

Das Chlorhydrat, wie oben gefällt und durch Umlösen aus Alkohol-Äther gereinigt, schmilzt bei 186°. $[\alpha]_D^{15} = -1.8^\circ$ (in Wasser, $c = 5.65$).

3.717 mg Sbst.: 8.280 mg CO₂, 3.825 mg H₂O.

C₉H₂₀NCl. Ber. C 60.80, H 11.35. Gef. C 60.75, H 11.51.

Die Benzoylverbindung, wie oben hergestellt und aus einem Petroläther-Äther-Gemisch umgelöst, schmilzt bei 108°.

$[\alpha]_D^{15}$ [in Benzol, $c = 5.42$] = +20.3°, (in Chloroform, $c = 4.09$) = +31.8°, (in Methylalkohol, $c = 5.23$) = +39.6°, (in Äthylalkohol, $c = 5.42$) = +40.7°.

0.0972 g Sbst.: 0.2780 g CO₂, 0.0823 g H₂O.

C₁₆H₂₃ON. Ber. C 78.31, H 9.45. Gef. C 77.92, H 9.47.

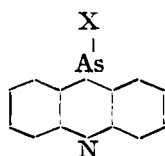
Methylierung des (+)-Benzyl-äthylamins zum (+)-Desoxy-ephedrin.

Die Base aus 2.1 g reinem (+)-Benzyl-äthylamin-Chlorhydrat wurde in 50 ccm Äther aufgenommen und die Lösung mit 2 g CH₃I und 2 g gepulvertem Ätzkali 6 Stdn. zum gelinden Sieden erhitzt. Hierauf wurde mit Salzsäure übersättigt, vom Äther getrennt und das Basengemisch mit Ätzkali isoliert. Es wurde in wenig Salzsäure gelöst und mit einer konz. Na-Nitrit-Lösung versetzt. Das gebildete Nitrosamin wurde in Äther aufgenommen, mit konz. Salzsäure und etwas granuliertem Zink zersetzt, die sekundäre Base isoliert und in salzsaurer Lösung im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand wurde aus Alkohol-Äther umgelöst und schmolz bei 171–172°. $[\alpha]_D^{15} = +15.7^\circ$ (in Wasser, $c = 7.10$). Ende findet für reinstes Desoxy-ephedrin-Chlorhydrat Schmp. 172°, $[\alpha]_D^{25} = +17.9^\circ$.

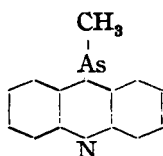
131. G. A. Rasuwajew und D. A. Godina: Nitrosoderivate der Phenarsazin-Reihe. Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Derivate des dreiwertigen Arsens.

(Eingegangen am 8. Februar 1932.)

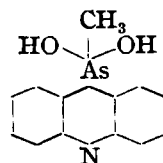
In der Literatur ist bereits eine sehr große Zahl von Phenarsazin-Derivaten beschrieben, doch sind von *N*-Substitutionsprodukten nur die durch Einwirkung von Säure-chloriden oder -anhydriden auf die entsprechenden Phenarsazine leicht erhältlichen Acylderivate (I) bekannt. Wir beabsichtigten deshalb, die für die NH-Gruppe besonders charakteristischen Nitrosoderivate darzustellen.



I. CO.R



II. NO



III. H

X = Cl; R = CH₃¹⁾, C₂H₅, C₆H₅. —

X = CH₃; R = CH₃²⁾

¹⁾ Burton u. Gibson, Journ. chem. Soc. London **125**, 2277 [1924].

²⁾ Aeschlimann, Journ. chem. Soc. London **1927**, 416.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin und Phenarsazinsäure entstanden die erwarteten Nitrosoverbindungen jedoch nicht; hierin zeigt sich eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Verhalten dieser Verbindungen bei der Methylierung, die gleichfalls mißlang³⁾. Man darf daraus aber nicht schließen, daß das 10-Chlor-9.10-dihydro-phenarsazin keine NH-Gruppe enthält⁴⁾, da auch die Phenarsazinsäure, in der sicher eine NH-Gruppe vorhanden ist, gleichfalls nicht reagiert; man kann vielmehr nur feststellen, daß die NH-Gruppe in diesen Verbindungen wenig aktiv ist.

Andererseits wurden bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf wäßrig-alkoholische Lösungen einiger *As*-Alkyl- oder *As*-Aryl-Derivate leicht Nitrosoverbindungen (II) erhalten. Dabei wurde folgende Beobachtung gemacht: Wenn man die Lösung des Alkylderivates erst mit Salzsäure, dann mit Nitrit-Lösung versetzt, so bildet sich, außer der Nitrosoverbindung, auch das entsprechende Dihydroxyderivat (III), und es entweicht Stickoxyd; gibt man aber erst die Nitrit-Lösung, dann die Salzsäure zu, so findet keine NO-Entwicklung statt, und es entsteht nur das Nitrosoderivat. Dies bedeutet, daß die Dihydroxyverbindung auf dem Wege über das Nitrosoderivat entsteht und nicht durch Oxydation des Alkyl-dihydro-phenarsazins mittels salpetriger Säure. Im Einklang hiermit steht ein Versuch mit 10-Methyl-9-aceto-9.10-dihydro-phenarsazin: Läßt man auf diese Verbindung unter analogen Bedingungen salpetrige Säure einwirken, so bleibt sie unverändert, da hier die Bildung eines Nitrosoderivats unmöglich ist; die übliche Oxydation mit Jod und Wasser⁵⁾ führte dagegen leicht zum 10-Methyl-9-aceto-10.10-dihydroxy-9.10-dihydro-phenarsazin.

Das 10-Methyl-9-nitroso-9.10-dihydro-phenarsazin wurde in farblosen Nadeln erhalten, die sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Stickoxyden zersetzten. Das 10-Äthyl-Derivat bildet ein dickes Öl, das im Exsiccator zu einer zähen Masse erstarrt. In festem Zustande sind die Nitrosoderivate ziemlich beständig, in Lösung zersetzen sie sich aber sehr rasch. Frisch bereitete benzolische oder alkoholische Lösungen sind farblos, auch nach Zusatz von Alkali tritt keine Färbung auf. Nach einiger Zeit färben sich die Lösungen jedoch gelbrot: Es scheidet sich ein orangefarbener flockiger Niederschlag und an den Rändern und am Boden des Gefäßes eine harzige, glasartige, rote Masse ab; gleichzeitig tritt eine intensiv rote Färbung auf, die beim Ansäuern verschwindet — eine für Nitroverbindungen charakteristische Reaktion. Der orangefarbene Niederschlag gibt keine Liebermannsche Nitroso-Reaktion. Die geschilderte Isomerisation kann man sich folgendermaßen deuten: Die Nitrosogruppe wandert in den Kern und oxydiert sich dort zu Nitro; diese Oxydation geht offenbar auf Kosten eines anderen Moleküls der Nitrosoverbindung vor sich, da die Reaktion ohne Sauerstoff-Absorption verläuft und von Verharzung begleitet wird. Das vermutete 10-Methyl-3-nitro-9.10-dihydro-phenarsazin zu isolieren, gelang allerdings nicht.

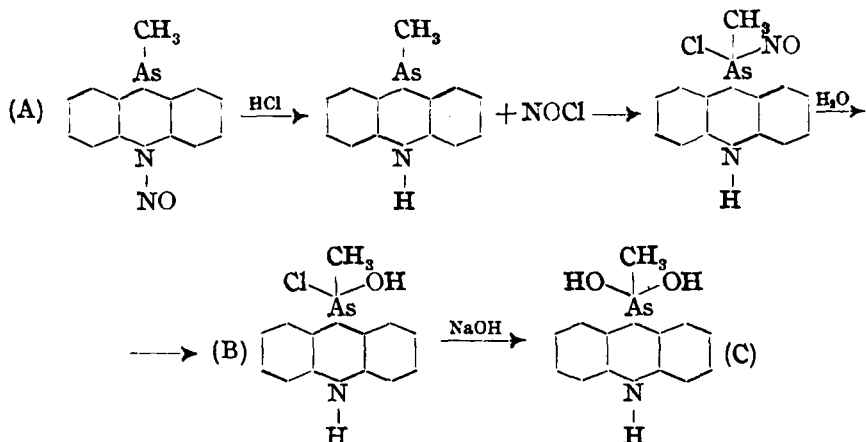
Einen vollkommen anderen Verlauf nimmt die Reaktion in Gegenwart von Salzsäure. Die benzolische oder alkoholische Lösung des Nitrosoderivats A

³⁾ Kappelmeier, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 69 [1930].

⁴⁾ Kappelmeier, loc. cit., S. 65, § 5.

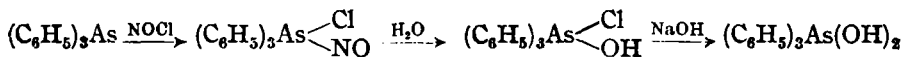
⁵⁾ Rasuwajew u. Malinowski, B. **63**, 120 [1930].

wird durch HCl rasch grünlich-gelb gefärbt, die Bildung der Nitroverbindung unterbleibt (Reaktion mit NaOH), und das Arsen wird 5-wertig; gleichzeitig wird Stickoxyd entwickelt. Den Reaktions-Verlauf kann man sich folgendermaßen vorstellen: Durch die Einwirkung von HCl wird Nitrosylchlorid abgespalten und alsbald an das Arsenatom gebunden; die so entstandene Verbindung wird durch Wasser sehr leicht hydrolysiert, und es entsteht das Chlor-hydroxy-alkyl-dihydro-phenarsazin B:



Die Analyse des Produkts B entspricht der gegebenen Formel; seine Struktur wird durch die Bildung der Dihydroxyverbindung C bei der Einwirkung von Alkali, und ferner dadurch bewiesen, daß bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf 10-Methyl-9,10-dihydro-phenarsazin dasselbe Produkt, die Chlorhydroxy-Verbindung B, entsteht. Die Addition des Nitrosylchlorids an das As-Atom erinnert an die Einwirkung von Bromcyan⁶⁾ oder Chlorschwefel⁷⁾ auf As^(III). In allen diesen Fällen wird das primäre Reaktionsprodukt sehr leicht hydrolysiert.

Bei der Umsetzung zwischen Nitrosylchlorid und Triphenyl-arsin oder Diphenyl-chlor-arsin gelang es nur, die Chlorhydroxy-Derivate zu isolieren:



Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß beim Lösen der 10-Alkyl-9-nitroso-9,10-dihydro-phenarsazine in konz. Schwefelsäure sich eine schwache Färbung zeigt, die nach Zusatz eines Tropfens Wasser intensiv kirschrot wird.

Beschreibung der Versuche.

(unter Mitwirkung von T. I. Jemeljanowa.)

Synthese des 10-Methyl-9-nitroso-9,10-dihydro-phenarsazins.

1) 3 g 10-Methyl-9,10-dihydro-phenarsazin wurden in 27 ccm Alkohol gelöst und mit 13 ccm alkohol. Salzsäure (1.5 Mol. HCl pro 1 Mol.

⁶⁾ Steinkopf, B. 54, 2797 [1921].

⁷⁾ Zuckerkandl, B. 54, 2479 [1921].

Methylderivat) versetzt. Durch das mit einem Tropftrichter versehene Reaktionsgefäß wurde ein Stickstoffstrom geleitet. Dann wurde das Gefäß mit einer geeichten Gasbürette verbunden und langsam eine wäßrige Natriumnitrit-Lösung (1.2 g = 1.5 Mol. NaNO_2 in 5 ccm Wasser) eingetropft. Als bald begann unter Gasentwicklung die Ausscheidung kleiner nadelförmiger Krystalle. Zur völligen Ausfällung des Produktes wurden noch 15 ccm Wasser zugefügt. Der Niederschlag wurde abgesogen und mit wenig Alkohol gewaschen. Die Ausbeute an Nitrosoderivat betrug 1.6 g. Das Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, dann zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade erwärmt; nach dem Abkühlen schieden sich 1.2 g Dihydroxyverbindung ab.

Die Gasanalyse zeigte, daß 51.7 ccm NO und 10.3 ccm N (norm. Bedingungen) entwickelt worden waren.

Ein anderer, mit 1.1 Mol. HCl pro 1 Mol. des Methylderivats unter den gleichen Bedingungen ausgeführter Versuch lieferte 1.9 g Nitroso- und 1 g Dihydroxyverbindung, wobei sich 58.6 ccm NO und 5.1 ccm N entwickelten.

Nimmt man einen doppelten Überschuß an HCl, so vermindert sich die Ausbeute an Nitrosoderivat (auf 1.1 g) und entsprechend vergrößert sich die Menge der Dihydroxyverbindung (auf 1.9 g) und des entwickelten NO.

Das 10-Methyl-9-nitroso-9.10-dihydro-phenarsazin stellt farblose Nadeln dar. Es schmilzt nach voraufgehender Entwicklung von Stickoxyden unscharf bei etwa 108–110° zu einer roten Flüssigkeit und zeigt eine scharfe Liebermannsche Reaktion; die alkohol. Lösung gibt keine Färbung mit NaOH.

0.1497 g Sbst.: 52.46 ccm $\frac{1}{80}$ -n. Jodlösung. — 0.1424 g Sbst.: 49.76 ccm $\frac{1}{80}$ -n. Jodlösung. — 0.046876 g Sbst.: 6.4 ccm $\frac{1}{80}$ -n. Salzsäure. — 0.04356 g Sbst.: 6.4 ccm $\frac{1}{80}$ -n. Salzsäure.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_3\text{As}$. Ber. As 26.21, N 9.79. Gef. As 26.27, 26.19, N 9.56, 9.87.

Das Methyl-dihydroxy-dihydro-phenarsazin wurde im Vakuum bis zum Oxyd getrocknet.

0.2684 g Sbst.: 19.77 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ONAs}$. Ber. As 27.45. Gef. As 27.61.

2) Bei dem anderen Darstellungsverfahren wurde zur alkohol. Lösung von 3 g Methyl-dihydro-phenarsazin die Nitrit-Lösung und dann allmählich durch den Tropftrichter die Salzsäure hinzugegossen. Der Versuch wurde im Stickstoffstrom ausgeführt. Eine merkliche Gasentwicklung fand nicht statt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Wasser gefällt, abgesogen und mit Alkohol gewaschen. Die Ausbeute betrug 2.6 g. Aus dem Filtrat wurden 0.2 g der Dihydroxyverbindung gewonnen. Bei diesem Verfahren ist die Form der Krystalle und die Reinheit des Produktes etwas schlechter.

Das Nitrosoderivat ist fast in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, so in Benzol, Äther, Aceton, Äthylacetat, etwas schwerer in Alkohol, schwer in Petroläther.

10-Methyl-9-aceto-9.10-dihydro-phenarsazin.

Die unter analogen Bedingungen durchgeführten Versuche zeigten, daß diese Substanz von salpetriger Säure nicht verändert, von Jodlösung dagegen ebenso leicht wie das acetyl-freie Methylderivat zur Dihydroxyverbindung oxydiert wird.

0.2321 g Sbst.: 15.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung (ber. 15.52 ccm).

Nach der Oxydation wurden aus der neutralisierten Lösung die Krystalle der Dihydroxyverbindung isoliert. Sie schmolzen unscharf zwischen 225° und 240° .

Einwirkung von HCl auf 10-Methyl-9-nitroso-9.10-dihydro-phenarsazin.

1) In eine benzolische Lösung der Nitrosoverbindung wurde unter Kühlung ein Chlorwasserstoff-Strom geleitet. Bald fiel ein gelber Niederschlag aus. Zur Lösung wurde etwas Ligroin zugefügt. Die Ausbeute an rohem Produkt war quantitativ. Das gebildete Chlor-hydroxy-methyl-dihydro-phenarsazin wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol in Form gut ausgebildeter, gelblicher Krystalle vom Schmp. 204° erhalten. Es ist leicht löslich in Alkohol, Essigsäure und in heißem Wasser (Hydrolyse), schwer in anderen organischen Lösungsmitteln.

0.1644 g Sbst.: 10.40 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.4544 g Sbst.: 14.17 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure. — 0.3116 g Sbst.: 9.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 -Lösung.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{OClAs}$. Ber. As 24.22, N 4.52, Cl 11.46. Gef. As 23.71, N 4.36, Cl 11.15.

Die alkohol. Lösung der Chlor-hydroxy-verbindung wurde mit Alkali erhitzt, die erhaltene Dihydroxyverbindung bis zur Oxyd-Bildung getrocknet.

0.1530 g Sbst.: 11.31 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ONAs}$. Ber. As 27.45. Gef. As 27.71.

2) Zur alkohol. Lösung der Nitrosoverbindung wurde eine verd. alkohol. HCl-Lösung hinzugegossen, wobei sich ziemlich stürmisch ein vorwiegend aus Stickoxyd bestehendes Gas entwickelte. Aus der Lösung schieden sich grüne Krystalle der Chlor-hydroxy-verbindung ab; sie schmolzen bei 204° . Die Ausbeute war quantitativ.

Isomerisierung des Nitrosoderivats in benzolischer Lösung.

Die benzolische Lösung des Nitrosoderivats färbt sich ziemlich rasch rötlich, es scheidet sich ein flockiger, orangefarbener Niederschlag aus, neben einer gewissen Menge Harz, das die Gefäßwände umrandet. Der Niederschlag kann mit Jod titriert werden, d. h. er enthält 3-wertiges Arsen; mit Alkali gibt er eine intensiv rote Färbung, er schmilzt unt. Zers. bei $105-125^{\circ}$ (bei verschiedenen Versuchen). Die Analysenwerte und die Eigenschaften passen auf 10-Methyl-3-nitro-9.10-dihydro-phenarsazin, jedoch konnte diese Verbindung nicht ganz rein erhalten werden.

0.1712 g Sbst.: 11.43 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.4146 g Sbst.: 26.02 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{As}$. Ber. As 24.82, N 9.27. Gef. As 25.02, N 8.78.

10-Äthyl-9-nitroso-9.10-dihydro-phenarsazin.

1) 3 g 10-Äthyl-9.10-dihydro-phenarsazin wurden in 40 ccm Alkohol gelöst, 1.1 ccm HCl und 0.9 g Nitrit zugegeben. Die Bedingungen waren im übrigen die gleichen wie beim Methylderivat. Beim Füllen mit Wasser schied sich ein gelbes Öl ab, das zu einer halbfesten Masse erstarrte. Es gab scharf die Liebermannsche Reaktion. Die benzolische Lösung rötet sich beim Stehen. Aus der wäßrig-alkoholischen Lösung schieden sich nach der Reaktion

lange Nadeln der Dihydroxyverbindung aus. Letztere ging beim Trocknen in das Oxyd über.

0.1819 g Sbst.: 12.73 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

$C_{14}H_{14}ONAs$. Ber. As 26.11. Gef. As 26.23.

2) 3.2 g Äthyl-dihydro-phenarsazin wurden in 35 ccm Alkohol gelöst, 1.1 ccm Salzsäure ($d = 1.19$) und 0.9 g Nitrit in 5 ccm Wasser zugefügt. Gefällt wurde mit 15 ccm Wasser. Das entwickelte Gas bestand aus 48.7 ccm NO und 5 ccm N. Erhalten wurde 1 g Hydroxyverbindung.

0.1461 g Sbst.: 99.15 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Jodlösung.

$C_{14}H_{18}ON_2As$. Ber. As 25.00. Gef. As 25.44.

Die Lösung der Nitrosoverbindung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Wasser violettrot.

Unter analogen Bedingungen ließ sich auch das 10-Phenyl-9-nitroso-9,10-dihydro-phenarsazin bereiten, jedoch nicht in reinem Zustande isolieren. Es wurde als gelbes Pulver erhalten, das bei 143–145° zu einer roten Flüssigkeit schmolz und die Liebermannsche Reaktion gab; die benzolische Lösung rötet sich beim Stehen.

0.2986 g Sbst.: 18.16 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

$C_{18}H_{13}ON_2As$. Ber. As 21.54. Gef. As 22.79.

Einwirkung von NOCl auf Derivate des As^(III).

1) Triphenyl-arsin wurde in Benzol gelöst und mit einer benzolischen Lösung von Nitrosylchlorid versetzt. Die NOCl-Färbung verschwand sofort, es trat Gasentwicklung und Niederschlags-Bildung ein. Die Ausbeute ist in Ligroin-Lösung größer. Unmittelbar nach dem Versuch gab der Niederschlag die Liebermannsche Reaktion, die aber bald verschwand. Das Produkt löste sich leicht in Alkohol, krystallisierte in länglichen Täfelchen und schmolz unscharf bei 166–170°. Seine Eigenschaften und Analysenzahlen passen zu denen des Triphenyl-chlor-arsinhydroxyds (Schmp. 171°), das schon früher durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Triphenyl-arsin in feuchtem Chloroform erhalten wurde⁹⁾.

0.1668 g Sbst.: 46.74 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.3846 g Sbst.: 12.41 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃-Lösung.

$C_{18}H_{18}OClAs$. Ber. As 20.91, Cl 9.89. Gef. As 21.00, Cl 11.44.

Beim Behandeln mit Alkali wird das Halogen abgespalten, wobei sich die Dihydroxyverbindung bildet, die beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser weiße Nadeln mit dem Schmp. 114–115° (nach Michaelis⁹⁾): 115–116°) liefert.

0.1548 g Sbst.: 9.05 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

$C_{18}H_{17}O_2As$. Ber. As 22.05. Gef. As 21.91.

II. Einwirkung von NOCl auf $(C_6H_5)_2AsCl$.

Eine benzolische Lösung von Diphenyl-chlor-arsin gab beim Behandeln mit einer ebenfalls benzolischen Lösung von Nitrosylchlorid quantitativ einen weißen Niederschlag. Letzterer zeigte den Schmp. 110–114°, er war außerordentlich leicht löslich in Alkohol, seine Eigenschaften und

⁹⁾ Michaelis, A. 321, 162 [1902].

⁹⁾ loc. cit., S. 104.

Analysenwerte passen zu denen des Oxyds des Diphenyl-dichlor-arsins, $(C_6H_5)_2AsCl_2 \cdot O \cdot Cl_2As(C_6H_5)_2$ (Schmp. 117^0)¹⁰.

0.3507 g Sbst.: 22.10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lösung.

$C_{24}H_{20}OCl_4As_2$. Ber. Cl 23.03. Gef. Cl 22.35.

Bei der Einwirkung von alkohol. Alkali wurde Diphenyl-arsinsäure erhalten.

0.2061 g Sbst.: 15.74 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung.

$C_{18}H_{11}O_2As$. Ber. As 28.61. Gef. As 28.63.

III. Einwirkung von $NOCl$ auf 10-Methyl-9.10-dihydro-phenarsazin.

Bei der Einwirkung von Nitrosylchlorid auf eine benzolische Lösung des Arsazins scheidet sich unter NO -Entwicklung ein gelber Niederschlag aus. Das Produkt stellt ein unreines Chlor-hydroxy-derivat des Methyl-dihydro-phenarsazins dar; bei der Abspaltung des Halogens durch Alkali entsteht das Dihydroxyderivat des Methyl-dihydro-phenarsazins. Die Reaktion nimmt einen besseren Verlauf, wenn auf eine acetonische Lösung der Methylverbindung mit einer überschüssigen benzolischen $NOCl$ -Lösung eingewirkt wird. Das ausgeschiedene Chlor-hydroxy-derivat bildet, aus Alkohol umgelöst, farblose Krystalle vom Schmp. 204^0 .

0.1638 g Sbst.: 10.53 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung. — 0.3294 g Sbst.: 10.30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. $AgNO_3$ -Lösung.

$C_{18}H_{13}ONClAs$. Ber. As 24.22, Cl 11.46. Gef. As 24.10, Cl 11.10.

132. Alexander Müller: Eine 9.9-Di-acetamid-Verbindung des Alizarin-glucosids.

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

(Eingegangen am 8. März 1932.)

Bei der Ermittlung der Konstitution der acetylierten 9-Imine des Alizarin-glucosids und des Chrysazin-glucosids wurde versucht, diese durch Ammoniak-Behandlung in die freien 9-Imine zurückzuführen. In der Chrysazin-Reihe geht die Verseifung recht glatt vor sich, in der Alizarin-Reihe entstand dagegen statt der erwarteten Verbindung eine farblose, krystalline Substanz, über deren Konstitution seinerzeit nur so viel ausgesagt werden konnte, daß sie verhältnismäßig leicht in Alizarin-glucosid überzuführen ist¹⁾.

Der Befund, daß diese Verbindung in der Chrysazin-Reihe nicht entsteht, deutete auf einschneidendere Unterschiede im Aufbau der primären Acetate der beiden isomeren glucosylierten Oxy-anthrachinon-9-imine; dies wurde auch durch die Feststellung bewiesen, daß bei der schonenden Acetylierung der Imine in der Alizarin-Reihe nicht nur die Zucker-Gruppe, sondern auch der Oxy-anthrachinon-imin-Rest acetyliert wird, was in der Chrysazin-Reihe indessen nicht der Fall ist. Dort bleibt der Oxy-anthrachinon-imin-Rest unangegriffen, und wenn eine Acetyl-Aufnahme erzwungen wird, so spaltet sich der Stickstoff ab. Das abweichende Verhalten der beiden, sonst analogen Abkömmlinge wird seine Erklärung vermutlich in dem verschiedenen großen Abstand der Zucker-Gruppe von dem 9-Carbonyl finden.

¹⁰) La Coste, Michaelis, A. 201, 230 [1880].

¹⁾ A. Müller, B. 64, 1410 [1931].