321. H. Plath: Ueber Xanthopurpurin.

Seitdem in kurzer Zeit mehrere isomere Bioxyantrachinone bekannt geworden sind, ist es von Wichtigkeit geworden, dieselben in ihren Derivaten genauer kennen zu lernen, um auf diese Weise allmählig eine grössere Zahl sicherer Unterscheidungsmerkmale für die einzelnen zu gewinnen. In diesem Sinne hat mich Herr Prof. Liebermann zu einer etwas eingehenderen Untersuchung des Xanthopurpurins veranlasst.

Diese Verbindung, welche von Schützenberger aus Krapp und durch Reduction des Purpurins, von Liebermann und Fischer aus Purpurinamid dargestellt worden ist, lässt sich am Besten aus Purpurin mittelst Zinnsalz gewinnen. 100 gr. käufliches Purpurin wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und zu der kochenden Flüssigkeit allmählig 100—105 gr. Zinnsalz, ebenfalls in Natron gelöst, hinzugesetzt. Die anfänglich purpurrothe Farbe der Purpurinnatronlösung geht dann schliesslich unter starkem Schäumen der ganzen Flüssigkeit in die gelbrothe des Xanthopurpurinnatrons über. Ein Theil des Xanthopurpurins bildet jedoch eine unlösliche Zinn-Verbindung, so dass es nothwendig wird, den mit Salzsäure gefällten Niederschlag noch einige Zeit mit starker Säure zu kochen. Der gut ausgewaschene Brei wird dann durch Lösen in Barytwasser und Fällern mit Salzsäure weiter gereinigt. Zur Darstellung der Derivate ist es jedoch besser, den Niederschlag aus absoluten Alkohol umzukrystallisiren. Die Ausbeute beträgt 45—50 pCt. der theoretischen. (Gef.: 70.48 pCt. C, 3.73 pCt. H. Ber.: 70.00 pCt. C, 3.33 pCt. H.)

Xanthopurpurin sublimirt in gelbrothen schönen Nadeln, welche bei 262—263° C schmelzen. Aus Eisessig krystallisirt es in prächtig glänzenden derben Nadeln. Das Verhalten gegen Lösungsmittel und gebeizte Zeuge, die Oxydation sowohl in alkalischer Lösung als mit Salpetersäure, die Eigenschaften der Acetylverbindung wurden übereinstimmend mit den Angaben von Schützenberger, Rosenstiehl, Liebermann und Fischer, gefunden.

Das Xanthopurpurin giebt mit einer Lösung von essigsauerm Natron gekocht ein in rothen Nadeln krystallisirendes Salz. Mit Kalk- und Barytwasser bildet dasselbe ebenfalls krystallisirte Verbindungen. Eine Analyse des Kalksalzes, welches in dunklen rothbraunen Nadeln ohne Krystallwasser erhalten wird, ergab $C_{14}H_6(O_2Ca)O_2$. (Gef.: 14.62 pCt. Ca. Ber.: 14.38 pCt. Ca).

Dimethylxanthopurpurin.

Es bildet sich, wenn Xanthopurpurin, Jodmethyl und Kali in molekularen Verhältnissen in geschlossenem Rohr einige Stunden bei 120°

erhitzt werden. Der Rohrinhalt wird dann mit absolutem Alkohol, welcher sich auch schon als Verdünnungsmittel im Rohre befand, ausgekocht, und die Lösung so lange mit Wasser versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird ausgewaschen, und zur Entfernung noch unveränderten Xanthopurpurins mit verdünnter Kalilauge versetzt. Das als schöne hellgelbe Masse zurückbleibende Dimethylxanthopurpurin krystallisirt aus Eisessig, in kleinen hellgelben Nadelchen, welche den Schmelzpunkt $178-180^{\circ}$ besitzen. (Gef.: 71.65 pCt. C, 4.78 pCt. H. Ber.: 71.64 pCt. C, 4.48 pCt. H.)

Diäthylxanthopurpurin.

Man erhält es auf analoge Weise wie die Methylverbindung. Es bildet etwas dunklere Nadeln, welche in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und in Eisessig stark löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 170° . (Gef.: 72.81 pCt. C, 5.65 pCt. H. Ber.: 72.92 pCt. C, 5.40 pCt. H.)

Dibromxanthopurpurin.

Lässt man Brom direkt auf Xanthopurpurin in der Kälte einwirken, so bleibt nach dem Abblasen des überschüssigen Broms ein hellgelber Rückstand, welcher sich in Alkohol schwer, dagegen in Eisessig leicht löst. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisiren dann orangefarbene sternförmig gruppirte Nadeln, welche bei $227-230^{\circ}$ schmelzen, und welche die Analyse als Dibromxanthopurpurin charakterisirt. (Gef.: 41.27 pCt. C, 1.78 pCt. H und 39.74 pCt. Br. Ber.: 42.21 pCt. C, 1.51 pCt. H und 40.20 pCt. Br.)

Dibromxanthopurpurinammonium.

Erhält man durch Kochen der Bromverbindung mit einer Lösung von essigsaurem Ammoniak. Es bildet kleine rothe verfilzte Nadelchen, welche einen prächtigen Metallglanz besitzen. (Gef.: 37.30 pCt. Br. Ber.: 37.04 pCt. Br.)

Dinitroxanthopurpurin.

Diese Verbindung entsteht, wenn rauchende Salpetersäure von specif. Gewicht 1.48 in der Kälte auf Xanthopurpurin einwirkt. Die anfangs gelbrothe Lösung erstarrt nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei der Nitroverbindung. Diese ist in Wasser, leichter in Aether, Alkohol, Eisessig löslich, und wurde aus Letzterem in hellrothen Nadelchen erhalten, deren Schmelzpunkt bei $249-250^{\circ}$ liegt. (Gef.: 50.5 pCt. C, 2.20 pCt. H und 8.62 pCt. N. Ber.: 50.9 pCt. C, 1.82 pCt. H und 8.48 pCt. N.)

Dinitroxanthopurpurinbarium.

Durch Lösen von Dinitroxanthopurpurin in Wasser und Versetzen mit überschüssigen Barytwasser, erhält man dieses Salz in dunklen rothen Nadeln ohne Krystallwassergehalt. (Gef.: 29.21 pCt. Ba. Ber.: 29.46 pCt. Ba.)

Dinitroxanthopurpurinammonium.

Man erhält dieses saure Salz in hellgelben seideglänzenden Nadeln, wenn man die Nitroverbindung in einer kochenden Lösung von essigsaurem Ammoniak löst. Ebenfalls ohne Krystallwasser. (Gef.: 48.30 pCt. C, 2.82 pCt. H und 11.95 pCt. N. Ber.: 48.2 pCt. C, 2.59 pCt. H und 12.50 pCt. N.)

Löst man Xanthopurpurin in conc. Schwefelsäure und leitet durch die dunkle gelbrothe Lösung einen Strom von salpetriger Säure, so verdickt sich schliesslich die ganze Masse zu einem krystallinischen Brei. Diesen giesst man in dünnem Strahle in eine grosse Menge kalten Wassers. Es entsteht dann ein brauner Niederschlag, welchen man wegen der leichten Löslichkeit in Wasser nur annähernd von anhaftender Schwefelsäure befreit und mit Aether aufnimmt. Nach dem Verdunsten des letzteren bleibt ein krystallinischer Rückstand, der aus Eisessig umkrystallisirt, in derben stahlblauen Nadeln anschiesst, welche im durchfallenden Lichte röthlich schimmern. In Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig ist der Körper leicht löslich, er färbt Wolle orange und schmilzt bei 249°.

Eine Analyse ergab: (Gef.: 50.66 pCt. C, 2.10 pCt. H und 8.77 pCt. N. Ber.: 50.90 pCt. C, 1.82 pCt. H und 8.48 pCt. N.)

Der Körper ist also hiernach ebenfalls: Dinitroxanthopurpurin. $\text{C}_{14} \text{H}_6 (\text{NO})_2 \text{O}_2$. Er hat denselben Schmelzpunkt wie der erstere, jedoch ein vollkommen von jenem verschiedenes Aeussere. Ob derselbe mit der ersten Dinitroverbindung identisch, oder ob er ein Isomeres derselben ist, darüber müssen spätere Untersuchungen die der Schluss des Semesters verhinderte, entscheiden. Diese Verbindung giebt übrigens ebenfalls ein schön krystallisirtes Barytsalz.

Vergleicht man das Vorstehende mit den Angaben von Schunk und Römer (dies. Ber. IX, 379) über Anthraflavin- und Isoanthraflavinsäurederivate, so ergibt sich, dass das Purpuroxanthin sich durch seine Abkömmlinge von beiden wesentlich unterscheidet.

Berlin. Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.