5. Amygdalin aus Aepfelkernen.

- a) Spezifische Drehung: Für $c = 1,0317$, $\alpha = -0,85^\circ$; $[\alpha]_D = -41,19^\circ$.
- b) Mol.-Gewicht: $0,5164$ g Substanz in $49,70$ g Wasser gelöst
 $\Delta = 0,045$, $M = 428,8$.
- c) N-Gehalt: $0,3907$ g Substanz: $10,8$ ccm N; $t = 17^\circ$, $b = 755,5$ mm.
Gefunden: $3,18\%$ N.

6. Amygdalin aus Quittenkernen.

- a) Spezifische Drehung: Für $c = 1,0298$, $\alpha = -0,85^\circ$; $[\alpha]_D = -41,27^\circ$.
- b) Mol.-Gewicht: $0,5155$ g Substanz in $49,7076$ g Wasser gelöst
 $\Delta = 0,042$, $M = 453,6$.
- c) N-Gehalt: $0,2180$ g Substanz: $5,8$ ccm N; $t = 9,5^\circ$, $b = 738$ mm.
Gefunden: $3,10\%$ N.

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Bern.

Ueber
die Konstitution natürlicher Chrysazin-Derivate.

Von O. A. Oesterle.

(Eingegangen den 13. V. 1912.)

Von den bisher in Pflanzen aufgefundenen Anthrachinon-Abkömmlingen sind die Chrysophansäure, das Aloe-Emodin und das Rhein sicher als Derivate des Chrysazins erkannt worden¹⁾. Die genannten Substanzen zeigen untereinander insofern engere Beziehungen, als die Chrysophansäure ein homologes Chrysazin darstellt, das Aloe-Emodin als der entsprechende primäre Alkohol betrachtet werden muß und im Rhein die zugehörige Säure vorliegt. Die Seitenkette steht in den drei Verbindungen an ein und derselben Stelle, und es kommt ihr, wie aus zahlreichen Untersuchungen hervorgeht, eine β -Stellung zu. Ob aber der Seitenkette von den beiden β -Stellungen die Stellung 2 oder die Stellung 3 zuzuweisen ist, blieb noch eine offene Frage.

Die Tatsache, daß die Karboxylgruppe des sowohl aus Aloe-Emodin als auch aus Chrysophansäure darstellbaren Rheins nicht

¹⁾ Liebermann und Kostanecki, Ber. d. d. chem. Ges. 19 (1886), 2329. Oesterle und Riat, Arch. d. Pharm. 247 (1909), 416. Oesterle, Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 1911, No. 46.

ohne weiteres abspaltbar ist, hat Fischer, Falco und Groß¹⁾ veranlaßt, diese Gruppe und somit auch die CH_3 -Gruppe der Chrysophansäure und die CH_2OH -Gruppe des Aloe-Emodins in 3 anzunehmen. Aus Gründen, die ich schon früher dargelegt habe, glaubte ich dagegen für die Seitenkette die Stellung 2 befürworten zu dürfen. Meine Auffassung schien auch eine Stütze zu finden in dem Färbevermögen des Rheins. H. R u p e²⁾, welcher Ausfärbungen mit Rhein vornahm, bezeichnet die Verbindung als einen richtigen Farbstoff, der gebeizte und ungebeizte Wolle färbt. Die Eigenschaft auf Beizen zu ziehen, kann, nach K o s t a n e c k i³⁾, den Verbindungen der Anthrachinonreihe durch die zu einem Hydroxyl in Orthostellung befindliche Karboxylgruppe erteilt werden. So färbt z. B. das Xanthopurpurin ($\text{OH}.\text{OH}.\text{1.3.}$) Beizen nicht an, während mit Munjistin ($\text{OH}.\text{COOH}.\text{OH}.\text{1.2.3.}$) auf Eisen und auf Aluminium Färbungen erzielt werden. Da ferner, nach K o s t a n e c k i⁴⁾ diejenigen Oxyanthrachinone nicht färben, welche in jedem Kerne je ein Hydroxyl enthalten, und Chrysazin demnach nicht als Farbstoff betrachtet werden kann, so war es naheliegend, auch in diesem Falle der Karboxylgruppe und namentlich deren Stellung zum Hydroxyl einen wesentlichen Anteil an dem tinktoriellen Verhalten des Rheins zuzuschreiben.

Die Lösung der Frage nach der Stellung der Karboxylgruppe im Rhein mußte auf einem Wege zu erreichen sein, welcher von Robinson und Simonsen⁵⁾ zuerst begangen wurde, und den ich vor einiger Zeit weiter verfolgt habe. Robinson und Simonsen zeigten, daß im Rheindimethyläther die Karboxylgruppe durch den Aminorest ersetzt werden kann, und daß sich aus dem entstandenen Aminodimethoxyanthrachinon in der üblichen Weise entweder Dimethoxyanthrachinon oder Oxydimethoxyanthrachinon bildet. Indem ich, statt vom Rheindimethyläther, vom Rhein selbst ausging, erhielt ich ein Aminodioxyanthrachinon, aus welchem, wenn die Aminogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird, Chrysazin entsteht. Bei dieser Gelegenheit bezeichnete ich das aus Rhein erhältliche Amino-Chrysazin als das zur endgültigen

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 83 (1911), 214.

²⁾ Chemie der natürlichen Farbstoffe, II. Teil, S. 143.

³⁾ Noelting, La vie et les travaux de St. de Kostanecki, Sep.-Abdr. Verhandlg. der schweiz. naturforschenden Gesellschaft, Solothurn 1911, S. 37.

⁴⁾ K o s t a n e c k i, Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885), 2146, vergl. auch Noelting, Ztschr. f. angew. Chem. 1901, 1021.

⁵⁾ Transact. of the Chem. Soc. 95 (1909), 1094.

Aufklärung der Konstitution des Rheins geeignete Material. Ersetzt man in dem Amin die Aminogruppe, welche die Stelle des ursprünglich vorhandenen Karboxyls einnimmt, durch Hydroxyl, so gelangt man zu einem Oxy-Chrysazin, welches, je nachdem sich die Karboxylgruppe im Rhein in Stellung 2 oder 3 befindet, die β -ständige Hydroxylgruppe an der betreffenden Stelle enthält. Die Frage zu entscheiden, ob in diesem Oxy-Chrysazin das 1.2.8- oder das 1.3.8-Trioxyanthrachinon vorliegt, mußte keine Schwierigkeiten bieten, da das erstere von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning¹⁾, Höchst, dargestellt wurde und zum Vergleich herangezogen werden konnte.

Während ich mit dieser Arbeit beschäftigt war, hat L é g e r²⁾ auf andere Weise die Stellung der Seitenkette in den natürlichen Chrysazin-Derivaten ermittelt. Durch zwölfstündiges Erhitzen von Tetranitro-Aloe-Emodin mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,32 erhielt er außer den schon bekannten Einwirkungsprodukten wie Oxalsäure, Pikrinsäure und Chrysamminsäure, die 2.4.6-Trinitro-m-oxybenzoesäure. Diese Säure entsteht, wie L é g e r nachweisen konnte, bei der Aufspaltung der Chrysamminsäure durch Salpetersäure. Er schließt daraus, daß der Chrysamminsäure, die aus Tetranitro-Aloe-Emodin durch Oxydation der CH_2OH -Gruppe zu Karboxyl und Abspaltung von Kohlensäure gebildet wird, die von Robinson und Simonsen³⁾ aufgestellte Formel

zukommt. Bei dieser Annahme kommt für die Seitenkette im Tetranitro-Aloe-Emodin und somit auch im Aloe-Emodin selbst nur die Stellung 3 in Frage.

Den Beweis, daß in der Chrysophansäure die Methylgruppe ebenfalls die Stellung 3 einnimmt, hat L é g e r⁴⁾ vor ganz kurzer Zeit erbracht. Durch Verschmelzen von Chrysophansäure mit Kali-

¹⁾ D. R. P. 195 028, Chem.-Ztg. 1908, Rep., S. 108.

²⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [7], 4 (1911), 241.

³⁾ Chem. Soc. 25, S. 76.

⁴⁾ Journ. de Pharm. et de Chim. [7], 5 (1912), 281.

hydrat bei 250—260° konnte er ein Gemisch verschiedener Säuren gewinnen und es glückte ihm, aus diesem Gemische die symmetrische Oxy-m-phthalsäure zu isolieren. Die Entstehung dieser Säure erklärt sich leicht, wenn die CH_3 -Gruppe, die bei dem Schmelzprozeß zu Karboxyl oxydiert wird, in 3 angenommen wird:

Da sowohl Aloe-Emodin als auch Chrysophansäure¹⁾ bei der Oxydation Rhein liefert, so ist durch die Arbeiten von L é g e r die Stellung der im Rhein befindlichen Karboxylgruppe ebenfalls festgelegt. Ich habe meine Untersuchung gleichwohl zu Ende geführt und bin zu der Bestätigung der von L é g e r gewonnenen Ansichten gelangt.

Die Darstellung des Amino-Chrysazins erfolgte in der früher beschriebenen Weise²⁾. Während sich aus dem Rhein ohne besondere Schwierigkeiten das Säurechlorid und das Säureamid darstellen läßt, verläuft die Ueberführung des Amids in das Amin sehr wenig glatt und liefert nur geringe Ausbeuten. Das Amin wurde durch Auswaschen mit kalter Sodalösung und durch Umkrystallisieren aus Chloroform gereinigt, dann fein gepulvert und in Wasser suspendiert. Zu dem mit Schwefelsäure versetzten Gemisch wurde solange eine Lösung von Natriumnitrit gegeben, bis, nach längerem Stehen, mit Jodkaliumstärkepapier eine Reaktion eintrat. Hierauf wurde während einer Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, der Niederschlag abfiltriert und mit Sodalösung ausgekocht. Aus der erkalteten, filtrierten, tief rot gefärbten Lösung schied sich auf Zu-

¹⁾ Im Journ. de Pharm. et de Chim. [7], 4 (1911), 562, schreibt ein Referent die Ueberführung der Chrysophansäure in Rhein mir zu. Es liegt mir daran, diese Angabe zu berichtigen. Die Oxydation der Chrysophansäure zu Rhein wurde von F i s c h e r, F a l c o und G r o ß (Journ. f. prakt. Chem. 83 [1911], 212) ausgeführt.

Einer Berichtigung bedarf ferner die Angabe von L é g e r (Journ. de Pharm. et de Chim. [7], 5 [1912], 283), daß es mir gelungen sei, Chrysophansäure in Aloe-Emodin umzuwandeln. Ich habe nicht Chrysophansäure in Aloe-Emodin, sondern dieses in Chrysophansäure übergeführt (Arch. d. Pharm. 249 [1911], 445).

²⁾ Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1911, No. 46.

satz von Säure das Trioxyanthrachinon als braunroter Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde in der üblichen Weise acetyliert. Versetzt man die Lösung des Acetats in Benzol mit wenig Petroläther, so werden gelbe harzartige Verunreinigungen ausgeschieden, und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Acetat in blaßgelben, bei 197—198° schmelzenden Nadeln. Das durch Verseifen des Acetats mit verdünnter Kalilauge dargestellte Trioxyanthrachinon krystallisiert aus Benzol in prächtigen hellroten Nadeln, welche bei 277—278° schmelzen. Der Vergleich dieser Verbindung mit 1.2.8-Trioxyanthrachinon, das mir von den Farbwerken vorm. Meister Lucius & Brüning in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden ist, ergab folgendes:

	1.2.8-Trioxyanthrachinon (Höchst)	Trioxyanthrachinon aus Rhein
Schmelzpunkt	235—236°	277—278°
Schmelzpunkt des Acetats	223—224°	197—198°
Lösung in verd. Alkali . .	violett	rot mit schwachem Stich nach Violett
Lösung in konzent. Alkali	blau	rot
Lösung in konzentrierter Schwefelsäure	kirschrot	orange

Aus diesem Vergleiche ergibt sich, daß, wenn im Rhein das Karboxyl durch die Aminogruppe und diese durch Hydroxyl ersetzt wird, nicht 1.2.8-Trioxyanthrachinon entsteht. Das Rhein enthält somit die Karboxylgruppe nicht in 2, sondern in 3, und in Uebereinstimmung mit den von L é g e r gewonnenen Resultaten muß dem Rhein die Formel

zukommen.

Vermutlich ist zu den Derivaten des Chrysazins auch das, gemeinschaftlich mit Rhein und Chrysophansäure vorkommende, als Frangula- (Rhabarber) Emodin bezeichnete Trioxymethylanthrachinon zu rechnen. Wie die Chrysophansäure in Rhein übergeführt werden kann, so läßt sich auch, wie Fischer und Gro ß¹⁾ gezeigt haben, das Frangula-Emodin zu einer Karbon-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 84 (1911), 376.

säure, der Emodinsäure oxydieren. Mit dem Rhein teilt die Emodinsäure die Eigenschaft, gegen Kohlensäure abspaltende Eingriffe sehr beständig zu sein. Es ist daher wahrscheinlich, daß auch in der Emodinsäure die Karboxylgruppe und folglich im Frangula-Emodin die Methylgruppe in 3 steht. Wahrscheinlich ist es ferner, daß im Frangula-Emodin die dritte Hydroxylgruppe sich nicht in Orthostellung zu einem der α -ständigen Hydroxyle befindet, da sonst die Verbindung ein homologes 1.2.8-Trioxyanthrachinon darstellen würde, was bei der Lösungsfarbe in Alkali nicht anzunehmen ist.

Mitteilungen aus dem pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Marburg.

238. Ueber methylierte Guanidine, II.

Von Martin Schenck.

In einer vorläufigen Mitteilung¹⁾ habe ich über die Resultate einiger Untersuchungen über methylierte Guanidine berichtet. Diese Untersuchungen sind inzwischen fortgeführt und zu einem gewissen Abschluß gebracht worden. Eine ausführliche Publikation darüber liegt in der „Zeitschrift für physiologische Chemie“ Bd. 77, S. 328—393, vor. Es sollen hier jetzt diejenigen Beobachtungen, die seit Erscheinen der vorläufigen Mitteilung neu hinzugekommen sind, in Kürze nachgetragen werden.

Das 1,1-Dimethylguanidin²⁾ ist von Kutscher und Lohmann³⁾ im Hundeharn nach Verfütterung von Liebig's Fleischextrakt aufgefunden und in Gestalt seines bei 275—278° sich zersetzenden Pikrolonates isoliert worden. Denselben Zersetzungspunkt fanden Wheeler und Jamieson⁴⁾ für das Pikrolonat des synthetischen, aus Thioharnstoffbromäthylat und Dimethylamin erhaltenen 1,1-Dimethylguanidins. Später hat

¹⁾ Dieses Archiv, Bd. 249, S. 463—480.

²⁾ Ueber die Nomenklatur, siehe dieses Archiv, Bd. 249, S. 464.

³⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. 48, S. 423 und 49, S. 87.

⁴⁾ Journ. of Biol. Chem., Bd. 4, S. 111—117.