Über *Physcion*;

von Demselben.

Einige Anmerkungen von Zopf¹⁾ über *Physcion* oder *Parietin*, wie Zopf diesen Körper nach dem Vorgange von Thomson²⁾ nennt, gaben mir Veranlassung, meine Untersuchung des *Physcions* zu revidieren, zumal als Oesterle und Johann³⁾ gefunden hatten, daß ein Bestandteil der methylhaltigen Chrysophansäure damit identisch sei.

Was nun die Bezeichnung *Parietin* betrifft, so ist dieselbe gleichalterig mit der Bezeichnung Chrysophansäure von Rochleder und Heldt⁴⁾ für denselben Stoff aus der gleichen Flechte, nur sprechen die rektifizierten analytischen Resultate⁵⁾ dafür, daß Rochleder und Heldt die reine Substanz unter den Händen hatten, Thomson dagegen nicht. Den Namen Chrysophansäure trugen dann Schloßberger und Döpping⁶⁾ irrtümlich auf einen aus Rhabarber erhaltenen Stoff über, der heute in der chemischen Literatur ausschließlich unter diesem Namen verstanden wird, während man im Handel unter diesem Namen auch Chrysarobin versteht. Paternò⁷⁾ nannte fraglichen Flechtenstoff *Physciasäure*, Lilienthal⁸⁾ Chrysophyscin, ich dagegen *Physcion*, um damit an seine Zugehörigkeit zu den Oxyanthrachinonen zu erinnern.

¹⁾ Zopf, Die Flechtenstoffe. Jena 1907, S. 304—310.

²⁾ Diese Annalen 53, 260 (1845).

³⁾ Arch. d. Pharm. 248, 476 (1910).

⁴⁾ Diese Annalen 48, 1 (1843).

⁵⁾ Die von Rochleder und Heldt angegebenen Analysenwerte sind nach dem früher für Kohlenstoff geltenden Atomgewicht berechnet. Auf C = 12 umgerechnet ergibt sich C = 67,99 und 67,28 Proz. gegen 68,45 bzw. 68,65 Proz. Die Formel $C_{18}H_{12}O_5$ verlangt 67,58 Proz. C.

⁶⁾ Diese Annalen 50, 213 (1844).

⁷⁾ Gazz. chim. 12, 247 (1882).

⁸⁾ Lilienthal, Ein Beitrag zur Chemie des Farbstoffes der gemeinen Wandflechte. Dissertation, Dorpat 1895.

Lilienthal fand im Mittel von zwölf Analysen für das Chrysophyscin 67,79 Proz. C und 4,90 Proz. H und nimmt dafür die Formel $C_{14}H_{10}O_4$ an, welche aber 69,81 Proz. C und 4,14 Proz. H verlangt. Methoxyl sollte dieser Körper nach Lilienthal nicht enthalten, obgleich derselbe nach meinen Versuchen stets gegen 11 Proz. OCH_3 enthält.

Nach Lilienthal bildet sich aus diesem Flechtenstoff bei der Zinkstaubreaktion Anthracen, nach Paternò ein Kohlenwasserstoff, der weder Anthracen noch Methylanthracen ist, nach meinen Beobachtungen¹⁾ β -Methylanthracen vom Schmelzp. 208°.

Ferner entsteht nach Lilienthal bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf diesen Körper Chrysaminsäure, die aber nichts anderes als Tetranitrophyscion, d. i. Tetranitroemodinmethyläther, sein dürfte, welchen Perkin und Hummel aus Emodinmethyläther gewannen, den sie aus der *Wurzelrinde* von Ventilago Madraspatana dargestellt hatten. Nach meinen Versuchen entsteht aus Physcion bei der Einwirkung konz. Salpetersäure außer Mononitrophyscion hauptsächlich Dinitrophyscion.

Wird der Flechtenstoff nach dem Verfahren von Liebermann und Hörmann acetyliert, so bildet sich nach Lilienthal ein gelbes krystallinisches, bei 155° schmelzendes Pulver mit einem Acetylgehalt von 24,1 Proz. und angeblich nach $C_{14}H_8(C_2H_3O)_2O_4$ zusammengesetzt, welche Formel aber 26,38 Proz. Acetyl verlangt, dagegen verlangt die richtige Formel $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2O_6$, die ich dafür ermittelte, 22,8 Proz. Acetyl. Auch den Schmelzpunkt dieses nach dem gleichen Verfahren dargestellten Derivates fand ich zu 183°, also ebenso wie den des in anderer Weise dargestellten Acetates.

Ich hatte früher gefunden, daß sich bei der längeren

¹⁾ Biochemisches Handlexikon, Bd. 7, S. 139. Daß frühere Versuche [Journ. f. prakt. Chem. (2) 57, 437 (1898)] keinen Erfolg hatten, beruht darauf, daß auf 1 Tl. Physcion *nur 10 Tle.* Zinkstaub genommen wurden.

Einwirkung von Salzsäure auf Physcion bei 100° eine Substanz bilde, die in grünlichen metallglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 198° krystallisiere und welche Proto-physcion genannt wurde. Die gleiche Substanz wurde unter denselben Bedingungen bei Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf diesen Flechtenstoff erhalten. Indes stellte sich jetzt heraus, daß diese Substanz noch 2,4 Proz. OCH_3 enthalte, so daß dafür die Bezeichnung Protophyscion nicht ganz zutreffend und daher zu streichen ist. Vollständig wird aber das Physcion entmethyliert, wenn es in 10 Tln. konz. Schwefelsäure gelöst eine halbe Stunde auf 160° erhitzt wird. Der sich hierbei bildende methylfreie Körper schmilzt aber erst bei $259\text{--}260^{\circ}$ und ist nichts anderes als *Emodin*.

Wird das Physcion durch Kochen mit Jodwasserstoff von 1,7 spez. Gew. entmethyliert, so findet Reduktion statt und es entsteht die von mir früher Protophyscionhydron genannte Substanz, welche aus heißem Eisessig in kleinen Blättchen krystallisiert, die sich gegen 215° zu färben beginnen, aber erst zwischen 230 und 240° schmelzen.

Diese Substanz wurde mit dem gleichen Gewicht frisch geschmolzenem Natriumacetat und 3 Tln. Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf $90\text{--}100^{\circ}$ erhitzt und so aus 0,618 g Substanz 1,0055 g = 162,5 Proz. Acetat erhalten. Das aus heißem Eisessig umkrystallisierte Produkt bildete gelbliche, würfelförmige Krystalle vom Schmelzp. 198° , die sich als Tetraacetylemodinol erwiesen.

0,1132 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2695 CO_2 u. 0,0485 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_8(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_4\text{O}_4$	Gef.
C	65,07	64,93
H	4,75	4,82

Zur weiteren Bestätigung wurden 0,092 g Substanz in essigsaurer Lösung mit 0,046 g CrO_3 oxydiert, wobei blaßgelbe, bei $197\text{--}198^{\circ}$ schmelzende Nadeln von Triacetylemodin erhalten wurden. Die Bezeichnung Proto-

physcihydron für fragliches Reduktionsprodukt ist daher in Emodinol abzuändern.

Obwohl nun bewiesen ist, daß das Physcion tatsächlich nichts anderes als *Emodinmonomethyläther* ist, wie Oesterle und Johann aussprachen, so habe ich den Beweis noch dadurch zu verstärken gesucht, daß ich das Physcion und Emodin vergleichsweise methylierte. Schon früher hatte ich eine Methylierung des Physcions vorgenommen, kam aber damals über die Einführung von nur einer Methylgruppe in das Physcion nicht hinaus. Die jetzige Methylierung wurde nach dem Verfahren von Oesterle¹⁾ ausgeführt, die in verdünnter Natronlauge unlösliche Substanz aus heißem Alkohol umkrystallisiert. In beiden Fällen wurde die gleiche Substanz erhalten, nämlich der bei 226° schmelzende Emodintrimethyläther in schönen blaßgelben Nadeln.

Wie ich früher zeigte, wird das Physcion in eissigsaurer Lösung durch Zinkstaub zu Physcihydron reduziert, das also nach obigem als *Emodinolnethyläther* anzusprechen ist. Die in solcher Weise aus dem Physcion erhaltene Substanz wurde nun mit dem gleichen Gewicht frisch geschmolzenem Natriumacetat und 3 Tln. Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf 90—100° erhitzt, dann nach dem Erkalten die Mutterlauge abgesaugt und der Rückstand mit heißem Wasser vermischt. Die krümelig gewordene Masse wurde mit Wasser gut ausgewaschen und an der Luft getrocknet, dann mit Eisessig gekocht, wobei ein rotes Krystallpulver ungelöst blieb, während sich aus der Lösung neben roten Krystallen in geringer Menge bräunliche Krystallaggregate abschieden, welche letztere durch wenig heißen Alkohol wieder gelöst werden konnten. Das fragliche Krystallpulver erwies sich unter dem Mikroskop als aus kurzen Prismen bestehende Aggregate, die aus der Lösung erhaltenen Krystalle als kurze vierseitige Prismen, die an beiden Enden abgerundet

¹⁾ Arch. d. Pharm. 243, 438 (1905).

waren. Beiderlei Formen sahen im durchfallenden Lichte gelb, im reflektierten ziegelrot aus und bestanden aus ein und derselben Substanz vom Schmelzp. 231° . Diese Substanz ist sehr schwer löslich in heißem Eisessig oder Alkohol; bezeichnete Lösungen zeigen blaue Fluorescenz, welche durch Zusatz von etwas Wasser verstärkt wird.

0,1189 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2871 CO_2 u. 0,0548 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{11}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_8\text{O}_4$	Gef.
C	66,63	66,45
H	5,08	5,15

Dieser Körper ist somit *Triacetylemodinolmethyläther*; bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure dürfte derselbe voraussichtlich *Diacetylemodinmethyläther*, d. i. *Diacetylphyscion*, geben.

Ich möchte nun noch die Löslichkeit dieses in der Natur ziemlich verbreiteten Methyläthers im Hinblick auf sein Vorkommen mit Chrysophansäure und den gemeinschaftlichen Schmelzpunkt derselben kurz berühren. Nach Lilienthal löst sich bei Zimmertemperatur ein Teil

	Chrysophyscin (Emodinmethyläther)	Chrysophansäure
in Chloroform . . .	221	31 Tln.
„ Aceton	442	211 „
„ Benzol	820	71 „
„ Eisessig	1091	257 „
„ Schwefelkohlenstoff	1608	290 „
„ officinellem Äther.	4689	502 „
„ Alkohol	11436	2528 „

Meine Versuche ergaben bei 15° für Physcion eine Löslichkeit in 625 Tln. absolutem Alkohol und 9000 Tln. Benzol, und für Chrysophansäure nahezu die von Lilienthal angegebenen Werte. Obgleich hiernach die Trennung beider Stoffe aus diesen Solvenzien durch Krystallisation wohl möglich erscheinen würde, so ist sie mir doch nicht gelungen, da beide Körper aus Alkohol oder Benzol unter Schmelzpunktserniedrigung zusammen krystallisieren. Beispielsweise wurden 0,138 g Chrysophansäure (Schmelzpunkt 196°) und 0,044 g Physcion (Schmelzp. 207°) zu-

sammen in Benzol gelöst, und da die beim Erkalten sich ausscheidende Krystallmasse sich nicht ganz homogen zeigte, diese nochmals aus heißem Benzol umgelöst. Der Schmelzpunkt der jetzt erhaltenen durchaus gleichartigen Masse lag nun bei 175°. Beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig wurde eine Krystallisation erhalten, welche schon bei 170° schmolz. Wurden dagegen gleiche Teile von Chrysophansäure und Physcion zusammengerieben, so schmolz diese Mischung zum Teil gegen 196° und wurde erst bei 207° vollkommen flüssig. Wenn daher durch Krystallisation erhaltene Chrysophansäure wesentlich niedriger schmilzt als 196°, so ist damit zwar nahegelegt, daß diese Differenz durch einen Gehalt derselben an Emodinmethylläther (Physcion) bedingt sein kann, aber ebensogut von Chrysophansäuremonomethylläther, da ein solches Gemisch nach Oesterle fast die gleiche Schmelzpunktserniedrigung zeigt wie ein krystallisiertes Gemisch der obengenannten Körper.

(Geschlossen den 4. März 1912.)