

VI. Essigsäure-benzylamid.

Chlorbenzylat des 1-Benzyl-2-methyl-glyoxalins: Im Gegensatz zu den Basen aus Acet- und Propionyl-äthylamid trat beim Abscheiden der Base mit verd. Ammoniak keine Hydrolyse ein. Es wurden ca. 70% der zu erwartenden Menge als dickflüssiges Öl erhalten, das sich sehr rasch bei Zimmer-Temperatur in das quartäre Salz umlagerte. Das nur schwach hygroskopische Chlorbenzylat krystallisierte aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 208°.

0.1588 g Sbst.: 0.0743 g AgCl. -- C₁₈H₁₉N₂Cl. Ber. Cl 11.87. Gef. Cl 11.57.

Die thermische Zersetzung ließ sich hier wegen des hohen Schmelzpunktes schlecht durchführen, auch konnte nicht vermieden werden, daß sich die Komponenten zum größten Teil wieder in der Vorlage vereinigten.

68. Alexander Müller: Kuppelung der Oxy-anthrachinone mit Salicin.

[Aus d. Ungar. Biolog. Forschungs-Institut, Tihany.]
(Eingegangen am 8. Januar 1932.)

Das Studium der Zucker-Verbindungen der Oxy-anthrachinone führte zu der Erkenntnis, daß der Anthrachinon-Rest mit Ammoniak beständige stickstoff-haltige Produkte liefert, falls die aktive Gruppe der Hydroxyl-Carbonyl-Komplexe (9)-1.2 oder 1-(9)-8 durch Zucker besetzt ist¹⁾. Ist dagegen das besetzende Radikal ein einfacher Alkylrest, oder ist das glucosyierte Hydroxyl aus den Stellen 2 bzw. 8 nach 3 oder 7 oder noch weiter verschoben, also der Innerkomplex zerstört, so entstehen mit Ammoniak unter den angewendeten Versuchs-Bedingungen nur die unbeständigen, meistens schon an der Luft zerfallenden Ammoniumsalze²⁾.

Das Verhalten eines Oxy-anthrachinon-Abkömmings gegen Ammoniak ist also einerseits durch die mögliche Innerkomplex-Bildung, anderseits aber auch durch die Besetzung des aktiven Hydroxyls in diesem Innerkomplex bestimmt. Ob hier auch die Art und der Aufbau, oder lediglich die „Schwere“, d. h. Molgewicht und Raum-Erfüllung, des besetzenden Radikals die Reaktionsfähigkeit dem Ammoniak gegenüber beeinflußt, soll einstweilen dahingestellt bleiben. Wie aus der Literatur zu entnehmen ist, wirken die meisten, bisher bekannten Radikale in den aktiven Hydroxylen, soweit sie auf diese Eigenschaft überhaupt geprüft worden sind, nicht im Sinne der Stickstoff-Stabilisierung durch gemeinsame Betätigung des α-Hydroxyls und des ihm benachbarten Carbonyls im Anthrachinon-Kern. Dies ist bis jetzt unter den verwendeten Versuchs-Bedingungen eigentlich nur für die Zuckergruppe experimentell festgelegt.

Vergleicht man nun die Oxy-anthrachinon-glucoside miteinander, so läßt sich erkennen, daß bei dem Alizarin-glucosid (I) und dem Xanthopurpurin-glucosid (II), ebenso wie auch bei dem Chrysazin-glucosid

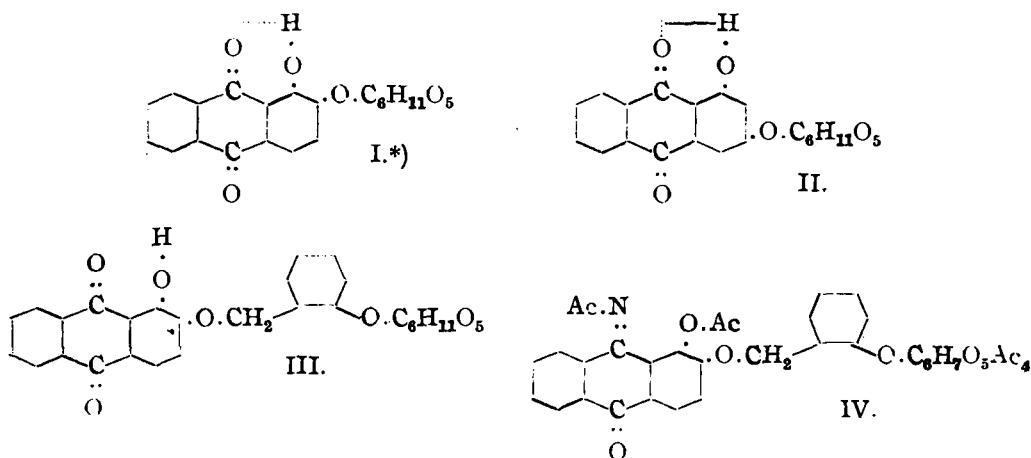
¹⁾ E. Glaser, O. Kahler, B. 60, 349 [1927]; A. Müller, B. 64, 1057, 1410 [1931].

²⁾ A. Müller, B. 64, 1410 [1931]; vergl. ferner die Untersuchungen über Verbindungen nicht-substituierter Oxy-anthrachinone mit Ammoniak: E. Briner, A. Mori, Helv. chim. Acta 11, 926 [1928]; E. Briner, H. Kuhn, Arch. Sciences physiques nat., Genève [5] 11, Suppl. 154 [1929], C. 1930, I 1464; Helv. chim. Acta 12, 1067 [1929].

und dem *m*-Benzdioxy-anthrachinon-glucosid, die Verschiebung des zucker-tragenden Hydroxyls um ein einziges Kohlenstoffatom die Veränderung der Affinität zum Ammoniak zur Folge hat. Wenn diese Erscheinung nun tatsächlich auf dem Ausfall der Fähigkeit, die genannten Innerkomplexe zu bilden, beruht, so wäre zu erwarten, daß das Ammoniak-Bindungsvermögen erhalten bleibt, wenn die Verschiebung des Zucker-Restes so erfolgt, daß dadurch die für die Komplexbildung erforderliche Konstellation keine wesentliche Veränderung erleidet. Zur Prüfung dieser Annahme muß also die Zuckerguppe unter Zwischenschaltung irgendeiner fremden Kohlenstoffkette in das aktive Hydroxyl eingeführt werden.

Dieser Forderung leistet das Salicin als Ausgangs-Verbindung Genüge, da seine primäre Alkoholgruppe im Saligenin-Rest, nach den Untersuchungen von Zemplén³⁾, in vieler Hinsicht die Funktionen eines Lactol-Hydroxyls ausübt. Das durch die Einwirkung von Bromwasserstoff-Eisessig auf Penta-acetyl-salicin entstehende Aceto-brom-salicin stellt also ein Aceto-glucosylbromid dar, dessen bewegliches Brom-Radikal unter *ortho*-Zwischenschaltung einer Benzylgruppe an den Zuckerrest gebunden ist. Wenn die Kuppelung des betreffenden Oxy-anthrachinons mit dieser Verbindung ausgeführt wird, so ist damit eine Fernwirkung der Glucoxylgruppe auf das im Innerkomplex befindliche Carbonyl, unter Vermittlung des *o*-Benzylrestes, erzielt (III).

Diese Reaktion läßt sich, wie aus dem Versuchs-Teil zu entnehmen ist, in der üblichen Weise ausführen. Die entstehenden [*o*- β -Acetoglucoxybenzyl]-äther (Aceto-salicoside) haben viel Ähnlichkeit mit den ein-



³⁾ Die angebrachten Punktlinien haben rein formalen Charakter und sollen die innerkomplexen Beziehungen der betreffenden Atomgruppen festlegen; vergl. B. 64, 1057 [1931].

fachen, glucosierten Oxy-anthrachinonen, geben mit Alkalien die bekannte kirschrote Färbung, lassen sich acylieren und durch Verseifung in die freien Verbindungen überführen usw. Zu diesen Versuchen wurden Alizarin und Chrysazin herangezogen.

³⁾ G. Zemplén, B. 53, 996 [1920].

Bei der Behandlung mit Ammoniak werden die Aceto-salicoside glatt entacetyliert. Die Löslichkeit der entstehenden Produkte ist in Methanol etwas geringer, als bei den reinen Glucosiden, und dies macht die Arbeit bei höheren Temperaturen, im Bombenrohr, erforderlich. Der Chrysazin-Abkömmling gibt schon bei gelindem Erwärmen mit methanolischem Ammoniak ein prachtvoll krystallisiertes, tiefrotes Imin, das bei 100° in ein hellrotes, wasser-freies Produkt übergeht. Die entsprechende Alizarin-Verbindung entsteht erst nach 1-stdg. Erhitzen auf 100°. Wird die Einwirkungsduer bei letzterer Verbindung kürzer gewählt, so entstehen uneinheitliche Produkte, und der Stickstoff-Gehalt bleibt viel zu gering. Das Verhalten dieser Imine bei der Krystallisation und ihr Gehalt an Krystall- und Hydrat-Wasser zeigen eine weitgehende Analogie zu dem der reinen Glucosid-Imine. So ist das Imin der Chrysazin-Verbindung leicht wasser-frei zu erhalten, die Alizarin-Verbindung behält dagegen auch bei schärfstem Trocknen 1 Mol. Hydrat-Wasser.

Werden die gewonnenen Imine der Salicoside bei Wasserbad-Temperatur mit Essigsäure-anhydrid und wasser-freiem Natriumacetat acetyliert, so entsteht ein smaragdgrünes, schwerlösliches, amorphes Produkt, wie bei den entsprechenden Glucosiden⁴⁾. Auffallend ist aber, daß die Acetylierung in Pyridin-Essigsäure-anhydrid nur bei dem Chrysazin-9-imin-salicosid völlig analog wie beim Glucosid-Abkömmling verläuft. Hier wird nämlich nur der Zuckerrest, nicht aber auch das inaktive Hydroxyl acetyliert. Bei dem Alizarin-9-imin-salicosid führt die Reaktion zur Bildung einer Verbindung, die das voll acetylierte, sekundäre Acetat (IV) darstellt und, wie der entsprechende Glucosid-Abkömmling⁴⁾, hellgrüne Farbe hat. Diese Annahmen wurden durch Spaltung der gewonnenen Acetate mit verd. Mineralsäuren auf ihre Richtigkeit geprüft. Der Stickstoff spaltet sich dabei, wie früher bei den Glucosiden beschrieben, unter Bildung der stickstoff-freien Acetate ab: das acetylierte Imin des Chrysazin-salicosids gibt Acetosalicosyl-chrysazin, das des Alizarin-salicosids Acetosalicosyl-acetyl-alizarin. Damit ist also die Haftstelle des Stickstoffs in dem Imin des Alizarin-salicosids eindeutig, in dem des Chrysazin-salicosids mit großer Wahrscheinlichkeit festgelegt.

Wie ein besonderer Versuch beim Aceto-salicosid des Alizarins zeigte, ist auch die Methylierung des inaktiven Hydroxyls glatt durchzuführen⁵⁾.

Die Reaktionen lehren also, daß die Verschiebung des Zuckerrestes innerhalb des Komplexes (sogar um mehrere Kohlenstoffatome) das Ammoniak-Bindungsvermögen des als Aglykon funktionierenden Oxy-anthrachinon-Restes wenig verändert; nimmt man dagegen die Verschiebung so vor, daß dabei der Komplex auseinanderfallen muß, so ist die Verbindung trotz des „freien“ Hydroxyls nicht mehr imstande, Ammoniak unter Imin-Bildung festzuhalten.

Des weiteren sollen die Alkyläther des Alizarins bei höheren Temperaturen der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt und auch andre, vor allem sauerstoff-haltige Gruppen daraufhin untersucht werden, ob sie den Zuckerrest bei der Ammoniak-Bindung in den Oxy-anthrachinonen ersetzen können; ich hoffe, auf diese Weise einen Einblick in die Art und den Aufbau des Innerkomplexes zu gewinnen.

⁴⁾ A. Müller, B. 64, 1410 [1931].

⁵⁾ vergl. dazu: A. Robertson, Journ. chem. Soc. London 1930, 1136; A. Müller, B. 64, 1057 [1931].

Beschreibung der Versuche.

1,2-Dioxy-anthrachinon-2-[α - β -acetoglucoxy-benzyl]-äther
(2-Acetosalicosyl-alizarin).

6 g reinstes, sublimiertes Alizarin und 30 g Aceto-brom-salicin (etwa 200-proz. Überschuß) werden mit 90 ccm trockenem Chinolin übergossen; fügt man dann in kleinen Portionen gut getrocknetes Silberoxyd hinzu, so wird die Mischung unter Selbsterwärmung langsam dickflüssig, und die ursprüngliche blaulila Färbung mit Alkali erhält einen roten Stich. Wenn insgesamt 15 g Silberoxyd eingerührt sind, wird der Kolben für 3 Stdn. beiseite gestellt, dann der Inhalt mit 150 ccm Chloroform herausgelöst, von den Silbersalzen abfiltriert und mit 200 ccm 5-proz. Schwefelsäure gewaschen. Es wird dadurch auch eine Menge unveränderten Alizarins entfernt, und die abgetrennte Chloroform-Schicht zeigt mit Alkali nunmehr rote Färbung. Sie wird bis zum dicken Sirup eingeengt und in heißem Alkohol-Essigester 1:1 gelöst. Das auskrystallisierende Rohprodukt wird abgesaugt und unter reichlichem Zusatz von Tiere Kohle aus Alkohol-Essigester umgelöst. Die Ausbeute beträgt 8.7 g oder 60% d. Th. (auf Alizarin berechnet).

Die Substanz besteht aus langen, goldgelben Nadeln. Schmp. 188°. Sie ist in Chloroform, Aceton, heißem Benzol, Essigester, Eisessig gut, in heißem Alkohol schwerer, in kaltem Alkohol, Äther, Wasser und Petroläther unlöslich. Sie gibt mit Alkalien eine kirschrote Farbenreaktion. Beim Kochen in 50-proz. Alkohol mit wenig verd. Salzsäure entsteht Alizarin in theoretischer Ausbeute.

Zur Analyse wurde die Verbindung bei Zimmer-Temperatur über Phosphor(V)-oxyd im Vakuum-Exsiccator getrocknet. 4.233, 3.980, 4.498 mg Sbst.: 9.590, 8.990, 10.160 mg CO₂, 1.890, 1.790, 1.950 mg H₂O.

C₃₅H₃₂O₁₄ (676.26). Ber. C 62.11, H 4.77.

Gef., 61.79, 61.60, 61.59, .. 5.00, 5.03, 4.85.

$$[\alpha]_D^{20} = -0.43^{\circ} \times 1.5432 / 0.5 \times 0.0346 \times 1.480 = -25.91^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = -0.79^{\circ} \times 1.5696 / 0.5 \times 0.0646 \times 1.463 = -26.19^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

2-Acetosalicosyl-1-acetyl-alizarin: Wird die obige Verbindung in der 30-fachen Menge Essigsäure-anhydrid-Pyridin 1:2 gelöst und 12 Stdn. stehen gelassen, so scheidet sich auf Wasser-Zusatz das Voll-acetat in hellgelben Flocken aus, die aus Essigester-Alkohol umkrystallisiert werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Schmp. 198°.

4.178, 4.752, 4.515 mg Sbst.: 9.470, 10.730, 10.200 mg CO₂, 1.930, 2.140, 1.980 mg H₂O.

C₃₇H₃₄O₁₅ (718.27). Ber. C 61.81, H 4.77.

Gef., 61.81, 61.58, 61.60, .. 4.85, 5.04, 5.16.

2-Salicosyl-alizarin: 1.5 g Acetosalicosyl-alizarin (Schmp. 188°) wurden mit 50 ccm heißem Alkohol übergossen; als dann auf dem siedenden Wasserbade 100 ccm 1-proz. Natronlauge zugefügt wurden, schied sich das Natriumsalz in roten Flocken aus. Nach 5 Min. langem Erwärmen wurde Eisessig bis zum Farbenumschlag zugetropft und die etwas gallertige, verseifte Substanz nach dem Erkalten abgesaugt, aus 50 ccm Eisessig umgelöst und auf der Nutsche mit Alkohol und Äther gewaschen. Man erhält so die freie Verbindung in Form eines orangefarbenen, 0.8 g wiegenden Krystall-pulvers. Ausbeute 70% d. Th. Sie ist in heißem Eisessig gut, in heißem Alkohol, heißem Wasser ziemlich, in den übrigen organischen Lösungsmitteln schwer bis nicht löslich. Schmp. 267–269°. Die Verbindung enthält mehrere

Mol. Krystallwasser, und selbst beim längeren Trocknen in der Pistole über Phosphor(V)-oxyd bei 100° bleibt $\frac{1}{3}$ Mol. Krystallwasser haften.

4.772, 4.462, 4.670 mg Sbst.: 10.915, 10.205, 10.720 mg CO₂, 2.120, 1.950, 2.110 mg H₂O.



Gef. .. 62.37, 62.37, 62.61, .. 4.97, 4.89. 5.06.

Ammoniak-Behandlung des 2-Acetosalicosyl-alizarins und Acetylierung der Einwirkungsprodukte.

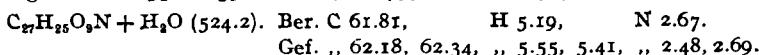
I. Einwirkung des Ammoniaks bei 0°: 1.0 g Acetosalicosyl-alizarin wurde in 200 ccm trockenem Methanol aufgeschwemmt und unter Eiswasser-Außenkühlung ebenfalls getrocknetes Ammoniak-Gas zugeleitet. Das Lösungsmittel färbt sich kirschrot, und die gelben Nadeln gehen zum Teil in Lösung, aber es erfolgt gleichzeitig die Ausscheidung eines roten, gallertartigen Produktes. Nach 3 Tage langem Stehen ist die Ausgangs-Verbindung verschwunden. Die rote Gallerie wird abgesaugt, mit Chloroform ausgekocht und getrocknet. Ausbeute 0.75 g. Bei der Analyse ergaben sich nur sehr niedrige, und bei verschiedenen Proben beträchtlich schwankende Stickstoff-Werte. Diese Methode also, die beim Acetoglucosyl-alizarin sehr glatt zu der entsprechenden Imin-Verbindung führt, ist im Falle des Acetosalicosids ungeeignet.

II. Kurze Einwirkung des Ammoniaks bei 100°: 0.5 g Acetosalicosyl-alizarin wurden mit 20 ccm ammoniak-gesättigtem Methanol im Bombenrohr auf 100° erhitzt, bis völlige Lösung eintrat. Reaktionsdauer 20 Min. Beim Abkühlen schied sich ein rotes, gallertiges, doch gut absaugbares Produkt aus, das 2-mal mit Chloroform ausgekocht und dann mit Alkohol gewaschen wurde. Ausbeute 0.3 g. Diese Verbindung ist nicht krystallin, sondern stellt ein tief braunrotes, fast schwarzes Pulver dar, das von heißem Eisessig nicht mit kirsch-roter, sondern mit orange-roter Farbe gelöst wird. In verd. Alkohol ist das Produkt sehr schwer, in Dioxan etwas besser, in Pyridin ziemlich gut, in den anderen Lösungsmitteln nicht löslich. Aus viel 50-proz. Alkohol lässt es sich umlösen, doch nur unter ziemlichen Verlusten. Mit Mineralsäuren liefert es langsam Salicosyl-alizarin. Der Schmp. schwankt bei den verschiedenen Proben zwischen 250° und 257°. Die Analysen-Werte zeigen eine ebenfalls nicht unbeträchtliche Streuung, wobei dann die Kohlenstoff- und die Stickstoff-Werte zu niedrig erscheinen. Es liegt in dem Produkt allem Anschein nach ein Gemenge des Imins und des freien Salicosids vor.

Wird dieses Produkt in der 10-fachen Menge Essigsäure-anhydrid-Pyridin 1:7 gelöst, so blaßt die rote Farbe rasch ab, um nach einigen Viertelstunden nach gelb umzuschlagen; nach längerem Stehen wird sogar eine grünliche Farbe angenommen. Nach 2-stdg. Stehen wurde viel Wasser zugefügt und damit ein hellgelbes, gallertiges Produkt abgeschieden, das nach Reinigung den Schmp. 198° zeigt; Misch-Schmp. mit einer Probe Acetosalicosyl-acetyl-alizarin 196—198°. Die Ausbeute beträgt 0.12 g.

III. Längere Einwirkung des Ammoniaks bei 100°: 1.0 g Acetosalicosyl-alizarin wurde mit 100 ccm ammoniak-gesättigtem (0°) Methanol in ein Bombenrohr eingeschmolzen und auf 100° erhitzt. Nach erfolgter, vollständiger Lösung wurde diese Temperatur noch 1 Stde. beibehalten und dann ganz langsam abgekühlt. Hierbei fiel eine dunkelrote, krystalline Verbindung aus, die auf der Nutsche gründlich gewaschen und dann bei 50° getrocknet wurde. Ausbeute 0.7 g oder etwa 90% d. Th. Schmp. 250—251°.

Zur Analyse wurde die Substanz in der Pistole über Phosphor(V)-oxyd bei 100° getrocknet. 4.132, 4.430 mg Sbst.: 9.420, 10.130 mg CO₂, 2.050, 2.140 mg H₂O. — 7.170, 5.780 mg Sbst.: 0.153, 0.135 ccm N (20°, 757 mm; 22°, 757 mm).

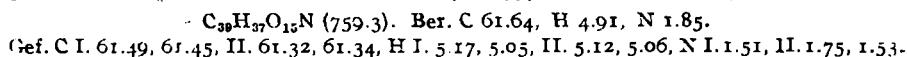


In Eisessig löst sich die Verbindung mit prachtvoller kirschroter Farbe, im Gegensatz zu dem vorhin erwähnten Einwirkungsprodukt. Aus dieser Lösung fällt Wasser die Substanz unverändert wieder aus. Die Löslichkeits-Verhältnisse sind denen der vorigen Produkte ähnlich. Wenn die Verbindung mit heißem Eisessig übergossen und mit wenig konz. Salzsäure versetzt wird, so geht sie mit hellgelber Farbe in Lösung und scheidet sich auf Wasser-Zusatz als gelbe Gallerte wieder aus, die nach Reinigung den Schmp. 267° des freien Alizarin-salicosids zeigt.

Bei der Acetylierung verhält sich die Substanz höchst charakteristisch: Wenn 0.3 g davon in 7 ccm heißem Pyridin aufgeschwemmt werden, so entsteht eine teilweise Lösung, der dann 3 ccm Essigsäure-anhydrid zugefügt werden. Die vollständige Lösung erfolgt recht langsam, unter Entstehung einer schönen, dunkel-smaragdgrünen Farbe. Wird nach 36 Stdn. in Wasser gegossen, so scheidet sich ein hellgrünes, nicht deutlich krystallisiertes Produkt aus. Ausbeute etwas mehr als 0.3 g.

Die Verbindung ließ sich bisher nicht umkrystallisieren. Sie verfärbt sich, in der Capillare erhitzt, gegen 185° und schmilzt bei 205° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Von Chloroform, Essigester und Eisessig wird die Substanz leicht gelöst. In heißem Alkohol geht die grüne Farbe der Lösung von grün über rötlich-braun in gelb über, und auf Wasser-Zusatz scheiden sich farblose Flocken ab, die nicht näher untersucht wurden.

Zur Analyse wurde das grüne Acetat in der Pistole über Phosphor(V)-oxyd bei 80° getrocknet. Die erhaltenen Werte passen auf das 1-Acetoxy-2-acetoglucoxy-N-acetyl-anthrachinon-9-imin (IV): I. Präparat: 4.505, 4.830 mg Sbst.: 10.160, 10.880 mg CO₂, 2.080, 2.180 mg H₂O. — 6.330 mg Sbst.: 0.083 ccm N (22°, 757 mm). — II. Präparat: 4.584, 4.687 mg Sbst.: 10.310, 10.510 mg CO₂, 2.100, 2.120 mg H₂O. — 5.810, 6.100 mg Sbst.: 0.088, 0.081 ccm N (22°, 757 mm; 22°, 757 mm).



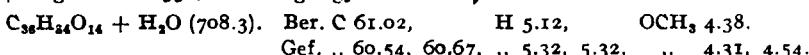
Wird mit der 10-fachen Menge Alkohol und der gleichen Menge konz. Ammoniaksäure 5 Min. gekocht, so verändert sich die grüne Farbe der Lösung erst nach Stundenlangem Stehen, und es scheiden sich auf Wasser-Zusatz die Kryställchen des voll-acetylierten Alizarin-salicosids ab: Schmp. 198°, Misch-Schmp. 197—198°.

Methylierung des 2-Acetosalicosyl-alizarins.

3.0 g Acetosalicosyl-alizarin wurden mit 6 g trocknen Silberoxyd und 7 ccm Jodmethyl in 60 ccm trockenem Aceton am Rückflußkühler 1½ Stdn. in gelindem Sieden gehalten. Nach dieser Zeit ist die kirschrote Farbenreaktion mit Alkali verschwunden. Die hellgelbe Lösung wird von den Silbersalzen abfiltriert, mit Tierkohle von der feinen Silber-Suspension befreit und unter Minderdruck eingedampft. Der blasige, amorphe Rückstand wird aus 100 ccm heißem Essigester-Alkohol 1:2 in hellgelben, glitzernden Nadeln erhalten. Ausbeute 2.2 g (70% d. Th.).

Die Substanz ist in Aceton, Chloroform und Essigester leicht, in Alkohol schwer, in Äther, Petroläther und Wasser nicht löslich. Sie gibt mit verd. Alkali erst nach längerem Stehen eine kirschrote Färbung, wohl infolge Hydroyse. Am Licht liegend, färben sich die gelben Krystalle an der Oberfläche braun. Die Verbindung schmilzt, nach Sintern bei 85° , unscharf bei $126-128^{\circ}$. Sie enthält auch nach dem Trocknen im Vakuum bei Zimmer-Temperatur über Phosphor(V)-oxyd 1 Mol. Krystall-Wasser.

4.315, 4.588 mg Sbst.: 9.580, 10.210 mg CO₂, 2.050, 2.180 mg H₂O. — 26.210, 17.740 mg Sbst.: 8.550, 6.100 mg AgJ.



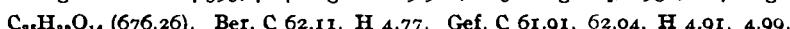
$$[\alpha]_D^{20} = -0.83^{\circ} \times 1.5382 / 0.5 \times 0.0420 \times 1.470 = -41.35^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = -1.75^{\circ} \times 1.5958 / 0.5 \times 0.0922 \times 1.441 = -42.05^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

1.8 - Dioxy - anthrachinon - 8 - [o - β - acetoglucooxy - benzyl] - äther (8-Acetosalicosyl-chrysazin).

Diese Verbindung wurde wie das entsprechende Acetosalicosyl-alizarin hergestellt. 33 g Aceto-brom-salicin wurden mit 6 g Chrysazin in 90 ccm Chinolin durch Zugabe von 15 g Silberoxyd zur Reaktion gebracht. Nach der üblichen Aufarbeitung setzt der Destillations-Rückstand auf Zusatz von wenig heißem Alkohol das Kuppelungsprodukt als Krystallkruste ab, die aus Essigester-Alkohol 1:1 umkrystallisiert wird. Lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 159° . Ausbeute 12.0 g (83% d. Th.). Die Verbindung ist im allgemeinen durchweg löslicher, als die entsprechende Alizarin-Verbindung. Sie gibt mit Alkali die kirschrote Färbung.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Phosphor(V)-oxyd bei Zimmer-Temperatur getrocknet. 4.395, 4.642 mg Sbst.: 9.980, 10.560 mg CO₂, 1.930, 2.070 mg H₂O.

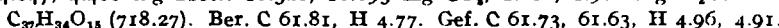


$$[\alpha]_D^{20} = -0.90^{\circ} \times 1.5366 / 0.5 \times 0.0308 \times 1.476 = -60.83^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

$$[\alpha]_D^{20} = -1.52^{\circ} \times 3.0652 / 0.5 \times 0.1052 \times 1.467 = -60.29^{\circ} \text{ (in Chloroform).}$$

8-Acetosalicosyl-1-acetyl-chrysazin: Wird die oben beschriebene Verbindung in Essigsäure-anhydrid-Pyridin 1:7 gelöst, 12 Stdn. stehen gelassen und nachher Wasser zugesetzt, so lässt sich das Voll-acetat ausfällen und durch Umlösen aus Essigester-Alkohol in langen, fahlgelben Krystallnadeln gewinnen. Schmp. $206-207^{\circ}$.

4.647, 4.466 mg Sbst.: 10.520, 10.095 mg CO₂, 2.060, 1.960 mg H₂O.

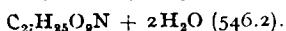


Ammoniak-Behandlung des 8-Acetosalicosyl-chrysazins und Acetylierung der Einwirkungsprodukte.

I. 0.30 g Acetosalicosyl-chrysazin werden mit 30 ccm bei 0° mit Ammoniak gesättigtem Methanol übergossen und in einer Druckflasche auf $60-80^{\circ}$ erwärmt. Nach erfolgter Lösung wird das Erwärmen unterbrochen. Beim Stehen bei Zimmer-Temperatur scheiden sich schon nach kurzer Zeit dunkelrote Rosetten aus, die nach 12 Stdn. abgesaugt werden. Ausbeute 0.22 g. Schmp. 215° .

Die Verbindung enthält 2 Mole Krystallwasser, das im Vakuum über Phosphor(V)-oxyd schon bei Zimmer-Temperatur entweicht. Die luft-trockne Substanz ergab folgende

Werte: 4.536, 4.185 mg Sbst.: 9.845, 9.080 mg CO₂, 2.270, 2.140 mg H₂O. — 5.520, 5.670 mg Sbst.: 0.114, 0.123 ccm N (22°, 757 mm; 22°, 757 mm). — 12.820, 21.950 mg Sbst.: 0.920, 1.640 mg H₂O.

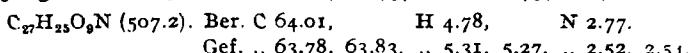


Ber. C 59.65, H 5.38, N 2.57, H₂O 6.63.
Gef., 59.19, 59.17, .. 5.60, 5.72, N 2.38, 2.50, .. 7.47, 7.18.

Die Substanz wird von heißem Eisessig mit orangeroter Farbe gelöst. Die Lösung ist wochenlang beständig. In anderen Lösungsmitteln ist die Verbindung schwer- bis unlöslich. Ihre Acetylierung liefert die gleichen Ergebnisse, die weiter unten erwähnt sind.

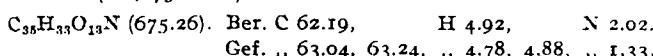
II. 4.0 g Acetosalicosyl-chrysazin, mit 400 ccm ammoniak-gesättigtem Methanol im Bombenrohr 2 Stdn. auf 100° erhitzt, geben eine kirschrote Lösung, aus welcher hell carminrote, krystalline Flocken ausfallen, die sich beim Abkühlen vermehren. Ausbeute 2.8 g. Schmp. 245°. Auch diese Substanz löst sich in Eisessig mit orangeroter Farbe. Ihr Verhalten ist übrigens dem des obigen Produktes völlig gleich.

Zur Analyse wurde das Produkt in der Pistole über Phosphor(V)-oxyd bei 100° getrocknet. 4.365, 4.694 mg Sbst.: 10.210, 10.985 mg CO₂, 2.070, 2.210 mg H₂O. — 7.560, 7.275 mg Sbst.: 0.165, 0.116 ccm N (22°, 757 mm; 22°, 757 mm).



Acetylierung: 2.6 g dieses 1.8-Dioxy-anthrachinon-9-imin-8-[α - β -glucoxy-benzyl]-äthers werden durch Schütteln in 150 ccm Pyridin und 30 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst. Die dunkel orangefarbene Lösung verändert ihre Farbe in 24 Stdn. nicht. Auf Wasser-Zusatz scheidet sich ein braunroter, nicht krystalliner Niederschlag aus, der luft-trocken 1.6 g wiegt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol ließ sich eine kleine Menge Acetosalicosyl-acetyl-chrysazin isolieren, und als Hauptprodukt eine in rotbraunen Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmp. 140—142°. Diese stellt den 1.8-Dioxy-anthrachinon-9-imin-8-[α - β -acetoglucoxy-benzyl]-äther dar, doch ist er trotz wiederholter Reinigung noch mit dem Voll-acetat des Salicosyl-chrysazins verunreinigt, was an den schlecht stimmenden Analysen-Zahlen ersichtlich ist.

5.152, 4.514 mg Sbst.: 11.910, 10.470 mg CO₂, 2.200, 1.970 mg H₂O. — 7.590 mg Sbst.: 0.088 ccm N (22°, 751 mm).



Die Krystalle nehmen in feuchtem Zustande einen carminroten Anflug an. Sie lösen sich in Eisessig und auch in konz. Ameisensäure mit orangefarbener Farbe; außerdem sind sie löslich in Chloroform, Aceton, Essigester unlöslich in Wasser. Durch Hydrolyse mit etwas verd. Salzsäure in Alkohol, wobei, wie ein besonderer Versuch zeigte, Acetosalicosyl-acetyl-chrysazin überhaupt nicht angegriffen wird, scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine goldgelbe Substanz aus, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Essigester-Alkohol als Acetosalicosyl-chrysazin (Schmp. 159°, Misch-Schmp. 157—158°) erkannt wurde. Dadurch scheint also die Struktur des stickstoffhaltigen Acetats festgelegt zu sein..

Beim Kochen einer alkohol. Lösung mit Salzsäure entsteht Chrysazin (Schmp. 191°).

Wird das Imin mit wasser-freiem Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid auf dem siedenden Wasserbade 1—2 Stdn. erhitzt, so entsteht nicht das beschriebene Acetat, sondern es scheiden sich auf Wasser-Zusatz dunkel-grüne Flocken des Anthrapyridon(?) -Derivates ab.

Diese Arbeit wurde mit materieller Unterstützung des Országos Természettudományi Tanács (Ungarischer Landes-Ausschuß für Naturwissenschaftliche Forschung) ausgeführt. Mein ergebenster Dank für die gewährten Mittel sei auch an dieser Stelle ausgesprochen.

69. Hermann O. L. Fischer und Erich Baer:
Über die 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure.

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

(Eingegangen am 13. Januar 1932.)

Eine einheitliche Phosphorsäure-Verbindung des Glycerins haben auf synthetischem Wege bekanntlich E. Fischer und Pfähler¹⁾ gewonnen, indem sie Aceton-glycerin mit Phosphoroxychlorid und Chinolin oder Pyridin phosphorylierten und nachträglich die schützende Acetongruppe mit verd. Säuren abspalteten. Es lag nahe, das von uns entdeckte Methyl-cyclo-acetal des Glycerinaldehyds²⁾ in analoger Weise zur Bereitung der 3-Glycerinaldehyd-phosphorsäure zu verwenden. Die Phosphorylierung gelang auch programmäßig und führte zu I; bei dem Versuch aber, die Methylgruppe durch Mineralsäuren abzuspalten, konnten wir keine Bedingungen ermitteln, unter denen die Phosphorsäure in ausreichender Menge an den Glycerinaldehyd gebunden blieb.

Zu besseren Resultaten kamen wir dagegen, als wir das Benzyl-cyclo-acetal des Glycerinaldehyds (II) in der üblichen Weise phosphorylierten (III) und den Benzylrest durch Reduktion mit Palladium und Wasserstoff entfernten³⁾. Als Vorversuch gelang uns überraschend leicht die Aufspaltung des Acetyl-glycerinaldehyd-benzyl-cycloacetals zu dem bekannten 3-Monoacetyl-glycerinaldehyd⁴⁾. Die reduktive Spaltung des 3-Phosphoryl-benzyl-cycloacetals (III) gelingt ebenfalls bei Zimmer-Temperatur in Eisessig-Lösung in ca. 30—40 Min. (vergl. experimentellen Teil), führte aber bisher noch nicht zu einem krystallisierten Produkt, so daß begreiflicher-

¹⁾ Emil Fischer u. E. Pfähler, B. 53, 1606 [1920].

²⁾ Hermann O. L. Fischer u. C. Taube, B. 60, 1705 [1927].

³⁾ Diese Methode, Benzyläther durch Palladium und Wasserstoff reduktiv zu spalten, ist zuerst in der Alkaloid-Chemie von O. Wolfes u. W. Krauß (Dtsch. Reichs-Pat. 407 487, Kl. 12q; vergl. a. Dtsch. Reichs-Pat. 417 926, Kl. 12q) benutzt worden. Später hat sie Freudenberg, B. 61, 1742, 1759 [1928], in die Zucker-Chemie eingeführt, und in der neuesten Zeit wurde sie häufig zur Spaltung von Benzylidenäthern angewendet, unt. ander. in der Chemie des Glycerins (M. Bergmann u. M. Carter, Ztschr. physiol. Chem. 191, 211 [1930]; M. Carter, B. 63, 1684 [1930]). Die glatte Spaltbarkeit des Acetyl-glycerinaldehyd-benzyl-cycloacetals durch Palladium und Wasserstoff habe ich bereits in einem am 12. Januar 1931 gehaltenen Vortrag mitgeteilt (Ztschr. angew. Chemie, 44, 187 [1931]).

⁴⁾ Hermann O. L. Fischer u. C. Taube, B. 60, 1706 [1927].