

Arbeiten aus dem pharmazeutischen Institut der
Universität Bern.

Zur Kenntnis der dem Frangula-Emodin, Aloë-
Emodin und Rhein zu Grunde liegenden Kohlen-
wasserstoffe.

Von O. A. Oesterle und Ed. Tisza.

(Eingegangen den 15. VII. 1908.)

In einer früheren Mitteilung haben wir für das Frangula-Emodin eine Strukturformel aufgestellt, welche der leichten Methylierbarkeit dieses Trioxymethylanthrachinones Rechnung trägt. Die Methylgruppe wurde auf Grund der Arbeiten von Lieberman¹⁾ als in der β -Stellung befindlich angenommen, und das Frangula-Emodin somit als Derivat des β -Methylanthracens betrachtet. Im Widerspruch zu dieser Auffassung steht die Ansicht von Perkin und Hummel²⁾, welche das Frangula-Emodin nicht vom β -, sondern vom α -Methylanthracen ableiten.

Wir haben das Studium dieser Frage wieder aufgenommen und Frangula-Emodin der Destillation mit Zinkstaub nach Gattermann unterworfen. Das Destillationsprodukt, das in ziemlich guter Ausbeute (26,3% der Theorie) erhalten wurde, bildet gelbliche, breite Blätter, die aus Essigsäure — die Lösung fluoresziert grünlich — in Form von gelblichen Schuppen, welche bei 194,5° schmelzen, krystallisieren. Zur Charakterisierung des Kohlenwasserstoffes haben wir die Pikrinsäureverbindung desselben dargestellt. Eine konzentrierte alkoholische Lösung des Kohlenwasserstoffes wurde bei 30—40° reichlich mit Pikrinsäure versetzt und hierauf soweit eingedampft, bis die gelbe Farbe der Lösung in Rot übergeht. Beim Abkühlen schießen alsdann lange rubinrote Nadeln an, die, bevor die Ausscheidung der Pikrinsäure beginnt, durch Abgießen der Lösung gesammelt, und durch Abpressen zwischen Filterpapier von der Lauge befreit wurden. Der Schmelzpunkt der über Schwefelsäure getrockneten Pikrinsäureverbindung liegt bei 127°. Durch Wasser oder durch Alkohol wird sie zerlegt.

¹⁾ Annal. d. Chem. **183** (1876), 163.

²⁾ Journ. of the Chem. Soc. **65** (1894), 924.

Durch Oxydation des in Alkohol gelösten Kohlenwasserstoffes mit Salpetersäure gelangten wir zu einem Produkt, welches aus Alkohol in gelblichen Nadeln, die bei 175—176° schmelzen, krystallisiert.

Zum Vergleich haben wir aus β -Methylanthrachinon, für dessen Ueberlassung wir den Herren Geheimrat Prof. L i m p r i c h t und Prof. A u w e r s - Greifswald unseren besten Dank aussprechen, β -Methylanthracen durch Destillation mit Zinkstaub dargestellt. Wir erhielten den Kohlenwasserstoff in breiten, gelblichen Blättern, und fanden den Schmelzpunkt, nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäure, bei 198—199°. Die Lösung in Essigsäure fluoresziert grünlich. Die Pikrinsäureverbindung, die wir in oben angeführter Weise dargestellt haben, krystallisiert in langen, rubinroten Nadeln, welche bei 123—124° schmelzen. Durch Salpetersäure konnte der in Alkohol gelöste Kohlenwasserstoff zu β -Methylanthrachinon vom Schmp. 176° oxydiert werden.

Wir stellen die aus dem Vergleich sich ergebenden Daten einander gegenüber:

	Kohlenwasserstoff aus Frangula-Emodin	β -Methylanthracen aus β -Methylanthrachinon
Schmelzpunkt	194,5°	198—199 ⁰¹⁾
Lösung in Essigsäure	fluoresziert grünlich	fluoresziert grünlich
Schmelzpunkt der Pikrinsäure- verbindung	127°	123—124 ⁰²⁾
Schmelzpunkt des durch Oxydation mit HNO ₃ erhaltenen Produktes (β -Methylanthrachinon)	175—176°	176°

¹⁾ Der höchste für β -Methylanthracen gefundene Schmelzpunkt ist bei 207° (L i m p r i c h t und W i e g a n d, Annal. d. Chem. **311** [1900], 181), der niedrigste (J a p p und S c h u l t z, Ber. **10** [1877], 1050) bei 190° beobachtet worden. L i e b e r m a n n (Annal. d. Chem. **183** [1876], 163) erhielt den Kohlenwasserstoff „in auffallend breiten Blättern, die eine beträchtliche gelbgrüne Färbung und Fluoreszenz besitzen“. Den Schmelzpunkt fand er, selbst nach wiederholter Reinigung, nicht viel über 200°. Eine einzelne Probe zeigte den Schmelzpunkt 205°.

²⁾ Der Schmelzpunkt der Pikrinsäureverbindung des β -Methylanthracens wird von G r e s l y (Annal. d. Chem. **234** [1886], 238) zu 93° angegeben. Wir erhielten nach dem geschilderten Verfahren bei wiederholten Versuchen die oben angeführten Schmelzpunkte.

Das Verhalten des aus Frangula-Emodin dargestellten Kohlenwasserstoffes, namentlich seine Ueberführbarkeit in Methylantrachinon vom Schmp. 175—176° (α -Methylantrachinon schmilzt nach B i r u k o f f¹⁾ bei 166—167°), bestätigt die Angabe L i e b e r m a n n's, daß Frangula-Emodin, das mit dem Rhabarber-Emodin identisch ist, als Derivat des β -Methylanthracens betrachtet werden muß.

Auch das dem Frangula-Emodin isomere Aloë-Emodin ist bis jetzt vom β -Methylanthracen abgeleitet worden²⁾. Bei der Destillation mit Zinkstaub erhielten wir aus Aloë-Emodin einen, breite, gelbgrüne Blätter bildenden Kohlenwasserstoff, der in Essigsäure- oder Alkohollösung grüne Fluoreszenz zeigt, und nach einmaligem Umkrystallisieren bei 208—209° schmilzt. Die Pikrinsäureverbindung bildet lange, tief blutrote Nadeln vom Schmp. 145°. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes auf den in Benzol gelösten Kohlenwasserstoff entstehen farblose, in kaltem Benzol schwer lösliche Nadeln, welche bei 256° schmelzen.

Nach O r n d o r f f und M e g r a w³⁾ polymerisiert sich in Benzol gelöstes β -Methylanthracen unter dem Einfluß des Sonnenlichtes zu Dimethyldianthracen vom Schmp. 228—230°. Von diesem Schmelzpunkt weicht derjenige des polymerisierten Kohlenwasserstoffes aus Aloë-Emodin sehr stark ab. Gegen die Identität der von den beiden Emodinen gelieferten Kohlenwasserstoffe spricht auch, daß die Schmelzpunkte der Pikrinsäureverbindungen ziemlich weit auseinander liegen. Möglicherweise liegt dem Aloë-Emodin α -Methylanthracen zugrunde. Die Untersuchung des Kohlenwasserstoffes mußte behufs Beschaffung von Ausgangs- und Vergleichsmaterial unterbrochen werden.

Rhein, das aus Aloë-Emodin durch Oxydation mit Chromsäure dargestellt werden kann, lieferte uns bei der Destillation mit Zinkstaub in ziemlich guter Ausbeute (ca. 32% der Theorie) schwach gelblich gefärbte, breite Blätter eines Kohlenwasserstoffes, der einmal aus Essigsäure umkrystallisiert, bei 209° schmilzt. Die Pikrinsäureverbindung krystallisiert in langen, rubinroten Nadeln

¹⁾ Ber. 20 (1887), 2070.

²⁾ Vergl. T s c h i r c h, Ber. d. d. pharm. Ges. 8 (1898), 196. L é g e r (Journ. d. Pharm. u. d. Chim. [6], 16, [1902], 521) bezeichnet das Aloë-Emodin als Methylisooxychrysazin und weist der Methylgruppe die β -Stellung an. Er sagt: „L'aloëmodine, chauffée avec la poussière de zinc, fournit du méthylanthracine transformable en acide anthraquinone carbonique et en anthrachinone fusible à 273°.“

³⁾ Chem. Zentralbl. 1899, II., 623.

vom Schmp. 138—139°. Aus einer Lösung des Kohlenwasserstoffes in Xylol scheiden sich bei Einwirkung des Sonnenlichtes nach mehreren Tagen Krystalle aus, welche bei 252—253° schmelzen. Anthracen (Schmp. 213°), das wir zum Vergleich unter den gleichen Bedingungen dem Sonnenlicht exponierten, polymerisierte sich zu Paraanthracen, für das wir den Schmp. 250—251° fanden¹⁾. Den Schmelzpunkt der Anthracenpikrinsäureverbindung fanden wir, den Angaben der Literatur entsprechend, bei 138°.

Um die Identität des aus Rhein erhaltenen Kohlenwasserstoffes mit Anthracen weiter nachzuweisen, haben wir die Oxydation mit Chromsäure zu Anthrachinon vorgenommen. Der Schmelzpunkt des Oxydationsproduktes liegt bei 273—274°, stimmt somit mit demjenigen des Anthrachinons überein.

Tschirsch und Heuberg²⁾ haben aus ihren Analysenwerten für das Rhein die Formel $C_{15}H_8O_6$ abgeleitet und die Ansicht geäußert, daß Rhein möglicherweise als Derivat des Anthracens betrachtet werden müsse. Die Analysen von Hesse und dem einen von uns³⁾ sprechen für die Formel $C_{15}H_{10}O_6$, die einem Tetraoxymethylanthrachinon entspricht. Diese Annahme wird durch die Tatsache, daß Rhein bei der Destillation mit Zinkstaub Anthracen und nicht ein Methylanthrachinon liefert, unhaltbar. Wir haben daher das Studium des Rheins wieder in Angriff genommen.

Wir haben oben dargelegt, daß Frangula-Emodin bei der Destillation mit Zinkstaub β -Methylanthrachinon liefert. Nach Liebermann⁴⁾, Jowett und Potter⁵⁾ liegt derselbe Kohlenwasserstoff auch der Chrysophansäure zugrunde. Ohne Berücksichtigung dieser Angaben stellt Hesse⁶⁾ neuerdings eine Konstitutionsformel auf, nach welcher die Chrysophansäure als Derivat des α -Methylanthrachinones betrachtet wird. Ändert man die Hesse'sche Chrysophansäureformel den Beobachtungen oben genannter Autoren gemäß um, so gelangt man zu einem 2 Methyl-5,8-dioxyanthrachinon, das von Nientowski⁷⁾

¹⁾ Nach Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. org. Chemie, schmilzt Paraanthracen bei 243°. Nach Elbs (Journ. f. prakt. Chem. [2], 44 [1891], 461, Jahrb. d. Chem. 1891, 783) liegt der Schmelzpunkt bei 272—274°.

²⁾ Arch. d. Pharm. 240 (1902), 613.

³⁾ Arch. d. Pharm. 241 (1903), 604.

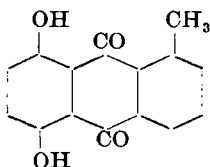
⁴⁾ Annal. d. Chem. 183 (1876), 165.

⁵⁾ Transact. of the chemic. Soc. 1902, 1528.

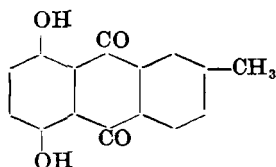
⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. 77 (1908), 384.

⁷⁾ Ber. 33 (1900), 1634.

synthetisch dargestellt worden und nach Untersuchungen von Jowett und Potter¹⁾ mit Chrysophansäure nicht identisch ist:



Chrysophansäure nach
Hesse



2 Methyl-5,8-dioxyanthrachinon
nach Niemcewicz

Nach unseren Erfahrungen dürften die Hydroxylgruppen sich wohl kaum in einem Kerne befinden, auch dürfte, wenn man die leichte Methylierbarkeit berücksichtigt, wenigstens eine Hydroxylgruppe β -ständig sein. Arbeiten, die vielleicht einigen Aufschluß über die Konstitution der Chrysophansäure geben, sind im Gange.

Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Strassburg i. E.

Ein Beitrag zur Anatomie von *Cnicus benedictus* L.

Von L. Rosenthaler und P. Stadler.

(Eingegangen den 16. VII. 1908.)

Inhalt:

Einleitung. I. Keimpflanze. II. Blatt. III. Stengel. IV. Drüsen und Haare. V. Wurzel. VI. Blüte. VII. Frucht. VIII. Sekretgänge. IX. Textentwurf für das Arzneibuch.

Die officinellen Kräuter sind bisher ein wenig die Stiefkinder der Pharmakognosten gewesen. Unsere großen pharmakognostischen Werke berücksichtigen ihren anatomischen Bau, von wenigen Ausnahmen abgesehen, fast gar nicht, und auch in Dissertationen sind nur ganz vereinzelte von ihnen monographisch behandelt. Das Deutsche Arzneibuch vollends gibt über kein Kraut anatomische Angaben, wenn man von *Herba Hyoscyami* absieht, unter welchem Titel ja nur die Blätter beschrieben sind. Wenn auch die officinellen Kräuter nicht zu den allerwichtigsten Drogen gehören, so werden

¹⁾ Transact. of the chemic. Soc. 1903, 1328.