohol 2 : 3 umkrystallisiert. Schmp. 216°.

4.482, 4.497 mg Sbst.: 9.210, 9.260 mg CO₂, 2.020, 2.070 mg H₂O.

C₂₈H₂₆O₁₃ (570.2). Ber. C 58.94, H 4.56.

C₄₂H₄₄O₂₂ (900.3). „ „ 55.98, „ 4.92.

Gef. „ 56.04, 56.15, „ 5.04, 5.17.

$[\alpha]_D^{20} = -1.33^{\circ} \times 14.4082/1 \times 0.1464 \times 1.470 = -89.00^{\circ}$ in Chloroform,

$[\alpha]_D^{20} = -1.33^{\circ} \times 14.5132/1 \times 0.1482 \times 1.471 = -88.52^{\circ}$ „ „ .

Auch hier sind die Löslichkeiten der Verbindung im Vergleich mit denen der anderen Isomeren etwas herabgemindert. Die Farbenreaktion mit Alkali ist hellziegelrot. Die Pyridin-Lösung ändert sich auf Zusatz von Wasser nicht.

Methylierung der Acetogluco-syl-Verbindungen.

1-Methoxy-8-acetoglucoxy-anthrachinon (Methyl-äther des Acetogluco-syl-chryszazins).

1.2 g Acetogluco-syl-chryszazin wurde in 20 ccm wasserfreiem Aceton gelöst, 6 ccm Jodmethyl und 4 g gewöhnliches Silberoxyd zugefügt und am Rückflußkühler unter Feuchtigkeits-Ausschluß solange in

gelindem Sieden gehalten, bis die kirschrote Alkali-Farbenreaktion verschwindet. Eine schwache, kressengelbe Färbung bleibt auch nach längerem Kochen bestehen. Die hellgelbe Lösung wird hiernach mit 30 ccm Chloroform verdünnt, filtriert und unt. vermindert. Druck eingedampft. Der Rückstand krystallisiert aus 30 ccm heißem Alkohol in langen, hellgelben Nadeln, die bei 227° schmelzen. Ausbeute 0.8 g = 63% d. Th.

4.752, 4.122 mg Sbst.: 10.370, 8.960 mg CO₂, 2.090, 1.77 mg H₂O. 7.980 mg Sbst.: 2.450 mg AgJ.

C₂₉H₂₈O₁₃ (584.2). Ber. C 59.64, H 4.84, OCH₃ 5.32.
Gef. „ 59.50, 59.28, „ 4.92, 4.81, „ 4.06.

$[\alpha]_D^{20} = -0.65^\circ \times 5.2966/0.5 \times 0.0472 \times 1.470 = -99.20^\circ$ in Chloroform.

Die Löslichkeiten in den üblichen Lösungsmitteln ändern sich kaum, nur sind sie durchschnittlich etwas gesteigert. Mit Alkali entsteht eine sehr schwache, kressengelbe Färbung.

1-Methoxy-2.7-di-acetoglucoxy-anthrachinon (Methyläther des 2.7-Di-acetoglucoxy-anthrapurpurins).

Um die Methylierbarkeit des trägen Hydroxyls auch in einer Diglucoxy-Verbindung zu untersuchen, wurden 0.5 g des 2.7-Di-acetoglucoxy-anthrapurpurins in 20 ccm wasser-freiem Aceton mit 6 ccm Jodmethyl und 3 g Silberoxyd bis zum Verschwinden der kirschroten Farbenreaktion methyliert. Eine schwache, kressengelbe Färbung bleibt auch hier bestehen. Nach Beendigung der Reaktion ist die Lösung blaßgelb und liefert nach Eindampfen unt. vermindert. Druck eine schwach gelbe, blasige Masse, die, in 15 ccm Alkohol und 5 ccm Ameisensäure-ester heiß gelöst, in blaßgelben Nadelchen krystallisiert. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals umgelöst. Ausbeute 0.38 g = 68% d. Th. Schmp. 227–228°.

4.617, 4.379 mg Sbst.: 9.360, 8.890 mg CO₂, 2.020, 1.910 mg H₂O. — 14.250, 15.460 mg Sbst.: 3.190, 3.680 mg AgJ.

C₄₃H₄₆O₂₃ (930.4). Ber. C 55.52, H 4.98, OCH₃ 3.34.
Gef. „ 55.29, 55.37, „ 4.90, 4.88, „ 2.96, 3.07.

$[\alpha]_D^{20} = -0.88^\circ \times 14.5644/1 \times 0.1774 \times 1.476 = -48.93^\circ$ in Chloroform.

Die Verbindung weist viel Ähnlichkeit, sowohl in der Löslichkeit, als auch in der Färbung mit Alkali, mit dem voranstehend beschriebenen Methyläther auf. Bei Einwirkung von Licht färbt sich die Oberfläche der Substanz rötlichbraun.

1.4(8)-Dimethoxy-2-acetoglucoxy-anthrachinon (Dimethyläther des 2-Acetoglucoxy-chinalizarins).

Bei dieser Verbindung wurde die Methylierbarkeit nicht nur des im Komplex befindlichen trägen Hydroxyls untersucht, sondern die Methyl-Aufnahme auch solcher Hydroxyle, die in Dimrothscher Bindung sind. 0.5 g Acetoglucoxy-chinalizarin, in 15 ccm trockenem Aceton mit 10 ccm Jodmethyl und 4.5 g Silberoxyd methyliert, geben mit Alkali schon nach 1 Stde. keine Färbung mehr! Ein Farben-Umschlag bleibt hier, wie bei dem Methyläther des Acetoglucoxy-alizarins, auf Alkali-Zusatz vollständig aus (trotz eines noch unbesetzten Hydroxyls!). Die aufgeküllte Lösung liefert nach Verdünnen mit Chloroform, Filtrieren und Eindampfen

unt. vermindert. Druck einen hellgelben, krystallinen Rückstand, der aus Essigester: Alkohol 1:4 in langen Nadeln krystallisiert. Ausbeute 0.4 g = 75% d. Th. Schmp. 140—143°.

4.288, 4.050 mg Sbst.: 8.960, 8.490 mg CO₂, 2.000, 1.850 mg H₂O. — 10.620, 7.496 mg Sbst.: 7.500, 5.320 mg AgJ.

C₃₀H₃₀O₁₅ (630.3). Ber. C 57.01, H 4.71, OCH₃ 9.25.

Gef. „ 56.99, 57.16, H 5.22, 5.12, „ 9.33, 9.37.

$[\alpha]_D^{20} = -0.30^0 \times 14.5852/1 \times 0.2266 \times 1.478 = -13.03^0$ in Chloroform.

Die Löslichkeits-Verhältnisse sind die üblichen. Mit Alkalien entsteht keine Färbung. Bei Einwirkung des Lichtes färbt sich die Oberfläche der Substanz dunkelgelb.

Natriumsalze der Oxy-anthrachinon-glucoside.

Natriumsalz des Glucosyl-alizarins.

1.7 g 2-Acetoglucosyl-alizarin wird in 100 ccm warmem Methanol suspendiert und mit 40 ccm 5-proz. Natronlauge versetzt. Die ausfallende hellrote, flockige Verbindung wird teils durch vorsichtiges Erwärmen (70° Innentemperatur möglichst nicht überschreiten!), teils durch Zufügen von 60 ccm Wasser in Lösung gebracht. In 1 Stde. scheidet das Filtrat hellrote Krystallnadeln aus. Ausbeute 0.92 g oder etwa 70% d. Th. Das Produkt enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0.1542 g exsiccator-trockene Sbst.: 0.0248 g Na₂SO₄. — 0.4004 g Sbst.: 0.0180 g Gewichtsabnahme.

C₂₀H₁₇O₉Na + H₂O (443.1). Ber. Na 5.19, H₂O 4.06.

Gef. „ 5.21, „ 4.48.

Nach dem Trocknen unt. vermindert. Druck über Phosphorpentoxyd bei der Temperatur des siedenden Xylols wird die Farbe heller, leuchtender, und in diesem Zustande ist das Salz hygroskopisch.

0.0574 g Sbst.: 0.0100 g Na₂SO₄.

C₃₀H₁₇O₉Na (425.15). Ber. Na 5.41. Gef. Na 5.64.

Die Verbindung ist in Wasser und verd. Alkohol leicht löslich, die Farbe der zinnoberroten Lösungen schlägt aber nach längerem Stehen in gelb um.

In Berührung mit Eisessig, oder auch mit verd. Essigsäure, wird das Glucosid augenblicklich unter Farb-Umschlag nach gelb in Freiheit gesetzt. Wird eine Probe des Salzes in der 10-fachen Menge Pyridin-Essigsäure-anhydrid 4:1 gelöst, so entsteht sogleich eine citronengelbe Lösung, deren Farbe beim Stehen noch weiter abbläßt. Unbekümmert um ein ausfallendes, wasser-lösliches, farbloses, feines Pulver (Natriumacetat) wird nach 2 Stdn. das gleiche Volumen Wasser hinzugefügt, worauf sich das vollacetylierte Glucosid bereits krystallin abscheidet. Die Verbindung wird aus Alkohol nochmals umkrystallisiert und zeigt dann den Schmp. 196—197°; Misch-Schmp. mit einer Probe Acetoglucosyl-acetyl-alizarin: 195—196°.

Es wurden Versuche gemacht, auch die entsprechende Cellobiose-Verbindung herzustellen, doch ist diese, entsprechend der größeren Wasser-Löslichkeit ihrer Mutter-substanz, meist nur in gallertiger Form abzuschneiden. Die Lösung ist etwas unbeständiger als die des Glucosyl-Salzes.

Natriumsalz des Glucosyl-chryszazins: Aus dem Acetoglucosyl-chryszazin wurde das Salz in oben beschriebener Weise hergestellt. Die Ausbeute beträgt etwa 75% d. Th. Lange, seidige, blaßrote Nadeln.

0.0564 g Sbst.: 0.0098 g Na₂SO₄.

C₂₀H₁₇O₉Na (425.15). Ber. Na 5.41. Gef. Na 5.61.

Das Salz kann mit Pyridin-Essigsäure-anhydrid ebenfalls in die vollacetylierte Verbindung überführt werden. Diese besteht aus hellgelben, langen Nadeln. Schmp. 215°.

4.090, 3.810 mg Sbst.: 8.790, 8.170 mg CO₂, 1.710, 1.630 mg H₂O.
 C₃₀H₂₈O₁₄ (612.2). Ber. C 58.82, H 4.57.
 Gef. „ 58.61, 58.48, „ 4.68, 4.79.

Dinatriumsalz des 2.6-Diglucosyl-rufiopins⁵⁾: Das Salz entsteht in der oben geschilderten Weise und wird aus 50-proz. Alkohol in Form eines zinnoberroten Krystallpulvers gewonnen.

14.2 mg Sbst.: 3.0 mg Na₂SO₄.
 C₂₈H₂₈O₁₈Na₂ (666.4). Ber. Na 7.06. Gef. Na 6.84.

Dinatriumsalz des 2-Glucosyl-oxy-anthrarufins: I. Wird das Acetoglucosyl-oxy-anthrarufin in 50-proz. Alkohol mit verd. Alkali gekocht, so entsteht eine carminrote Lösung, aus welcher sich das Salz zunächst gallertig abscheidet, um beim Stehen zu krystallisieren.

41.0 mg Sbst.: 11.6 mg Na₂SO₄.
 C₂₀H₁₈O₁₀ Na₂ (463.3). Ber. Na 9.94. Gef. Na 9.16.

II. Wird das Acetoglucosid mit der 10-fachen Menge Alkohol aufgeköcht und dann das gleiche Volumen kaltes Wasser und etwas verd. Alkali zugesetzt, so geht die Substanz in Lösung. Die Temperatur des Reaktionsgemisches bleibt unter 40°. Beim Stehen krystallisiert wieder das normale Salz aus.

8.8 mg Sbst.: 2.5 mg Na₂SO₄. — Gef. Na 9.23.

Natriumsalz des 2-Glucosyl-purpurins: Das Acetoglucosyl-purpurin wird in warmem, 50-proz. Alkohol mit verd. Alkali versetzt. In dem Augenblick des Zusammenießens nimmt die entstehende Lösung tiefblaulila Farbe an, die aber beim Stehen in einigen Viertelstunden, oder beim Kochen in einigen Minuten, tiefcarminrot wird. Die isolierten, nicht deutlich krystallisierten Salze sind tiefrot. Der Natriumgehalt der Proben schwankt zwischen 5.82—7.72%. Wenn die Herstellung unter Vermeidung höherer Temperatur erfolgt, entsteht das einheitliche saure Salz.

49.7 mg Sbst.: 8.3 mg Na₂SO₄.
 C₂₀H₂₇O₁₀Na (450.3). Ber. Na 5.20. Gef. Na 5.41.

Wird ein Salzgemisch oder das einheitlich saure Salz in der angegebenen Weise acetyliert, so entsteht unter beträchtlicher Farben-Aufhellung das blaßgelbe, vollacetylierte Glucosid des Purpurins. Die Verbindung ist identisch mit der aus Acetoglucosyl-purpurin durch direkte Acetylierung gewonnenen. Schmp. 243° unter Verfärbung bei 227°. Schwach gelbe Nadeln.

4.552, 4.294 mg Sbst.: 9.580, 9.050 mg CO₂, 1.840, 1.750 mg H₂O.
 C₂₈H₃₀O₁₆ (670.3). Ber. C 57.35, H 4.54.
 Gef. „ 57.40, 57.46, „ 4.52, 4.56.

⁵⁾ Hr. Prof. G. Heller (Leipzig) machte mich freundlichst darauf aufmerksam, daß die Behauptung in der Fußnote 18 der Abhandlung B. 62, 2793 [1929], nach welcher die Konstitution des Rufiopins und Oxy-anthrarufins von S. V. Puntambeker und R. Adams, Journ. Amer. chem. Soc. 49, 486 [1927], sichergestellt sei, insofern unzutreffend ist, als er (vergl. Ztschr. angew. Chem. 42, 172 [1929]) die Folgerungen der amerikanischen Autoren widerlegen bzw. berichtigen konnte. Da es sich hierbei mehr um die Ausgangs- und Zwischenprodukte und nicht um die eigentlichen Oxy-anthraquinone handelt, werden die Angaben meiner Arbeit hierdurch nicht beeinträchtigt.

Saure Natriumsalze des 2-Glucosyl-chinalizarins.

Mononatriumsalz: 0.5 g des 2-Acetoglucosyl-chinalizarins werden mit 20 ccm Alkohol aufgekocht, mit einigen Tropfen konz. Natronlauge versetzt und der ausfallende, rote Niederschlag mit Wasser knapp in Lösung gebracht. In einigen Minuten scheiden sich dann dunkelrote Rosetten ab, die einen metallischen Oberflächenglanz besitzen. Beim Aufbewahren im Exsiccator wird die Farbe rötlichbraun, und der Oberflächenglanz geht verloren. Ausbeute 0.28 g = 74% d. Th.

Zur Analyse wurde das Salz in der Trockenpistole über Phosphor(V)-oxyd bei 125° getrocknet.

43.4 mg Sbst.: 6.4 mg Na_2SO_4 .

$\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{O}_{11}\text{Na}$ (457.2). Ber. Na 5.04. Gef. Na 4.81.

Dinatriumsalz: Wird eine Suspension des Acetoglucosids oder eine Lösung des obigen Glucosid-Salzes in 50-proz. Alkohol mit verd. Alkali im Überschuß versetzt und 3 Min. gekocht, dann filtriert und bis zur beginnenden Trübung Alkohol zugefügt, so scheidet sich nach einigem Stehen ein tiefrotes Krystallpulver ab, das seine Farbe auch beim Trocknen nicht merklich verändert. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

17.6 mg Sbst.: 5.4 mg Na_2SO_4 .

$\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{O}_{11}\text{Na}$ (478.2). Ber. Na 9.62. Gef. Na 9.93.

160. Erich Gebauer-Fuelnegg und Arthur I. Kendall: Die Trennung und Isolierung organischer Basen durch Elektro- dialyse.

[Northwestern University, Medical School, Chicago, Ill., U. S. A.]

(Eingegangen am 5. Februar 1931.)

Im Verlaufe von Versuchen, physiologisch aktive Substanzen aus Pflanzen- und vor allem Organ-Extrakten zu isolieren, wurde auch zur Abtrennung derselben mittels Elektrolyse bzw. Elektrodialyse geschritten. Diese Arbeitsweise schien besonders aussichtsreich, da es sich ja meist um chemisch nicht indifferente Körper, welche im elektrischen Strom, je nach ihrer Natur, wandern sollten, handelt. Die Vorteile einer derartigen Trennung sind vor allem die größere Geschwindigkeit und einfachere Handhabung, sowie die Vermeidung mancher Reagenzien im Arbeitsgang.

Protein-Hydrolysate wurden scheinbar von K. Ikeda und S. Suzuki (U. S. A.-Patent Nr. 1 015 891) zum erstenmal der Elektrodialyse in einem Drei-Kammer-Apparat unterworfen, wobei beobachtet wurde, daß sich die Amino-säuren in 3 Gruppen teilen lassen: In eine mit vornehmlich saurem Charakter, die sich im Anodenraum ansammelt, in basische Amino-säuren, die im Kathodenraum gefunden werden, und in eine dritte Gruppe mit weder ausgesprochen saurem noch basischem Charakter, welche in der Mittelzelle bleibt.

G. L. Foster und C. L. A. Schmidt¹⁾ verwerteten diese Beobachtung zur Trennung der Hexonbasen aus Protein-Hydrolysaten. Es gelang ihnen, auf diese Weise Histidin, Arginin und Lysin von dem Reste der Produkte

¹⁾ Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 19, 348 [1921—1922]; Journ. biol. Chem. 56, 545 [1923]; s. a. Taro Noguchi, Bull. Instit. phys. chem. Research Tokio 8, 152 [1929].