

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.  $117^0$ )<sup>10</sup>.

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.

$C_{18}H_{11}O_4As$ . 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 ist<sup>1)</sup>.

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.

<sup>10</sup>) La Coste, Michaelis, A. 201, 230 [1880].

<sup>1)</sup> A. Müller, B. 64, 1410 [1931].

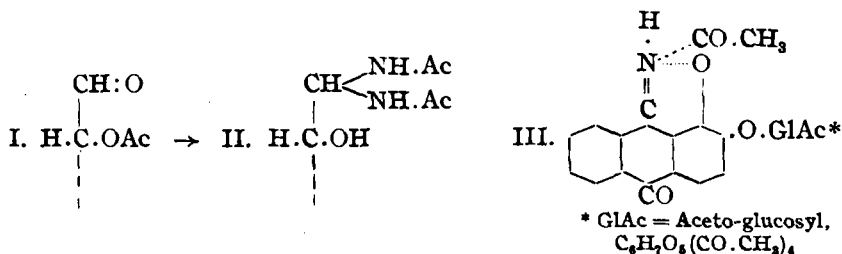
Dadurch, daß das acetylierte Imin des Alizarin-glucosids durch Ammoniak-Behandlung nicht das freie Imin ergab, entstand in der früher gegebenen Konstitutions-Tabelle<sup>1)</sup> dieser Verbindungen eine Lücke, und es haftete auch dem angenommenen Aufbau der acetylierten 9-Imine eine gewisse Unsicherheit an. Die vorliegende Arbeit berichtet über die Versuche, die zur Konstitutions-Ermittlung des neuen Verseifungsproduktes unternommen wurden.

Wird 1-Acetoxy-2-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imin mit methanolischem Ammoniak behandelt, so entsteht eine braunrote Lösung, die auf Äther-Zusatz gelbe Prismen oder, nach dem Einengen, einen Brei farbloser Nadelchen ergibt. Beide Produkte färben sich mit Alkali citronengelb und werden auf Säure-Zusatz farblos; Essigsäure-anhydrid führt sie in das gleiche Acetat über. Ihr gegenseitiges Verhältnis konnte nicht mit Sicherheit ermittelt werden. Nach der Analyse haben sie zwar die gleiche Zusammensetzung, doch ist die gelbe, zersetzlichere Substanz vermutlich doch das Ammoniumsalz der farblosen, da sie bei der Isolierung Ammoniak abgibt. Sie ist auch sehr leicht, schon durch Umlösen aus heißem Alkohol, in die farblose, bei weitem stabilere Verbindung überzuführen, und es wurde deshalb zunächst diesem Produkt das größere Interesse entgegengebracht.

Wie die Analyse zeigt, ist in diese neue Verbindung ein weiteres Stickstoff-Atom eingetreten, das, wie das Verhalten bei der Acetylierung, dem Kochen mit konz. Ameisensäure oder der vorsichtigen Spaltung mit verd. Mineralsäuren zeigt, ebenso fest gebunden ist wie das erste, mithin also nicht in heteropolarer Bindung vorliegen kann. Die Produkte der Hydrolyse mit 5-proz. Salzsäure sind Alizarin, Glucose, Ammoniak und Essigsäure. In der Elementar-Zusammensetzung unterscheidet sich die neue Verbindung von dem 1-Oxy-2-glucoxy-anthrachinon-9-imin um  $C_4H_7O_2N$ , d. i. die Zusammensetzung eines Di-acetamid-Moleküls.

Das Produkt entsteht nicht, wenn man als Verseifungsmittel statt des Ammoniaks Alkali (Alkalimethylate) verwendet, denn in diesem Falle bildet sich nach längerem Stehen, wahrscheinlich über das Acetyl-imin des freien Alizarin-glucosids, Alizarin-glucosid bzw. dessen Alkalisalz.

Solche Additions-Verbindungen mit Acetamid sind von einer Anzahl von Aldehyden und Ketonen bekannt. Diese Bildungsweise erinnert aber lebhaft an die der *al*-Zucker-di-acetamide, die Wohl<sup>2)</sup> und neuerdings Brigl und Mitarbeiter<sup>3)</sup> bei der Einwirkung von Ammoniak auf acetylierte *al*-Zucker oder deren Abkömmlinge erhielten. In allen diesen Fällen wandelt sich die aldehydische Gruppe im Sinne des Schema I  $\rightarrow$  II um.

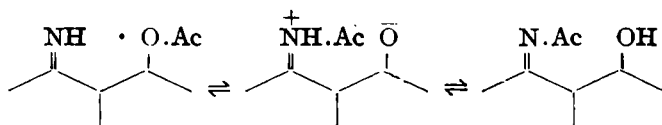


<sup>1)</sup> A. Wohl, B. 26, 730 [1893], 32, 3668 [1899]; A. Wohl, E. List, B. 30, 3101 [1897].

<sup>2)</sup> P. Brigl, H. Mühlischlegel, R. Schinle, B. 64, 2921 [1931].

Über den Mechanismus dieses Vorganges wissen wir wenig. Es könnte das Zusammentreten des Zucker-Aldehyds gleichzeitig mit den beiden Acylamid-Molekülen erfolgen, oder aber unter primärer Bildung von *N*-Acyliminen —CH:N.Ac und nachheriger Addition eines weiteren Acylamid-Moleküls an die Doppelbindung (durch Untersuchung des Verhaltens von *N*-acylierten Iminen gegen Säure-amide wird sich diese Frage entscheiden lassen). Die Entstehung des untersuchten neuen Verseifungsproduktes, wo als Nebenprodukt auch 1-Oxy-2-glucoxy-anthrachinon-9-imin-Hydrat in wechselnder Ausbeute gewonnen werden kann, verleiht der letzteren Darstellung des Vorganges einige Wahrscheinlichkeit.

In dem 1-Acetoxy-2-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imin liegt an dem C<sup>9</sup>-Atom eine den *N*-acetylierten Iminen ähnliche Gruppierung vor. Der Verbindung wurde seinerzeit mit einigem Vorbehalt die Struktur (III.) auf S. 673 gegeben. Die Spaltung mit Ameisensäure, wie auch die Methylierung (siehe im Versuchs-Teil) geben zwar 1-Acetyl-2-acetoglucoxy-alizarin, doch ist es durchaus anzunehmen, daß der Wasserstoff am Stickstoff und das Acetyl am Sauerstoff ihre Plätze gegenseitig vertauschen können im Sinne:



bzw. daß unter den verschiedenen Formen in Lösungen ein Gleichgewicht besteht.

Daß die Spaltung des 1-Acetoxy-2-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imins mit Ameisensäure Acetoglucoxy-acetyl-alizarin, mit Salzsäure dagegen Acetoglucoxy-alizarin ergibt, ist für die obige Darstellung kein Beweis, wie dieser auf dem Wege der Säure-Spaltung überhaupt schwerlich zu erbringen ist, denn das Acetoglucoxy-acetyl-alizarin spaltet sein 1-Acetyl mit Mineralsäuren, im Gegensatz zu dem Acetoglucoxy-acetyl-chrysazin, ziemlich rasch ab. Das Acetoglucoxy-alizarin wird also in letzterem Falle wohl schon das sekundäre Spaltungsprodukt sein.

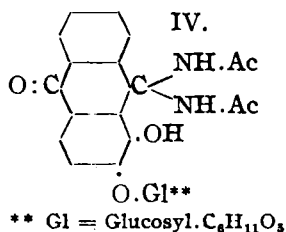
Um die Verbindung I als Diacetat, also als *N*-Acetyl-1-acetoxy-2-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imin zu formulieren, liegt nunmehr noch weniger Anlaß als früher, vor, da nach den Untersuchungen über die Verbindung des Alizarins mit Salicin<sup>4)</sup> mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden darf, daß die in den beiden Gruppen acetylierten 9-Imine grüne Farbe haben, wie auch ein solches Produkt durch energische Weiter-acetylierung des primären, farblosen Acetats des 1-Oxy-2-glucoxy-anthrachinon-9-imins erhalten wird<sup>5)</sup>.

In der neuen Verbindung bleibt das Hydroxyl in der Stellung 1 unbesetzt, bzw. gibt das primär vielleicht gebundene Ammoniak äußerst leicht, schon während der Isolierung, ab. Seine Gegenwart verrät sich durch die gelbe Farbenreaktion mit Alkali. Säße an dem Hydroxyl irgendeine stickstoffhaltige Gruppe, so müßte eines der beiden vorgefundenen Stickstoff-Atome in heteropolarer Bindung und demzufolge die Hälfte der Stickstoff-Menge leicht abspaltbar sein. Dies ist jedoch nicht der Fall; die Ameisensäure-Behandlung läßt die Verbindung unverändert, und auch bei der Acetylierung tritt keine Stickstoff-Abspaltung ein. Gesetzt den Fall, daß die Ace-

<sup>4)</sup> A. Müller, B. 65, 329 [1932].

<sup>5)</sup> vergl. B. 64, 1410, spez. 1413 [1931].

tylierung den zweiten Stickstoff trotz seiner salzartigen Bindung nicht abzuspalten vermag, so würde dies während der Methylierung erfolgen, wo dann eine 1-Methoxy-Verbindung entstehen müßte, die mit Alkali keine Farbreaktion mehr geben kann. Die Methylierung bewirkt indessen an dem Acetat keine Veränderung — ein Zeichen, daß bereits alle Hydroxyle durch die Acetyl-Gruppen verschlossen sind. Weiter-acetylierung des Acetats, unter energischeren Bedingungen, hat ebenfalls keine Folgen. Das Acetat kann dagegen durch alkalische Verseifung wieder in die freie Verbindung zurückgeführt werden. Vorsichtige Spaltungen mit verd. Mineralsäuren ergeben bei der freien Verbindung Glucosyl-alizarin, bei der acetylierten Verbindung Acetogluco-syl-alizarin. (Die 1-Acetyl-Gruppe spaltet sich dabei, wie oben erwähnt, ab.) Die neue Verbindung ist also als Alizarin-glucosid-9.9-di-acetamid IV zu formulieren.



Gegen diese Formulierung kann der Befund, daß das Acetat des 1-Oxy-8-glucosyl-anthrachinon-9-imins, das ähnlich gebaut ist, keine Di-acetamid-Verbindung gibt, nicht angeführt werden, da dort, wie schon erwähnt, das Hydroxyl in der Stellung 1 unbesetzt ist und somit auch keine >C:N.Ac-Gruppierung entstehen kann, was für die Addition des Acetamids anscheinend unerlässlich ist.

Um das Verhalten des 1-Oxy-2-glucosyl-anthrachinon-9-imin-Hydrats auch bei der Benzoylierung und nachfolgenden Verseifung studieren zu können, wurden Versuche in dieser Richtung ausgeführt. Allein es zeigte sich, daß diese Reaktion nicht ganz analog der der Acetylierung verläuft, indem hier der Stickstoff größtenteils abgespalten wird und als Haupt-Reaktionsprodukt das voll-benzoylierte Alizarin-glucosid entsteht, das mit dem aus Benzogluco-syl-alizarin<sup>6)</sup> durch Benzoylierung gewonnenen Benzogluco-syl-benzoyl-alizarin identifiziert werden konnte. Aus den Mutterlaugen läßt sich in kleiner Menge eine in farblosen Nadeln krystallisierende Verbindung gewinnen, die vermutlich das gesuchte benzoylierte Imin darstellt und deren Untersuchung noch im Gange ist. Weitere Versuche ergaben ferner, daß auch die Einwirkung von Acetylchlorid etwas anders, als die des Essigsäure-anhydrids verläuft.

Es sei noch bemerkt, daß bei der Methylierung des 1-Acetoxy-2-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imins, wie auch des 1-Oxy-8-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imins der Stickstoff abgespalten wird. Die erstere Verbindung verwandelt sich dabei in Acetogluco-syl-acetyl-alizarin, die letztere wird an dem freien Hydroxyl noch methyliert, und es entsteht das früher beschriebene 1-Methoxy-8-acetoglucoxy-anthrachinon<sup>7)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1-Acetoxy-2-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imin (III).

Die früher angegebene Arbeits-Vorschrift<sup>1)</sup> konnte beträchtlich vereinfacht werden: 3.8 g 1-Oxy-2-glucosyl-anthrachinon-9-imin-Hydrat

<sup>6)</sup> G. Zemplén, A. Müller, B. 62, 2107 [1929].

<sup>7)</sup> A. Müller, B. 64, 1057 [1931].

werden in 70 ccm Pyridin und 40 ccm Essigsäure-anhydrid unter Umschwenken gelöst und bei Zimmer-Temperatur  $1\frac{1}{2}$  Stdn. stehen gelassen, in 250 ccm Wasser gegossen, mit 30 ccm Chloroform extrahiert und die grünliche chloroformische Lösung mit 150 ccm Alkohol versetzt. Es fallen sogleich die leichtgefärbten Nadelchen des Acetats aus. Schmp.  $218^{\circ}$ . Ausbeute 5.1 g (ber. 5.15 g). Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure, wie auch ihre Muttersubstanz, das freie Imin, mit tief-kirschroter Farbe; sie gibt mit kaltem verd. Alkali gelbrote Farbenreaktion.

Die Drehung beträgt:

$$[\alpha]_D^{18} = -1.53^{\circ} \times 1.5150 / 1 \times 0.0310 \times 1.470 = -50.88^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

#### 1-Oxy-2-glucoxy-anthrachinon-9.9-di-acetamid (IV).

4.3 g 1-Acetoxy-2-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imin geben mit 40 ccm 15-proz. methanolischem Ammoniak in etwa 1 Stde. eine Lösung, die beim Stehen kressengelbe, etwas gallertige Krystalle absetzt. Diese werden nach 8 Stdn. abgesaugt: 0.18 g eines nunmehr dunkelroten Krystallpulvers, das in Alkohol schwer, in Äther unlöslich ist und, bei Zimmer-Temperatur in einem Gemisch von Pyridin-Essigsäure-anhydrid acetyliert, das Ausgangsmaterial ergibt. Das Produkt ist also das 1-Oxy-2-glucoxy-anthrachinon-9-imin-Hydrat. Die filtrierte Lösung wird bei  $40^{\circ}$  Badtemperatur eingengt. Die anfangs dunkel-kressengelbe Farbe verwandelt sich dabei in tief-carminrot. Der erhaltene Sirup wird mit wenig trockenem Äther versetzt und der ausfallende, amorphe, schmierige Niederschlag mit Alkohol knapp in Lösung gebracht, die sich über Nacht in einen Krystallbrei verwandelt. Die Nadelchen sind von der Mutterlauge carminrot gefärbt, werden aber nach scharfem Abpressen farblos. Ausbeute 2.7 g. Aus der Mutterlauge läßt sich nach Eindampfen noch eine kleine Menge der Verbindung gewinnen, die aber zweckmäßiger nicht als solche isoliert, sondern unmittelbar acetyliert wird.

Unterwirft man das mit wasser-freiem Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid gewonnene Einwirkungsprodukt des Ausgangsmaterials, das *N*-Acetyl-1-acetoxy-2-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imin der gleichen Behandlung, so entsteht ebenfalls die 9.9-Di-acetamid-Verbindung, in der ungefähr gleichen Ausbeute.

Die Reinigung des gewonnenen Rohproduktes erfolgt durch Lösen von 0.3 g in 3 ccm Methanol, Zusatz von 2 ccm 1.5-n. methanolischem Natriummethylat, Ansäuern mit konz. Ameisensäure und Behandlung der hellgelben Lösung mit Tierkohle. Wird vorsichtig Äther zugegeben, so scheidet sich die Verbindung beim Stehen in farblosen Rosetten aus. Verlust: etwa 5–10%.

Beim Erhitzen färbt sich die Substanz bei  $120^{\circ}$  carminrot und schmilzt bei  $150$ – $151^{\circ}$  zu einer tief-carminroten Flüssigkeit.

Zur Analyse wurde in der Vakuum-Pistole bei  $61^{\circ}$  getrocknet. — 4.507, 4.206, 3.980 mg Sbst.: 9.250, 8.710, 8.270 mg  $\text{CO}_2$ , 2.255, 2.140, 2.020 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.880, 4.335 mg Sbst.: 0.218, 0.204 mg N ( $22^{\circ}$ , 750 mm;  $22^{\circ}$ , 750 mm). — 4.127, 3.931 mg Sbst.: 1.57, 1.45 ccm  $n_{10}$ -NaOH (Mikro-Acetylbestimmung nach Pregl).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{11}\text{N}_2$  (518.21). Ber. C 55.58, H 5.06, N 5.40,  $\text{CH}_3\text{CO}$  16.60.

Gef. C 56.66, 56.48, 55.97, H 5.60, 5.69, 5.68, N 5.35, 5.37,  $\text{CH}_3\text{CO}$  16.37, 15.87.

Die Reingewinnung ist etwas vorteilhafter über die Acetylverbindung, da die in der angegebenen Weise gewonnenen Präparate nicht genügend stabil sind und sich beim Stehen langsam gelb färben. 1.6 g des

Acetylierungsproduktes (siehe weiter unten) werden in 30 ccm heißem Alkohol gelöst, 10 ccm 1.5-n. Natriummethylat in Methanol zugefügt und die dunkelgelbe Lösung nach 1—2 Stdn. mit einigen Tropfen konz. Salzsäure vorsichtig angesäuert. Auf reichlichem Äther-Zusatz scheidet sich die verseifte Verbindung in farblosen Flocken ab, die, nachdem sie beim Stehen krystallin wurden, abgesaugt und getrocknet werden (1.2 g). Dieses Rohrprodukt wird nun durch Auskochen mit 20 ccm Methanol und Filtrieren von der Hauptmenge des beigemengten Chlornatriums befreit und das Filtrat mit 100 ccm Äther versetzt. Die entstandene Trübung (Spuren von Chlornatrium) wird mit Tierkohle entfernt. Die so erhaltene, fast farblose, glasklare Lösung setzt beim Stehen die freie Verbindung in kleinen, farblosen Rosetten ab, die allmählich zu langen, seidenglänzenden Nadeln heranwachsen. Ausbeute 0.7 g. Die Substanz färbt sich bei 120° carminrot und gibt bei 154—155° eine tiefrote Schmelze. Misch-Schmp. mit dem unmittelbar gewonnenen Produkt 150—151° (Rotfärbung bei 120°).

Zur Analyse wurde die Verbindung in der Vakuum-Pistole bei 61° getrocknet. — 4.730, 4.972, 4.800 mg Sbst.: 9.560, 10.090, 9.780 mg CO<sub>2</sub>, 2.350, 2.530, 2.400 mg H<sub>2</sub>O. — 5.860, 4.780 mg Sbst.: 0.257, 0.216 ccm N (22°, 750 mm; 23°, 750 mm). — 5.492, 4.266 mg Sbst.: 2.06, 1.61 ccm n/10-NaOH.

Gef. C 55.12, 55.31, 55.56, H 5.56, 5.69, 5.59, N 5.01, 5.14, CH<sub>3</sub>. CO 16.14, 16.23.

$[\alpha]_D^{15} = -1.03^{\circ} \times 1.0564 / 0.5 \times 0.0360 \times 1.020 = -59.26^{\circ}$  (in Wasser).

Die Verbindung ist in Alkohol und Wasser sehr leicht, in Äther, Aceton und Chloroform unlöslich. Mit alkohol. Alkali entstehen die gelben Flocken des Alkalisalzes, die infolge ihrer unerfreulichen Eigenschaften nicht isoliert wurden. Das Acetamid-Derivat IV ist Alkalien gegenüber auffallend stabil; seine Säure-Beständigkeit ist ebenfalls recht ausgeprägt: in konz. Schwefelsäure löst es sich mit citronengelber Farbe, die erst nach Wochen oder bei Kochtemperatur in rot übergeht. Kochen mit konz. Ameisensäure bewirkt auch nach 40 Min. keine nennenswerte Veränderung; wird in 5-proz. Salzsäure 30 Sek. bei 90° gehalten, so krystallisiert beim Abkühlen freies Alizarin-glucosid vom Schmp. 234° aus; selbst nach 3-stdg. Kochen wird eine vollständige Spaltung noch nicht erreicht.

Gewinnung des gelben Di-acetamid-Produktes: 1.0 g 1-Acetoxy-2-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imin wird in 40 ccm Methanol durch Zuleiten von Ammoniak-Gas in Lösung gebracht; nach 2½ Stdn. werden dann einige ccm trockner Äther vorsichtig zugefügt. Beim Stehen scheiden sich gelbe Nadeln aus, deren Menge auf zeitweisen, sehr vorsichtigen Zusatz von trockenem Äther langsam zunimmt. Nach etwa 3 Tagen werden sie auf die Nutsche gebracht. Die Verbindung ist von einer roten, gallertigen Verunreinigung begleitet, die durch Waschen mit Äther zum Teil zwar beseitigt werden kann; arbeitet man aber nicht genügend rasch und läßt die Krystalle an der Luft liegen, so zerfließt die äußerst hygroskopische Gallerte, und die Krystalle verschmieren vollständig. Auch die gereinigten Krystalle zerfallen an der Luft in ein gelbes Krystallpulver. Ausbeute 0.3 g. Schmp. 153—154°, nach Rotfärbung bei 120°.

4.525, 4.400 mg Sbst.: 9.230, 9.010 mg CO<sub>2</sub>, 2.070, 2.050 mg H<sub>2</sub>O. — 7.050, 5.670 mg Sbst.: 0.320, 0.257 ccm N (17°, 737 mm; 22°, 761 mm).

Gef. C 55.63, 55.84, H 5.12, 5.21, N 5.18, 5.25.

Es ist zu bemerken, daß die Isolierung dieser Verbindung nicht immer gelingt bzw. von ganz subtilen Versuchs-Bedingungen abhängig zu sein scheint, die nicht restlos ermittelt werden konnten. In diesem Falle ist die Lösung auf IV aufzuarbeiten.

Die Substanz ist nicht beständig, da sie schon beim Aufbewahren im Exsiccator über Phosphor(V)-oxyd und festem Kali Ammoniak abspaltet und ihre gelbe Farbe allmählich verblaßt. Sie löst sich leicht in Alkohol und Wasser mit gelber Farbe, die auf Säure-Zusatz verschwindet. Beim Umlösen aus heißem Alkohol verschwindet die Farbe ebenfalls; wird dann die Lösung mit viel Äther versetzt, so scheiden sich die farblosen Rosetten der oben beschriebenen Verbindung aus.

Acetylierung: 1.8 g des rohen 1-Oxy-2-glucoxy-anthrachinon-9.9-di-acetamids werden in 30 ccm Pyridin und 6 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst; nach 12-stdg. Stehen setzt man 60 ccm Wasser hinzu, zieht die entstehende, meist etwas trübe Lösung mit Chloroform aus und dampft die chloroformische Schicht nach Trocknen mit Chlorcalcium unter vermindertem Druck ein. Das zurückbleibende, pyridin-haltige Öl wird mit 10 ccm Wasser versetzt und durch vorsichtige Alkohol-Zugabe in Lösung gebracht. Nach einigen Minuten setzt eine kräftige Krystallisation ein. Die leichtgefärbten Rosetten werden aus 20 ccm heißem Alkohol, unter Anwendung von Tierkohle und Verdünnung mit 30 ccm Wasser, in langen, farblosen Nadeln erhalten. Ausbeute 1.45 g. Schmp. 177—178° (Sintern bei 175°). Die Schmelze ist smaragdgrün.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 50° in der Vakuum-Pistole getrocknet. — 4.045, 4.430, 4.702, 4.153 mg Sbst.: 8.330, 9.130, 9.720, 8.590 mg CO<sub>2</sub>, 1.900, 2.030, 2.110, 1.880 mg H<sub>2</sub>O. — 6.830, 3.980, 5.525, 5.030 mg Sbst.: 0.231, 0.131, 0.196, 0.179 ccm N (23°, 749 mm; 22°, 755 mm; 22°, 750 mm; 22°, 750 mm).

C<sub>34</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (728.31). Ber. C 56.02, H 4.98, N 3.84.

Gef. C 56.15, 56.20, 56.37, 56.41, H 5.26, 5.13, 5.02, 5.07, N 3.84, 3.78, 4.05, 4.06.

$[\alpha]_D^{20} = -1.80^\circ \times 1.5262 / 1 \times 0.0414 \times 1.468 = -45.20^\circ$  (in Chloroform).

Die Verbindung ist in Chloroform, Essigester, Aceton, Eisessig und Benzol, sowie in Alkohol und Äther gut, in heißem Wasser noch merklich löslich. Mit Alkali: gelbe Farbenreaktion, die auf Säure-Zusatz verschwindet.

Mit Jodmethyl und Silberoxyd in wasser-freiem Aceton am Rückflußkühler gekocht, erleidet die Substanz auch nach 8 Stdn. keine merkliche Veränderung, und die gelbe Farbenreaktion mit Alkali bleibt in unveränderter Intensität bestehen.

Wird das Acetat in der 3-fachen Menge Alkohol + konz. Ameisensäure 1:2 gelöst und 180 Sek. bei 100° gehalten, so erfolgt noch keine Spaltung, die gelbe Farbenreaktion bleibt unverändert, und auf Wasser-Zusatz scheidet sich das Acetat wieder aus. Es schmilzt zwar etwas unschärfer bei 174—178°, nach vorangehender Sinterung von 158° an, ist aber nicht merklich angegriffen worden.

4.795, 4.653 mg Sbst.: 10.090, 9.760 mg CO<sub>2</sub>, 2.140, 2.080 mg H<sub>2</sub>O. — 5.165, 5.960 mg Sbst.: 0.177, 0.198 ccm N (23°, 750 mm; 22°, 750 mm).

Gef. C 57.36, 57.41, H 4.99, 5.02, N 3.90, 3.80.

#### Benzoylierung des 1-Oxy-2-glucoxy-anthrachinon-9-imin-Hydrats.

0.65 g 1-Oxy-2-glucoxy-anthrachinon-9-imin-Hydrat geben, mit einer abgekühlten Lösung von 8 ccm Benzoylchlorid in 40 ccm Pyridin übergossen, sehr rasch und unter starker Farben-Aufhellung eine Lösung, welche nach 20 Stdn. in viel Wasser gegossen wird. Das ausfallende, rötliche Öl krystallisiert nach Lösen in wenig Essigester und Zusatz von Alkohol

beim Stehen in kaum gefärbten, fahlgelben Krystallflocken, die aus Aceton-Alkohol 1 : 2 nochmals umgelöst werden. Ausbeute 0.5 g. Die Verbindung verwandelt sich (nach Sintern bei 156°) bei 208° in eine hellgelbe Schmelze. Sie gibt mit Alkali kirschrote Farbenreaktion und ist stickstoff-frei.

Aus den Mutterlaugen scheiden sich beim Stehen leicht gefärbte Rosetten eines stickstoff-haltigen Produktes aus, welches aber wegen der geringen Ausbeute noch nicht näher untersucht werden konnte.

Zum Vergleich wurde das früher hergestellte Benzoglucosyl-alizarin vom Schmp. 232° in Pyridin benzoyleiert. Das erhaltene, voll-benzoyleierte Produkt schmilzt ebenfalls bei 208°; Misch-Schmp. 208° (Sintern bei 141°). Die Drehwerte stimmen ebenfalls überein:

1. Voll-benzoat aus dem 9-Imin:

$$[\alpha]_D^{18} = -0.70^\circ \times 1.5404 / 0.5 \times 0.0450 \times 1.470 = -32.72^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

2. Voll-benzoat aus Benzoglucosyl-alizarin:

$$[\alpha]_D^{18} = -1.06^\circ \times 1.5156 / 1 \times 0.0326 \times 1.468 = -33.35^\circ \text{ (in Chloroform).}$$

#### Versuche zur Methylierung der primären Acetate der Oxy-glucocy-anthrachinon-9-imine.

1-Acetoxy-2-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imin: 1 g der Verbindung wurde in 30 ccm absol. Chloroform (mit Bicarbonat und Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und 2-mal über Phosphor(V)-oxyd destilliert) mit 3.0 g trockenem Silberoxyd und 3 ccm getrocknetem Jodmethyl unter Feuchtigkeits-Ausschluß am Rückflußkühler gekocht. Die anfangs fast farblose Lösung wird im Laufe von 4 Stdn. hellgelb. Farbenreaktion mit Alkali: kirschrot. Nach Entfernen der Silbersalze wurde die Lösung eingedampft und der Rückstand aus Alkohol-Essigester einigemal umkrystallisiert. So konnten aus dem Gemisch 0.2 g unverändertes Ausgangsmaterial (kressengelbe Farbenreaktion mit Alkali, Schmp. 217°, Misch-Schmp. 216–217°, smaragdgrüne Schmelze) und 0.35 g Acetoglucoxy-acetyl-alizarin (kirschrote Farbenreaktion, Schmp. 195–196°, Misch-Schmp. 192–195°, hellgelbe Schmelze) gewonnen werden.

1-Oxy-8-acetoglucoxy-anthrachinon-9-imin: Kocht man in obigem Ansatz oder auch in absol. Aceton 4 Stdn., so wird die anfangs carminrote Lösung allmählich gelblich-braun. Die Färbung mit Alkali ist nach dieser Zeit verschwunden. Die filtrierte und eingedampfte Lösung hinterläßt einen dunkelbraunen Sirup, der, in warmem Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle gereinigt, 0.65 g goldgelber Nadelchen liefert, die, aus Essigester-Alkohol nochmals umkrystallisiert, den Schmp. 227° zeigen; Misch-Schmp. mit 1-Methoxy-8-acetoglucoxy-anthrachinon: 227°; keine Färbung mit Alkali.

Dem Országos Természettudományi Tanács (Ungarischer Landes-Ausschuß für Naturwissenschaftliche Forschung) sei für die materielle Förderung der Arbeit auch an dieser Stelle ergebenst gedankt.