α -Phylloporphyrin gebildet zu werden, aber die Trennung desselben von einem anderen Farbstoff von ähnlichen Eigenschaften gelang nicht.

Ausführlich werde ich die obigen Resultate in der Biochemischen Zeitschrift in einer Reihe von Mitteilungen mit Hrn. Robel und Żurkowski beschreiben.

Krakau, den 22. Januar 1912.

Über das Chrysarobin des Handels;

von O. Hesse.

(Eingelaufen am 17. Januar 1912.)

Unter Chrysarobin werden nach dem „Deutschen Arzneibuch“, 5. Ausgabe, durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigte Ausscheidungen aus dem Holze von *Andira araroba*, Aguiar, verstanden, ein Präparat, das sich nicht nur als ein vorzügliches Mittel gegen verschiedene Hautkrankheiten bewährt hat, sondern auch als ein recht brauchbares Mittel zur Beurteilung der menschlichen Haut. Das Chrysarobin wird nur äußerlich angewandt, aber durch die Haut zum Teil resorbiert und bewirkt dann Albuminurie¹⁾, während es innerlich verabreicht heftige Entzündung der Schleimhäute verursacht. Das Arbeiten mit diesem Präparat erfordert daher, wie ich aus eigener Erfahrung weiß, eine gewisse Vorsicht.

Nach Attfield²⁾ sollte das Chrysarobin im wesentlichen aus Chrysophansäure bestehen, aber Liebermann

¹⁾ Innerlich verabreicht ist es nach Godart (Zentralbl. 1888, 803) ein gefährliches Laxans und verursacht nach Weyl (ebenda, 1276) außer Albuminurie und Diarrhöen auch heftiges Erbrechen.

²⁾ Pharm. Journ. and Transact. (3) 5, 721 (1875).

und Seidler¹⁾ zeigten, daß dasselbe keine Chrysophansäure enthält, daß aber diese sehr leicht aus dem Chrysarobin, dem sie die Formel $C_{30}H_{26}O_7$ beileigten, nach: $C_{30}H_{26}O_7 + 4O = 2C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O$ entstehe. Diese Formel trifft man noch in neueren Schriften an, ist aber, wie ich²⁾ 1898 zeigte, unrichtig.

Das damals mir zur Untersuchung dienende Chrysarobin war teils käufliches, teils von mir direkt aus dem Ararobapulver dargestelltes. Diese Untersuchung ergab die Übereinstimmung der beiden Präparate und daß sie im wesentlichen aus dem Körper $C_{15}H_{12}O_3$ und dessen Methyläther bestanden, wofür die Bezeichnung Chrysarobin bzw. Chrysarobinmethyläther gewählt wurde. Eine Trennung der beiden Körper gelang jedoch nicht. Bei der Behandlung dieses Gemisches mit Jodwasserstoffsäure wurde ein Körper von der Formel $C_{15}H_{12}O_3$ erhalten, der sich als identisch mit dem von Liebermann³⁾ aus der Chrysophansäure erhaltenen Hydranthron erwies, so daß zwischen diesem und dem Chrysarobin Tautomerie zu bestehen schien:

Chrysophanhydranthron

Chrysarobin

Diese Verschiedenheit sollte, wie ich früher⁴⁾ ausführte, durch die Anwendung von Natriumacetat bei der Acetylierung bedingt sein. Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß das Natriumacetat die Acetylierung nur befördert und daß diese Acetylierung bei dem Chrysarobin durch dessen Gehalt an Methyläthern begünstigt wird. Es ist daher das fragliche Reduktionsprodukt der reinen Chrysophansäure nicht nur identisch mit dem

¹⁾ Diese Annalen **212**, 19 (1892).

²⁾ Diese Annalen **309**, 53 (1899).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 436 (1888).

⁴⁾ Diese Annalen **309**, 62 (1899).

gleich zusammengesetzten Produkt aus Chrysarobin, sondern auch, weil es drei Atome Wasserstoff gegen Acetyl auszutauschen vermag, als ein *Anthranol* anzusprechen, keineswegs als Hydranthron. Dasselbe wäre mit Bezug auf sein Vorkommen in der Natur, wie ich es früher getan habe, Chrysarobin zu nennen; allein da unter Chrysarobin im Verkehr ein Gemenge von Körpern verstanden wird, die teils nach $C_{15}H_{12}O_3$, teils nach $C_{15}H_{12}O_4$ zusammengesetzt sind oder davon derivieren — ein Umstand, der mir früher unbekannt war —, so habe ich diese Bezeichnung wieder fallen lassen und möchte nun dafür die Bezeichnung „Chrysophanol“, abgekürzt aus Chrysophananthranol, mit Bezug auf seine Abstammung aus Chrysophansäure, empfehlen. Zwar hat Tschirch¹⁾ für die reine Chrysophansäure die Bezeichnung Chrysophanol schon in Vorschlag gebracht, allein diese ist unzweckmäßig, weil diese Substanz zu den Oxyanthrachinonen zählt. Übrigens entsprechen die Bezeichnungen Chrysophanol und Chrysophansäure recht gut den in der aliphatischen Reihe für Alkohol und Säure üblichen, wenn nur deren empirische Formeln in Betracht kommen, wie z. B. für Alkohol und Essigsäure:

$$\begin{array}{ccccccc}
 C_2H_6O + O - 2H & \rightarrow & C_2H_4O_2 & & C_{15}H_{12}O_3 + O - 2H & \rightarrow & C_{15}H_{10}O_4 \\
 \text{Alkohol} & & \text{Essigsäure} & & \text{Chrysophanol} & & \text{Chrysophansäure}
 \end{array}$$

Im Jahre 1902 erhielten Jowett und Potter²⁾ den Körper $C_{15}H_{12}O_3$ direkt aus käuflichem Chrysarobin; sie fanden denselben mit dem aus Chrysophansäure gewonnenen „Hydranthron“ identisch und erkannten ihn als Anthranol, für welches sie die früher von mir dafür gewählte Bezeichnung *Chrysarobin* beibehielten. Durch Behandlung des aus käuflichem Chrysarobin mittelst Jodwasserstoffsäure erhaltenen Produktes mit Benzinschieden sie das Chrysophanol ab und erhielten einen Rückstand, aus welchem sie durch Umlösen aus heißem

¹⁾ Arch. d. Pharm. **243**, 451 (1905).

²⁾ Transactions chem. Soc. **81**, 1575 (1902).

Essigäther oder Eisessig schöne, gelbe, tafelige Krystalle eines Körpers $C_{30}H_{24}O_7$ erhielten, der *Dichrysarobin* genannt wurde. Ferner haben die beiden Chemiker aus dem Petrolätherextrakt des käuflichen Chrysarobins ein konstant bei 160° schmelzendes Produkt erhalten, welches sie für den Methyläther ihres Dichrysarobins halten und dann eine Acetylverbindung durch Behandlung des käuflichen Chrysarobins in gewöhnlicher Weise mit Essigsäureanhydrid, der sie die Formel $C_{41}H_{36}O_{12}$ beilegen und welche Pentaacetyldichrysarobinmethyläther $C_{31}H_{21}O_7(C_2H_3O)_5$ sein soll. Endlich haben Jowett und Potter aus gewissen Rückständen, welche bei der Petrolätherextraktion des käuflichen Chrysarobins erhalten wurden, einen Körper $C_{17}H_{14}O_4$ vom Schmelzp. 181° gewonnen, der 9,8 Proz. OCH_3 enthielt. Die Acetylverbindung dieses Körpers bildete orangerote, bei $215\text{--}216^\circ$ schmelzende Krystalle, deren prozentische Zusammensetzung jedoch nicht mit der Formel $C_{17}H_{14}O_4$ in Einklang zu bringen war.

Die Behauptung dieser beiden Chemiker nun, daß der Methylgehalt des käuflichen Chrysarobins im wesentlichen auf einem Gehalt desselben an Dichrysarobinmethyläther beruhe, bewog mich, sofort die Untersuchung dieses Handelsproduktes wieder aufzunehmen, die nun von 1903 bis jetzt (1911) dauerte, indem ich jedes Jahr mehrere Proben davon aus dem Handel bezog und eingehend prüfte. Das so erhaltene Chrysarobin entsprach durchgehend den Vorschriften der Deutschen Pharmakopöe, Ed. IV u. V.

Ehe ich aber auf diese Untersuchung näher eingehe, möchte ich noch die des früher untersuchten Chrysarobins kurz berühren.

Jowett und Potter sagen darüber, daß die Analysen von verschiedenen Proben nicht mit meiner Annahme übereinstimmen, wonach das Chrysarobin ein Gemisch von Chrysophanol und seinem Methyläther sei. Sie übersehen aber, daß jene Analysen von Proben von verschiedenem Reinheitsgrade sind, welche 74,36 bis

74,97 Proz. C und 5,03—5,28 Proz. H bei einem Methoxylgehalt von 1,88—4,27 Proz. ergaben. Die reinste Substanz ergab 74,97 Proz. C, 5,28 Proz. H und 3,76 Proz. OCH_3 bei einem Molekulargewicht von 254 und 270. Würde in diesem Präparat das Methyl im Sinne Jowett und Potters vorhanden gewesen sein, so würde ein Molekulargewicht von 409 verlangt werden, während im Mittel nur 262 gefunden wurden. Meine bezügliche Behauptung erstreckt sich denn auch nicht auf das käufliche oder von mir selbst dargestellte Chrysarobin, sondern nur auf das daraus dargestellte reinste Präparat.

Die kleine Menge von diesem Präparat, welche ich noch hatte, wurde nun wiederholt nach der Vorschrift von Jowett und Potter aus Essigsäther umkrystallisiert, wobei jedoch keine Änderung in der Form der Krystalle bemerkt werden konnte. Der Schmelzpunkt, welcher anfänglich bei $168-170^\circ$ lag, war schließlich konstant 170° .

0,1195 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,328 CO_2 u. 0,056 H_2O .
 0,1247 g, „ „ „ „ „ nach Zeisels Verfahren
 0,035 AgJ.

Da sich das im letzteren Falle erhaltene Anthranol als reines Chrysophanol erwies, so folgt daraus, das die fragliche Krystallisation aus 66,4 Proz. $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_8$ und 33,6 Proz. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2(\text{OCH}_3)$ bestand. (Ber. C 75,14; H 5,19; OCH_3 3,73. Gef. 74,86; 5,24 u. 3,73.)

Der Rest dieser Krystallisation wurde in alkalischer Lösung in „Chrysophansäure“ übergeführt, welche bei 172° schmolz und wahrscheinlich in dem Verhältniss von 2:1 aus Chrysophansäure und Chrysophansäuremethylether bestand. Nach Oesterle schmilzt ein Gemenge von Chrysophansäure und deren Monomethylether zu nahezu gleichen Teilen bei 165° . Wollte man annehmen, das Methyl sei in obigem Präparat an Emodinol gebunden gewesen, so würde sich dafür 69,6 Proz. $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$ und 30,4 Proz. $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3(\text{OCH}_3)$ ergeben (Ber. C 74,04, H 5,18. Gef. 74,86 u. 5,24).

Gegen diese Annahme spricht aber das Resultat der Kohlenstoffbestimmung, wie auch das Verhalten des

Anthranols gegen Chloroform, in welchem es sich beim Erwärmen leicht löste und daraus beim Erkalten in bei 204° schmelzenden Blättchen wieder abschied.

Chrysophanol.

Jowett und Potter erhielten dieses Anthranol aus dem käuflichen Chrysarobin durch Extraktion desselben mit Petroläther (light petroleum), Destillieren dieser Lösung und wiederholte Krystallisation des Rückstandes aus heißem Essigäther.

Mir gelang die Darstellung dieser Substanz nach vorbezeichneter Vorschrift nicht, dagegen einmal, als das Chrysarobin mit einer zur Lösung ungenügenden Menge von einem Gemisch von Benzol und Benzin (Siedepunkt etwa 80°) zu gleichen Volumteilen kochend behandelt wurde, wobei ein gewisser Anteil Chrysophanol im Ungelösten blieb und diesem durch Kochen mit Benzin entzogen werden konnte, und ein andermal bei der Verarbeitung der Mutterlaugen vom Emodinolmethyläther (siehe unten), indem diese destilliert und die Rückstände zusammen mit heißem Benzin behandelt wurden. In beiden Fällen war aber die Ausbeute sehr gering.

Zur *Darstellung des Chrysophanols* empfiehlt sich, das aus Benzol-Benzin krystallisierte Chrysarobin vorher zu entmethylieren. Es kann dies nach dem früher von mir¹⁾ angegebenen Verfahren geschehen, indem man das käufliche Chrysarobin mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. im geschlossenen Rohr auf 120—140° erhitzt. Zur Entmethylierung genügt aber schon eine Temperatur von 120—125°, so daß man nur nötig hat, das Chrysarobin mit Jodwasserstoffsäure am Rückflußkühler (der mit Wasserverschluß versehen ist) etwa 3 Stunden lang zu kochen. Alsdann wird in beiden Fällen die Masse in kaltes Wasser eingetragen, filtriert und erst mit einer Auflösung von Natriumbisulfit und dann mit Wasser nachgewaschen. Anstatt Jodwasserstoffsäure läßt sich auch

¹⁾ Diese Annalen 309, 60 (1899).

Salzsäure von 1,19 spez. Gew. verwenden¹⁾; man nimmt, wie ich früher¹⁾ schon bei Physcion getan habe, auf 1 g Substanz 4 ccm Salzsäure und 4 ccm Eisessig und erhitzt dieses Gemisch 3—4 Stunden im geschlossenen Rohr auf 130—140°. Der Inhalt des Rohrs wird dann in kaltes Wasser eingetragen, filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Das mit Jod- oder Chlorwasserstoffsäure entmethylierte Chrysarobin wird lufttrocken zunächst mit Benzin ausgekocht, wobei ein Teil Chrysophanol in Lösung geht, welcher teils beim Erkalten krystallisiert, teils bei der Destillation der erkalteten Benzinlösung als Rückstand zurückbleibt.

Der Hauptanteil Chrysophanol bleibt aber dabei in dem in Benzin Ungelösten und läßt sich, von kleinen Mengen abgesehen, demselben auch nicht, wie Jowett und Potter angeben, durch Benzin im Soxhlet-Apparat entziehen. Um aus dem Ungelösten das Chrysophanol zu erhalten, empfiehlt sich, diese Masse mit Chloroform zu kochen, heiß zu filtrieren und dies zwei- oder dreimal zu wiederholen. Dabei bleibt der größere Teil von Emodinol ungelöst, der Rest geht mit Chrysophanol in Lösung und scheidet sich in der Hauptsache beim Erkalten ab. Zweckmäßig wird die Lösung durch Destillation so weit konzentriert, bis die Abscheidung von Blättchen (Chrysophanol) beginnt, dann erkalten gelassen, die Masse auf ein Filter gebracht und mit kaltem Chloroform nachgewaschen. Auf dem Filter bleibt dann Emodinol, in Lösung ist Chrysophanol. Letztere wird abgedunstet und der Rückstand durch Umkrystallisieren aus heißem Aceton oder Essigäther gereinigt.

Von den vielen Analysen, die ich von dieser Substanz ausgeführt habe, mögen als Beleg nur zwei angeführt werden, wovon die erste mit einer Probe von Chrysophanol ausgeführt wurde, die direkt aus dem Chrysarobin erhalten war, während die zweite sich auf

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 57, 437 (1898).

das mittelst Chloroform aus dem entmethylierten Chrysarobin gewonnene Produkt bezieht. Das Chrysophanol wurde bei 100° getrocknet, wobei es keinen Verlust zeigte.

0,209 g gaben 0,572 CO₂ und 0,0915 H₂O.

0,2195 g „ 0,602 CO₂ „ 0,099 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₂ O ₃	Gef.	
C	74,96	74,64	74,79
H	5,03	4,90	5,04

Das *Chrysophanol* löst sich in heißem Eisessig, Benzol, Benzin, Alkohol oder Aceton ziemlich schwer und krystallisiert daraus beim Erkalten in kleinen blaßgelben Blättchen, leichter in heißem Essigäther, sehr leicht in kochendem Essigsäureanhydrid oder Chloroform, aus welchen es beim Erkalten in größeren blaßgelben Blättern anschießt, welche im Rothschen Apparat bei 204°¹⁾ schmelzen. Ein sehr geringer Gehalt an Methyl erniedrigt den Schmelzpunkt des Chrysophanols um 6–8°, während ihn ein solcher von Emodinol um ebensoviel erhöht. Die heiße alkoholische Lösung des Chrysophanols gibt auf Zusatz von wenig Eisenchlorid eine dunkelbraunrote Färbung, welche beim Kochen verschwindet, beim Erkalten aber wieder zur Erscheinung kommt, bis sich schließlich ein schwarzer Niederschlag unter Entfärbung der Lösung bildet. Die kalte alkoholische Lösung des Chrysophanols färbt sich natürlich ebenfalls durch wenig Eisenchlorid dunkelbraunrot und entfärbt sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags. Bleiben die Lösungen von Chrysophanol in Alkohol oder Essigäther mehrere Tage an der Luft stehen, so färben sie sich bräunlich und es scheiden sich dann neben Krystallen von Chrysophanol solche von Chrysophansäure ab.

In einer wäßrigen Auflösung von Soda oder Pott-

¹⁾ O. Fischer, F. Falco und H. Groß geben im Journ. f. prakt. Chem. (2) 83, 210 (1911) 214° an; indes bezieht sich, wie sich aus weiterer Mitteilung dieser Forscher ergibt, die Angabe *nicht auf reines Chrysophanol*. Auch meine frühere Angabe von „205–210“¹⁰⁴ möchte ich durch meine jetzige Mitteilung berichtigt haben.

asche löst sich das Chrysophanol nicht, auch nicht beim Kochen, bei Luftzutritt färbt es sich aber und geht zum Teil in Chrysophansäure über. Auch Kali- oder Natronlauge löst es nicht bei Luftabschluß; aber bei Luftzutritt findet Auflösung unter Bildung von *Chrysophansäure* statt. Letztere entsteht fast sofort, wenn seine Auflösung in 80 Tln. Eisessig bei 60—70° mit der berechneten Menge Chromsäure, diese in wenig Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen Eisessig versetzt, vermischt wird, entsprechend der Gleichung:

Auf 1 Tl. Chrysophanol nehme ich 0,6 Tle. Chromsäure (ber. 0,55), da ein kleiner Überschuß nichts schadet, wenn nicht über 70° hinaus erhitzt wird. Zweckmäßig läßt man die mit gelöster Chromsäure vermischte Lösung 20 Minuten bei 60—70° stehen und fällt dann mit kochendem Wasser aus. Der lufttrockne Niederschlag wird sodann in kochendem Benzin aufgenommen, aus welchem nun die Chrysophansäure in goldglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 194—196° krystallisiert. Nimmt man anstatt 0,6 Tle. Chromsäure 1 oder 2 Tle., so erhält man zwar auch bei 60—70° Chrysophansäure, aber das Chrysophanol oder die bereits entstandene Chrysophansäure werden zum Teil weiter oxydiert und damit die Ausbeute an letzterer etwas vermindert. Wird auf 90 bis 100° erhitzt oder die Lösung gekocht, so findet eine lebhafte Gasentwicklung statt, die so lange fort dauert, als noch Chromsäure vorhanden ist.

In reiner konz. Schwefelsäure löst sich das Chrysophanol mit orangeroter Farbe, welche aber bald rot-

¹⁾ Diese Überführung gelang Liebermann und Seidler nicht [diese Annalen 212, 39 (1882)]; entweder weil sie die betreffende Lösung mit Chromsäure vermischt kochten oder ihnen nicht genügend reine Substanz vorlag. Ich habe diese Überführung nach der oben gegebenen Vorschrift vor mehreren Jahren durchgeführt und dieselbe ist mir seitdem stets in recht befriedigender Weise gelungen.

stichig, dann dunkelrot und schließlich braunrot wird. Das dreifache Volumen kalten Wassers, zu der braunroten Lösung gebracht, erzeugt eine schön grüne Färbung derselben; ein weiterer Zusatz von Wasser verursacht die Abscheidung eines grünen flockigen Niederschlags.

Verhalten des Chrysophanols zu Essigsäureanhydrid. Ich habe früher¹⁾ angegeben, daß sich beim Erhitzen von Chrysophanol mit Essigsäureanhydrid Diacetylchrysophanol bilde. Diese Angabe ist zwar von Jowett und Potter bestätigt worden, aber gleichwohl irrtümlich, denn die angegebenen Eigenschaften des vermeintlichen Diacetates, nämlich der Schmelzpunkt von 238—240° und die Nichtfärbung der alkoholischen Lösung des Präparates durch Eisenchlorid, sprechen dafür, daß Triacetylchrysophanol zugegen war; es war also das angebliche Diacetat ein Gemenge von Triacetylchrysophanol mit einem weniger acetylierten oder selbst acetylfreien Chrysophanol. Auch Jowett und Potter erhielten bei fraglichem Prozeß Triacetylchrysophanol; das angebliche Diacetat, welches bei 193° schmelzen soll, blieb in der Mutterlauge desselben. Aus dem Umstande, daß beide Chemiker zur Analyse nur 0,0482 g verwandten, darf geschlossen werden, daß die Reinigung der in der Mutterlauge des Triacetats gebliebenen Substanz auf besondere Schwierigkeiten stieß, die wohl nicht überwunden werden konnten.

Wird Chrysophanol mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid zunächst eine Stunde lang auf 90—100° erhitzt, während dem es zwei- oder dreimal 5 Minuten lang gekocht wurde, so wird nur das unveränderte Chrysophanol (Analyse I) beim Erkalten erhalten. Wird das Erhitzen der Masse auf 90—100° 4 Stunden lang fortgesetzt, während dieselbe wiederholt 10 Minuten lang gekocht wurde, so wird auch hier unverändertes Chrysophanol (Analyse II) wieder erhalten, allerdings schwach gefärbt und dann gegen 200° schmelzend. Endlich wurde 1 Tl. Chrysophanol mit 6 Tln.

¹⁾ Diese Annalen 309, 60 (1899).

Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, wobei sich die Lösung ziemlich dunkel färbte und beim Erkalten eine stark gefärbte Krystallisation gab, welche bei etwa 175° schmolz und beim Auflösen in Alkohol oder Eisessig eine kleine Menge Triacetylchrysophanol abscheiden ließ, im übrigen aus Chrysophanol bestand, dessen Schmelzpunkt durch ein anhaftendes Produkt, wohl Hexaacetyldichrysophanol, erniedrigt war.

- I. 0,1953 g gaben 0,5265 CO₂ und 0,0885 H₂O.
 II. 0,2007 g „ 0,5526 CO₂ „ 0,0910 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₂ O ₈	Gef.	
		I	II
C	74,96	74,91	75,08
H	5,03	5,07	5,02

Die Triacetylverbindung des Chrysophanols wurde in der früher angegebenen Weise erhalten; wird das betreffende Gemisch länger als eine Stunde erhitzt, etwa 4 Stunden lang, so bildet sich mehr oder weniger Hexaacetyldichrysophanol, welches amorph und in Eisessig leicht löslich ist und daher in der eisessigsäuren Mutterlauge des Triacetylchrysophanols gelöst bleibt. Letzteres bildet kurze Prismen und langgestreckte Doppelpyramiden, schmilzt bei 238—240°, löst sich leicht in heißem Eisessig, etwas weniger in heißem Alkohol, kaum in kaltem Alkohol oder kaltem Eisessig. Letztere beiden Lösungen zeigen blaue Fluorescenz.

Wird die heiße Auflösung von Triacetylchrysophanol in Eisessig (1 g:30 ccm) auf 50—60° erkalten gelassen und dazu auf 1 g Substanz 0,5 g Chromsäure, in wenig Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen Eisessig vermennt, gebracht, so erfolgt fast sofortige Grünfärbung der Lösung und es bildet sich Diacetylchrysophansäure nach der Gleichung:

Die berechnete Menge Chromsäure ist 0,38 g, ein kleiner Überschuß schadet nichts, wenn die Lösung nicht gekocht wird. Zweckmäßig läßt man die mit Chromsäure

vermischte Lösung eine halbe Stunde bei einer Temperatur von 60–70° stehen und fällt dann mit heißem Wasser aus. Diese Abscheidung wurde dann aus kochendem Eisessig oder Alkohol umkrystallisiert und so in blaßgelben Blättchen vom Schmelzp. 208° erhalten.

0,1965 g gaben 0,4855 CO₂ und 0,0745 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₉ (C ₂ H ₃ O) ₂ O ₄	Gef.
C	67,43	67,37
H	4,17	4,20

Diese Verbindung wurde schon von Liebermann und Seidler¹⁾ aus „Acetylchrysarobin“ durch Kochen der betreffenden essigsäuren Lösung mit der berechneten Menge Chromsäure erhalten.

Wird das Chrysophanol in seiner Auflösung in Eisessig bei 50° mit einem Überschuß an Chromsäure, nämlich mit dem anderthalb- oder zweifachen Gewicht derselben, in wenig Wasser gelöst und mit Eisessig verdünnt, vermischt und eine halbe Stunde bei 60–70° stehen gelassen, so bildet sich ohne jede Gasentwicklung ebenfalls Diacetylchrysophansäure, wenn aber jetzt die Lösung auf 100° oder bis zum Sieden erhitzt wird, so tritt heftige Gasentwicklung ein, die bei diesem Erhitzen so lange fort dauert, bis sämtliche Chromsäure verbraucht ist. Dadurch wird aber nicht nur die Ausbeute an Diacetylchrysophansäure vermindert, sondern auch diese Substanz schön gelb gefärbt erhalten. Selbst nach dem zweimaligen Umkrystallisieren aus heißem Eisessig war dieses Produkt schön gelb gefärbt, sinterte sehr stark bei 190°, schmolz erst gegen 200° und war unlöslich in kalter verdünnter Sodalösung. Einen bemerkbaren Einfluß auf die Zusammensetzung des Diacetates hatte diese färbende Beimengung nicht.

0,1513 g gaben 0,3735 CO₂ und 0,058 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₉ (C ₂ H ₃ O) ₂ O ₄	Gef.
C	67,43	67,12
H	4,17	4,16

¹⁾ Diese Annalen 212, 39 (1882).

Bei seiner Verseifung mit Kaliumhydroxyd wurde neben Chrysophansäure vom Schmelzp. 194—196° eine sehr kleine Menge einer Substanz erhalten, welche in der alkoholischen Mutterlauge der Chrysophansäure gelöst blieb und beim Verdunsten derselben in intensiv gelben Nadeln krystallisierte, die gegen 180° schmolzen und sich nicht in Sodalösung lösten, also kein Rhein waren, an das gedacht wurde. Wurde Diacetylchrysophansäure in derselben Weise behandelt, so fand zwar beim Kochen der Lösung derselben heftige Gasentwicklung statt und dann fällte heißes Wasser aus dieser Lösung ziemlich gelb gefärbte Diacetylchrysophansäure, allein diese zeigte fast den unveränderten Schmelzpunkt, nämlich 205—206°.

Der Umstand, daß es O. Fischer, F. Falco und H. Groß¹⁾ unlängst gelang, die Diacetylchrysophansäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid durch Chromsäure zu Diacetylrhein zu oxydieren, bestimmte mich, nach meinen bezüglichlichen Erfahrungen auch das Triacetylchrysophanol bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu prüfen. Dabei wurde wie folgt verfahren.

Zu Triacetylchrysophanol (1 g) wurde (10 ccm) Eisessig und ebensoviel Essigsäureanhydrid gebracht und das Triacetat durch Erhitzen gelöst. Zu dieser in einem Wasserbad auf 50° abgekühlten und sich noch in demselben befindlichen Lösung wurden 2 g Chromsäure, in 15 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und dann auf 50° abgekühlt, zu einem Drittel und nach 10 Minuten der Rest unter Umrühren eingetragen, dann wurde die Gesamtlösung 4 Stunden bei 60—70° stehen gelassen und sodann mit heißem Wasser ausgefällt.

Genau dasselbe Resultat wurde erhalten, als Diacetylchrysophansäure in derselben Weise behandelt wurde; jedoch genügt hier auf 1 g Substanz 1,5 g Chromsäure zu nehmen, deren Lösung man in raschem Tempo zur

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 83, 212 (1911). — O. Fischer und H. Groß, ebenda 84, 372 (1911).

ersteren Lösung, also ohne eine Pause von 10 Minuten, bringt.

Das in beiden Fällen erhaltene Produkt enthält noch Diacetylchrysophansäure, welche durch wiederholtes Umkrystallisieren derselben aus heißem Eisessig getrennt werden kann, wobei Diacetylchrysophansäure neben kleinen Mengen Diacetylrhein in der Mutterlauge bleibt. Da sich Diacetylrhein in verdünnter kalter Soda-lösung leicht löst, die Diacetylchrysophansäure dagegen darin unlöslich ist, so läßt sich eine Trennung beider durch dieses Solvenz zwar erreichen, allein das Diacetylrhein wird dabei zum Teil verseift, so daß, wenn die so erhaltene purpurne Lösung mit Salzsäure übersättigt wird, ein Gemisch von Rhein und Diacetylrhein ausfällt, in welchem aber beim Kochen desselben mit Essigsäureanhydrid das erstere leicht in Diacetylrhein übergeführt werden kann.

Zur Analyse kam die durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigte Substanz.

0,1635 g gaben 0,3705 CO₂ und 0,0515 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₆ (C ₂ H ₃ O) ₄ O ₆	Gef.
C	61,94	61,80
H	3,28	3,52

Es wurde oben angeführt, daß sich bei der vollständigen Acetylierung des Chrysophanols auch Hexaacetyldichrysophanol bildet, eine amorphe, bei 125° schmelzende Substanz, die sich im Gegensatz zum Triacetylchrysophanol in Eisessig, Alkohol und Aceton sehr leicht löst. Wird die eisessigsäure Lösung (1:10) mit der berechneten Menge Chromsäure, in wenig Wasser und dem gleichen Volum Eisessig gelöst, vermischt, und die Lösung bei 50° verdunsten gelassen, so scheidet sich alsbald Diacetylchrysophansäure aus, deren Menge z. B. von 0,420 g Hexaacetyldichrysophanol 0,278 g = 65,2 Proz. betrug. Eine Vermischung der Lösung mit heißem Wasser, wie oben bei Diacetylchrysophanol, ist hier nicht statthaft, da man so harzige Massen erhalten würde.

Emodinol.

Dieses Anthranol bleibt im wesentlichen ungelöst, wenn das durch Einwirkung von Jod- oder Chlorwasserstoffsäure auf Chrysarobin erhaltene Gemenge mit Benzol oder Chloroform wiederholt ausgekocht wird. Kleine Mengen von Emodinol gehen dabei aber in Lösung und scheiden sich beim Erkalten oder nach vorheriger Konzentration der Lösung ab, während das leicht lösliche Chrysophanol gelöst bleibt. Das Ungelöste wird dann aus heißem Eisessig, besser noch aus kochendem Acetessigester umkrystallisiert und in bräunlichroten Blättchen erhalten. Wird die heiße eisessigsäure Lösung mit etwas kochendem Wasser vermischt, so krystallisiert es auch in gelben, mikroskopisch kleinen Blättchen. Die Analysen von Proben verschiedener Darstellung ergaben:

0,213 g	gaben	0,5515 CO ₂	und	0,084 H ₂ O.
0,2085 g	„	0,539 CO ₂	„	0,093 H ₂ O.
0,213 g	„	0,5495 CO ₂	„	0,093 H ₂ O.
	Ber. für C ₁₅ H ₁₂ O ₄			Gef.
C	70,28	70,61	70,50	70,35
H	4,72	4,93	4,93	4,87

Das Emodinol löst sich schwer in kaltem Eisessig und Acetessigester, Alkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, nicht in Benzin, ziemlich leicht in heißem Eisessig, Acetessigester oder Essigäther. Sehr leicht löst es sich in Pyridin und krystallisiert daraus in gelben Nadeln; jedoch wird die Lösung bald schwarz und das abgeschiedene Emodinol mißfarbig.

Seine kalte konzentrierte alkoholische Lösung wird auf Zusatz von wenig Eisenchlorid tief schwarzbraun gefärbt, wenn mit Alkohol verdünnt, dunkelbraunrot, welche Färbung beim Erwärmen heller wird. Beim Erkalten dunkelt die Lösung wieder nach. In Soda- oder Pottaschelösung löst es sich etwas und diese Lösungen färben sich an der Luft erst rötlich, dann mehr und mehr intensiv bläulichrot. Kalium- und Natriumbicarbonat lösen nicht und bleiben farblos. Kalilauge löst sehr

leicht und die Lösung, die anfänglich orangefarben ist, wird bald purpurrot, indem das Emodinol in Emodin übergeht. Konz. Schwefelsäure löst die Substanz rotstichig, orangerot, die Lösung wird bald dunkelrot und schließlich braunrot; Wasser, zu dieser Lösung gebracht, verursacht zunächst Grünfärbung derselben und bei mehr Zusatz die Abscheidung eines grünen flockigen Niederschlags.

Das Emodinol beginnt sich gegen 215° zu färben und schmilzt zwischen 230 und 240° unter Zersetzung.¹⁾

Wird es in eisessigsaurer Lösung bei 50 — 60° mit der berechneten Menge Chromsäure vermischt, die in wenig Wasser gelöst und mit gleichem Volumen Eisessig versetzt ist, so geht es in Emodin über gemäß der Gleichung

Diese Reaktion tritt fast momentan ein und ist nach einer halben Stunde vollendet. Das so erhaltene und aus heißem Eisessig umkrystallisierte Emodin schmilzt bei 259 — 260° . Oesterle und Johann²⁾ geben den Schmelzpunkt desselben zu 256 — 257° an.

Wird das Emodinol mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf 90 — 100° erhitzt, so bildet sich *Monoacetylemodinol*, welches aus heißem Eisessig in gelben, breiten, bei 199° schmelzenden Blättern krystallisiert.

0,1643 g gaben 0,412 CO_2 und 0,0705 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{O}_4$	Gef.
C	68,43	68,45
H	4,73	4,80

Das Monoacetylemodinol geht bei der Oxydation durch Chromsäure in Monoacetylemodin über, ist somit im Kern acetyliert. Letzteres bildet schön grüne, metallglänzende Blättchen vom Schmelzp. 185° , welche unlöslich in verdünnter kalter Sodalösung sind. Zum Vergleich wurde

¹⁾ Krassowski (Zentralbl. 1909, I, 744) gibt als Schmelzpunkt 280° an, welche Angabe wohl auf einem Druckfehler beruht.

²⁾ Arch. d. Pharm. 248, 484 (1910).

Emodin mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf 90—100° erhitzt und die gleichen Krystalle wie bei der Chromsäureoxydation und vom Schmelzp. 185° erhalten. Liebermann¹⁾ gibt für dieses Acetat den Schmelzp. 179—180° an.

0,1772 g gaben 0,4257 CO₂ und 0,064 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₁ (C ₂ H ₃ O) ₅	Gef.
C	65,36	65,51
H	3,84	4,05

Wird das Emodinol mit dem gleichen Gewicht frisch-geschmolzenem Natriumacetat und dem 2—3 fachen Gewicht Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf 90—100° erhitzt, so geht es vorzugsweise in *Tetraacetylemodinol*, zum kleinen Teil in *Octoacetyldiemodinol* über. Die Masse wird mit heißem Wasser kurze Zeit digeriert, dann die flockig bis körnig gewordene Masse abfiltriert, mit kaltem Wasser nachgewaschen und lufttrocken in der geringsten Menge heißem Eisessig gelöst, aus welchem sich dann das Tetraacetylemodinol bis auf kleine Mengen in Krystallen abscheidet, welche aus wenig heißem Eisessig umkrystallisiert wurden. Es enthält kein Krystallwasser.

0,222 g gaben 0,5295 CO₂ und 0,0935 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₈ (C ₂ H ₃ O) ₄ O ₄	Gef.
C	65,07	65,09
H	4,74	4,71

Das Tetraacetylemodinol bildet kurze blaßgelbe, bei 197° schmelzende Prismen. Es löst sich leicht in heißem Eisessig oder Alkohol, auch ziemlich leicht in kaltem Eisessig, Alkohol oder Essigäther. Wird es in der eisessigsuren Lösung bei 50—60° mit der berechneten Menge Chromsäure, diese in Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt, zusammengebracht, so geht es in Emodintriacetat über:

Zweckmäßig läßt man die mit Chromsäure ver-

¹⁾ Diese Annalen 183, 162 (1876).

mischte Lösung eine halbe Stunde bei 50—60° stehen und fällt dann durch heißes Wasser das Triacetat aus, welches durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpt. 197—198° erhalten wird.

Wird das Triacetylenodin (1 g) in Eisessig (30 ccm) in der Wärme gelöst und zu der auf 50—60° abgekühlten Lösung Chromsäure (1,5 g) gebracht, diese in wenig Wasser gelöst und mit Eisessig verdünnt, und fragliche Gesamtlösung eine halbe Stunde bei 60—70° stehen gelassen, so zeigt nun diese schön grüne Lösung beim Kochen eine lebhaft Gasentwicklung, die so lange fort-dauert, als noch Chromsäure vorhanden ist. Diese Gas-entwicklung hörte meist nach Verlauf von 10 Minuten auf, jedoch wurde das Kochen noch bis zu einer halben Stunde fortgesetzt und dann mit heißem Wasser ausgefällt. Diese Abscheidung, aus heißem Eisessig umkrystallisiert, bildet schöne gelbe Nadeln, welche bei 168—170° schmolzen, aber noch die Zusammensetzung des *Triacetylenodins* besaßen.

0,1223 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,285 CO₂ und 0,0445 H₂O.

Ber. für C₁₅H₇(C₄H₃O)₃O₅

Gef.

C	63,61	63,55
H	4,07	4,07

Durch Alkali wurde diese Substanz rasch verseift und Emodin erhalten, das, obgleich schön krystallisiert, schon bei 252° schmolz.

Wird dagegen das Triacetylenodin (1 g) in Eisessig (15 ccm) und Essigsäureanhydrid (15 ccm) in der Wärme gelöst und zu der auf 50—60° abgekühlten Lösung eine Lösung von Chromsäure (1,5 g) in Eisessig (15 ccm) von gleicher Temperatur gebracht und dann die Gesamtlösung 4 Stunden bei 60—70° stehen gelassen, so geht dabei ein großer Teil des Triacetylenodins in die von O. Fischer und H. Groß schon erwähnte Triacetylenodinsäure C₂₁H₁₄O₁₀ über, die mit dem noch vorhandenen Rest des Triacetylenodins durch heißes Wasser in kleinen gelben Nadeln abgeschieden wird.

Die gleiche Verbindung wird erhalten, wenn anstatt Triacetylemodin Tetraacetylemodinol genommen wird, nur hat man dann anstatt 1,5 g Chromsäure 2 g zu nehmen und deren Lösung erst zu ein Drittel und den Rest nach etwa 10 Minuten der Tetraacetylemodinollösung zuzusetzen.

Die Trennung beider Substanzen durch Krystallisation aus Eisessig führt nicht zum Ziel, da deren Löslichkeit in Eisessig nur wenig voneinander differiert; sie erfolgt aber leicht durch verdünnte kalte Sodalösung, wie schon O. Fischer und H. Groß angegeben haben, nur habe ich die purpurne Lösung, welche die Triacetylemodinsäure und die bei Verseifung derselben entstandene Emodinsäure enthält, nach dem Übersättigen mit Salzsäure mit Äther ausgeschüttelt, den Äther abdestilliert und den mehr oder weniger roten Rückstand durch Kochen mit Essigsäureanhydrid völlig in Triacetylemodinsäure übergeführt. Von weiteren Bestimmungen derselben habe ich mit Bezug auf die Mitteilung von Fischer und Groß abgesehen.

Das Emodinol liefert beim Acetylieren mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, wenn dasselbe 3 bis 4 Stunden lang bei 90–100° fortdauernd erhitzt wird, neben Tetraacetylemodinol mehr oder weniger Octoacetyldiemodinol, welches gelöst bleibt, wenn die Masse abgesaugt und mit wenig kaltem Eisessig nachgespült wird. Wasser scheidet aus der braunen Lösung einen harzigen Niederschlag ab, der, wiederholt in kaltem Eisessig gelöst und mit kaltem Wasser ausgefällt, gelbe Flocken bildet, die an der Luft zu einem gelben Pulver austrocknen, welches gegen 125° schmilzt.

0,222 g, bei 90° getrocknet, gaben 0,5315 CO₂ und 0,094 H₂O.

Ber. für C₃₀H₁₆(C₂H₃O)₈O₃

Gef.

C	65,07	65,20
H	4,74	4,73

Diese Verbindung entspricht dem Hexaacetyldichrysophanol. Das *Octoacetyldiemodinol* löst sich sehr leicht

in Alkohol oder kaltem Eisessig. Wird letztere Lösung mit der berechneten Menge Chromsäure, in Eisessig gelöst, vermischt und diese Lösung 1 Stunde lang auf 60° bis 70° erwärmt, zuletzt noch auf ein paar Minuten gekocht, so scheidet sich dann auf Zusatz von heißem Wasser *Triacetylemodin* ab.

0,1495 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,3495 CO₂ und 0,0545 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₇ (C ₂ H ₃ O) ₃ O ₈	Gef.
C	63,61	63,75
H	4,07	4,07

Chrysarobol.

Diese Substanz wurde wiederholt aus dem im Jahre 1905 und 1906 erhaltenen käuflichen Chrysarobin gewonnen, indem dasselbe mit zur Lösung nicht ganz genügender Menge Essigäther gekocht wurde. Die heiße Lösung wurde bei 55° abfiltriert. Das Ungelöste wurde nochmals mit etwas Essigäther aufgeköcht, die Lösung heiß abfiltriert, der nunmehrige Rückstand mit wenig Eisessig ausgekocht und endlich in kochendem Acetessigester gelöst, aus welchem sich das Chrysarobol beim Erkalten in langen Nadeln abschied. Diese Krystalle wurden mit Eisessig erwärmt, nach dem Erkalten abgesaugt und mit kaltem Eisessig nachgewaschen, dann noch aus heißem Eisessig umgelöst. Zur Analyse I diente direkt erhaltene Substanz, zu II einmal und zu III zweimal aus heißem Eisessig umkrystallisierte, welche durchgehends bei 100° getrocknet war.

I. 0,219 g gaben 0,5645 CO₂ und 0,095 H₂O.

II. 0,219 g „ 0,5690 CO₂ „ 0,0925 H₂O.

III. 0,198 g „ 0,511 CO₂ „ 0,0875 H₂O.

	Ber. für C ₁₈ H ₁₂ O ₄	I	II	III
C	70,28	70,29	70,85	70,85
H	4,72	4,85	4,72	4,94

Diese Substanz hat also die gleiche empirische Formel wie das Emodinol.

Das Chrysarobol bildet zarte, fast weiße Nadeln vom Schmelzp. 250 — 252°, löst sich ziemlich gut in

kochendem Acetessigäther, etwas weniger in kochendem Eisessig oder Essigäther, spärlich in kochendem Benzol und wird aus letzterer Lösung durch Benzin gefällt. Aus Benzol krystallisiert es in kleinen derben Prismen. In heißem und kaltem Alkohol ist es unlöslich, es gibt daher Alkohol, der mit Chrysarobol gekocht wurde, weder in der Wärme, noch beim Erkalten mit wenig Eisenchlorid irgend eine Färbung. In Sodalösung oder Ammoniak löst es sich nicht, leicht dagegen und mit gelblicher Farbe in Kalilauge, welche Lösung bald rötlichbraun, beim Erwärmen dunkelbraun bis dunkelviolett wird. Konz. Schwefelsäure löst sofort violett, bald aber geht diese Färbung in rotbraun über. Wenig Wasser dazu gebracht, färbt olivengrün, bis sich auf weiteren Zusatz von Wasser grüne Flocken unter Entfärbung der Lösung abscheiden. Konz. Salpetersäure hat selbst beim Kochen keine Einwirkung auf Chrysarobol. Wird es mit Zinkstaub erhitzt, so bilden sich reichliche Mengen von β -Methylantracen. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. bildet es kein Jodmethyl, wird aber dabei in eine in heißem Eisessig leicht lösliche Substanz verwandelt, welche sich aus dieser Lösung beim Erkalten dunkel gefärbt und undeutlich krystallisiert abscheidet.

Das Chrysarobol löst sich beim Erwärmen in etwa 20 Tln. heißem Essigsäureanhydrid ziemlich gut; diese Lösung ist schwach gelblich gefärbt, wird aber beim Kochen am Rückflußkühler dunkelbraun. Zu dieser Lösung wurde nach dem Erkalten etwas Alkohol gebracht und dann nach und nach Wasser hinzugegeben, solange sich noch bräunliche Flocken abschieden. Die hiervon getrennte Lösung gab dann beim Verdunsten bei 50° eine hübsche Krystallisation als Rückstand, der, in verdünnter heißer Essigsäure gelöst, hübsche blaßgelbe Nadeln lieferte, welche sich gegen 200° zu färben begannen, aber erst gegen 245° schmolzen und ziemlich leicht in heißer verdünnter Essigsäure löslich sind.

0,172 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,4285 CO₂ und 0,0785 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₁₁ (C ₂ H ₃ O) ₄	Gef.
C	68,43	68,33
H	4,78	5,13

In diesen Krystallen liegt somit *Monoacetylchrysarobol* vor.

Wird das Chrysarobol mit der doppelten Menge frischgeschmolzenen Natriumacetats und der 6 fachen Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang auf 90–100° erhitzt, so verwandelt es sich in *Tetraacetylchrysarobol*. Dasselbe löst sich leicht in heißem Eisessig und wird daraus durch kaltes Wasser in grünlichgelben Flocken abgeschieden.

0,2355 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,561 CO₂ und 0,097 H₂O.

	Ber. für C ₁₅ H ₈ (C ₂ H ₃ O) ₄ O ₄	Gef.
C	65,07	64,96
H	4,75	4,61

Dieses Tetraacetat schmilzt gegen 190°, löst sich leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, Essigäther und Eisessig, auch leicht in heißem Alkohol, aus welchem es sich beim Erkalten in amorphen Flocken zum Teil wieder abscheidet. In Natronlauge quillt es erst auf und löst sich dann mit gelbbrauner Farbe.

Von besonderem Interesse war das Verhalten des Chrysarobols zu Chromsäure. Leider eignet sich das Chrysarobol selbst wegen seiner geringen Löslichkeit in Eisessig nicht für diese Prüfung, so daß eine heiße Lösung angewendet werden mußte, welche aber mit Chromsäurelösung sofort Kohlensäure entwickelte. Dagegen löst sich das Tetraacetat sehr leicht bei 50° in Eisessig; wurde hierzu Chromsäurelösung gebracht und etwa eine halbe Stunde bei 50° stehen gelassen, so schied dann heißes Wasser aus derselben eine rote amorphe Masse ab, welche sich zwar mit purpurroter Farbe in Kalilauge löst, die aber nicht zu Emodin verseift werden konnte. Es bildete sich dabei vielmehr ein amorpher Körper, der durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung in röt-

lichen Flocken ausfiel und in Äther aufgenommen beim Verdunsten als ein gelbroter amorpher Rückstand zurückblieb.

Chrysophanolmethyläther.

Gelang es mir früher, aus dem käuflichen Chrysarobin Chrysophanolmethyläther in ansehnlicher Menge, allerdings mit Chrysophanol gemischt oder verbunden, zu erhalten, so versagten alle meine bezüglichlichen Versuche, welche ich seit 1903 mit dem käuflichen Präparat vornahm, indem offenbar dieser Äther in diesem Handelsprodukt in untergeordneter Menge enthalten war, vielleicht auch dann und wann ganz fehlte. Soviel konnte festgestellt werden, daß, wenn Chrysophanolmethyläther vorhanden ist, dieser bei der Behandlung des Chrysarobins mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in dem in Essigsäure leicht löslichen Anteil des Gesamtacetats enthalten ist.

Emodinolmethyläther.

Die bei der Darstellung von Chrysarobol (s. S. 84) aus Essigäther erhaltene Krystallisation bestand im wesentlichen aus Emodinolmethyläther. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus heißem Essigäther erhielt ich blaßgelbe Nadeln, Schmelzp. 170° , die 71,40 C, 5,03 H u. 6,76 OCH_3 ergaben (Ber. 71,08, 5,22 u. 11,46).

Durch öfters wiederholte Krystallisation dieser Substanz aus Aceton stieg der Schmelzp. auf $178-180^{\circ}$ (Analyse I) und schließlich auf 181° (Analyse II).

I. 0,1425 g gaben 0,3695 CO_2 und 0,065 H_2O .

0,226 g „ nach dem Verfahren von Zeisel 0,1225 AgJ.

II. 0,175 g „ „ „ „ „ 0,115 AgJ.

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3 \cdot \text{OCH}_3$	Gef.	
C	71,08	70,61	—
H	5,22	5,10	—
OCH_3	11,48	7,15	8,63

Das aus letzterem Präparat erhaltene Anthranol schmolz, nachdem es mit heißem Benzin behandelt worden war, zwischen 230 und 240° .

0,1485 g	gaben	0,384	CO ₂	und	0,0645	H ₂ O.
0,157 g	„	in	15,27	Aceton	0,06°	Siedep.-Erhöhung.
0,239 g	„	„	„	„	0,095°	„
		Ber. für	C ₁₅ H ₁₂ O ₄			Gef.
C		70,28			70,52	
H		4,72			4,92	
M		270			286	275

Aus obigem folgt, daß fragliche Krystallisation keineswegs reiner Emodinolmethyläther war, sondern, nach der Methoxylbestimmung zu urteilen, aus 72,9 Proz Emodinolmethyläther und 27,1 Proz. Emodinol bestand. Leider wurde der ganze Vorrat an dieser Krystallisation 1906 in Emodinol übergeführt und dieses durch Chromsäure oxydiert, da es den Anschein hatte, als ob sich bei dieser Oxydation auch ein Isomeres des Emodins, das Aloeemodin, bilde, was sich später als irrtümlich erwies.

Als *Bestandteile des käuflichen Chrysarobins* wurden somit *Chrysophanol* und dessen *Methyläther*, *Emodinol* und dessen *Methyläther* und *Chrysarobol* erwiesen, von denen freilich nur zwei Körper, das Chrysophanol und Chrysarobol, direkt und rein daraus durch Krystallisation dargestellt werden konnten. Beide Körper, sowie das Emodinol, erleiden bei der Acetylierung mehr oder weniger eine Polymerisation, der auch das Gemenge derselben, das Chrysarobin, unterworfen ist. Das von Jowett und Potter dargestellte Dichrysarobin war offenbar nichts anderes als ein Gemenge von Chrysophanol, Emodinol¹⁾ und vielleicht von Chrysarobol; das Chrysophanol bedingte die Bildung von Chrysophansäure, als dasselbe in alkalischer Lösung oxydiert wurde.

¹⁾ Tutin und Clewer erklären in einer während des Druckes dieser Mitteilung der Chemical Society in London am 1. Februar vorgelegten gleichbenannten Mitteilung das Dichrysarobin von Jowett und Potter für ein Gemisch von Chrysophanol und dem *Anthranol ihres „Dehydroemodinmethyläthers C₁₆H₁₂O₄“*. Letzteres Anthranol soll in erheblicher Menge im Chrysarobin enthalten sein. Dazu bemerke ich, daß ich in meiner langjährigen Untersuchung des käuflichen Chrysarobins keine Andeutung für das Vorkommen eines solchen Anthranols in demselben beobachtet habe.

Ferner war der Pentacetyldichrysarobinmethyläther dieser Chemiker jedenfalls ein Gemisch der Acetate von Dichrysophanol, Diemodinol und deren Methyläthern, vielleicht auch von dem des Dichrysarobols, das sich bei der Acetylierung aus dem Chrysarobol bildete, während deren Verbindung $C_{17}H_{14}O_4$ wahrscheinlich im wesentlichen aus Emodinolmethyläther bestand.

Das Chrysophanol findet sich im Chrysarobin meist in vorwiegender Menge vor, jedoch gelang seine direkte Darstellung aus nahezu 50 Proben desselben, wie erwähnt, nur in zwei Fällen mit kaum 3 Proz. Ausbeute. Auch das Chrysarobol wurde nur ein paarmal erhalten, indes gegen 10 Proz. vom angewandten Chrysarobin, dagegen niemals Emodinol, obgleich bei der Behandlung der verschiedensten Fraktionen des Chrysarobins mit Jodwasserstoffsäure, ganz abgesehen von dem oben erwähnten Emodinolmethyläther, bisweilen 50 Proz. und mehr in kochendem Benzol fast unlösliche Anthranole erhalten wurden. Dieser Mißerfolg war ohne Zweifel dadurch bedingt, daß sämtliche Bestandteile des Chrysarobins ihre Löslichkeit in den verschiedensten Solvenzien gegenseitig fördern und dann mehr oder weniger zusammen krystallisieren.

Zur weiteren Aufklärung über die Bestandteile des Chrysarobins wurde dasselbe noch direkt oder nach vorheriger Acetylierung oxydiert und dann weiter untersucht, sowie dasselbe vorher entmethyliert.

Wird das Chrysarobin direkt oxydiert, sei es in alkalischer Lösung durch Sauerstoff oder sei es in essigsaurer Lösung durch Chromsäure, so wird ein Gemenge von wirklicher Chrysophansäure, Emodin und deren Methyläthern erhalten; jedoch kann in fraglichem Gemenge, wie Oesterle und Johann an einer Probe davon zeigten, der Chrysophansäuremethyläther auch fehlen. Die Trennung der Chrysophansäure von den sie begleitenden Methyläthern erfolgte in dem von mir¹⁾ zuerst

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 77, 343 (1908).

angegebenen Verfahren mittelst der betreffenden Acetate, während das Emodin durch Kochen des Gemisches mit Sodalösung nach erfolgtem Erkalten der Lösung nachgewiesen wurde.

Wird das Chrysarobin direkt acetyliert, so zerfällt es dabei in zwei leicht unterscheidbare Fraktionen, in eine leicht krystallisierbare (A) und eine schwer krystallisierbare oder amorphe (B). Beispielsweise wurden so von 20 g Chrysarobin 29,69 g = 148,5 Proz. Acetate gewonnen, welche in wenig heißem Eisessig gelöst, von A 13,98 g gaben, schmelzbar gegen 235° und 1,50 Proz. Methoxyl enthaltend, während der Rest B, aus der Mutterlauge von A durch Wasser gefällt, bei 120° stark sinterte, bei etwa 140° vollständig schmolz und 1,13 Proz. OCH_3 enthielt.

Die Fraktion A gab, mit Chromsäure oxydiert, ein Produkt, das in heißem Alkohol gelöst beim Erkalten der Lösung eine ansehnliche Krystallisation lieferte, welche aus Diacetylchrysophansäure bestand. Aus der Mutterlauge davon wurden sodann nacheinander drei Krystallisationen erhalten, wovon die erste aus kleinen, bei 202° schmelzenden Blättchen bestand, die zweite aus kurzen, platten Nadeln vom Schmelzp. 180—181° und die dritte aus längeren, bei 170° schmelzenden Nadeln. Es gab die Krystallisation:

I. 0,1965 g gaben 0,4855 CO_2 und 0,0785 H_2O .

II. 0,1877 g „ 0,4515 CO_2 „ 0,0755 H_2O .

III. 0,1295 g „ 0,3102 CO_2 „ 0,0493 H_2O .

	Ber. für		Gef.		
	$\text{C}_{15}\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_4$	$\text{C}_{15}\text{H}_7(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O}_4 \cdot \text{OCH}_3$	I	II	III
C	67,43	65,19	67,37	65,60	65,31
H	4,17	4,38	4,24	4,48	4,26

Die erste Krystallisation gab bei der Verseifung mit Alkali reine Chrysophansäure (Schmelzpunkt 194—196°), die zweite chrysophansäurehaltigen Emodinmethyläther (Schmelzp. 192°) und die dritte Krystallisation fast reinen Emodinmethyläther. Nach dem Methoxylgehalt zu urteilen, den die Fraktion A besaß, bestand das aus ihr erhaltene

Oxydationsprodukt aus 81,8 Proz. Diacetylchrysophansäure und 18,2 Proz. Diacetylemodinmethyläther.

Die Fraktion B eignete sich dagegen nicht zu einer solchen Untersuchung, da, wie an einer Probe derselben ermittelt wurde, dies Oxydationsprodukt kaum Krystallisation zeigte. Es wurde deshalb diese Fraktion im Wasserstoffstrome durch Alkali verseift, die Lösung mit Salzsäure übersättigt und der lufttrockne Niederschlag mit Benzol ausgekocht, wobei ein bedeutender schwarzer amorpher Rückstand hinterblieb. Der bei der Destillation der Benzollösung erhaltene krystallinische Rückstand gab an verdünnte Sodalösung Emodin ab. Das in Sodalösung Ungelöste löste sich bis auf kleine Mengen eines schwarzen amorphen Körpers in kochendem Benzin (Siedep. 60—70°), das bei der Destillation in erheblicher Menge eine orangerote, bei 164° schmelzende Krystallisation zurückließ. Diese Krystallisation gab bei der Acetylierung durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Produkt, das durch mehrmalige Krystallisation aus heißem Alkohol in Diacetylchrysophansäure (2 Tle.) und ein Gemisch derselben mit Methyläthern (1 Tl.) zerlegt werden konnte.

Letzteres Gemisch wurde durch Krystallisation aus heißem Alkohol wieder in drei Fraktionen zerlegt, wovon die erste und zweite, kleine Blättchen, fast reine Diacetylchrysophansäure waren. Die dritte Fraktion bestand dagegen aus einem Gemisch von Blättchen und langen Nadeln; dieselbe schmolz bei 164—167° und es gaben davon 0,1295 g 0,317 g CO₂ und 0,0495 g H₂O, ferner 0,1118 g nach dem Verfahren von Zeisel 0,0275 g AgJ, sowie 0,26 g Emodinol, somit 66,68 Proz. C, 4,29 Proz. H, 3,25 Proz. OCH₃ und aus 100 Tln. 23,25 Emodinol. Daraus folgt, daß diese Fraktion aus 62,3 Proz. Diacetylchrysophansäure, 33,3 Proz. Diacetylemodinmethyläther und 4,4 Proz. Acetylchrysophansäuremethyläther bestand, welches Gemisch 66,68 Proz. Kohlenstoff, 4,28 Proz. Wasserstoff und 3,25 Proz. Methoxyl verlangt.

In einem anderen Versuche bestand die entsprechende Krystallisation ebenfalls aus mit einigen Blättchen untermischten langen Nadeln und gab bei der Analyse 70,81 Proz. C, 4,06 Proz. H und 2,83 Proz. OCH_3 . Aus der Menge des hieraus erhaltenen Emodinols würde sich ergeben, daß diese Krystallisation aus 75 Proz. Chrysophansäure, 5 Proz. Chrysophansäuremethyläther und 20 Proz. Emodinmonomethyläther bestand, jedoch dürfte der Gehalt an Chrysophansäuremethyläther etwas zu niedrig gefunden worden sein, da sich für die vorgenannte Mischung nur 70,47 Proz. C und 4,04 Proz. H berechnen.

Bei der Verseifung der oxydierten Fraktion B durch Kalilauge wird auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure eine Lösung erhalten, die nach dem Abfiltrieren des braunschwarzen Niederschlags meist schön rot gefärbt ist. Wird diese Lösung bei mäßiger Temperatur abgedunstet und der Rückstand mit Alkohol extrahiert, so nimmt dieser den roten Farbstoff auf und hinterläßt ihn beim Verdunsten als einen amorphen Rückstand. In einem Versuche wurde jedoch auf solche Weise eine hübsche Krystallisation einer Substanz erhalten, die vorläufig *Chrysarobinsäure* genannt werden mag. Diese Säure, durch einmalige Krystallisation aus Wasser gereinigt, bildet kleine orangegelbe, bei 202° schmelzende Nadeln, welche sich leicht und blutrot in Wasser, Alkohol oder Essigsäure lösen, nicht dagegen in Äther oder Chloroform. Die wäßrige Lösung dieser Substanz rötet blaues Lackmuspapier, dieselbe gibt nichts an Äther ab. Kalilauge neutralisiert diese Lösung, ohne deren Farbe zu ändern; auf Zusatz von Salzsäure wird die Chrysarobinsäure in Freiheit gesetzt, welche sich dann beim Verdunsten wieder in orangefarbenen Nadeln abscheidet. Leider habe ich von dieser Säure nur wenige Zentigramm erhalten, so daß von der Ermittlung der Formel derselben abgesehen werden mußte.

Was nun die Untersuchung des entmethylierten

Chrysarobins betrifft, so habe ich voranzustellen, daß die Entmethylierung des Chrysarobins anfänglich nach meiner früheren Angabe¹⁾ geschah, später durch mehrstündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. am Rückflußkühler.

Das entmethylierte Chrysarobin wurde dann entweder, wie oben angegeben, acetyliert, wobei eine Kristallisation erhalten wurde, die im wesentlichen aus Triacetylchrysophanol bestand, während das Tetraacetylemodinol hauptsächlich in der Mutterlauge blieb, oder das Anthranolgemenge wurde mit kochendem Benzol oder Chloroform behandelt und so in der Hauptsache in Chrysophanol und Emodinol zerlegt. Wurden diese beiden Fraktionen für sich acetyliert, dann mit Chromsäure oxydiert und das Produkt durch Kalilauge verseift, so wurde aus der ersteren Fraktion Chrysophansäure vom Schmelzp. 196° erhalten, aus der anderen dagegen Emodin, das aber wegen eines kleinen Gehaltes an Chrysophansäure bei etwa 220° schmolz. Durch Sodalösung ließ sich daraus diese Beimengung jedoch leicht entfernen.

Nach diesen Darlegungen möchte ich anführen, daß die bei der Acetylierung des Chrysarobins erhaltenen Mengen an Acetaten unter Berücksichtigung des Methoxylgehaltes dafür sprechen, daß im Chrysarobin nur Anthranole vorliegen und daß bei seiner Behandlung mit kochender Jodwasserstoffsäure auch *keine Umlagerung derselben in Hydranthrone* statt hat. Das durch Jodwasserstoffsäure aus Chrysarobin erhaltene Produkt ist daher bis jetzt mit Unrecht als Hydranthron angesprochen worden.

Noch möchte ich die Frage nach der Konstitution der Bestandteile des Chrysarobins und der damit verwandten Körper kurz berühren.

Das Chrysophanol und Emodinol enthalten die kern-

¹⁾ Diese Annalen 309, 60 (1899).

ständigen Hydroxyle natürlich an derselben Stelle wie die zugehörigen Oxyanthrachinone, die Chrysophansäure bzw. das Emodin. Anders ist dies mit dem Aloeemodin der Fall, das zwar ebenfalls drei Hydroxyle enthält wie das Emodin, bei dem sich aber das dritte Hydroxyl in der Gruppe CH_2OH befindet. Diese Gruppe hat eine β -Stellung inne; dieselbe wird bei der Behandlung des Aloeemodins mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. zu CH_3 reduziert, wobei nach meinen Versuchen¹⁾ der Körper $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_3$ entsteht, welcher, wie Oesterle unlängst fand, nichts anderes als Chrysophanol ist.

Das Verhalten des Chrysophanols zu *Essigsäureanhydrid allein* scheint nun zu beweisen, daß dessen kernständige Hydroxyle durch das mittelständige Hydroxyl am Eintausch von Acetyl verhindert werden und daher wohl in gleicher Nähe desselben stehen:

nicht dagegen, wie ich früher annahm, in der Form:

Die letztere Form scheint übrigens durch die bezüglichlichen Untersuchungen von Oesterle²⁾ heute ausgeschlossen zu sein.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 77, 386 (1908). Der fragliche Körper zeigte in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid olivengrüne Färbung, die man unter nicht näher bekannten Bedingungen hin und wieder auch bei dem Chrysophanol beobachtet. Kleine Beimengungen im Chrysophanol können ferner dessen Schmelzpunkt erheblich beeinträchtigen. Die kleine Menge dieses Körpers, welche ich damals aus dem von Hrn. Prof. Tschirch erhaltenen (etwa 0,1 g) Aloeemodin gewann, gestattete mir nur einmaliges Umkristallisieren desselben aus Alkohol.

²⁾ Arch. d. Pharm. 249, 448 (1911).

Wird das Chrysophanol in Chrysophansäure übergeführt, so hört damit der Einfluß des mittelständigen Hydroxyls auf die andern auf und dann kommt der des benachbarten Methyls zur Geltung, so daß sich nun die Verschiedenheit der beiden Hydroxyle im Verhalten gegen Essigsäureanhydrid, Chloressigester usw. ergibt.

Tritt zu den beiden kernständigen Hydroxylen in dem betreffenden Dioxyanthrachinon, der Chrysophansäure, nach ein drittes hinzu, so sind für dessen Stellung vier Fälle möglich, nämlich:

Jedoch bemerke ich, daß hier vorerst nur das Emodin, Rhabarberon (Isoemodin) und Chrysaron¹⁾ in Betracht kommen; für die Anthranole kommt aber als viertes das Chrysarobol hinzu. Es wird nun weiter zu untersuchen sein, welche dieser Formeln jedem der genannten Körper zukommt.

Was endlich die therapeutische Wirkung des käuflichen Chrysarobins betrifft, das bekanntlich nur äußerlich angewandt wird, so dürfte dieselbe nicht gleich sein, aber doch der Art, daß sich die Differenzen leicht der Beobachtung entziehen. Indes genügt schon, das Chrysarobin zu acetylieren, um konstatieren zu können, daß dessen Wirkung von seiner Zusammensetzung abhängt, denn die gemischten Acetate, welche in der oben erwähnten Fraktion A gegeben sind, besitzen kaum noch eine Wirkung auf die menschliche Haut, während diejenige der Fraktion B der des Chrysarobins nicht nur nicht nachsteht, sondern dieselbe noch zu übertreffen scheint.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 77, 347 (1908).

Das von Unna¹⁾ beobachtete *Oxychrysarobin* und *Chrysaroxin* sind Körper, die zweifellos aus Bestandteilen der Fraktion B entstehen.

Das Chrysarobin geht in Gegenwart von Alkali durch Oxydation bekanntlich in „Chrysophansäure“ über, die indes nicht einheitlich ist, wie sich aus ihrem Schmelzpunkt (162—170°) ergibt. Pio Marfori²⁾ fand, daß diese Chrysophansäure nicht purgierend wirkt, während dieselbe nach Paderi³⁾ fragliche Wirkung tatsächlich besitzt. Dieser Widerspruch ist zweifellos dadurch bedingt, daß in dem ersteren Falle im wesentlichen Emodinmethylläther (Physcion) vorlag, der, wie Kobert⁴⁾ zeigte, 2 g pro Kilo Katze, innerlich gegeben, völlig wirkungslos ist, während im anderen Falle emodinhaltige Chrysophansäure Verwendung fand. Nach Versuchen, welche Overlag 1909 ausführte, wirkten die von mir aus dem entmethylierten Chrysarobin dargestellten und durch Chromsäure oxydierten Acetate bei Katzen kräftig purgierend; diese Acetate enthielten eine ansehnliche Menge von Triacetylemodin.

Innerlich angewandt wirkt das Chrysarobin heftig purgierend, die Schleimhäute entzündend, stark giftig. Aber selbst, wenn eine solche Intoxikation sorgfältig vermieden wird, kann eine längere Beschäftigung damit recht unliebsame Erscheinungen zur Folge haben.

¹⁾ Pharmaceutical Journ. (4) 32, 62 (1911).

²⁾ Zentralbl. 1900, I, 1292.

³⁾ Arch. di Farmacol. 1896, I, 35.

⁴⁾ Lilienthal, Ein Beitrag zur Chemie des Farbstoffes der gemeinen Wandflechte. Dissertation, Dorpat 1895, S. 47.