

Yohimboasäure-anhydrid:

$$\alpha_D^{20} = +133.1^{\circ} \text{ (Pyridin, } C = 0.74, \text{ 2-dm-Rohr, } \alpha = +1.98^{\circ}\text{)}.$$

Der Schmelzpunkt der durch Verkochen mit Wasser oder Ammoniak aus dem Anhydrid erhaltenen Säure ist ziemlich uncharakteristisch. Bei ganz langsamem Erhitzen liegt er, ebenso wie der der Yohimboasäure, bei 260–261⁰; Misch-Schmp. 260–261⁰.

Aus der Quebrachosäure wurde der Äthylester hergestellt. Dieser schmilzt, ebenso wie das Yohimbäthylin, bei 189–190⁰; Misch-Schmp. 189⁰.

Basel, 30. Januar 1931.

220. Alexander Müller: Die Struktur der stickstoff-haltigen Abkömmlinge der Oxy-anthrachinon-glucoside.

[Aus d. Ungar. Biolog. Forschungs-Institut, Tihany.]

(Eingegangen am 19. März 1931.)

Vor kurzem¹⁾ wurde wahrscheinlich gemacht, daß die Hydroxyle im Anthrachinon-Kern in den Stellungen 1.2 bzw. 1.8 unter Einbeziehung des Carbonyls Komplexe bilden, die von den bekannten „Dimrothschen Komplexen“ verschieden sind und auf die Substituierbarkeit nicht nur dieser, sondern auch aller anderen Hydroxyle im Kern entscheidenden Einfluß haben. In der vorliegenden Arbeit soll die Beteiligung des Carbonyls an dem Aufbau des Komplexes bewiesen werden.

Bekanntlich bilden die freien Oxy-anthrachinone mit Ammoniak ziemlich unbeständige Salze, die meistens schon an der Luft zerfallen. Werden dagegen glucosylierte Oxy-anthrachinone mit Ammoniak behandelt, so entstehen bei den Verbindungen vom Typus des Alizarins oder des Chrysazins wohlkristallisierte, beständige, stickstoff-haltige Substanzen, deren erster Vertreter von Glaser und Kahler²⁾ aus Acetoglucosyl-alizarin hergestellt wurde. Die genannten Forscher nahmen an, ein Diglucosido-1.2-dioxy-9.10-anthrahydrochinon (I) erhalten zu haben; es konnte aber bewiesen werden, daß die neue Verbindung nur einen Zuckerrest enthält³⁾. Die Haftstelle des Stickstoffs blieb dabei unaufgeklärt, da die unscharfen analytischen Ergebnisse die am nächsten liegende Annahme eines einfachen Ammoniumsalzes unsicher machten.

Bei den wiederaufgenommenen Untersuchungen, die zur Erkenntnis der (9)-1.2- bzw. 1-(9)-8-Komplexe führten, stellte es sich heraus, daß die α -Hydroxyle an der Bindung des Stickstoffs nicht unmittelbar beteiligt sind und daher, zur Erklärung der Tatsachen, bis zu einem gewissen Grade auf die Glaser-Kahlersche Formulierung zurückgegriffen werden muß.

Der Möglichkeit der Bildung eines Ammoniumsalzes steht bei den Verbindungen vom Typus des Alizarin- oder Chrysazin-glucosids zwar nichts im Wege, zumal das α -Hydroxyl in dem vorliegenden Falle zur Salzbildung durchaus befähigt ist, nur entsprechen die Eigenschaften der schön kristal-

¹⁾ A. Müller, B. **64**, 1057 [1931]. ²⁾ E. Glaser, O. Kahler, B. **60**, 349 [1927].

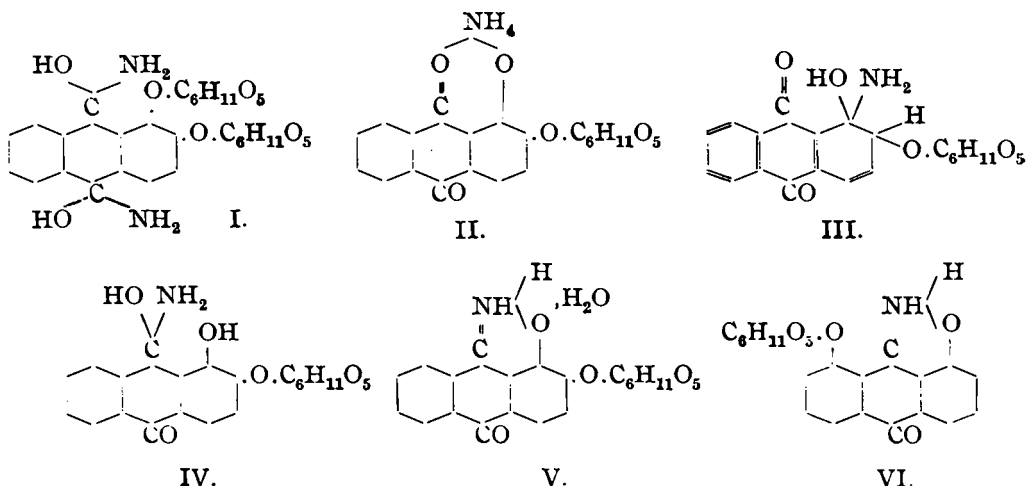
³⁾ G. Zemplén, A. Müller, B. **62**, 2107 [1929], s. a. A. Robertson, Journ. chem. Soc. London, **1930**, 1136.

lisierenden stickstoff-haltigen Produkte denen der übrigen Glucosidsalze nicht. Diese Salze werden nämlich durch Essigsäure augenblicklich zerlegt, die neuen Produkte können dagegen, wie schon früher angegeben³⁾, in Eisessig ohne Veränderung gelöst werden. Wenn wir auch die Essigsäure-Unbeständigkeit der Ammoniumsalze von Oxy-anthrachinonen berücksichtigen, deren β -Hydroxyl besetzt ist, so müssen für die Stickstoff-Bindung andere Möglichkeiten als die Salzbildung in Betracht gezogen werden.

Eine Addition von Ammoniak an eine der Doppelbindungen (III); wie sie bei den Hydroderivaten der Oxy-anthrachinone vorkommt, scheidet ebenfalls aus, da diese bei Besetzung des *ortho*-ständigen Kohlenstoffatoms auch bei jenen ausbleibt⁴⁾.

Es bleibt also nur noch das *meso*-Kohlenstoffatom. Eine Formulierung nach IV entspricht den Tatsachen nur insofern nicht, als die Bindung des Ammoniaks eine gemeinsame Funktion des Carbonyls und des im Komplex stehenden α -Hydroxyls ist. Bei Oxy-anthrachinon-glucosiden, die keinen Alizarin- oder Chrysazin-Komplex haben, entstehen bei Ammoniak-Behandlung keine stickstoff-haltigen Produkte, wie z. B. bei den Glucosiden des 2-Oxy-anthrachinons (Robertson), Erythro-oxy-anthrachinons, Anthrarufins, Hystazarins, *m*-Benzdioxy-anthrachinons u. a. m.

Der gemeinsamen Betätigung des Carbonyls und des α -Hydroxyls ist nur durch Formel II Rechnung getragen, und es ist wohl anzunehmen, daß die untersuchten stickstoff-haltigen Abkömmlinge über solche Produkte entstehen, bei welchen der zunächst an das Hydroxyl gebundene Stickstoff zum *meso*-Kohlenstoff wandert und das α -Hydroxyl salzbildend addiert. Eine solche Verbindung würde zwar die Zusammensetzung eines Ammoniumsalses zeigen; aber mit der Feststellung, daß die entsprechende Chrysazin-Verbindung um 1 Mol. Wasser ärmer ist, als es ein Ammoniumsalz verlangen würde, entpuppt sich die Ammoniak-Verbindung des Alizarin-glucosids als ein Hydrat des intermediären Im oniumsalses des 1-Oxy-2-glucoxy-anthrachinon-9-imins (V). Dem Chrysazin-Derivat käme demnach die Konstitution VI zu.



⁴⁾ K. Zahn, P. Ochwat, A. 462 79 [1928].

Daß es sich hier nicht etwa um das Glucosid des 1-Amino-2-oxy-anthrachinons handelt, das durch Austausch, statt Besetzung des α -Hydroxyls durch Ammoniak entstehen könnte und die gleiche Zusammensetzung zeigen würde, wurde durch Synthese der Verbindung zu entscheiden versucht. Die leider nur schlechte Ausbeute ließ zwar den Vergleich mit dem verseiften, freien Amino-glucosid nicht zu, aber auch schon die Acetate zeigten so weitgehende Unterschiede, daß die Identität der Verbindungen gar nicht in Frage kommen kann. In dem Versuchs-Teil wird auf diese Unterschiede näher eingegangen.

Gegen die Formulierung V kann nur eingewendet werden, daß das 2-Methyl-alizarin keine ähnliche Verbindung gibt, obwohl die Lage des α -Hydroxyls und des Carbonyls dieselbe ist. Die bei den Anthrachinon-glucosiden gefundene Reaktionsfähigkeit des Carbonyls und des benachbarten Hydroxyls ist aber anscheinend an die Anwesenheit des Zuckerrestes gebunden, wodurch also von einem *ortho*-⁵⁾, bzw. beim Chrysazin-Typus einem 1.8-Effekt der Glucoxygruppe gesprochen werden kann.

Die freien Imoniumsalze enthalten meistens mehrere Mole Krystallwasser, das nur schrittweise abgegeben wird. Die früheren analytischen Unstimmigkeiten bei den entsprechenden Salzen des Alizarin-glucosids und -cellobiosids sind darauf zurückzuführen (siehe Versuchs-Teil).

Wenn die Imoniumsalze bei Wasserbad-Temperatur mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat acetyliert werden, so entstehen in sämtlichen untersuchten Fällen in einer nicht ganz glatt verlaufenden Reaktion neben anderen Produkten smaragdgrüne, in den meisten Lösungsmitteln schwer- bis unlösliche Substanzen, von denen wegen ihrer amorphen Beschaffenheit nur das Alizarinderivat isoliert und weiter untersucht wurde. Die Reaktion bei den Imonium-Verbindungen des Chrysazin- und des 1.4.8-Trioxy-anthrachinon-glucosids ist, infolge Bildung erheblicher Mengen löslicherer, aber auch nicht gut krystallisierender Substanzen, noch unklarer.

Erfolgt dagegen die Acetylierung bei Zimmer-Temperatur und in Gegenwart von Pyridin, statt Natriumacetat, so gehen die Imonium-Abkömmlinge des glucosylierten Alizarins, Rufiopins, Oxy-anthrurufins, Anthrapurpurins und Chinalizarins unter Farbaufhellung in Lösung, während die entsprechenden Derivate des Chrysazins und des 1.4.8-Trioxy-anthrachinons ihre Farbe nur wenig verändern und die Aufhellung der Lösung vollkommen ausbleibt. In ersterem Falle werden durch Wasser fast farblose, in letzterem rote oder rotbraune Flocken gefällt, die in diesem Zustande ziemlich empfindlich sind und deshalb nur bei dem Alizarin- und Chrysazin-glucosid ganz rein hergestellt und weiter untersucht wurden. Dies geschah auch deshalb, weil diese Verbindungen den beiden Komplex-Typen mit β - bzw. α -ständiger Glucoxygruppe entsprechen, was schon an der Farbe der acetylierten Imoniumsalze erkenntlich ist.

Werden die acetylierten Imoniumsalze mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei Wasserbad-Temperatur weiter acetyliert, so entstehen aus beiden Verbindungs-Typen wohlkrystallisierte, grüngefärbte Produkte, die mit den oben erwähnten smaragdgrünen Substanzen nicht identisch sind. Die beiden Typen unterscheiden sich indessen dadurch, daß während in der Alizarin-Reihe die Reaktion sehr glatt, beinahe quantitativ, verläuft und das

⁵⁾ K. Kindler, A. 464, 278 [1928].

smaragdgrüne Produkt nur in Spuren erscheint, sie sich in der Chryszin-Reihe bei weitem komplizierter abspielt und nicht nur beträchtliche Mengen der smaragdgrünen Substanz liefert, sondern auch zur Bildung eines grasgrünen, stickstoff-freien Produktes führt.

Über den Aufbau dieser Verbindungen ergibt die saure und die alkalische Verseifung einige Anhaltspunkte. Das farblose Acetat des Imoniumsalzes des Glucosyl-alizarins, wie auch sein apfelgrünes Acetylierungsprodukt wird durch 10-proz. alkohol. Salzsäure erst nach einige Minuten langem Kochen zerlegt, und dann entsteht in beiden Fällen Acetogluco-syl-alizarin (IX). Bei der schonenderen Behandlung mit warmer konz. Ameisensäure wird dagegen, ebenfalls in beiden Fällen, Acetogluco-syl-acetyl-alizarin gebildet (XI). Dadurch ist also die Stellung des Stickstoffs endgültig an den *meso*-Kohlenstoff fixiert. Die Verseifung der acetylierten Imoniumsalze mit verd. Alkali in 50-proz. Alkohol führt zu Alizarin-glucosid (VII). Wird aber die Verseifung mit Ammoniak durchgeführt, so entsteht das ursprüngliche Imoniumsalz nur in Spuren, und statt dessen erscheint eine andere, krystallinische Verbindung, die sich verhältnismäßig leicht in Alizarin-glucosid überführen läßt. Diese Reaktion bedarf noch weiterer Untersuchung, die in Angriff genommen ist.

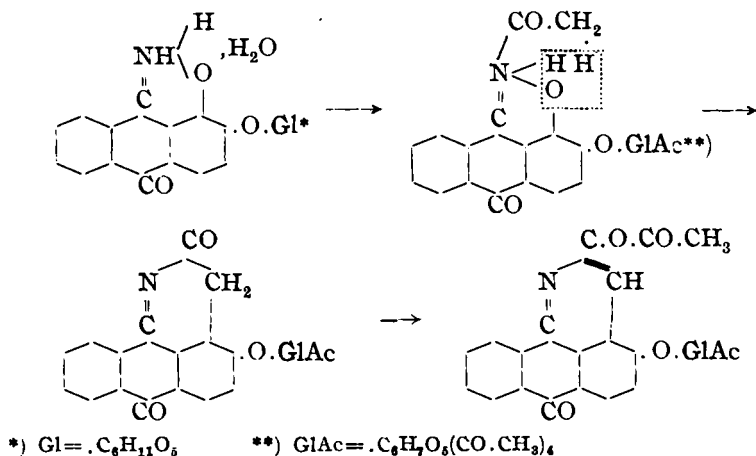
Wird das acetylierte Imoniumsalz des Glucosyl-chryszins mit verd. alkohol. Salzsäure behandelt, so entsteht aus dem bei Zimmer-Temperatur gewonnenen Acetat Acetogluco-syl-chryszin (XV), aus dem grasgrünen, stickstoff-freien Acetylierungsprodukt dagegen Acetogluco-syl-acetyl-chryszin (XVII). Damit ist also die Stellung des Stickstoffs auch hier an den *meso*-Kohlenstoff fixiert. Die Behandlung mit kochender Ameisensäure führt zu gleichem Ergebnis. Die ammoniakalische Verseifung der Acetylierungsprodukte führt im Gegensatz zu den entsprechenden Alizarin-Derivaten unmittelbar zu dem Imoniumsalz (VI) zurück. Die Ausführung der alkalischen Verseifung erübrigt sich also damit.

Bezüglich der Erklärung der Reaktionen läßt sich erkennen, daß in der Verbindungsreihe des Alizarin-glucosids der Stickstoff bedeutend fester gebunden ist, als bei den entsprechenden Verbindungen des Chryszins. Er nimmt bei der milden Acetylierung eine Acetylgruppe auf (X) und bleibt auch bei der energischeren Behandlung in dem Molekül. Ob dabei noch eine weitere Acetylgruppe aufgenommen wird (XII?), konnte nicht bewiesen werden. Werden nun die so entstehenden Acetylverbindungen mit Säure behandelt, so erweist sich die Salzbindung als ziemlich widerstandsfähig und wird schließlich in beiden Fällen unter Lösung dieser Bindung zunächst zu Acetogluco-syl-acetyl-alizarin (XI) und des weiteren zu Acetogluco-syl-alizarin (IX) abgebaut. Diese Reaktion und der glatte Übergang in das verseifte Glucosid zeigen die noch ganz nahen Beziehungen zu der Ausgangs-Verbindung.

In der Verbindungsreihe des Chryszin-glucosids ist die Festigkeit der Stickstoff-Bindung durch die unmittelbare Nachbarschaft der Glucoxygruppe geschwächt, und das Imoniumsalz ist infolgedessen weniger widerstandsfähig. Bei der milden Acetylierung nimmt der Stickstoff kein Acetyl auf. Es wird lediglich die Zuckergruppe acetyliert (XVI). Daher auch die aus-

gebliebene Farbaufhellung bei den Acetaten dieses Typus⁶⁾. Bei energischerer Acetylierung wird dagegen die Iminogruppe abgesprengt, und es treten Acetylreste in ihre Stelle. Die lebhafte grüne Farbe der entstandenen Verbindung und ihre verhältnismäßige Beständigkeit lassen einen Ringschluß in Erwägung ziehen, etwa wie bei XVIII, doch sei eine solche Formulierung keineswegs für bewiesen, sondern nur als eine Möglichkeit betrachtet. Jedenfalls liefert auch die schonendste saure Behandlung Acetoglucosyl-acetylchryszin (XVII); aus dem primären stickstoff-haltigen Acetat entsteht dagegen Acetoglucosyl-chryszin (XV).

Die smaragdgrünen Substanzen sind dagegen zu beständig, um sie schonend zerlegen zu können. Die bisher gewonnenen Abbauprodukte sagen über ihre Struktur noch ziemlich wenig aus. Die Erklärung ihrer Bildungsweise ist daher weniger sicher. Die verhältnismäßige Beständigkeit und der hohe Kohlenstoffgehalt machen einen Ringschluß unter Wasser-Austritt wahrscheinlich, der in dem Augenblick der Acetylierung des Stickstoffs erfolgen kann:



Diese Darstellung würde auch erklären, warum bei den Glucosiden der Alizarin-Reihe nur bei der unmittelbaren energischen Acetylierung dieses Acetoglucosyl-O-acetyl-anthrapyridon (?) in einer erheblicheren Ausbeute entstehen kann: ist durch milde Acetylierung schon ein Wasserstoff an dem Stickstoff gegen eine Acetylgruppe vertauscht, so verlaufen bei der folgenden Acetylierung zwei Reaktionen nebeneinander, von denen die wahrscheinliche Acetyl-Aufnahme unter Austausch des zweiten Wasserstoffs den Weg für den Wasser-Austritt verbaut. In der Chryszin-glucosid-Reihe liegen die Verhältnisse insofern anders, als hier der Stickstoff bei der milden Acetylierung an der Reaktion nicht teilnimmt, sondern überhaupt nur bei der energischen Acetylierung angegriffen wird. Hier kann also eine Pyridon-Bildung noch gut

⁶⁾ Dieses Acetat gibt unter wahrscheinlichem Zerfall der bis dahin bestehenden intermediären Addition des α -Hydroxyls, unter Hypsochromie, unbeständige Salze mit starken Säuren, die nur in Lösung und nur oberhalb einer gewissen Wasserstoff-ionen-Konzentration existenzfähig sind. Bei Verminderung der Wasserstoff-ionen-Konzentration zerfällt das Salz unter Zurückbildung der ursprünglichen Verbindung.

erfolgen. Darum dürften die Acetylierungen in diesem Falle also in der Wärme weniger glatt verlaufen und zur Bildung von Nebenprodukten Anlaß geben.

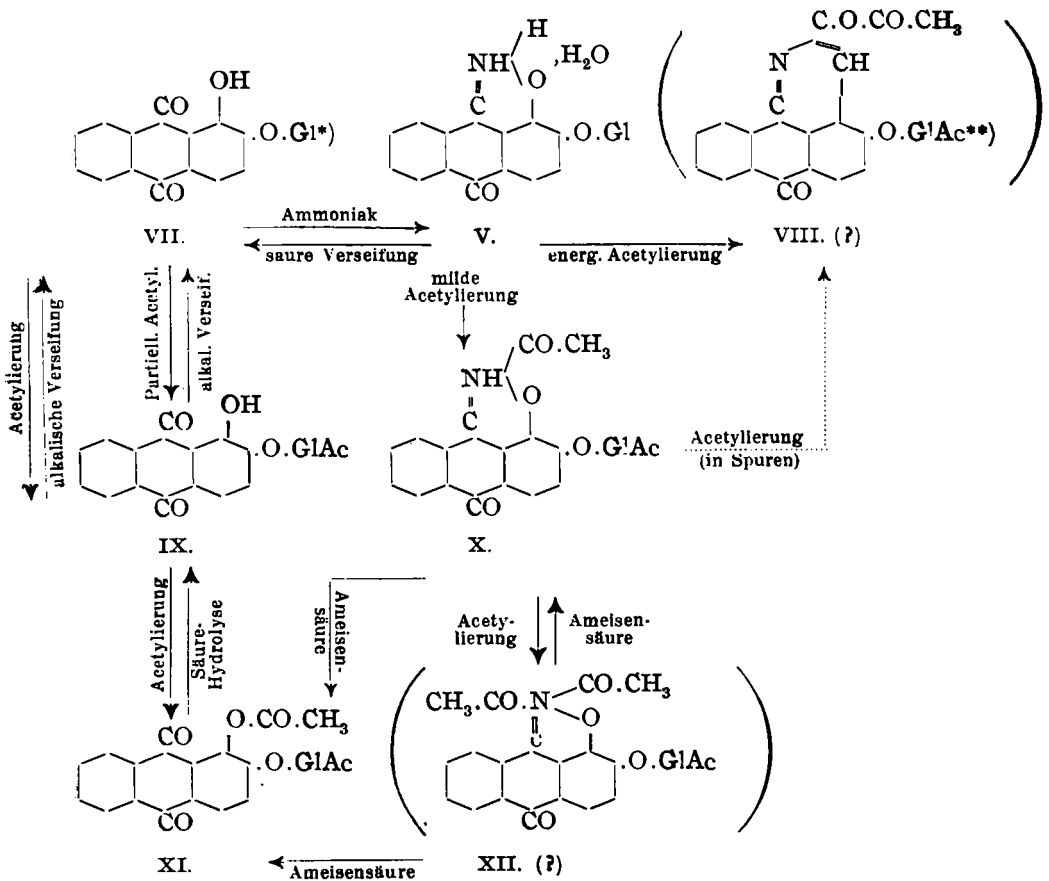
In der untenstehenden Tabelle sind die behandelten Reaktionen in ihren Zusammenhängen dargestellt.

Es wurden bei dem Alizarin-glucosid auch die Einwirkungsprodukte des Methyl- und Dimethylamins untersucht. Es konnte aber festgestellt werden, daß hier regelmäßige, wenig beständige Ammoniumsalze gebildet werden, wobei das Carbonyl keine besondere Rolle zu spielen scheint. Diese Salze sind, wie die anderen Salze der Oxy-anthrachinon-glucoside, durch Essigsäure zerlegbar, und die Acetylierung führt zu den entsprechenden voll-acetylierten Glucosyl-oxy-anthrachinonen.

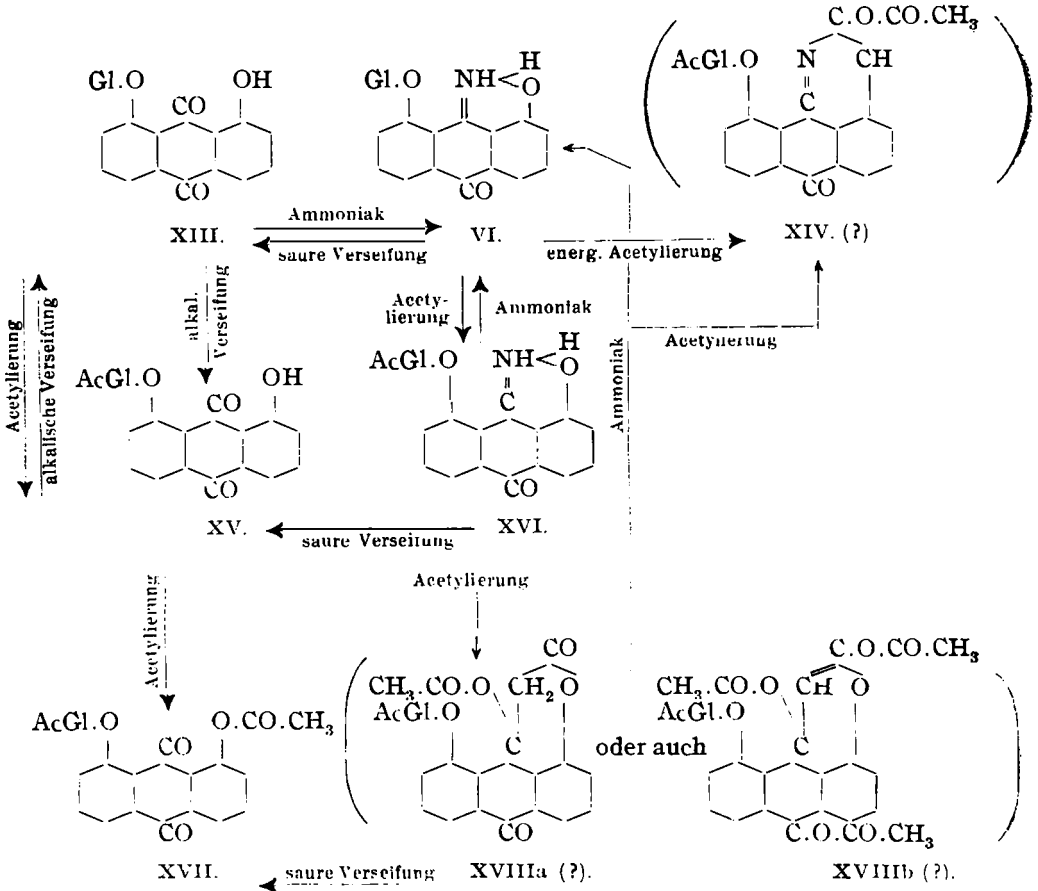
Der I.-G. Farbenindustrie A.-G. (Werk Leverkusen) sei für die Förderung der Arbeit durch liebenswürdige Überlassung einer größeren Menge sublimierten Alizarins und einiger selteneren Oxy-anthrachinon-Präparate auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Übersichtstabelle der Reaktionen.

I. bei dem Alizarin-glucosid



II. bei dem Chryszazin-glucosid



*) Gl. = .C₆H₁₁O₅. **) AcGl. = .C₆H₇O₅(CO.CH₃)₄.

Beschreibung der Versuche.**Ammoniak-Behandlung des freien und des methylierten Alizarins.**

Alizarin wurde in viel Methanol suspendiert und unter Eiswasser-Außenkühlung trocknes Ammoniak-Gas zugeleitet. Das Methanol nimmt blaulila Farbe an, und das Ausgangsmaterial verwandelt sich in ein tiefliila Krystallpulver. Das gleiche Produkt wurde bei der Ammoniak-Behandlung des Diacetyl-alizarins gewonnen, nur nimmt hier das Methanol zunächst kirschrote und dann erst blaulila Farbe an, was die stufenweise Verseifung der Hydroxyle anzeigt. Das metallisch schimmernde Pulver stellt ein saures Salz dar und zerlegt sich an der Luft in trockenem Zustande. Bei Berührung mit organischen Säuren bildet sich ebenfalls Alizarin zurück.

29.2 mg Sbst.: 5.9 ccm *n*/₅₀-IICl.

C₁₄H₇O₄(NH₄) (257.1). Ber. NH₃ 6.61. Gef. NH₃ 6.75.

1-Oxy-2-methoxy-anthrachinon und dessen Acetat gehen bei gleicher Behandlung mit kirschroter Farbe in Lösung, um sich bald darauf als rotgefärbtes Ammoniumsalz wieder auszuscheiden. Das Salz bildet an der Luft das Ausgangsmaterial zurück. Berührung mit Säuren hat dieselbe Wirkung.

Hydrat des intermediären Imoniumsalzes
des 1-Oxy-2-glucoxy-anthrachinon-9-imins (V).

Als Ausgangsmaterial diente das Tetraacetat des Alizarin-glucosids. Bei der Herstellung dieser Verbindung wurde, trotz der inzwischen verbesserten Aceton-Alkali-Methode (Robertson, l. c.), auch weiterhin dem Chinolin-Silberoxyd-Verfahren der Vorzug gegeben, weil die Ausbeuten wesentlich höher sind: Wird das Silberoxyd in ganz kleinen Portionen, unter kräftigem Rühren und zeitweiser Außenkühlung in das Reaktionsgemisch eingetragen, statt, wie früher, in größeren Portionen und ohne Kühlung zugesetzt zu werden, so steigt die Ausbeute von den früher angegebenen 21% d. Th. auf 44%. Schmp. 205—206°.

Das Imoniumsalz wurde wie früher (Glaser-Kahler, l. c.) hergestellt. Die recht konstante Ausbeute von 1.5 g exsiccator-trockner Substanz aus 2 g Ausgangsmaterial entspricht 94% d. Th. Die Verbindung krystallisiert aus dem Reaktionsgemisch in hellcarminroten Rosetten mit 2 Mol. Krystallwasser. Schmp. 197—198°.

4.660 mg Sbst.: 9.020 mg CO₂, 2.27 mg H₂O. — 3.060 mg Sbst.: 0.090 ccm N (22.5°, 753 mm). — 0.0508 g Sbst.: 0.0260 g Alizarin. — 0.0508 g Sbst.: 6.20 ccm n/10-KMnO₄ (Bertrand). — 0.3347 g Sbst., über siedendem Xylol in der Trockenpistole getrocknet: 0.0273 g Gewichtsverlust.

C₂₀H₁₈O₈N, H₂O + 2 H₂O (455.2).

Ber. C 52.79, H 5.54, N 3.08, H₂O 7.90, Alizarin 52.7, Glucose 39.6.

Gef. „ 52.72, „ 5.54, „ 3.08, „ 7.92, „ 51.3, „ 39.0.

Durch Trocknen bei Zimmer-Temperatur über Chlorcalcium verändert sich die Farbe nicht weiter, aber das Produkt enthält nur noch 1.5 Mol. Krystallwasser. Es ist recht beständig und nicht hygroskopisch. Schmp. 198—199°.

4.365, 4.077 mg Sbst.: 8.550, 8.010 mg CO₂, 2.160, 2.040 mg H₂O. — 6.610, 6.680 mg Sbst.: 0.173, 0.174 ccm N (23°, 750 mm; 23°, 750 mm).

C₂₀H₁₈O₈N, H₂O + 1½ H₂O (446.2).

Ber. C 53.75, H 5.42, N 3.14.

Gef. „ 53.42, 53.57, „ 5.54, 5.60, „ 2.98, 2.96.

Beim Trocknen über Phosphor(V)-oxyd bei 100° unt. vermindert. Druck entweicht das Krystallwasser, und es bleibt eine dunkelcarminrote, ebenfalls krystalline Substanz zurück. Schmp. 199°.

4.395, 4.580 mg Sbst.: 9.210, 10.140 mg CO₂, 1.990, 2.240 mg H₂O. — 8.890, 5.510 mg Sbst.: 0.256, 0.159 ccm N (22°, 747 mm; 22°, 747 mm).

C₂₀H₁₈O₈N, H₂O (419.2). Ber. C 57.26, H 5.05, N 3.34.

Gef. „ 57.15, 57.02, „ 5.07, 5.17, „ 3.27, 3.28.

Diese Verbindung ist hygroskopisch und löst sich in 50-proz. Alkohol mit hellcarminroter Farbe. Verd. Mineralsäuren lösen sie unter Farbenumschlag nach gelb auf. Eine 2-proz. alkohol. Salzsäure löst sie zwar mit roter Farbe, aber es erfolgt bald ein allmählicher Farbenumschlag. In Eisessig löst sich die Verbindung kirschrot, und ein Farbenumschlag erfolgt erst

nach Tagen (siehe auch Robertson, l. c.). 80-proz. Ameisensäure bewirkt zwar sofortigen Farbumschlag nach gelb, aber bei Verdünnung der entstandenen Lösung mit Wasser kehrt die carminrote Farbe zurück, und die Imoniumverbindung krystallisiert unverändert wieder aus. Wird dagegen die gelbe Ameisensäure-Lösung 1–2 Min. gekocht, so kehrt die rote Farbe bei Wasser-Zusatz nicht wieder zurück, und es scheidet sich freies Alizarin-glucosid (Schmp. 236–237⁰) aus. Eine warm bereitete und wiederum abgekühlte Lösung in Wasser gibt mit verd. Alkali eine kressengelbe Färbung, die beim Kochen zunächst kirschrot, dann später blaulila wird.

Acetylierung des 1-Oxy-2-glucoxy-anthrachinon-9-imonium-Hydrats in Gegenwart von Natriumacetat bei Wasserbad-Temperatur. Entstehung des 2-Acetoglucoxy-O-acetyl-anthrapyridons (VIII)?

1.5 g des Imoniumsalses werden mit 1.0 g wasser-freiem Natriumacetat und 15 ccm Essigsäure-anhydrid unter Feuchtigkeits-Ausschluß auf dem siedenden Wasserbade acetyliert. Es entsteht eine dunkelrote Lösung, die dann bräunliche Farbe annimmt und sich in 3 Stdn. bei gelegentlichem Umschwenken in einen dunkelgrünen Brei verwandelt. Nach Zugießen von 50 ccm Alkohol wird die Masse noch wenige Minuten erwärmt und nachher siedendheiß abgesaugt. Auf dem Filter bleibt ein dunkelgrünes, sehr gut filtrierbares, aber nicht krystallines Produkt zurück, das solange mit Alkohol gewaschen wird, bis dieser farblos abläuft. Die Ausbeute ist recht konstant: sie beträgt in 4 Versuchen von dem gleichen Ansatz 0.7 g = etwa 34% d. Th.

In der Mutterlauge befinden sich 1.25 g einer braungrauen, in Chloroform und Alkohol leicht löslichen Substanz, die aber nicht krystallisiert und daher noch nicht genügend gereinigt werden konnte. Ihre Lösungen besitzen eine hellviolette Fluoreszenz.

Das isolierte, in feuchtem Zustande smaragd-, trocken seegrüne Produkt schmilzt bei 292⁰ unt. Zers. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln, sowie in Wasser, unlöslich. Chloroform und warmer Benzylalkohol lösen es mäßig, Pyridin und warmer Eisessig ziemlich gut.

4.237, 4.506 mg Sbst.: 9.425, 10.040 mg CO₂, 1.730, 1.850 mg H₂O. — 8 635, 7.340 mg Sbst.: 0.165, 0.147 ccm N (23⁰, 750 mm, 23⁰, 750 mm).—Anderes Präparat: 4.050 mg Sbst.: 9.075 mg CO₂, 1.720 mg H₂O. — 4.525 mg Sbst.: 0.100 ccm N (22⁰, 717 mm).

C₃₂H₂₀O₁₃N (635.2).

Ber. C 60.50, H 4.60, N 2.22,

Gef. „ 60.67, 60.75, 61.11, „ 4.57, 4.60, 4.75, „ 2.17, 2.28, 2.40.

Verseifungsversuche verliefen einstweilen ohne Erfolg: die Verseifung konnte in Chloroform mit methanolischem Natriummethylat zwar durchgeführt werden, was an der Chloroform-Unlöslichkeit des entstandenen Produktes zu erkennen war, aber es ließ sich keine einheitliche Substanz isolieren.

Der Säure-Hydrolyse leistet die Verbindung ebenfalls ziemlichen Widerstand; sie wird aber von 15–20-proz. Salzsäure in der Wärme langsam angegriffen und unter Abscheidung gelber Partikelchen zerlegt. Bei dieser Behandlung ist nur ein Teil des abgespaltenen Zuckers zu erfassen. 0.0741 g Sbst.: 4.72 ccm n/10-KMnO₄, entspr. 20.3% Glucose (Bertrand), ber. 30.4. Bei anderen Versuchen wichen die ermittelten Werte, wohl auch aus dem früher erörterten Grunde⁷⁾, vom theoretischen noch erheblicher ab.

⁷⁾ A. Müller, B. 62, 2797 [1929].

Abbau mit Schwefelsäure-Eisessig. Wird 0.1 g des smaragdgrünen Acetoglucoxy-O-acetyl-anthrapyridons mit 2.5 ccm Schwefelsäure-Eisessig (1 : 3) übergossen, so entsteht in einer Viertelstunde eine dunkelgelbe Lösung, die, in 80 ccm 50-proz. Alkohol getropft, hellgefärbte Flocken abscheidet, die, 2—3-mal aus Alkohol unter sehr langsamer Abkühlung umgelöst, in farblosen oder schwach gelbgefärbten, langen Nadeln krystallisieren. Ausbeute 0.06 g. Schmp. 153—154° (Sintern von 150° an). Die geringe Menge der gewonnenen Verbindung ließ nähere Untersuchungen noch nicht zu. Sie ist stickstofffrei, und die Analyse würde auf ein 1-Acetoxy-2-acetoglucoxy-9.9-diacetoxy-anthron passen.

4.446 mg Sbst.: 9.420 mg CO₂, 1.870 mg H₂O.

C₃₄H₃₄O₁₇ (714.3). Ber. C 57.14, H 4.80, Gef. C 57.79, H 4.70.

Die Verbindung zeigt die Eigenschaften eines acetylierten Zucker-Derivates, indem sie in Chloroform, Essigester leicht, in Alkohol und Methanol noch ziemlich, in Äther schwer, in Petroläther und Wasser unlöslich ist. Mit Alkali entsteht eine kirschrote Färbung. Wird statt Eisessig Ameisensäure oder gar kein Verdünnungsmittel angewendet, so entstehen dunkelgelb gefärbte Produkte, die mit Alkali zwar noch eine kirschrote Färbung geben, aber nicht in reinem Zustande zu gewinnen waren. Beim längeren Stehen in konz. Schwefelsäure bildet sich Alizarin, das durch seine blaulila Alkali-Farbenreaktion nachgewiesen wurde.

Acetylierung des 1-Oxy-2-glucoxy-anthrachinon-9-imonium-Hydrats in Gegenwart von Pyridin, bei Zimmer-Temperatur. Entstehung des intermediären Imoniumsalzes des 1-Acetoxy-2-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imins (X).

1.0 g des Imoniumsalzes wird mit einem gekühlten Gemisch von 40 ccm wasser-freiem Pyridin und 12 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen. Das Salz löst sich schnell auf, und die dunkelrote Farbe wird allmählich rötlichgelb. Nach 3 Stdn. werden 200 ccm Wasser zuge tropft und die ausfallende, fast farblose, etwas gallertige Substanz durch Ausschütteln mit Chloroform herausgelöst. Das Pyridin und die Essigsäure werden durch Schütteln der Chloroform-Schicht mit Kaliumbisulfat-Lösung und nachher mit Wasser entfernt. Dann wird die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und unt. vermindert. Druck bis zum dünnen Sirup eingeengt. Auf Zusatz von etwa 50 ccm warmem Alkohol scheiden sich schöne, leicht gefärbte Nadeln aus. Ausbeute 0.9 g, d. h. 64% d. Th. Zur Analyse wurde das Produkt aus Alkohol oder aus Chloroform-Alkohol umkrystallisiert. Fast farblose Nadelchen, mit einem gelblichen Stich. In der Capillare erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 218° zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit.

4.402, 4.410 mg Sbst.: 9.500, 9.520 mg CO₂, 1.880, 1.910 mg H₂O. — 5.850, 5.770 mg Sbst.: 0.116, 0.119 ccm N (20°, 741 mm; 20°, 761 mm). — Eine andere Probe: 3.960 mg Sbst.: 8.580 mg CO₂, 1.725 mg H₂O. — 3.125 mg Sbst.: 0.0735 ccm N (23°, 732 mm).

C₃₀H₂₀O₁₃N (611.2).

Ber. C 58.95, H 4.78, N 2.29.

Gef. „ 58.84, 58.87, 59.10, „ 4.78, 4.85, 4.87, „ 2.25, 2.41, 2.58.

Die Verbindung löst sich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, Benzol, Eisessig und Essigester ziemlich gut, in kaltem Methanol und Alkohol, ferner in Äther wenig, in Wasser und Petroläther ist sie unlöslich. Wird die Pyridin-Lösung mit Wasser versetzt, so tritt nach einigen Sekunden eine rosarote Färbung auf.

Säuren gegenüber ist die Substanz nicht sonderlich empfindlich. Wird eine 5-proz. Lösung in Chloroform 4 Stdn. mit 30-proz. Salzsäure geschüttelt,

so bleibt sie vollkommen unverändert. In konz. Ameisensäure geht die Verbindung mit gelber Farbe in Lösung. Wenn diese mit Wasser verdünnt wird, verschwindet die Farbe, und es fallen farblose Flocken aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials zeigen und, mit diesem gemischt, keine Schmelzpunkts-Depression ergeben. Wird aber die Ameisensäure gekocht (2 Min.), so bleibt die gelbe Farbe auch beim Verdünnen mit Wasser bestehen, und es scheidet sich eine gelbgefärbte Substanz ab, die, aus Alkohol 1-mal umkrystallisiert, sich mit dem stickstoff-freien, vollacetylierten Alizarin-glucosid identifizieren läßt: Schmp. 195—196°, Misch.-Schmp.: mit Acetogluco-syl-acetyl-alizarin: 196—197°, mit Acetogluco-syl-alizarin: 174—180°.

Einwirkung von Alkali: Wird eine Probe von 0.1 g der Substanz mit 2 ccm Alkohol aufgeköcht, die gleiche Menge Wasser und einige Tropfen konz. Natronlauge zugefügt, so entsteht eine carminrote Lösung, deren Farbe nach dem Abkühlen und Ansäuern mit Salzsäure nach gelb umschlägt; nach einigem Stehen scheiden sich dann die gelben Nadelchen des freien Alizarin-glucosids (Schmp. 236°) ab.

Acetylierung des 1-Acetoxy-2-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imoniums. Entstehung der Verbindung XII (?).

1.0 g des farblosen 1-Acetoxy-2-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imoniums (X) wird mit der gleichen Menge wasser-freiem Natriumacetat und 10 ccm Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade 3 Std. erhitzt. Die Lösung nimmt ölgrüne Farbe an und scheidet auf Zusatz von 40 ccm Alkohol grüne Nadelchen ab, die nach einigen Stunden abgesaugt und mit Alkohol gründlich gewaschen werden. Ausbeute 0.8 g.

4.340, 4.235 mg Sbst.: 9.360, 9.140 mg CO₂, 1.910, 1.840 mg H₂O. — 7.040, 7.370 mg Sbst.: 0.128, 0.135 ccm N (23°, 750 mm; 23°, 750 mm).

C₃₂H₃₁O₁₄N (653.2). Ber. C 58.85, H 4.78, N 2.15.
Gef. „ 58.82, 58.86. „ 4.93, 4.86, „ 2.07, 2.08.

Die Verbindung schmilzt bei 218° zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit; sie ist in Chloroform und Aceton leicht, in kaltem Alkohol und Methanol weniger, in Äther, Petroläther und Wasser schwer löslich. In heißem Eisessig gelöst, scheidet sie sich beim Erkalten nicht wieder aus.

Die gleiche Verbindung läßt sich auch durch Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid-Pyridin auf dem Wasserbade herstellen, sowie durch tagelanges Aufbewahren in diesem Acetylierungsgemisch bei Zimmer-Temperatur. Doch ist die Umwandlung bei der Natriumacetat-Methode vollkommener und die Ausbeute besser. Schmp. 218°.

4.330 mg Sbst.: 9.290 mg CO₂, 1.925 mg H₂O. — 3.235 mg Sbst.: 0.0680 ccm N (23°, 718 mm). — Gef. C 58.49, H 4.97, N 2.22.

In konz. Ameisensäure löst sich die Verbindung mit gelber Farbe, die auf Wasser-Zusatz verschwindet. Aus der Lösung fallen beim Stehen die farblosen Flocken der vorigen Substanz aus, die durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurden.

Beim Kochen in Alkohol-Aceton 1 : 1 mit einigen Tropfen konz. Salzsäure entsteht eine gelbe Lösung, die beim Stehen Acetogluco-syl-alizarin ab-scheidet (Schmp. 205—206°, Misch-Schmp. 206—207°). Beim Kochen mit

Ameisensäure entsteht dagegen Acetoglucosyl-acetyl-alizarin vom Schmp. 196—197°.

Bei alkalischer Verseifung bildet sich, ebenso wie bei der vorigen Verbindung, das freie Glucosid, das nach einigem Umkrystallisieren den Schmp. 236° und den Misch-Schmp. 234—235° zeigt.

Die *N*-alkylierten Ammoniumsalsze des Alizarin-glucosids.

Methylammonium-Salz: 3 g Acetoglucosyl-alizarin werden in 250 ccm Alkohol suspendiert; dann wird unter Außenkühlung mit Eiswasser trocknes Methylamin zugeleitet. Das Glucosid löst sich mit kirschroter Farbe auf. Nach Sättigung des Alkohols scheidet sich das Salz in etwas gallertigen, roten Flocken aus, die, auf die Nutsche gebracht, orangefarbene Farbe annehmen. Aus heißem Wasser ist die Verbindung auf Zusatz von Alkohol in langen Nadeln erhältlich. Die Ausbeute beträgt etwa 2.2 g, d. i. mehr als 96% d. Th. Wird die Verbindung erhitzt, so verfärbt sie sich gegen 207° rötlich, um bei 220° unscharf zu schmelzen.

4.192, 4.038 mg Sbst.: 8.930, 8.610 mg CO₂, 1.960, 1.910 mg H₂O. — 5.040, 3.220 mg Sbst.: 0.153, 0.089 ccm N (24°, 750 mm; 21°, 755 mm).

C₂₁H₂₃O₉N (433.3). Ber. C 58.15, H 5.35, N 3.23.

Gef. „ 58.11, 58.15, „ 5.23, 5.29, „ 3.44, 3.19.

Die Verbindung wird durch Essigsäure augenblicklich unter Bildung von freiem Alizarin-glucosid zerlegt. Bei der Acetylierung mit der gleichen Menge wasser-freiem Natriumacetat und der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid entsteht bei Wasserbad-Temperatur eine grünlichgelbe Lösung, die nach 1 Stde. auf Wasser-Zusatz gleichgefärbte Krystalle liefert, die nach dem Umlösen den Schmp. 196° zeigen und sich auch durch den Misch-Schmp. von 196° mit dem vollacetylierten Alizarin-glucosid identifizieren lassen.

Wird die Acetylierung in der 10-fachen Menge Pyridin-Essigsäure-anhydrid 2 : 1 bei Zimmer-Temperatur ausgeführt, so entsteht eine gelbrote Lösung, die sich langsam aufhellt und auf Wasser-Zusatz ein kaum gefärbtes Produkt liefert, das nach dem Umlösen aus Essigester-Alkohol 1 : 4 aus fast weißen Krystallnadeln besteht. Diese schmelzen bei 196° und sind stickstoff-frei. Die gewonnene Verbindung ist also trotz der abweichenden Farbe identisch mit dem vollacetylierten Alizarin-glucosid. Durch Nachacetylieren auf dem Wasserbade wird die gewöhnliche, hellgelbe Modifikation erhalten. Der Schmp. bleibt 196°. Um es völlig sicherzustellen, daß hier keine neue Verbindung vorliegt, wurde die Substanz analysiert.

4.655, 4.655 mg Sbst.: 10.010, 9.980 mg CO₂, 2.015, 1.950 mg H₂O. — Mikro-Dumas: negativ.

C₃₀H₂₈O₁₄ (612.25). Ber. C 58.82, H 4.57.

Gef. „ 58.62, 58.45, „ 4.84, 4.69.

Dimethyl-ammonium-Salz: Das Acetoglucosyl-alizarin wird in ganz analoger Weise mit Dimethylamin verseift, wie oben beschrieben. Das neue Salz fällt aus der kirschroten Lösung in orangeroten, krystallinen Flocken aus. Ausbeute 2.2 g, also etwas mehr als 90% d. Th. Die Verbindung schmilzt bei 235°, nachdem sie sich einige Grade vorher verfärbt hat.

Bei der Acetylierung mit Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid bei Wasserbad-Temperatur entsteht das hellgelbe, vollacetylierte Glu-

cosid des Alizarins, das durch Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde. Bei der Acetylierung in Pyridin bei Zimmer-Temperatur bildet sich auch hier ein heller als sonst gefärbtes Produkt, das aber den Schmp. 196⁰ und mit Acetoglucosyl-acetyl-alizarin den Misch-Schmp. 196 bis 197⁰ zeigt und mit diesem, trotz der abweichenden Farbe, identisch ist. Die ausgeführte Verbrennung gab ebenfalls für diese Verbindung passende Zahlen. Mikro-Dumas negativ.

Wird die Acetylierung mit Natriumacetat und Eisessig-Essigsäure-anhydrid 1:1 bei Wasserbad-Temperatur durchgeführt, so entsteht das Acetoglucosyl-alizarin vom Schmp. 203–204⁰.

Hydrat des intermediären Imoniums Salzes
des 1-Oxy-2-cellobioxy-anthrachinon-9-imins.

Diese Verbindung wurde ebenfalls nach den früheren Angaben³⁾ hergestellt; die Ausbeute von 1.8 g aus 2.0 g Acetocellobiosyl-alizarin entspricht 70% d. Th. Die Substanz ist in zentimeterlangen, carminroten Nadeln zu erhalten, wenn man die ausfallenden Krystalle beim Befreien von der Mutterlauge nicht ganz trocken saugt, sondern noch methanol-feucht in einen Exsiccator bringt. Dadurch wird ein ungleichmäßiges Austrocknen, und wohl auch eine schädliche Einwirkung der Luft, vermieden. Das exsiccator-trockne Produkt ist gut haltbar; es enthält 1½ Mol. Krystallwasser. Beim Erhitzen sintert die Verbindung bei 218⁰ und schmilzt scharf bei 230⁰.

4.336, 4.327 mg Sbst.: 8.130, 8.100 mg CO₂, 2.340, 2.350 mg H₂O. — 6.620, 4.040 mg Sbst.: 0.126, 0.074 ccm N (22⁰, 747 mm; 22⁰, 747 mm). — 0.3844 g Sbst.: 0.0152 g Gewichtsverlust.

C₂₆H₂₀O₁₃N, H₂O + 1½ H₂O (608.3).

Ber. C 51.35, H 5.64, N 2.30, H₂O 4.43,

Gef. „ 51.13, 51.05, „ 6.04, 6.08, „ 2.35, 2.18, „ 3.92.

Das Krystallwasser kann durch Umlösen aus Alkohol entfernt werden, wobei die helle Carminfarbe in leberrot übergeht. Der Schmelzpunkt verändert sich hierbei nicht.

4.350, 3.960 mg Sbst.: 8.500, 7.770 mg CO₂, 2.170, 1.960 mg H₂O. — 7.905, 4.120 mg Sbst.: 0.163, 0.079 ccm N (22⁰, 747 mm; 22⁰, 747 mm).

C₂₈H₂₈O₁₃N, H₂O (581.6). Ber. C 53.68, H 5.38, N 2.41,

Gef. „ 53.28, 53.51, „ 5.58, 5.57, „ 2.35, 2.18.

Durch Trocknen über Phosphor(V)-oxyd unt. vermindert. Druck bei 100⁰ entweicht das Krystallwasser ebenfalls, und die Verbindung wird tief carminrot. In diesem Zustande ist sie recht hygroskopisch. Schmp. 230⁰ ohne vorheriges Sintern.

4.048, 4.230 mg Sbst.: 7.910, 8.290 mg CO₂, 2.030, 2.110 mg H₂O. — 6.790, 5.810 mg Sbst.: 0.141, 0.113 ccm N (22⁰, 747 mm; 22⁰, 747 mm).

Gef. C 53.30, 53.46, H 5.61, 5.58, N 2.36, 2.21.

Das Imoniumsalz besitzt Mineral- und organischen Säuren gegenüber dieselben Eigenschaften, wie die Glucose-Verbindung.

Intermediäres Imoniumsalz des 1,5-Dioxy-
2-glucoxy-anthrachinon-9-imins.

0.3 g 2-Acetoglucosyl-oxy-anthrarufin wurden in 100 ccm Methanol suspendiert und mit Ammoniak verseift. Die Imoniumverbindung

scheidet sich aus der dunkelroten Lösung zunächst gallertig ab, wird aber beim Stehen krystallin. Ausbeute 0.22 g, also beinahe quantitativ. Lange, dunkel carminrote Nadeln, die noch $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall- oder Hydrat-Wasser enthalten. Beim Erhitzen sintern sie bei 170° , um bei 237° scharf zu schmelzen.

4.365, 4.330 mg Sbst.: 9.030, 8.920 mg CO_2 , 1.920, 1.880 mg H_2O . — 8.320, 3.380 mg Sbst.: 0.264, 0.106 ccm N (18° , 738 mm; 22° , 761 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N}$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (426.2). Ber. C 56.31, H 4.72, N 3.29.
Gef. „ 56.18, 56.41, „ 4.86, 4.92, „ 3.61, 3.63.

Behandlung des 1-Oxy-2.7-bis-[aceto-glucosyl]-anthrachinons mit Ammoniak.

Wird das acetylierte Diglucosid des Anthrapurpurins in Methanol in der üblichen Weise mit Ammoniak behandelt, so entsteht ein amorphes, kirschrotes Pulver, das sich aus Alkohol umlösen läßt, ohne zu krystallisieren.

Dieses Pulver wurde zu den Acetylierungsversuchen verwendet. Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht bei Wasserbad-Temperatur die smaragdgrüne, alkohol-unlösliche, hier gallertige Substanz. Wird bei Zimmer-Temperatur in Gegenwart von Pyridin acetyliert, so hellt sich die carminrote Farbe der entstandenen Lösung bis zu hellgelb auf, und Wasser-Zusatz bewirkt dann die Abscheidung eines fast farblosen, flockigen Acetylproduktes, das nicht weiter untersucht wurde.

Intermediäres Imoniumsalz des 1.5-Dioxy-2.6-diglucosyl-anthrachinon-9-imins.

0.3 g des 2.6-Bis-[aceto-glucosyl]-rufiopins wurden in 60 ccm Methanol aufgeschwemmt und in der üblichen Weise mit Ammoniak in Lösung gebracht. Nach 10—15 Stdn. scheidet sich dann ein dunkelrotes, mikro-krystallines Pulver ab. Ausbeute 0.15 g oder etwa 60% d. Th. Das Produkt schmilzt bei 213° und enthält 1 Mol. Krystallwasser.

4.100, 4.630 mg Sbst.: 7.710, 8.640 mg CO_2 , 1.790, 2.040 mg H_2O . — 5.820 mg Sbst.: 0.113 ccm N (20° , 762 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_{15}\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ (611.2). Ber. C 51.05, H 4.78, N 2.27.
Gef. „ 51.29, 50.89, „ 4.89, 4.93, „ 2.27.

4.850 mg Sbst. (2 Tage bei 100° in der Trockenpistole getrocknet): 9.250 mg CO_2 , 2.200 mg H_2O . — 5.430 mg Sbst.: 0.115 ccm N (24° , 754 mm).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_{15}\text{N}$ (593.2). Ber. C 52.60, H 4.59, N 2.36.
Gef. „ 52.01, „ 5.07, „ 2.41.

Bei der Acetylierung in Gegenwart von Natriumacetat am Wasserbade bildet sich auch hier eine intensiv smaragdgrüne, alkohol-unlösliche, gallertig-flockige Substanz. Die Acetylierung bei Zimmer-Temperatur in Pyridin bringt das Imin mit dunkelroter Farbe in Lösung, die im Laufe einer Stunde hellgelb wird; auf Wasser-Zusatz scheiden sich dann hellgefärbte Flocken ab.

Intermediäres Imoniumsalz des 1.5.8-Trioxy-2-glucosyl-anthrachinon-9-imins.

1 g Acetoglucosyl-chinalizarin wird mit 140 ccm Methanol übergossen; sättigt man alsdann unter Eiswasser-Außenkühlung mit trockenem Ammoniak, so scheidet sich aus der entstandenen carminroten Lösung eine dunkelrote Gallerte ab, die in einigen Tagen krystallisiert. Ausbeute 0.65 g, d. i. 90% d. Th. Schmp. 227° . Die an sich schon recht reine Substanz läßt

sich in der Weise umkrystallisieren, daß man sie in 40-proz. Alkohol löst, filtriert und mit viel 96-proz. Alkohol versetzt. Lange, dunkel carminrote Nadeln.

4.490 mg Sbst.: 9.220 mg CO₂, 1.910 mg H₂O. — 6.290, 4.030 mg Sbst.: 0.184, 0.114 ccm N (22°, 747 mm; 22°, 747 mm).

C₂₀H₁₀O₁₀N (433.2). Ber. C 55.40, H 4.44, N 3.24.
Gef. „ 56.01, „ 4.76, „ 3.33, 3.22.

Die Verbindung ist in verd. Alkohol, ja sogar schon in Wasser merklich löslich; in 96-proz. Alkohol und Methanol ist sie viel weniger, in anderen organischen Lösungsmitteln, wie Chloroform, Benzol, Essigester, Äther, nicht löslich. Mineralsäuren zerlegen sie augenblicklich, die Lösung in Eisessig ist dagegen tagelang haltbar.

Die Substanz gibt bei der üblichen Acetylierung auf dem Wasserbade die smaragdgrüne Farbenreaktion, unter Abscheidung der alkohol-unlöslichen Flocken. Bei der Acetylierung bei Zimmer-Temperatur hellt sich die anfangs dunkelrote Farbe der entstandenen Lösung auf, und durch Wasser-Zusatz wird dann eine leicht gefärbte Substanz gefällt, die aber in diesem Zustande so unbeständig ist, daß ihre Reingewinnung zu umständlich und verlustreich wird. Es ist indessen gelungen, von 0.5 g Imoniumsalz ausgehend, einige Zentigramme dieses Acetylproduktes in analytisch reinen Zustand zu bringen. Weiße Krystalle vom Schmp. 223° (unt. Zers.).

4.604, 4.225 mg Sbst.: 9.500, 8.720 mg CO₂, 2.080, 1.880 mg H₂O. — 6.340 mg Sbst.: 0.114 ccm N (18°, 737 mm).

C₃₄H₃₂O₁₇N (726.3). Ber. C 56.18, H 4.45, N 1.93.
Gef. „ 56.26, 56.28, „ 4.98, 5.05, „ 2.05.

Es konnte auch die entsprechende Cellobiosyl-Verbindung des Imoniumsalzes gewonnen werden, obwohl das als Ausgangsmaterial dienende Acetocellobiosyl-chinalizarin nicht krystallin gewesen war. Werden 0.5 g von diesem in 160 ccm Methanol mit Ammoniak behandelt, so entsteht nach längerer Zeit eine carminrote Lösung, die filtriert und in einem unverkorkten Kolben stehengelassen wird; in einigen Tagen scheidet sie dann das Imoniumsalz ab. Die dunkelroten Rosetten sind in nutschenfeuchtem Zustande empfindlich, und es sind deshalb die bei dem Imoniumsalz des Cellobiosyl-alizarins empfohlenen Vorsichtsmaßregeln einzuhalten. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Verbindung schmilzt bei 224° und enthält, neben Hydrat-Wasser, noch 1 $\frac{1}{2}$ Mol. Krystall-Wasser.

4.740 mg Sbst.: 8.510 mg CO₂, 2.460 mg H₂O. — 3.580 mg Sbst.: 0.071 ccm N (25°, 753 mm).

C₂₆H₂₉O₁₅.H₂O + 1 $\frac{1}{2}$ H₂O. (640.2). Ber. C 48.70, H 5.35, N 2.19.
Gef. „ 48.96, „ 5.81, „ 2.25.

Das intermediäre Imoniumsalz des 1-Oxy-8-glucoxy-anthrachinon-9-imins.

1.0 g Acetoglucosyl-chryszazin, das aus Chryszazin mit 54-proz. Ausbeute gewonnen wird, geht, in 80 ccm Methanol aufgeschwemmt, bei Behandlung mit trockenem Ammoniak mit carminroter Farbe in Lösung. Das entstehende Imoniumsalz scheidet sich mitunter schon vor der vollständigen Verseifung aus, sonst nach kurzem Stehen in einem unverkorkten Kolben. Die schönen, roten Krystalle werden nach 10—15 Stdn. abgesaugt. Auch hier gilt das für die Imonium-Verbindung des Cellobiosyl-alizarins Gesagte. Die Ausbeute an exsiccator-trockner Substanz ist 0.72 g = etwa

90% d. Th. Beim Erhitzen verhält sich das intermediäre Salz höchst charakteristisch: es zersetzt sich gegen 200° unter Abgabe von farbigen Dämpfen, und das Zersetzungsprodukt schmilzt erst oberhalb 330°. Wird das Produkt aus viel Alkohol umkrystallisiert, so wird die Farbe tiefer, und das Krystallwasser geht zum größten Teil verloren.

4.547, 4.407 mg Sbst.: 9.790, 9.510 mg CO₂, 2.020, 1.980 mg H₂O. — 7.090, 4.650 mg Sbst.: 0.171, 0.089 ccm N (20°, 762 mm; 24°, 754 mm). — Ein anderes Präparat: 4.639 mg Sbst.: 9.920 mg CO₂, 2.09 mg H₂O. — 3.538 mg Sbst.: 10.118 ccm N (25.5°, 753 mm).

C₂₀H₁₉O₈N + 1/2 H₂O (410.2).

Ber. C 58.50,

H 4.93,

N 3.42.

Gef. „ 58.70, 58.84, 58.32, „ 4.97, 5.03, 5.04, „ 2.82, 2.75, 3.34.

Wird dieses Produkt in der Trockenpistole bei 125° scharf getrocknet, so bleibt ein wasser-freies Imoniumsalz zurück.

4.090, 3.930, 4.385, 4.830, 4.460 mg Sbst.: 8.890, 8.600, 9.570, 10.550, 9.760 mg CO₂, 1.830, 1.770, 1.920, 2.060, 1.890 mg H₂O. — 6.690, 5.470 mg Sbst.: 0.206, 0.169 ccm N (17°, 737 mm; 22°, 761 mm).

C₂₀H₁₉O₈N (401.2). Ber. C 59.82, H 4.77, N 3.49. Gef. C 59.28, 59.68, 59.51, 59.58, 59.68, H 5.01, 5.04, 4.90, 4.74, 4.77, N 3.52, 3.58.

Aus 50-proz. Alkohol frisch umkrystallisiert, enthält das Imoniumsalz 3 1/2 Mol. Krystallwasser, und seine Farbe ist lebhaft kirschrot.

4.440, 4.670 mg Sbst.: 8.500, 8.940 mg CO₂, 2.270, 2.340 mg H₂O. — 7.320 mg Sbst.: 0.198 ccm N (16°, 737 mm). — 30.050 mg Sbst.: 3.890 mg Gewichtsabnahme.

C₂₀H₁₉O₈N + 3 1/2 H₂O (464.2).

Ber. C 51.70,

H 5.65,

N 3.02, H₂O 13.58.

Gef. „ 52.20, 52.20, „ 5.72, 5.61, „ 3.10, „ 12.94.

Über siedendem Toluol in der Trockenpistole getrocknet, gibt auch dieses Produkt das Wasser vollständig ab, wobei die Farbe dunkler wird.

3.934, 4.110 mg Sbst.: 8.615, 8.955 mg CO₂, 1.770, 1.800 mg H₂O. — 5.310 mg Sbst.: 0.168 ccm N (22°, 761 mm).

Gef. C 59.73, 59.41, H 5.03, 4.90, N 3.66.

Wird diese wasser-freie Verbindung bei Zimmer-Temperatur an der Luft liegen gelassen, so zieht sie wiederum Wasser an, in einer Menge, die annähernd 2 Molen entsprechen würde.

4.702 mg Sbst.: 9.360 mg CO₂, 2.160 mg H₂O. — Gef. C 54.29, H 5.14.

Die Substanz ist in Alkohol und in Wasser zwar mäßig, aber besser löslich, als die entsprechende Alizarin-Verbindung, der sie sonst in der Löslichkeit ähnlich erscheint, demnach also in Chloroform ebenfalls vollkommen unlöslich ist. Auch ihr Verhalten gegenüber Mineral- und organischen Säuren ist fast das gleiche. So wird sie von verd. Salzsäure unter Bildung des von Takahashi beschriebenen freien Chrysazin-glucosids⁸⁾ von dem Schmp 243° zerlegt. Die wäßrige Lösung wird auf Alkali-Zusatz kressengelb.

Wird die Verbindung mit der gleichen Menge wasser-freiem Natriumacetat und der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade acetyliert, so entsteht zunächst eine tiefrote Lösung, die sich aber bald verfärbt. Nach einigen Viertelstunden scheiden sich auf Alkohol-Zusatz smaragdgrüne, amorphe Flocken ab. Die Ausbeute ist erheblich niedriger als bei der analogen Reaktion des Alizarin-glucosids, da ein braun-grau gefärbtes Produkt, wie auch dort, die Isolierung stört. Auf die Untersuchung dieser Verbindung wurde einstweilen verzichtet.

⁸⁾ R. Takahashi, Journ. pharmac. Soc. Japan 1925, Nr. 525, 4.

Acetylierung des 1-Oxy-8-glucoxy-anthrachinon-9-imoniums bei Zimmer-Temperatur in Pyridin: Entstehung des 1-Oxy-8-[aceto-glucoxy]-anthrachinon-9-imoniums (XVI).

1.2 g 1-Oxy-8-glucoxy-anthrachinon-9-imonium werden mit 50 ccm trockenem Pyridin und 12 ccm Essigsäure-anhydrid übergossen, wonach es innerhalb einiger Stunden bei gelegentlichem Umschwenken des Kolbens mit carminroter Farbe in Lösung geht. Die Farbe verändert sich selbst nach tagelangem Aufbewahren nicht. 3 Stdn. nach erfolgter restloser Lösung werden 150 ccm Wasser zugetropft; die entstandene feine, carminrote Emulsion wird über Nacht in den Eisschrank gestellt. Die Acetylverbindung scheidet sich hierbei in leuchtend kirschroten, krystallinen Flocken aus. Beim Absaugen verlieren die Krystalle diese schöne Farbe und werden rötlichbraun. Ausbeute 1.80 g. Das Produkt ist nicht vollkommen rein, es muß durch 2-maliges Umkrystallisieren aus der 10-fachen Menge Alkohol von einer gelbgefärbten, krystallinen Verunreinigung befreit werden. Die Ausbeute sinkt dadurch auf 1.40 g oder 84% d. Th. Rötlichbraune, halbzentimeter lange Nadeln, die in Berührung mit Alkohol oder Wasser sogleich eine hellere und leuchtendere Farbe annehmen. Schmp. 165—166°.

4.752, 4.001 mg Sbst.: 10.200, 8.610 mg CO₂, 2.120, 1.750 mg H₂O. — 5.890, 5.030 mg Sbst.: 0.106, 0.102 ccm N (20°, 762 mm; 24°, 754 mm).

C₂₈H₂₇O₁₂N (569.2). Ber. C 59.03, H 4.78, N 2.46.

Gef. „ 58.68, 58.53, „ 4.98, 4.99, „ 2.10, 2.31.

Die Verbindung löst sich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Essigester, Aceton gut, in kaltem Alkohol und Methanol weniger, in Äther ist sie schwer-, in Petroläther und in Wasser unlöslich. Eine Lösung in Eisessig ist tagelang beständig. Wird eine Probe des acetylierten Imoniumsalzes in Alkohol gelöst und die gekühlte Lösung mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt, so schlägt die rote Farbe in orange um, und es scheiden sich nach einigen Stdn. gelbe Nadelchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 212° schmelzen. Misch-Schmelzpunkt mit Acetoglucosyl-chryszin: 212°, mit Acetoglucosyl-acetyl-chryszin: 190—195°.

Mit konz. Ameisensäure übergossen, löst sich die Verbindung rasch mit gelber Farbe, die bei starker Verdünnung mit Wasser wieder carminrot wird. Beim Stehen krystallisiert die unveränderte Substanz quantitativ wieder aus. Auch gegen kochende Ameisensäure erweist sich die Substanz ziemlich beständig: 2 Min. langes Kochen mit der 10-fachen Menge 80-proz. Ameisensäure bewirkt fast keine Veränderung. Bei noch längerem Erhitzen entsteht Acetoglucosyl-chryszin, Schmp. 212° (Misch-Schmp. mit Acetoglucosyl-chryszin 211—212°, mit Acetoglucosyl-acetyl-chryszin 192—197°). Ein gleichzeitiger Ansatz von Acetoglucosyl-acetyl-chryszin in Ameisensäure bewirkte an dem vollacetylierten Glucosid keine Veränderung. Demnach ist das obige Abbauprodukt nicht erst auf sekundärem Wege entstanden.

Werden 1.0 g des acetylierten Imoniumsalzes in 40 ccm Chloroform gelöst und mit 10—15-proz. Salzsäure geschüttelt, so ändert sich die carminrote Farbe der Lösung auch nach Stdn. nicht. Beim Schütteln mit 30-proz. Säure färbt sich die Chloroform-Schicht goldgelb. Das acetylierte Salz wird aber nicht zerlegt, denn wäscht man die Lösung mit destilliertem Wasser, so kehrt die carminrote Farbe sogleich zurück, und es läßt sich das Ausgangsprodukt unverändert wiedergewinnen. Schmp. 164—165°.

Werden 0.5 g des acetylierten Imoniumsalzes mit 50 ccm Methanol übergossen, so verwandelt sich beim Sättigen mit Ammoniak die Verbindung in

das freie Imoniumsals. Die carminroten Rosetten zeigen nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol beim Erhitzen die dieser Verbindung eigene Zersetzung.

2.290 mg Subst.: 0.079 ccm N (17°, 737 mm).

$C_{20}H_{19}O_8N$ (401.2). Ber. N 3.49, Gef. N 3.94.

Acetylierung des 1-Oxy-8-[aceto-glucoxy]-anthrachinon-9-imoniums (XVI) in Gegenwart von Natriumacetat bei Wasserbad-Temperatur: Entstehung der Verbindungen XIV (?) und XVIII (?).

Als 0.8 g des 1-Oxy-8-[aceto-glucoxy]-anthrachinon-9-imoniums mit 0.8 g wasser-freiem Natriumacetat und 4 ccm Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade erwärmt wurden, gingen sie mit carminroter Farbe in Lösung, die bald smaragdgrün und nach 1 Stde. ölgrün wurde. Nach dieser Zeit werden 20 ccm Alkohol zugefügt; es wird dann noch einige Minuten erwärmt und siedend-heiß auf die Nutsche gegossen. Hierbei bleibt eine schwarzgrüne Substanz zurück (0.1 g), die, unter dem Mikroskop bei 20-facher Vergrößerung gesehen, aus kupfer-glänzenden, grünen Nadelchen besteht. Die Verbindung ist nur in Chloroform und heißem Eisessig löslich. Sie ist nur schwer zu reinigen, wie auch aus der Analyse zu ersehen ist. In der Capillare erhitzt, zersetzt sie sich gegen 270°, und das entstandene Produkt schmilzt erst über 360°.

4.145, 4.420 mg Subst.: 9.290, 10.020 mg CO_2 , 1.380, 1.490 mg H_2O . — 8.010, 7.850 mg Subst.: 0.126, 0.134 ccm N (17°, 737 mm; 20°, 761 mm).

$C_{32}H_{29}O_{13}N$ (635.2). Ber. 60.50, H 4.60, N 2.22.

Gef. 61.12, 61.81, „ 3.73, 3.77, „ 1.80, 1.99.

Aus dem Filtrat fällt eine grasgrüne Krystallmasse aus, die sich gut absaugen und aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Seidige, lange Nadeln. Ausbeute 0.4 g (Verbindung XVIII?). Schmp. 212°.

3.847, 4.536 mg Subst.: 8.300, 9.760 mg CO_2 , 1.560, 1.830 mg H_2O .

XVIIa. $C_{32}H_{30}O_{16}$ (654.2). Ber. C 58.71, H 4.62.

XVIIb. $C_{34}H_{32}O_{18}$ (696.2). Ber. C 58.62, H 4.53.

Gef. „ 58.64, 58.66, „ 4.54, 4.51.

Die stickstoff-freie Verbindung ist in Chloroform, Essigester, warmem Alkohol, Aceton, Eisessig gut, in Äther, Benzol schwer, in Wasser und Petroläther nicht löslich.

Die Ausbeute an dieser letzteren Substanz ist nicht ganz konstant, weil das Verhältnis zwischen den smaragdgrünen und den grasgrünen Produkten mitunter erheblich schwankt. Es kommt auch nicht selten vor, daß die smaragdgrüne Verbindung nur in amorphen Flocken erscheint, die sich nur schwer krystallisieren lassen. Die Ursachen dieser Schwankungen konnten noch nicht restlos geklärt werden.

Säure-Behandlung: Wenn 10 ccm einer warmen, 1-proz. alkohol. Lösung der grasgrünen Verbindung mit 0.5 ccm 30-proz. wäßriger Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt werden, schlägt die grüne Farbe nach etwa 5 Min. in gelbgrün um. Das Erwärmen wird dann unterbrochen. Aus der erkaltenden Lösung krystallisieren gelbgrüne Nadelchen, die, durch Umlösen aus Alkohol-Essigester 3:1 gereinigt, bei 215° schmelzen. Das ebenfalls hellgelbe Acetogluco-syl-acetyl-chryszin schmilzt bei 215°, das goldgelbe Acetogluco-syl-chryszin bei 212°. Der Schmelzpunkt des Gemisches mit Acetogluco-syl-acetyl-chryszin ist 214–215°, wobei die Schmelze beim

Abkühlen wieder erstarrt; das Gemisch mit Acetoglucosyl-chryszin verflüssigt sich dagegen schon bei 190–195°, und die Schmelze bleibt flüssig.

Mit konz. Ameisensäure übergossen, löst sich die Verbindung langsam mit grüner Farbe und scheidet sich auf Wasser-Zusatz unverändert wieder aus. Wird aber die Lösung, so lange im Sieden erhalten, bis die grüne Farbe in hellgelb übergegangen ist, so scheiden sich nunmehr auf Wasser-Zusatz hellgelbe Flocken ab, die sich nach der Reinigung mit dem vollacetylierten Glucosid, wie oben, identifizieren lassen.

Ammoniak-Behandlung: Wird die grasgrüne Verbindung in Methanol mit Ammoniak verseift, so entsteht eine carminrote Lösung, die bald das freie Imoniumsalz abscheidet. Die roten Rosetten zeigen beim Erhitzen in der Capillare die bekannte charakteristische Zersetzung. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Intermediäres Imoniumsalz des 1.4- (oder 1.5-)Dioxy-
8-glucoxy-anthrachinon-9-imins.

0.6 g des Acetoglucosids des 1.4.8-Trioxo-anthrachinons wurden in 200 ccm Methanol aufgeschwemmt, mit trockenem Ammoniakgas in der üblichen Weise verseift und in Lösung gebracht. Das Imoniumsalz scheidet sich schon nach einigen Stunden ab. Da die dunkelrote Lösung beim Stehen ihre Farbe verändert, ist es ratsam, die ausgeschiedene Substanz bald abzusaugen. Sie ist, im Gegensatz zu den vorhin behandelten Verbindungen, unrein und muß vor der Analyse in 50-proz. Alkohol heiß gelöst, alsbald filtriert und durch viel 96-proz. Alkohol zur Abscheidung gebracht werden, wobei sie dann in sehr schönen, dunkelroten Nadeln auskrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 0.35 g oder 77% d. Th. Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen in der Capillare bei 200°, und das entstandene Produkt schmilzt erst über 350°.

4.180, 4.420, 4.138, 4.880 mg Sbst.: 8.400, 8.940, 8.340, 9.910 mg CO₂, 1.920, 2.080, 1.920, 2.250 mg H₂O. — 5.820, 6.610, 2.790 mg Sbst.: 0.156, 0.201, 0.078 ccm N (20°, 758 mm; 20°, 748 mm; 21°, 753 mm).

C₂₀H₁₉O₉N, H₂O (435.2).

Ber. C 55.14,

H 4.86,

N 3.22.

Gef. „ 54.80, 55.16, 54.96, 55.39, „ 5.14, 5.27, 5.19, 5.16, „ 3.12, 3.49, 3.22.

Bei der Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat bei Wasserbad-Temperatur entsteht auch hier eine in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Substanz, nur ist die Farbe nicht smaragdgrün, sondern fast schwarz, mit einem Stich ins bläulich-grüne.

Bei der Acetylierung von 0.2 g in 10 ccm Pyridin und 5 ccm Essigsäure-anhydrid bei Zimmer-Temperatur geht das Imoniumsalz mit bräunlichroter Farbe in Lösung, die nach einigen Stdn. tiefbraun wird, ohne sich in der Farbe aufzuhellen. Auf Wasser-Zusatz scheidet sich ein flockiger, dunkelbrauner Niederschlag aus, der sich nicht rein herstellen ließ. Die entstandene Acetylverbindung scheint in diesem Zustande ziemlich unbeständig zu sein, da sich das Waschwasser langsam dunkellila färbt, zum Zeichen, daß 1.4.8-Trioxo-anthrachinon freigeworden ist.

Ammoniak-Verseifung der vollglucosylierten Oxy-
anthrachinone.

1-Glucoxy-anthrachinon: 0.3 g Acetoglucosyl-erythro-oxy-anthrachinon wird in 60 ccm Methanol in der üblichen Weise mit Ammoniak verseift. Das Methanol färbt sich kressengelb, und das Aceto-glucosid geht bei

gelegentlichem Umschwenken im Laufe des Tages in Lösung. Nach weiteren 10 Stdn. fällt das Verseifungsprodukt in schwach rosagefärbten Rosetten aus. Ausbeute 0.15 g oder 72% d. Th. Zur Analyse wurde das Produkt aus 50-proz. Alkohol nochmals umkrystallisiert. Beim Erhitzen in der Capillare sintert es bei 220° und schmilzt unscharf bei 225–230°.

4.250, 4.275 mg Sbst.: 9.630, 9.665 mg CO₂, 1.890, 1.880 mg H₂O.

C₂₀H₁₈O₈ (386.2). Ber. C 62.14, H 4.69.

Gef. „ 61.79, 61.66, „ 4.98, 4.92.

Die Verbindung löst sich in warmem verd. Alkohol ziemlich gut, in warmem Alkohol und in warmem Wasser, ferner in Eisessig mäßig, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie schwer- bis unlöslich. Mit kaltem verd. Alkali färbt sich das Produkt nicht. Beim Erwärmen tritt fleischgelbe Färbung auf.

Beim Versuch der Acetylierung in Pyridin bei Zimmer-Temperatur läßt sich durch Wasser-Zusatz und Umlösen des ausgefallenen krystallinen Produktes das Ausgangsmaterial vom Schmp. 200° zurückgewinnen.

1.5-Diglucoxy-anthrachinon: 0.5 g des Aceto-glucosids des Anthrarufins werden in 50 ccm Methanol in der üblichen Weise mit trockenem Ammoniak behandelt, wobei langsame Lösung erfolgt und die ursprüngliche gelbe Farbe in kressengelb übergeht. In einigen Stunden scheidet sich das freie Diglucoxid ab. Ausbeute 0.24 g (77% d. Th.). Die Verbindung schmilzt bei 226–227° und enthält nach der Analyse Krystallwasser.

4.105, 3.780 mg Sbst.: 8.180, 7.520 mg CO₂, 1.920, 1.790 mg H₂O.

C₂₈H₂₈O₁₄ + 1/2 H₂O (578.3). Ber. C 54.05, H 5.23.

Gef. „ 54.36, 54.25, H 5.23, 5.30.

Kressenfarbige Rosetten, die nur in warmem verd. oder reinem Alkohol und heißem Eisessig gut löslich sind. Wird die Verseifung mit Alkali, statt Ammoniak vorgenommen, so krystallisiert dasselbe Produkt, nur etwas langsamer, heraus (Schmp. 225°, Misch-Schmp. 224–226°). Wird das freie Diglucoxid mit kalter verd. Alkali versetzt, so färbt sich die Lösung nicht, bzw. erst nach längerem Stehen, kirschrot. Diese Färbung tritt beim Erwärmen augenblicklich ein.

Wird die Verbindung nach irgendeiner Methode reacctyliert, so entsteht das Aceto-diglucoxid in sehr guter Ausbeute. Schmp. 214°, Misch-Schmp. 214°. (Die ursprüngliche Angabe: Schmp. 167° für das acetylierte Diglucoxid bezieht sich auf ein Produkt mit 1/3 Mol. Krystallwasser, das erst in der Trockenpistole bei 100° entweicht.)

2.3-Di-glucoxy-anthrachinon: Das Bis-[aceto-glucosyl]-hystazarin (0.3 g) geht in ammoniak-gesättigtem Methanol (120 ccm) mit gelbbrauner Farbe in Lösung und krystallisiert in einem Tag in kressengelben Nadeln aus, die beim Absaugen strohgelb werden. Ausbeute 0.12 g oder 77% d. Th. Die in trockenem Zustande sehr hygroskopische Verbindung enthält 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt nach Sintern bei 228° zwischen 232.5 und 233°.

4.458, 4.627, 4.835 mg Sbst.: 8.710, 8.940, 9.490 mg CO₂, 2.080, 2.160, 2.240 mg H₂O.

C₂₈H₂₈O₁₄ + H₂O. (582.2). Ber. C 53.64, H 5.19.

Gef. „ 53.26, 52.69, 53.55. „ 5.22, 5.23, 5.18.

Die Löslichkeiten sind die üblichen. Beim Versetzen mit kaltem verd. Alkali entsteht keine Färbung. Nach einigen Stunden wird die Lösung rotbraun.

Wird das Diglucosid mit Essigsäure-anhydrid-Pyridin auf dem Wasserbade $\frac{1}{4}$ Stde. acetyliert, so scheidet sich auf Wasser-Zusatz die ursprüngliche Acetylverbindung in guter Ausbeute ab, die nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 236—237° schmilzt und, mit dem Ausgangsmaterial 1:1 vermischt, ebenfalls den Schmp. 236 bis 237° zeigt.

Ammoniakalische Verseifung des 1.7-Bis-[aceto-glucoxy]-anthrachinons: 0.3 g des Aceto-diglucosids des *m*-Benzdioxy-anthrachinons wurden in 60 ccm Methanol mit Ammoniak verseift. Die erst nach längerer Einwirkung entstehende gelbbraune Lösung scheidet nach dem Stehen über Nacht eine hellgefärbte Gallerte ab, die nicht krystallin erhalten wurde. Die abgesaugte, 0.14 g wiegende, amorphe Substanz ist stickstoff-frei und liefert nach Reacetylierung mit der 15-fachen Menge Pyridin-Essigsäure-anhydrid 2:1 auf dem Wasserbade das Ausgangsprodukt vom Schmp. 226° in guter Ausbeute zurück:

4.212, 4.213, 4.470 mg Sbst.: 8.590, 8.610, 9.150 mg CO₂, 1.900, 1.890, 2.100 mg H₂O.
 C₄₂H₄₄O₂₂ (900.3). Ber. C 55.98, H 4.92.
 Gef. „ 55.62, 55.73, 55.82, „ 5.05, 5.02, 5.03.

1-Amino-2-[aceto-glucoxy]-anthrachinon.

4 g Aceto-glucosylbromid wurden in 25 ccm Chinolin durch Zusatz von 1.5 g Silberoxyd mit 1.2 g 1-Amino-2-oxy-anthrachinon zur Reaktion gebracht. Das Amino-oxy-anthrachinon besteht aus dunkelbraunen Krystallen mit metallischem Oberflächen-Schimmer und gibt mit Alkalien eine blaulila Färbung. Die Reaktion erfolgt unter Selbsterwärmung, die Mischung erstarrt, und eine Probe färbt sich mit Alkali kirschrot. Nach der üblichen Aufarbeitung bleibt als Destillations-Rückstand ein dunkelbrauner Sirup zurück, der den Krystallisations-Versuchen hartnäckig widersteht. Zwar setzen sich auf Alkohol-Zusatz Verunreinigungen ab, die entfernt werden können; wird dann aber der Sirup in Essigester-Alkohol 2:1 gelöst und im Eisschrank längere Zeit aufbewahrt, so erstarrt die Lösung zu einer Gallerte. Wird diese durch Zentrifugieren von der Mutterlauge befreit, so enthält sie, neben dem erwarteten Aceto-glucosid, noch eine nicht unerhebliche Menge von Verunreinigungen, die durch Umlösen nicht zu entfernen sind. Die Acetylierung in Pyridin bei Zimmer-Temperatur führt aber zum Ziel. Die Substanz geht hierbei mit braungelber Farbe in Lösung, die sich nicht weiter verändert. Nach 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. wird viel Wasser zugesetzt, das ausfallende Öl abgetrennt und in Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Erkalten scheidet sich dann, neben hübschen, sternförmig geordneten Nadeln, eine dunkle Gallerte ab. Diese Substanz liefert nach einer weiteren Umkrystallisation das 1-Amino-2-[aceto-glucoxy]-anthrachinon als kressengelbe, schön krystallisierte Verbindung. Die Ausbeute ist allerdings gering: 0.2 g. Schmp. 153°. Die Löslichkeits-Verhältnisse weichen von den üblichen nicht ab, nur ist die etwas leichtere Löslichkeit in Alkohol hervorzuheben.

3.990 mg Sbst.: 8.590 mg CO₂, 1.730 mg H₂O. — 3.660 mg Sbst.: 0.078 ccm N (21°, 755 mm).

C₂₆H₂₇O₁₂N (569.2). Ber. C 59.03, H 4.78, N 2.46.
 Gef. „ 58.70, „ 4.85, „ 2.46.

Die Verbindung gibt in alkohol. Lösung mit kaltem verd. Alkali erst nach einigen Sekunden eine schwache rosarote Färbung, die beim Kochen

kirschrot, dann blaulila wird. Die gelbe Lösung in Pyridin zeigt auf Wasser-Zusatz keine Veränderung.

Wird die kressengelbe alkohol. Lösung mit einer Mineralsäure versetzt, so verschwindet die gelbe Farbe, um beim Verdünnen mit Wasser zurückzukehren. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit gelbgrüner Farbe, die auf Wasser-Zusatz verschwindet und bei weiterer Verdünnung rötlichgelb wird. Versetzt man die so verdünnte Lösung wieder mit Schwefelsäure, so wird sie wieder farblos, zum Zeichen, daß der Stickstoff nicht abgespalten wurde (Unterschied von allen stickstoff-haltigen Abkömmlingen der bisher behandelten Glucoside). Von konz. Ameisensäure wird das Aceto-glucosid mit kressengelber Farbe gelöst, die sich auf Wasser-Zusatz nicht verändert, auf Zusatz von konz. Schwefelsäure dagegen verschwindet, um beim Verdünnen wieder zu erscheinen.

Wird das 1-Amino-2-[aceto-glucoxy]-anthrachinon mit der gleichen Menge wasser-freiem Natriumacetat und der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, so bleibt die kressengelbe Farbe der entstandenen Lösung bestehen, und auf Wasser-Zusatz scheidet sich das Ausgangsmaterial (Schmp. 153⁰) unverändert wieder ab.

221. H. Pringsheim und W. G. Hensel: Über Inulin (XI., vorläufige Mitteil.).

[Aus d. chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. April 1931.)

Kürzlich haben wir mitgeteilt¹⁾, daß wir bei der enzymatischen Spaltung des Inulins durch die Pilz-Inulinase bis zu ca. 90-proz. Spaltung gelangt sind, wobei im Hydrolysat keine Glucose nachweisbar war.

Wir betrachteten es jetzt als unsere Aufgabe, in den 10% des durch das Ferment unspaltbaren Restes nach den schön krystallisierenden Fructose-anhydriden zu suchen, welche Jackson²⁾ kürzlich aus dem Säure-Hydrolysierrückstand des Inulins isoliert hat. Zu diesem Zwecke brauchten wir eine wesentlich größere Menge des refrakteren Enzym-Rückstandes des Inulins, als uns bisher zur Verfügung gestanden hatte. Wir suchten deshalb zuerst in der von Green³⁾ beschriebenen Dahlien-Inulinase ein aktiveres Ferment für unsere Zwecke zu gewinnen. Wir wandten hierbei die Dahlien in verschiedenen Entwicklungsstadien an, gelangten aber auch so, wie schon in früheren Versuchen und wie auch Boselli⁴⁾, nur zu einem außerordentlich schwachen Enzym, das sich für unsere Zwecke nicht eignete. Der besondere Nachteil dieser Inulinase-Gewinnung besteht hier besonders darin, daß man das Ferment nicht von dem in den Dahlien immer noch restierenden Inulin befreien kann. Die Einzelheiten über diese Versuche werden später in der Dissertation von Hensel angegeben werden.

Wir sind jedoch dadurch zum Ziele gelangt, daß wir dazu übergingen, den *Aspergillus niger* in Massenkulturen bei 30⁰ zu züchten. Zu diesem Zwecke zogen wir erst auf steriler 2-proz. Rohrzucker-Nährlösung in Erlenmeyer-Kolben einen Pilz-Rasen heran, den wir auf einer in offenen Schalen

¹⁾ X. Mitteil.: B. 63, 2636 [1930].

²⁾ R. F. Jackson u. Sylvia M. Goergen, Bureau Standards Journ. Research 5, 1151 [1930].

³⁾ Green, Ann. Botany 1, 223 [1887].

⁴⁾ Ann. Inst. Pasteur 25, 695 [1911].