

Wissenschaftlicher Teil.

79. R. Eder und F. Hauser:

Neue Untersuchungen über das Chrysarobin.

(Mitteilung aus dem Pharmazeutischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich.)

Eingegangen am 15. April 1925.

I. Zerlegung des Chrysarobins in seine Bestandteile.

Seitdem der eine von uns 1916 in dieser Zeitschrift¹⁾ Untersuchungen über das Chrysarobin des Handels veröffentlicht hat, ist dieses Gebiet vor allem in einer Arbeit von O. Hesse²⁾ beleuchtet worden, welche im wesentlichen eine Bestätigung der 1912 von ihm publizierten Ergebnisse³⁾ darstellt. Als reguläre Bestandteile des Chrysarobins fand Hesse Chrysophansäure, Emodinmonomethyläther, Emodin sowie die Anthranole dieser drei Stoffe und Chrysarobol. Als durchschnittliche Zusammensetzung des Chrysarobins ergeben sich nach seinen Resultaten von vier untersuchten Chrysarobinmustern folgende Werte:

In Benzin unlöslich	{ Amorphe Stoffe	7,6%
	{ Chrysarobol	1,25%
	{ Chrysophansäure	3,8%
	{ Emodinmonomethyläther ⁴⁾	1,0%
	{ Emodin ⁵⁾	0,3%
	{ Chrysophansäureanthranol	29,0%
	{ Emodinanthranolmonomethyläther	26,5%
	{ Emodinanthranol	22,0%

Rest fällt auf Verluste und nicht näher untersuchte Stoffe.

Die Oxymethylanthrachinone wurden der Benzollösung des Chrysarobins mit 1%iger Lauge entzogen. Im übrigen ist die Aufarbeitungsmethode die gleiche, wie sie Hesse früher schon angewandt hatte.

Den Dehydroemodinanthranolmonomethyläther konnte Hesse nicht nachweisen. Auch den Chrysophansäureanthranolmonomethyläther konnte er nicht mehr auffinden, hingegen findet er die Anwesenheit des Chrysarobols neu bestätigt.

Neu ist auch die Angabe des Gehaltes an Oxy β -methylanthrachinonen, von denen er Chrysophansäure immer, Emodin und dessen Methyläther zweimal resp. dreimal gefunden hat.

Die Tatsache, daß Hesse in seinen früheren Angaben diese Körper nie als Bestandteile des Chrysarobins aufgeführt hat, findet in dieser Arbeit eine Erklärung, auf die kurz eingegangen werden

1) Archiv d. Pharm., 253, 1 (1915) und 254, 1 (1916).

2) A., 414, 350 (1917).

3) A., 388, 65 (1912).

4) Emodinmonomethyläther wurde nur in drei Sorten gefunden.

5) Emodin konnte nur in zwei Sorten nachgewiesen werden.

soll. Hesse erklärt nämlich, daß er unter Chrysarobin, das durch Umkristallisieren (z. B. aus Benzol oder durch Behandeln mit verdünnten Alkalien) von den Oxymethylanthrachinonen befreite Produkt verstehe. Die Reservierung des Begriffes Chrysarobin für die auf diese Weise „gereinigte“ Handelsdroge dürfte jedoch allgemein auf Widerstand stoßen⁶⁾.

In bezug auf den Dehydroemodinanthranolmonomethyläther spricht Hesse die Vermutung aus, daß derselbe nachträglich entstanden sei: bei Tutin und Clewer durch die Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln, bei Eder durch die Behandlung mit verdünnter Natronlauge. Dies erscheint jedoch nur sehr wenig wahrscheinlich und noch unwahrscheinlicher die Vermutung, daß dabei aus dem Anthranol das isomere Anthron (Hydroanthron) entstehe. Anthrone lassen sich nach K. H. Meyer⁷⁾ leicht acetylieren und gehen dabei in die Acetylderivate der Anthranole über. Nun haben sowohl Tutin und Clewer als auch Eder gezeigt, daß unter Bedingungen, bei denen Anthrone acetyliert werden, der Dehydroemodinanthranolmonomethyläther sich nicht acetylieren läßt. Damit ist die Hypothese von Hesse außer Betracht.

Interessant ist, daß Hesse an Stelle des Dehydroemodinanthranolmonomethyläthers Chrysarobol findet und dieses sowohl in bezug auf die Kristallform sowie Löslichkeit und Schmelzpunkt gut übereinstimmt mit dem Dehydroemodinanthranolmonomethyläther. Auf diese Verhältnisse soll später noch einläßlicher eingegangen werden⁸⁾.

Betrachten wir die Ergebnisse der verschiedenen bis heute publizierten Chrysarobinuntersuchungen, so läßt sich zusammenfassend folgendes über den heutigen Stand unserer Kenntnisse der chemischen Zusammensetzung dieser Droge sagen.

Einwandfrei wurde die Anwesenheit folgender Körper im Chrysarobin von den verschiedenen Autoren bestätigt:

Chrysophansäure, Emodinmonomethyläther, Frangula-Emodin, Chrysophansäureanthranol und Emodinanthranolmonomethyläther.

Nicht allgemeine Bestätigung fanden folgende Körper: Dehydroemodinanthranolmonomethyläther (Tutin und Clewer und Eder), Chrysarobol (Hesse), Ararobinol (Tutin und Clewer) und Emodinanthranol (Hesse).

Es wären noch die dimolekularen Substanzen von Jowett und Potter anzuführen, doch scheint deren Vorkommen nach den verschiedenen, späteren Untersuchungen sehr fraglich. Auch der Chrysophansäureanthranolmonomethyläther (Hesse) ist zu streichen, da

⁶⁾ Der Name Chrysarobin ist schon 1875 von Kemp für das zu arzneilichen Zwecken benützte Handelsprodukt verwendet worden und hat sich seither in diesem Sinne auch in allen Arzneibüchern eingebürgert.

⁷⁾ A., 379, 37 (1911).

⁸⁾ Vgl. Seite 331.

seine Existenz nie direkt bewiesen wurde und von Hesse auch in seinen letzten Untersuchungen nicht bestätigt werden konnte.

Trotz des großen Fortschrittes der Chrysarobinforschung in den letzten Jahren kann dieselbe noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden. Unbekannt ist immer noch ein variabler Anteil von untrennbaren und amorphen Substanzen (nach Tutin und Clewer durchschnittlich ca. 25%). Bei den kristallisierbaren Substanzen bestehen in qualitativer Beziehung noch einige Unsicherheiten sowohl in bezug auf das Vorkommen einzelner Stoffe, wie auch hinsichtlich der Konstitution.

In quantitativer Hinsicht bestehen noch größere Differenzen. Man hat dafür eine Erklärung gesucht in der Annahme, daß die Handelsdroge in der Zusammensetzung etwas variieren könne.

Nachfolgende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, noch bestehende Unklarheiten in bezug auf das Chrysarobin und einzelne seiner Bestandteile zu beheben. Wenn auch die gehegten Hoffnungen nicht alle in Erfüllung gingen, so darf doch schon an dieser Stelle gesagt werden, daß die mühsamen und langwierigen Arbeiten das Problem wieder um einen Schritt vorwärts gebracht haben.

Es wurden drei Sorten Chrysarobin des Handels verschiedener Herkunft untersucht. Alle drei Sorten entsprachen den Anforderungen der verschiedenen Pharmakopöen und werden in der nachfolgenden Untersuchung als A, B und C bezeichnet.

I. Oxydation des Chrysarobins.

1. Oxydation des Chrysarobins mit Chromsäure: 50 g Chrysarobin wurden in 500 cm³ Eisessig gelöst und zum Sieden erhitzt. In die siedende Eisessiglösung wurden dann im Verlauf von ca. 1 Stunde portionenweise 50 g Chromsäure, gelöst in wenig Wasser und mit 300 g Eisessig verdünnt, hinzugegeben und noch eine weitere halbe Stunde gekocht. Zwecks Abscheidung der Oxydationsprodukte wurde die grünbraune Lösung noch heiß in heißes Wasser gegossen, der Niederschlag gewaschen, scharf getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute ca. 20 g. Bei dieser Oxydation entstehen reichlich braunrote Harze, sowie eine Abscheidung von Kohle, von unvollständiger Verbrennung herrührend.

Die Ausbeute an Oxydationsprodukt ist ziemlich schlecht, unter 40% des Ausgangsmaterials.

2. Oxydation des acetylierten Chrysarobins mit Chromsäure: Da die Acetylierung des Chrysarobins⁹⁾ sehr schlechte Ausbeuten an kristallisierbaren Acetaten lieferte, mußte auf diesen Weg verzichtet werden. Hingegen konnte festgestellt werden, daß sich zum Beispiel der Triacetylmadinanthranolmonomethyläther fast quantitativ in den Diacetylmadinmonomethyläther überführen läßt.

2 g Triacetylmadinanthranolmonomethyläther wurden in 80 cm³ Eisessig bei 90–100° sukzessive mit etwas mehr als der berechneten Menge

⁹⁾ Archiv d. Pharm., 254, 1 (1916).

(4 g) Chromsäure versetzt. Nach beendeter Oxydation wurde das durch Wasser ausgeschiedene Oxydationsprodukt aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute an Diacetylmodinmonomethyläther beträgt ca. 95%.

3. Oxydation des reduzierten Chrysarobins mit Chromsäure. Bekanntlich enthält das Chrysarobin zwei schwer oxydable Körper, den sogenannten Dehydromodinanthranolmonomethyläther und das Ararobinol, die sich jedoch leicht durch Reduktion in die autoxydable Anthranolform überführen lassen. Es lag die Vermutung nahe, daß bei der energischen Oxydation (vgl. 1.) ein großer Teil der leicht oxydablen Bestandteile zerstört würde unter Kohleabscheidung. Es wurde daher versucht, ob das reduzierte Chrysarobin nicht unter mildereren Bedingungen oxydiert werden könnte.

50 g Chrysarobin wurden in 1 Liter Eisessig mit überschüssigem Zinkstaub und unter allmählichem Zusatz von ca 60 cm³ Salzsäure während 5 Stunden reduziert und das Reduktionsprodukt durch Wasserzuzusatz ausgeschieden und getrocknet. Bei den Oxydationsversuchen mit Chromsäure in Eisessiglösung zeigte sich überraschenderweise, daß das reduzierte Chrysarobin bei Temperaturen von 90—100° noch sehr schwer angegriffen wird. Daher mußte wieder die sub. 1. beschriebene Oxydationsmethode angewandt werden.

Die Ausbeute ist dieselbe wie sub 1., ca. 40%.

4. Oxydation des reduzierten Chrysarobins mit Luftsauerstoff in alkalischer Lösung, bzw. Suspension. 50 g reduziertes Chrysarobin wurden in 1%iger Natronlauge aufgeschwemmt und durch diese Aufschwemmung Luft durchgeleitet bis zur vollständigen Lösung. Die genaue Ausführung dieser Oxydationsmethode ist sub. 5. eingehend beschrieben. Es wurden ca. 38% des Ausgangsmaterials an kristallisierten Oxydationsprodukten erhalten, daneben beträchtliche Mengen amorpher Stoffe.
5. Oxydation des Handelschrysarobins mit Luftsauerstoff in alkalischer Lösung, bzw. Suspension. 400 g Chrysarobin werden in eine ca. 12 Liter fassende Flasche gegeben, dasselbe mit wenig 1%iger Natronlauge bis zur vollständigen Benetzung durchgeschüttelt und dann noch 1% Lauge auf ca. 8 Liter eingefüllt. Nun verschließt man mit einem dreifach durchbohrten Stopfen. Durch eine Bohrung desselben führt ein Glasrohr, das am unteren Ende eine siebartig durchlöchernte Kugel besitzt, möglichst nahe an den Boden der Flasche. Durch die zweite Öffnung wird die Verbindung mit der Saugpumpe hergestellt. Die dritte dient zur Aufnahme eines Scheidetrichters, der ermöglicht, ohne Betriebsunterbrechung eine geeignete Flüssigkeit hinzuzuließen zu lassen, um zu starkes Schäumen der Lauge zu verhindern. Am besten bewährte sich eine Mischung von 7 Teilen Benzol und 3 Teilen Ligroin. Um die Luft von Kohlensäure zu befreien, läßt man dieselbe vor dem Eintritt in die 1%ige Lauge des Oxydationsgefäßes eine Waschflasche mit Lauge passieren.

Man läßt nun von der Benzol-Ligroinmischung gerade so viel zufließen, daß die Lauge mit einer ungefähr 5 mm hohen Schicht

bedeckt ist. Dann läßt man während 26 Std. einen kräftigen Luftstrom durchsaugen, so daß das am Boden befindliche Chrysarobin ständig in Bewegung ist. Die Farbe der anfangs hellroten Flüssigkeit geht rasch in ein schmutziges Dunkelrot über. Darauf läßt man am besten 2—3 Tage stehen, zwecks Sedimentierung der fein suspendierten ungelösten Teilchen, hebt dann die klare Flüssigkeit ab, füllt wieder mit 1%iger Lauge auf und wiederholt die Luftoxydationsoperation noch einmal. Es zeigte sich, daß dann praktisch alle autoxydablen Produkte oxydiert waren.

Das Chrysarobin wurde auf diese Weise zerlegt in zwei Fraktionen von Stoffen:

A. Bestandteile, die sich in 1—2%iger Lauge lösen.

I. Autoxydable Bestandteile, die durch Oxydation übergeführt wurden in laugenlösliche Oxymethylanthrachinone.

II. Nicht autoxydable Bestandteile: im Chrysarobin als solche vorhandene Oxy- β -methylanthrachinone.

B. Bestandteile, die sich in 1—2%iger Lauge nicht lösen.

Nicht autoxydable, in verdünnter Lauge unlösliche Bestandteile des Chrysarobins.

Die Ausbeute an kristallisierbaren Oxydationsprodukten ist bei dieser — im wesentlichen bereits von Eder¹⁰⁾ beschriebenen — Methode der Luftoxydation in alkalischer Lösung besser als bei den beschriebenen vier anderen Oxydationsmethoden: sie beträgt etwa 45% des angewandten Chrysarobins. Es wurde daher dieser Methode der Vorzug gegeben zur Gewinnung von Emodinmonomethyläther und Chrysophansäure.

II. Die autoxydablen Bestandteile des Chrysarobins.

a) Oxydationsprodukte der autoxydablen Bestandteile.

Als solche wurden von den meisten Forschern, Oesterle und Johann, Hesse, Tutin und Clewer, und Eder, Chrysophansäure und Emodinmonomethyläther gefunden. Diese Stoffe finden sich aber in geringeren Mengen auch als solche im ursprünglichen Chrysarobin.

Außer den genannten Körpern wiesen Tutin und Clewer, Eder und Hesse (1917) im Chrysarobin auch noch Emodin in kleinen Mengen nach. Eder läßt die Frage offen, ob Emodin als solches oder eventuell sein Anthranol im Chrysarobin enthalten sei.

Die bei der Oxydation in alkalischer Lösung erhaltenen roten Laugenauszüge müssen die Oxydationsprodukte der im Chrysarobin enthaltenen Anthranole nebst den im Chrysarobin enthaltenen Oxy-

¹⁰⁾ Archiv d. Pharm., 253, 6 (1915).

anthrachinonen enthalten. Zur Gewinnung derselben wurde die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert. Man erhält nach dem Trocknen ein violettschwarzes Pulver, aus dem die Oxymethylantrachinone durch direkte Kristallisation nur sehr schwer rein zu erhalten sind, der bei der Oxydation reichlich entstandenen amorphen Stoffe wegen.

Um zu einer möglichst guten Ausbeute zu gelangen, wurde der von Eder empfohlene Weg der Reinigung mit Soda mit Erfolg beschritten. Nach dieser Methode gelingt es, Chrysophansäure und Emodinmonomethyläther in großer Reinheit zu isolieren. Die amorphen Produkte zeigen saure Eigenschaften und werden durch Soda gebunden. Durch die Soda gebunden wird allerdings auch das im oxydierten Chrysarobin in geringen Mengen enthaltene Emodin (Trioxymethylantrachinon), während die Oxymethylantrachinone mit nur zwei Hydroxylen (Chrysophansäure und Emodinmonomethyläther) mit Soda keine Salze bilden. Die geringen Mengen Emodin wurden vorläufig vernachlässigt, da sie später auf anderem Wege bestimmt werden konnten.

100 g des getrockneten Oxydationsproduktes werden mit einer heißen Lösung von 40 g Soda fein angerieben, zur vollständigen Trockne eingedampft und der Rückstand pulverisiert. Das Pulver wird dann mit heißem Benzol erschöpfend ausgezogen. Die vereinigten Auszüge werden eingengt und zur Kristallisation gebracht. Es kristallisiert fast reine, methoxylhaltige Chrysophansäure aus. Aus den Mutterlaugen kann durch Behandeln mit Tierkohle noch weitere reine Substanz erhalten werden.

Die auf diese Weise gewonnenen Oxydationsprodukte erwiesen sich bei allen drei untersuchten Chrysarobinsorten A, B und C als identisch mit der schon beschriebenen methoxylhaltigen Chrysophansäure, bestehend aus einem Gemisch von Chrysophansäure und Emodinmonomethyläther.

Ob die geringen Mengen Emodin, die bei vorstehender Reinigung vollständig in der Soda verbleiben, im ursprünglichen Chrysarobin zum Teil vielleicht als Emodinantranol oder Emodinanthron vorhanden sind, wurde durch folgenden Versuch abgeklärt.

5 g Chrysarobin wurden in Benzol gelöst und durch wiederholtes Schütteln mit 5%iger Sodalösung unter Luftabschluß von vorhandenem Emodin befreit. Das Emodinantranol ist in 5%iger Sodalösung unlöslich. Das auf diese Weise vom Emodin befreite Chrysarobin wurde mit Chromsäure in Eisessiglösung nach früher beschriebener Methode oxydiert. Im Oxydationsprodukt konnten mit 5%iger Sodalösung absolut keine neuen Mengen Emodin nachgewiesen werden. Da Emodin noch in sehr geringen Mengen Sodalösung intensiv rot färbt, kann der negative Ausfall dieser Probe als Beweis für die Abwesenheit von Emodinantranol bzw. Emodinanthron im Chrysarobin angesehen werden.

Über die Menge der ursprünglich vorhandenen autoxydablen Bestandteile, der Anthranole, sagt die Ausbeute an Oxyanthrachinon direkt nichts aus. Erstens weil ein Teil dieser Oxyanthrachinone ja als solche, nicht in reduzierter Form, im

Chryсаробин enthalten ist; zweitens weil die Oxydation der autoxydablen Produkte zu den Oxyanthrachinonen nicht quantitativ verläuft. Es entstehen bei dieser Oxydation als Nebenprodukte reichlich amorphe Substanzen mit sauren Eigenschaften. Versuche, durch Kristallisation und andere Methoden aus diesen amorphen Produkten einheitliche Körper zu gewinnen, mißlingen völlig.

Betrachten wir den Oxydationsversuch mit reduziertem Chryсаробин (S. 324), das, nach dem Verhalten der einzelnen Bestandteile zu schließen, nur noch aus autoxydablen Reduktionsprodukten der Anthrachinone besteht, so finden wir, daß die Ausbeute an kristallisierten Oxymethylantrachinonen etwa 40%¹¹⁾ beträgt. Auf Grund dieser Erfahrung wird man durch Verdoppeln der erhaltenen Menge an kristallisierten Oxydationsprodukten annähernd den Wert der in alkalischer Lösung der Oxydation mit Luftsauerstoff unterworfenen Anthronderivate erhalten.

b) Natur der autoxydablen Bestandteile des Chryсаробинs.

Als solche wurden von Hesse, Tutin und Clewer und Eder Chryсophansäureanthranol und Emodinanthranolmonomethyläther gefunden. Die beiden Körper konnten zwar nicht rein voneinander getrennt werden, doch gelang es Eder, bei der Acetylierung des Chryсаробинs Triacetylchryсophansäureanthranol und Triacetylemodinanthronmonomethyläther zu isolieren.

Das Vorkommen eines weiteren autoxydablen Bestandteiles, des Emodinanthranols, wollte Hesse indirekt beweisen. Eder ließ die Frage offen, ob Emodin oder Emodinanthranol im Chryсаробин vorhanden sei. Tutin und Clewer konstatieren nur die Anwesenheit von Emodin. Im vorstehenden Abschnitt ist gezeigt worden, daß Emodinanthranol im Chryсаробин nicht vorkommt, sondern nur Emodin.

Die autoxydablen Bestandteile des Chryсаробинs, die Reduktionsprodukte der Chryсophansäure und des Emodinmonomethyläthers wurden bis jetzt als Anthranole bezeichnet.

Durch die Untersuchungen von K. H. Meyer¹²⁾ am einfachen Anthron und Anthranol wird diese Annahme in Zweifel gesetzt. Aus seinen Untersuchungen geht folgendes hervor:

Das Anthron und Anthranol sind typische Desmotrope, die in festem Zustande beständig sind. In Lösung bilden sie alleotropen Gemische, deren Gleichgewichtszustand in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden liegt und sich auch verschieden rasch einstellt.

Reines Anthron fluoresciert gar nicht in der Kälte, Anthranol sehr stark. Durch Acetylierung wird das Anthron in das Acetylderivat der Enolform, also Anthranolacetat, verwandelt.

¹¹⁾ Schon Liebermann, A. 212, 29 (1882), und Eder, Arch. d. Pharm 253, 6 (1915), machen darauf aufmerksam, daß bei dieser Oxydationsmethode der Anthranole in alkalischer Lösung reichlich dunkle, amorphe Produkte entstehen.

¹²⁾ A. 379, 37 (1911).

In seinen letzten Arbeiten zeigte K. H. Meyer¹³⁾, daß α -Oxyanthranol nicht beständig ist, d. h. in festem Zustande nicht erhältlich ist. In alkoholischer Lösung z. B. besteht das Gleichgewicht ganz zugunsten der Ketoform (3% Enolform und 97% Ketoform). Bei diesem geringen Gehalt an α -Oxyanthranol fluoresciert die Lösung noch deutlich. Alle Versuche, die Enolform in festem Zustande zu gewinnen, scheiterten. Immer wurde α -Oxyanthron erhalten. Kalt bereitete Lösungen fluorescieren nicht, die Fluorescenz tritt erst beim Kochen ein, rascher auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure.

Über das β -Oxyanthranol konnte er nichts Endgültiges aussagen, doch scheint der stabile Körper hier das Enol zu sein. Die Bromtitration versagte insofern, als selbst durch überschüssiges Brom die Fluorescenz nicht zum Verschwinden zu bringen war.

Dieser Auffassung widerspricht die Behauptung von A. Bistrzycki¹⁴⁾, der auch dem β -Oxyanthranol die Stabilität abspricht, allerdings auf Grund der früheren Arbeit von K. H. Meyer, die sich aber nur auf das einfache Anthranol bezieht.

Die folgenden Versuche¹⁵⁾ wurden alle einzeln mit den reinen Reduktionsprodukten des Emodins, des Emodinmonomethyläthers der Chrysophansäure, den sogenannten Anthranolen, sowie mit dem von den Oxy- β -methylanthrachinonen befreiten¹⁶⁾ Chrysarobin ausgeführt. Alle vier Produkte zeigten bei den nachfolgenden Versuchen übereinstimmendes Verhalten.

1. Die alkoholischen Lösungen fluorescieren nicht; selbst nach längerem Stehenlassen und nach längerem Kochen am Rückflußkühler tritt keine Fluorescenz auf, d. h. ohne optische Hilfsmittel ist eine solche nicht wahrnehmbar.
2. Die alkoholischen Lösungen, mit alkoholischer Salzsäure versetzt, verhalten sich ebenso.
3. Dasselbe Verhalten zeigen die Lösungen in Eisessig, Essigsäureanhydrid, Aceton, Chloroform, Äther, Benzol und Essigester.
4. Die alkoholischen Lösungen, unter Luftabschluß mit alkoholischer Natronlauge versetzt, bilden gelbe Lösungen mit intensiv grüner Fluorescenz (Enolbildung). Diese alkoholischen, alkalischen Lösungen nehmen begierig Luftsauerstoff auf, und fast augenblicklich ist die gesamte enolisierte Substanz oxydiert, was am Verschwinden der Fluorescenz und der reinen, fluorescenzlosen, intensiv roten Farbe der alkalischen Lösung erkannt wird.

¹³⁾ A. 420, 113 ff. (1920).

¹⁴⁾ Helv. 3, 376 (1920).

¹⁵⁾ Die Versuche sind in verdünnten Lösungen auszuführen. In konzentrierten Lösungen ist die Fluorescenz undeutlich und kann sogar verschwinden.

¹⁶⁾ Durch Ausschütteln einer verdünnten Benzollösung des Chrysarobins mit 10%iger Lauge unter Luftabschluß.

Säuert man die gelbe alkoholische, alkalische Lösung unter Ausschluß von Luft an, so verschwindet die Fluorescenz sofort wieder, und durch Abscheiden mit Wasser erhält man das Ausgangsprodukt unverändert zurück.

5. In verdünnter, 1—2%iger wässriger Lauge sind die Reduktionsprodukte schwer löslich, etwas besser beim Erwärmen unter Bildung hellgelber, grün fluorescierender Lösungen. Die Versuche gelingen besser mit 5—10%iger Lauge. Die Lösungen zeigen dasselbe Verhalten wie jene in alkalischer Lauge. Die Enolform zu gewinnen war auch hier unmöglich, selbst durch Ausscheiden der gelösten Enolform durch Eingießen in 5%ige Schwefelsäure von —5° wurde das unveränderte Ausgangsprodukt erhalten.
6. Um die Enolform zu erhalten, wurde noch folgender Versuch gemacht:
Die alkoholischen Lösungen wurden mit Ammoniakgas enolisiert und zur Trockne verdampft. Dabei verliert das Ammoniumsalz der Enolform Ammoniak, und das Enol verwandelt sich wieder in das Ausgangsprodukt (Anthron).
7. Kalt bereitete Pyridinlösungen fluorescieren deutlich blau und sind gelb gefärbt. Beim Kochen nimmt die Fluorescenz ab, beim Abkühlen wieder zu.
8. Die Acetylierung liefert die in den verschiedenen Lösungsmitteln stark fluorescierenden Acetylderivate der Enolform, wie dies schon von verschiedenen Forschern bewiesen worden ist.

Durch das übereinstimmende Verhalten des von den Oxymethylanthrachinonen befreiten Chryсарobins und einzelner, in demselben enthaltener Reduktionsprodukte bei den Untersuchungen nach K. H. Meyer am α -Oxyanthron ist einwandfrei bewiesen, daß auch bei diesen im Chryсарobin vorkommenden Reduktionsformen von Oxymethylanthrachinonen die Ketoform die beständige ist und das Chryсарobin also die betreffenden Anthrone enthält, nicht Anthranole, wie man bisher gemeinhin annahm.

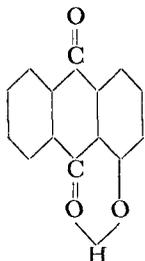
Darüber, ob in neutralen oder sauren Lösungen ein Gleichgewichtszustand zwischen Anthron und Anthranol vorliegt, kann nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Sollte ein Gleichgewichtszustand vorhanden sein, so würde er ganz zugunsten des Anthrons liegen; von der Anthranolform könnten höchstens Spuren vorhanden sein, da selbst nach längerem Kochen der alkoholischen Lösung mit und ohne Salzsäurezusatz keine wahrnehmbare Fluorescenz auftritt. Nach K. H. Meyer fluorescieren Lösungen von α -Oxyanthron, die nur 3% Enolform enthalten, noch deutlich.

Die Versuche zeigen einwandfrei, daß die freien Enolformen der Chryсарobinkörper in festem als auch gelöstem Zustande nicht erhältlich sind, wohl aber in Form der Alkali- und Pyridinsalze unter Luftabschluß und in Form der beständigen Acetylderivate.

Betrachtet man diese Enolbildung etwas näher, so scheint die Auffassung berechtigt, daß bei der Bildung der Enolform eine zwischen der Ketogruppe des Anthrons und einer der beiden α -Hydroxyle bestätigte Neben- oder Restvalenz gelöst wird. Die Annahme einer solchen Nebenvalenz macht auch die größere Beständigkeit der α -Oxyderivate verständlich.

Für das Bestehen einer solchen inneren Absättigung von Restvalenzen spricht sich auch Pfeiffer¹⁷⁾ „Über die Bildung normaler Salze bei Oxyanthrachinonen“, folgendermaßen aus:

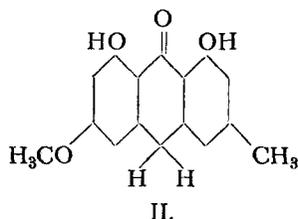
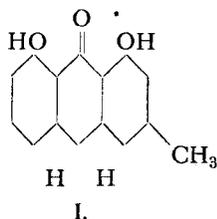
„Daß andererseits am leichtesten β -Hydroxyl Salze bildet, dieses also stärker sauer als das α -Hydroxyl ist, wird uns verständlich, sobald wir annehmen, daß das Wasserstoffatom der α -Hydroxylgruppe koordinativ an ein Carbonylsauerstoffatom gebunden ist (innere Komplexbildung) und dadurch in seiner Additionskraft für Amine und Metallhydroxyde geschwächt wird.“



Für diese innere Komplexbildung spricht auch die Beobachtung von Oesterle¹⁸⁾, daß eines der beiden α -Hydroxyle der Chrysophansäure (1,8-Dioxy-3-methylantrachinon) schwerer methylierbar ist als das andere.

Ebenso spricht dafür das vorerwähnte Verhalten des einfachen Anthrons sowie des β -Oxyanthranols; beides Körper ohne eine α -ständige Hydroxylgruppe.

Für die beiden autoxydablen Bestandteile des Chrysarobins, das Chrysophansäureanthron I und den Emodinanthronmonomethyläther II, würden demnach folgende Formeln in Betracht kommen:



¹⁷⁾ A. 398, 133 (1913).

¹⁸⁾ A. 398, 133 (1913).

III. Die nicht autoxydablen Bestandteile des Chrysarobins.

In bezug auf die nicht autoxydablen Bestandteile des Chrysarobins zeigen die Befunde der bisherigen Untersuchungen noch einige Ungewißheiten.

Als solche nicht autoxydable Bestandteile wurden in früheren Untersuchungen gefunden:

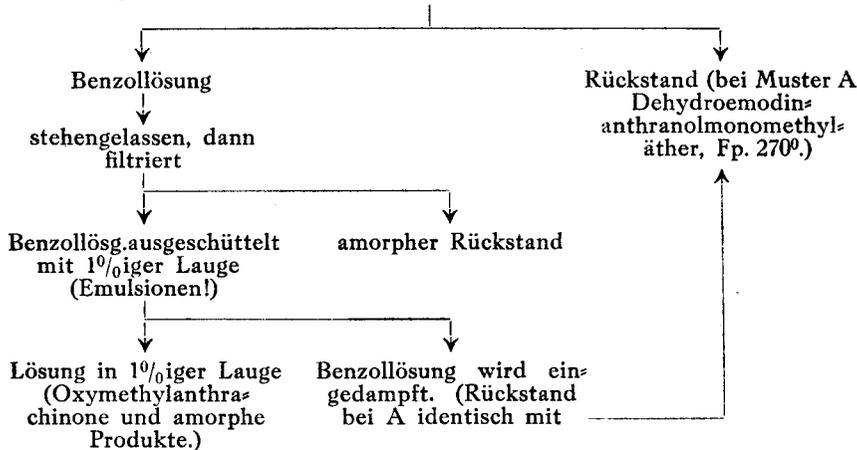
1. Reduktionsprodukte von Oxymethylanthrachinonen:
 - a) Chrysarobol (in geringen Mengen von Hesse gefunden),
 - b) Dehydroemodinanthranolmonomethylther (Tutin und Clewer und Eder),
 - c) Ararobinol (Tutin und Clewer),
 - d) ein analoger Dehydrokrper der Chrysophansäure (von Eder vermutet);
2. Oxy β -methylanthrachinone:
 - a) Chrysophansäure,
 - b) Emodinmonomethyläther,
 - c) Emodin.

a) Gewinnung der nicht autoxydablen Reduktionsprodukte von Oxymethylanthrachinonen.

Bei der Luftoxydation des Chrysarobins in 1%iger Lauge bleibt ein Teil desselben ungelöst zurück. Dieser Rückstand wird vor der Aufarbeitung mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei ausgeschiedene Natriumsalze der methoxylhaltigen Chrysophansäure zersetzt werden, dann mit Wasser gewaschen und scharf getrocknet.

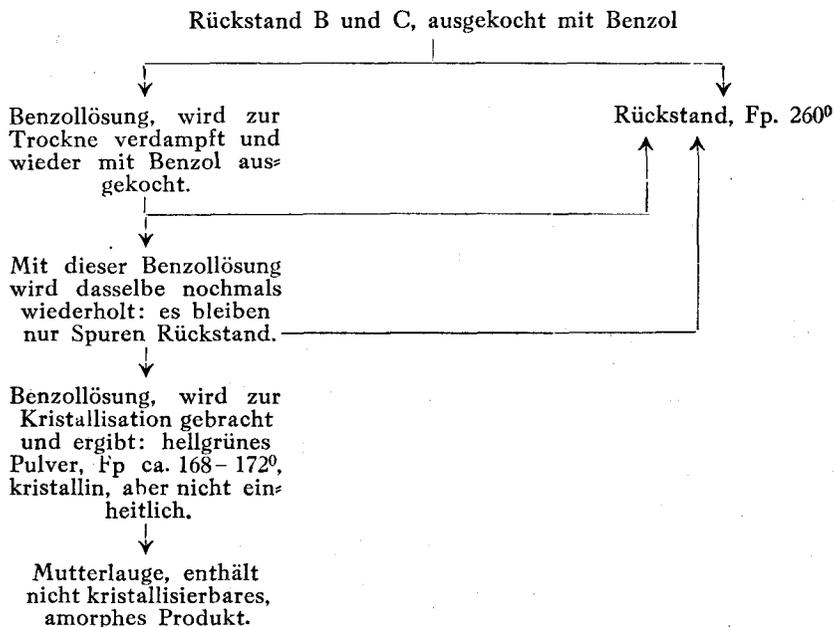
Das so erhaltene, schmutziggraue bis gelbbraune, voluminöse Pulver wird nun folgender Reinigung unterworfen:

Ausgekocht mit Benzol bis die Lösungen nur noch hellgelb sind.



Bei der Verarbeitung der Chrysarobinmuster B und C zeigte sich, da beim Auskochen mit Benzol nach obigem Schema viel mehr

Substanz in Lösung ging als bei Muster A. Beim Eindampfen der letzten Benzollösung erhält man einen reichlichen gelben Rückstand von unscharfem Fp. 165—175°. Die Vermutung lag nahe, daß ein Gemisch von autoxydablen Bestandteilen mit Dehydroemodinmonomethyläther vorliege, sie wurde jedoch durch Wiederholung der Luftoxydation als unrichtig erwiesen. Zur Untersuchung dieses Rückstandes wurde nach folgendem Schema verfahren:



Die weitere Trennung dieses bei 168—172° schmelzenden, aus Benzol erhaltenen, grüngelben Gemisches bot große Schwierigkeiten. Fraktionierte Kristallisation sowie fraktioniertes Auskochen mit den verschiedensten Lösungsmitteln¹⁹⁾, Acetylierung und Trennung der Acetylderivate usw.²⁰⁾ führte nicht zum Ziel. — Bei diesen Versuchen zeigte sich jedoch, daß beim Lösen immer etwas Dehydroemodinanthranolmonomethyläther zurückbleibt, also offenbar die verschiedenen Bestandteile verschieden rasch in Lösung gehen. Die unbekanntenen Anteile des Gemisches scheinen die Löslichkeit des Dehydroemodinanthranolmonomethyläthers zu erhöhen und mit diesem zusammen zu kristallisieren. Diese Kristallisationen erscheinen,

¹⁹⁾ Bei Verwendung von anderen Lösungsmitteln als Eisessig zeigte sich starke Zersetzung der Substanz, so mit Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform, Toluol, Ligroin.

²⁰⁾ Die Acetylprodukte sind sehr schwer verseifbar, werden von verdünnten Laugen und Säuren nicht angegriffen, mit konz. Laugen oder konz. Schwefelsäure kann die Verseifung erzwungen werden, doch nur unter teilweiser Zersetzung.

selbst unter dem Mikroskop, oft wie einheitliche Körper (gelbe Blättchen). Es wurde nun die Trennung erreicht durch fraktioniertes Auskochen mit Eisessig, gefolgt von Extraktion der so erhaltenen Fraktionen mit Petroläther (in welchem der Dehydroemodinanthranolmonomethyläther fast unlöslich ist) und fraktionierter Kristallisation der Rückstände dieser Petrolätherauszüge aus heißem Eisessig. Wir verzichten darauf, an dieser Stelle genaue Vorschriften für die Aufarbeitung zu geben²¹⁾ und beschränken uns im folgenden auf eine Übersicht mit einigen Detailangaben:

Grüngelbe Kristalle, Fp. 168—172°, aus Benzol.

260 g, wiederholt ausgekocht mit je 2 Liter Eisessig (in 5 Portionen).

A. Fraktion I, mit Eisessig erhitzt zum beginnenden Sieden: 110 g dunkle Drusen, Fp. 165—175°.

Fraktion II, 5 Min. mit Eisessig gekocht: 28 g grüngelbe Blättchen, Fp. 220—223°.

Fraktion III, 5 Min. mit Eisessig gekocht: 32 g grüngelbe Blättchen mit wenig Nadeln, Fp. 220—223°.

Fraktion IV, längere Zeit gekocht: 8 g gelbe Nadeln mit wenig Blättchen, Fp. 254°.

Fraktion V, längere Zeit gekocht: 9 g gelbe Nadeln, Fp. 255°.

Fraktion VI, Rückstand 35 g hellgelbe Nadeln, Fp. 265°.

Aus den Mutterlaugen wurden noch 22 g dunkle Gemische erhalten.

Die Fraktionen IV—VI erwiesen sich als fast reiner Dehydroemodinanthranolmonomethyläther.

B. Die Fraktionen I—III wurden mit Petroläther im Soxhletapparat extrahiert, wobei als Rückstand reiner Dehydroemodinanthranolmonomethyläther erhalten wurde. Die Petrolätherauszüge wurden zur Trockne verdampft und getrennt aus siedendem Eisessig fraktioniert kristallisiert. Diese Stufe der Reinigung veranschaulicht folgendes Schema:

C. Nach Verdampfen des Petroläthers ergab:

Fraktion I, hellbraungelbe Kristalle, Fp. 172—173° (Schmelze braungelb). Gelöst in siedendem Eisessig und daraus fraktioniert kristallisiert:

1. Ausscheidung: schwach gelbe, derbe rechteckige Nadeln, Fp. nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig 265°. Wurde identifiziert als Dehydroemodinanthranolmonomethyläther.

2. Ausscheidung: feine filzige Nadeln. In CHCl_3 gelb, in konz. H_2SO_4 orange löslich, beim Erwärmen grün. In Lauge gelb löslich, die Lösung fluoresciert grün, wird beim Schütteln mit Luft

²¹⁾ Ausführliche Angaben finden sich bei Hauser, Untersuchung des Chrysarobins und seiner Bestandteile, Dissertation an der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich, 1924.

rot. Alkohol. Lösung fluoresciert erst auf Zusatz von Lauge, an Luft ebenfalls rot. Fp. nach wiederholtem Umkristallisieren aus Eisessig = 178°. Es liegt Emodinanthronmonomethyläther vor.

3. Ausscheidung: wurde mit Tierkohle behandelt und erwies sich nach häufigem Umkristallisieren als ein Gemisch der beiden bisherigen Substanzen mit einem dritten Körper, dessen Isolierung wegen Mangel an Material nicht gelang.

(Um den Befund des Emodinanthronmonomethyläthers ganz sicherzustellen, wurde ein Teil der Substanz in Eisessig mit Chromsäure oxydiert. Das gereinigte Oxydationsprodukt vom Fp. 203—204° wurde als fast reiner Emodinmonomethyläther (Fp. 207°) identifiziert. — Ein anderer Teil der Substanz wurde acetyliert und identifiziert mit Triacetylemodinanthranolmonomethyläther. Dieser zeigt rein den Fp. 237—238°, unser Produkt 233°, Mischschmelzpunkt 235°.)

Fraktion II: hell grüngelbe Kristalle, Fp. 210—211° (Schmelze grün).

Fraktion III: hell grüngelbe Kristalle, Fp. 211—212° (Schmelze grün).

Die Fraktionen II und III erwiesen sich als sehr ähnlich und wurden gemeinsam weiterverarbeitet. Die erste Ausscheidung aus Eisessig ergab wieder Dehydroemodinanthranolmonomethyläther, die zweite Ausscheidung zeigte Fp. 212—218°, ebenso die dritte. Beide enthielten noch Nadeln von Dehydroemodinanthranolmonomethyläther. Die Substanz löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber bis oranger Farbe, die beim Stehen oder Erwärmen übergeht in Braun mit Grünlich. Sie ist schwer löslich in verdünnter Lauge, besser in konzentrierter, mit gelber Farbe, die bald in Violettrot bis Violettbraun übergeht, unter Abscheidung amorpher Substanz.

Zwecks Trennung von noch anwesendem Dehydroemodinanthranolmonomethyläther wurde in überschüssigem Eisessig gelöst und die siedende Lösung sorgfältig bis gerade zur bleibenden Trübung mit heißem Wasser versetzt. Man läßt langsam erkalten: es scheiden sich zuerst Nadeln, dann Blättchen ab. Sobald diese auftreten, wird abgenutscht. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Reinigung schieden sich keine Nadeln (Dehydroemodinanthranolmonomethyläther) mehr aus. Die Mutterlauge wurde mit Tierkohle behandelt und die Substanz wiederholt aus Eisessig umkristallisiert. Sie machte nun einen einheitlichen Eindruck, schien ausschließlich aus breiten, lanzettförmigen Blättchen zu bestehen und schmolz bei 218—219°. Durch sehr oft wiederholtes fraktioniertes Umkristallisieren aus Eisessig konnte jedoch noch etwas Dehydroemodinanthranolmonomethyläther abgeschieden werden, wobei der Schmelzpunkt auf 224—225° stieg.

Die nähere Untersuchung des Dehydroemodinanthranolmonomethyläthers sowie dieses Körpers vom Fp. 224—225° — der, wie wir sehen werden, weitgehend übereinstimmt mit dem von Tutin und Clewer beschriebenen Ararobinol — werden in einer nachfolgenden Abhandlung noch genauer beschrieben werden.

Eine Vereinfachung der oben beschriebenen Trennung dieser beiden Substanzen ließ sich nicht erreichen. Es erwies sich als unbedingt nötig, durch die angegebenen verschiedenen Methoden möglichst viel Dehydroemodinanthranolmonomethyläther zu entfernen, bevor zur endgültigen Reinigung des vermutlichen Ararobinols geschritten werden kann. Nach 2—3maligem Umkristallisieren aus einem Lösungsmittel werden meistens stationäre Gemische erhalten, die durch weiteres Behandeln mit dem gleichen Lösungsmittel nicht mehr wesentlich verändert werden. Die Behandlung der siedenden Eisessiglösung mit heißem Wasser soll möglichst spät vorgenommen werden, da wasserhaltige Essigsäure etwas zersetzend auf das Ararobinol und den Dehydroemodinanthranolmonomethyläther einwirkt, so daß eine Behandlung mit Tierkohle notwendig wird.

Bei dieser Aufarbeitung zeigte sich noch eine Eigentümlichkeit in bezug auf den Mischschmelzpunkt von Dehydroemodinanthranolmonomethyläther und Ararobinol. Die ersten Fraktionen, die bei der Aufarbeitung der Petrolätherauszüge II und III erhalten wurden und sich als ein Gemisch der beiden Körper erwiesen, zeigten einen Schmelzpunkt, der zwischen denen der beiden Komponenten liegt. Versuche ergaben folgendes: Besteht das Gemisch zur Hälfte oder etwas mehr aus Dehydroemodinanthranolmonomethyläther, so liegt der Schmelzpunkt höher als der des Ararobinols, ist mehr als die Hälfte Ararobinol vorhanden, so ist er tiefer. Es ist dies deshalb beachtenswert, weil bei der Verarbeitung dieses Gemisches leicht eine Kristallisation erhalten werden kann vom Schmelzpunkt des Ararobinols (223—225°), welche trotzdem ein Gemisch darstellt, das aber mikroskopisch einheitlich erscheinen kann. Bei gewissen Mischungsverhältnissen bilden die beiden Körper Mischkristalle, die denen des Ararobinols gleich sind. Für die Beurteilung der Reinheit der beiden Körper erwies sich die bei der speziellen Untersuchung angegebene Farbreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure als sehr brauchbar (vgl. nachfolgende Publikation).

b) Direkter Nachweis des Dehydroemodinanthranolmonomethyläthers im Chrysarobin.

Der direkte Nachweis des Dehydroemodinanthranolmonomethyläthers im Chrysarobin war deshalb wünschenswert, weil Hesse, der sich verschiedentlich mit der Untersuchung der Droge beschäftigte, denselben in keinem der vielen untersuchten Chrysarobinmuster nachweisen konnte. Er sprach die Vermutung aus, daß der Körper bei Tutin und Clewer entstanden sei durch Behandeln der Droge mit verschiedenen Lösungsmitteln, bei Eder durch die Behandlung mit verdünnter Lauge, und daß der Dehydroemodinanthranolmonomethyläther vielleicht nichts anderes darstelle, als die Ketoform des Emodinanthranolmonomethyläthers.

Daß letzteres nicht richtig sein kann, ist bereits belegt worden durch den Beweis, daß die bisher als Anthranole bezeichneten Derivate nicht als solche, sondern in der tautomeren Form, als Anthrone, im Chrysarobin vorhanden sind (vgl. Seite 327). Die Möglichkeit der Entstehung des fraglichen Dehydroemodinanthranolmonomethyläthers

durch die verschiedenartigen Behandlungsweisen kann aber nicht ohne weiteres von der Hand gewiesen werden. Um diese Behauptung Hesses nachzuprüfen, wurden:

5 g nach Hesses Angaben gereinigtes Chrysarobin wiederholt mit ca. 100 cm³ Petroläther ausgekocht, bis praktisch nichts mehr in Lösung ging. Der Rückstand, 0.10 g, bestand aus fast reinen, hellgelben Nadeln vom Fp. 252—253°. Zweimaliges Umkristallisieren aus Eisessig erhöhte den Fp. auf 265°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Dehydroemodinanthranolmonomethyläther, die Kristallform, das chemische Verhalten bewiesen eindeutig, daß der Rückstand der Petrolätherauszüge nichts anderes als den fraglichen Dehydroemodinanthranolmonomethyläther darstellt.

Dieser Nachweis ist deshalb wichtig, weil Hesse im auf dieselbe Art erhaltenen Petrolätherrückstand nie Dehydroemodinanthranolmonomethyläther nachweisen konnte. Nach seinen Angaben bestand der Rückstand des Petrolätherauszuges zum größten Teil aus Harzen und einer in zarten, fast weißen Nadeln erhaltenen Chrysarobol genannten Substanz vom Schmp. 250—252° und der Zusammensetzung C₁₄H₁₂O₄.

Vergleichen wir Hesses Angaben²²⁾ über die Eigenschaften des Chrysarobols mit denjenigen des Dehydrokörpers, so ergibt sich folgendes:

Der Schmelzpunkt des Chrysarobols, dessen Kristallform, Schwerlöslichkeit in den organischen Lösungsmitteln, das Verhalten gegenüber konzentrierten Laugen, Unlöslichkeit in Ammoniak stimmen sehr gut überein mit den Eigenschaften des Dehydroemodinanthranolmonomethyläthers.

Unterschiede zeigt hingegen das Chrysarobol hinsichtlich der Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure (purpurrot) und der weiteren Farbänderung der Lösung in Dunkelbraun. Hesses Beobachtung, daß sich aus dieser Schwefelsäurelösung das Chrysarobol durch Wasserzusatz in hellgrünen Flocken ausscheiden lasse, stimmt dann wieder mit dem Verhalten des Dehydroemodinanthranolmonomethyläthers überein. Es scheint auf Grund dieser Farbreaktion sehr wahrscheinlich, daß Hesse keinen einheitlichen Körper in den Händen hatte. Wahrscheinlich war das Chrysarobol Hesses mit wenig Oxy-β-methylanthrachinonderivaten verunreinigt, die sich in konzentrierter Schwefelsäure intensiv rot lösen und mit der anfänglich orangefarbenen, später grün werdenden Lösung des Dehydroemodinanthranolmonomethyläthers eine braune Mischfarbe geben. Auch Chrysophansäureanthron sowie das Ararobinol geben mit Dehydroemodinanthranolmonomethyläther vermischt eine braun werdende Lösung in konzentrierter Schwefelsäure.

Auffallend ist, daß Hesse bei der Behandlung des Chrysarobols mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure keine Abspaltung von Jodmethyl beobachten konnte. Der Versuch wird von Hesse nicht näher beschrieben. Schon Tutin und Clewer machen darauf auf-

²²⁾ A. 388, 65 (1912).

merksam, daß eine vollständige Entmethylierung des Dehydroemodinanthranolmonomethyläthers nicht immer gelinge. Kommt noch hinzu, daß Hesse aller Wahrscheinlichkeit nach ein Gemisch in den Händen hatte, so ist es erklärlich, daß er nur spurenweise, eventuell gar keine Abscheidung von Jodmethyl erhielt. Das Reaktionsprodukt mit Jodwasserstoffsäure wurde von ihm nicht weiter untersucht.

Auch die Ergebnisse der Acetylierung und der Oxydation lassen keinen sicheren Schluß zu, daß es sich beim Chrysarobol nicht um Dehydroemodinanthranolmonomethyläther handle. Die Reaktionsprodukte, die Hesse erhielt, werden als amorphe Produkte beschrieben. Auch Tutin und Clewer sowie Eder haben amorphe Acetylprodukte erhalten, sahen jedoch von einer Analyse derselben ab, da die Produkte keine Gewähr für Einheitlichkeit boten. Aus demselben Grunde darf den Acetylprodukten Hesses keine große Bedeutung beigemessen werden.

Aus seinen Angaben ergibt sich sicher, daß er bei der Chromsäureoxydation des Acetylderivates ein Oxy α - β -methylanthrachinonderivat erhielt, das nicht identisch ist mit Emodin. Eine nähere Untersuchung dieses als amorph beschriebenen Oxydationsproduktes hat Hesse wegen Substanzmangel nicht vorgenommen. Hinzuzufügen wäre, daß auch der Dehydroemodinanthranolmonomethyläther bei der Oxydation nicht Emodin sondern Emodinmonomethyläther liefert.

Die Bruttoformel des Chrysarobols stimmt nach Hesse mit derjenigen des Emodinanthrons $C_{15}H_{12}O_4$ überein. Dieser Angabe ist ebenfalls keine weitere Bedeutung zuzumessen, da begründete Zweifel betreffs Einheitlichkeit des Körpers bestehen.

Aus der weitgehenden Übereinstimmung des Chrysarobols Hesses mit dem Dehydroemodinanthranolmonomethyläther erscheint es als sehr wahrscheinlich, daß es sich beim Chrysarobol um nicht ganz reinen Dehydroemodinanthranolmonomethyläther handelt.

c) Nachweis und approximative Bestimmung der im Chrysarobin vorhandenen Oxy α - β -methylanthrachinone.

Von Oxy α - β -methylanthrachinonen sind im Chrysarobin nachgewiesen worden:

Chrysophansäure durch . . . Tutin und Clewer und Hesse,
 Emodinmonomethyläther durch Tutin und Clewer, Eder und Hesse,
 Emodin durch Tutin und Clewer, Eder und Hesse und in vorliegender Arbeit.

Es erschien wünschenswert, nochmals einwandfrei nachzuweisen, daß im Chrysarobin neben den autoxydablen Körpern, Chrysophansäureanthron und Emodinanthronmonomethyläther, auch die ent-

sprechenden Anthrachinone als solche vorkommen, und deren Menge sowie diejenige des Emodins approximativ zu bestimmen.

Um das Emodin zu bestimmen, löst man 5 g Chrysarobin in 400 ccm Benzol und schüttelt die Benzollösung viermal mit je 100 ccm 5%iger Sodalösung aus. Dabei bleiben alle anderen vorhandenen Körper im Benzol gelöst, in die Sodalösung gehen das Emodin und wenig harzartige Stoffe.

Der Emodingehalt der erhaltenen Sodalösung wird dann mit Hilfe einer bekannten Vergleichslösung im Dubosq'schen Apparat kolorimetrisch bestimmt. Die Bestimmungen können der mitgelösten Harze wegen keinen Anspruch auf große Genauigkeit erheben. Immerhin stimmen die Werte des Dubosq'schen Apparates, in dem allerdings nur bis zu einer maximalen Schichthöhe von 30 mm beobachtet werden konnte, gut mit den Werten überein, die man bei Bestimmungen im auffallenden Licht erhält. Die Vergleichslösung wurde so gewählt, daß sie ungefähr die gleiche Farbintensität wie die der unbekannteren Lösung hat.

Die durch Sodalösung von Emodin befreiten Chrysarobinlösungen werden darauf unter Luftabschluß mit 1%iger Natronlauge ausgeschüttelt. Die erhaltenen dunkelroten Laugenauszüge eignen sich nicht für eine kolorimetrische Bestimmung, da nicht nur die methoxylhaltige Chrysophansäure, sondern auch Anthranole und etwas Harze in Lösung gehen. Von den gelösten Anthranolen kann die methoxylhaltige Chrysophansäure weitgehend befreit werden, indem man das mit verdünnter Salzsäure erhaltene Präzipitat in viel Benzol löst und wieder mit 1%iger Lauge unter Luftabschluß ausschüttelt. Dabei bleibt der größte Teil der Anthranole im Benzol, aus dem sie sich mit 1%iger Lauge nur schwer ausschütteln lassen²³⁾.

Das aus der alkalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure abgeschiedene braune Präzipitat erwies sich nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol unter Verwendung von Tierkohle als reine methoxylhaltige Chrysophansäure vom Fp. 162—165°. Die Entmethylierung mit konzentrierter Schwefelsäure lieferte Emodin und Chrysophansäure.

Die kolorimetrisch gefundenen Werte von Emodin und methoxylhaltiger Chrysophansäure sind in der Tabelle der prozentualen Zusammensetzung des Chrysarobins angegeben.

IV. Zusammenfassung und Auslegung der Untersuchungsergebnisse.

Auf Grund der beschriebenen Verarbeitung von drei Chrysarobinmustern des Handels (A, B und C) konnten in denselben folgende Bestandteile nachgewiesen werden: Chrysophansäure, Emodin,

²³⁾ Die von den Anthranolen möglichst befreite Lösung in 1%iger Lauge wurde zur kolorimetrischen Bestimmung der methoxylhaltigen Chrysophansäure benutzt.

Emodinmonomethyläther, Chryсophansäureanthron, Emodinanthronmonomethyläther (nicht die Anthranolformen der beiden letztgenannten Körper, wie bisher angenommen wurde), Dehydroemodinanthranolmonomethyläther und in den Mustern B und C Ararobinol.

Aus je 100 g konnten isoliert werden:	Chryсарobinmuster		
	A	B	C
a) Körper, die direkt aus dem Chryсарobin gewonnen wurden:			
Emodin	ca. 2.0 g	ca. 3.0 g	ca. 3.0 g
Methoxylhaltige Chryсophansäure	ca. 2.5 g	ca. 3.5 g	ca. 3.5 g
Bestehend aus zirka: 2/3 Chryсophansäure, 1/3 Emodinmonomethyläther			
Dehydroemodinanthranolmonomethyläther .	ca. 22.0 g	ca. 34.0 g	ca. 35.0 g
Ararobinol	—	ca. 4.0 g	ca. 4.0 g
Emodinanthronmonomethyläther ²⁴⁾	—	ca. 4.0 g	ca. 4.0 g
b) Körper, die nach der Luftoxydation in 10/10iger Lauge gewonnen wurden, im ursprünglichen Chryсарobin aber in der Form der entsprechenden Anthrone vorhanden sind:			
Methoxylhaltige Chryсophansäure	ca. 29.0 g	ca. 22.0 g	ca. 23.0 g
Bestehend aus zirka: 2/3 Chryсophansäure 1/3 Emodinmonomethyläther			
Amorphe, dunkelviolette, untrennbare Substanzen	ca. 35.0 g	ca. 28.0 g	ca. 27.0 g
Der Rest fällt auf Verluste.			

Auf Grund der Erfahrung, daß die fraglichen Oxymethylanthrone bei der Luftoxydation in verdünntem Alkali ca. 50% (eher weniger) Ausbeute an kristallisierbaren Anthrachinonen liefern, läßt sich die Menge der im ursprünglichen Chryсарobin vorhandenen Oxymethylanthrone, die sich zur Zeit noch nicht genau quantitativ bestimmen läßt, einigermaßen schätzen. Es ergibt sich so auf Grund

²⁴⁾ Emodinanthronmonomethyläther wurde bei B und C nicht vollständig oxydiert in alkalischer Suspension, wahrscheinlich war derselbe in Form von Mischkristallen im ursprünglichen Chryсарobin vorhanden gewesen, die durch 10/10ige Lauge sehr schwer angegriffen wurden.

unserer Untersuchungen folgende wahrscheinliche Zusammensetzung der drei untersuchten Chrysarobinsorten (A, B, C):

In 100 Teilen Chrysarobin sind enthalten:	A	B	C
I. Autoxydable-Bestandteile:			
Chrysophansäureanthron	ca. 38.8%	ca. 29.3%	ca. 30.6%
Emodinanthronmonomethyläther	ca. 19.4%	ca. 18.7%	ca. 19.3%
II. Nicht autoxydable Bestandteile:			
1. Dimolekulare Reduktionsprodukte von Oxymethylanthrachinonen:			
Dehydroemodinanthranolmonomethyläther	ca. 22.0%	ca. 34.0%	ca. 35.0%
Ararobinol	—	ca. 4.0%	ca. 4.0%
2. Oxy- β -methylanthrachinone:			
Methoxyhaltige Chrysophansäure	ca. 2.5%	ca. 3.5%	ca. 3.5%
Emodin	ca. 2.0%	ca. 3.0%	ca. 3.0%
3. Asche			
	ca. 0.4%	ca. 0.5%	ca. 0.5%
Rest: Verluste und amorphe Produkte.			
Farbe der untersuchten Chrysarbinsorten . . .	braungelb	grüngelb	grüngelb
Schmelzpunkt der untersuchten Chrysarobinsorten	147—148°	151—156°	147—148°

In bezug auf das ursprüngliche, nicht oxydierte Chrysarobin lassen sich aus vorstehenden Untersuchungen folgende Schlüsse ziehen:

Emodin findet sich nur als solches im ursprünglichen Chrysarobin. Ein Reduktionsprodukt desselben konnte nicht nachgewiesen werden.

Chrysophansäure und Emodinmonomethyläther kommen als solche in geringen Mengen vor, der größte Teil derselben, ist in reduzierter Form vorhanden: Als Anthrone, die durch Alkali in die leichtoxydablen, tautomeren Anthranolformen übergeführt werden.

Dehydroemodinanthranolmonomethyläther konnte durch Extraktion des Chrysarobins mit Petroläther direkt isoliert werden.

Quantitativ erhält man ihn bei der Luftoxydation des Chryсарobins in 1—2%iger Lauge, wobei er nicht verändert wird und unlöslich zurückbleibt.

Ararobinol ist ebenfalls unlöslich, resp. sehr schwer löslich in 1—2%iger Lauge und wird deshalb bei der Luftoxydation des Chryсарobins höchstens in sehr kleinen Mengen oxydiert. Dasselbe kommt also wie der Dehydroemodinanthranolmonomethyläther als solches im ursprünglichen Chryсарobin vor. Der Nachweis des Ararobinols gelang nur in den Mustern B und C. In A konnte kein Ararobinol gefunden werden. Möglicherweise kommt es auch in diesem Muster vor, aber in sehr kleinen Mengen.

Vergleicht man die gemachten Befunde mit den bis jetzt publizierten Arbeiten, so zeigen sich folgende Unterschiede:

Von den in der erwähnten Arbeit von Jowett und Potter angegebenen Bestandteilen des Chryсарobins wurden von allen späteren Untersuchern des Chryсарobins und auch von uns nicht gefunden: Dichryсарobinmethyläther und eine Substanz $C_{17}H_{14}O_4$. Ersterer Körper hätte bei der Oxydation Chryсоphansäuremethyläther geben müssen, der aber im oxydierten Chryсарobin nie aufgefunden werden konnte. Ebenso wenig konnte die Anwesenheit einer Substanz $C_{17}H_{14}O_4$ bewiesen werden, deren Einheitlichkeit übrigens bereits von Jowett und Potter bezweifelt wurde.

Von den Hesseschen Bestandteilen des Chryсарobins konnten im oxydierten Chryсарobin nicht gefunden werden: Chryсоphansäuremethyläther, resp. das Anthron desselben, waren in den Sorten A, B und C sicher nicht vorhanden. Aus den Untersuchungen Hesses²⁵⁾ geht übrigens hervor, daß er diesen Körper nie rein in den Händen hatte, sondern in ihm den schon von verschiedenen Forschern konstatierten methoxylhaltigen Begleiter der Chryсоphansäure vermutete. Nach den Arbeiten von Oesterle²⁶⁾, der diesen Bestandteil der methoxylhaltigen Chryсоphansäure einwandfrei als Emodinmonomethyläther identifizierte (ein Befund, der seither auch durch die Arbeiten von Tutin und Clewer und von Eder bestätigt worden ist), hat Hesse den fraglichen Chryсоphansäuremethyläther nie selbst mehr nachweisen können. Damit dürfte diese Substanz als Bestandteil des Chryсарobins außer Betracht fallen.

Chryсарobol konnte nicht gefunden werden; bei Isolierungsversuchen nach der Methode von Hesse wurde an dessen Stelle Dehydroemodinanthranolmonomethyläther erhalten. Nachdem Tutin und Clewer und Eder das Chryсарobol auch nicht gefunden haben und, wie im vorstehenden ausgeführt wurde, das ganze Verhalten dieses Körpers für unreinen Dehydroemodinanthranolmonomethyläther spricht, erscheint das Chryсарobol als Bestandteil des Chryсарobins sehr zweifelhaft.

Auch die Anwesenheit von Emodinanthron, resp. anthranol, das Hesse in allen untersuchten Chryсарobinmustern zu 20—26% fand,

²⁵⁾ A. 309, 53 (1899).

²⁶⁾ Archiv d. Pharm. 248, 476 (1910).

konnte nicht bestätigt werden. Den direkten Nachweis des Emodinanthrons hat Hesse nie erbracht. Er hat dasselbe indirekt bestimmt, indem er 0,2—0,5 g gereinigtes Chrysarobin mit Jodwasserstoffsäure entmethylierte. Das erhaltene Gemisch von Chrysophansäure₂ und Emodinanthron trennte er mittels Chloroform und berechnete auf Grund des Methylgehaltes den ursprünglichen Gehalt an Emodinanthronmonomethyläther. Nachdem das Emodinanthron, bzw. Anthranol sonst von keinem Chrysarobinforscher gefunden wurde und in dieser Arbeit wiederum nur die Anwesenheit von Emodin, nicht aber von Reduktionsprodukten desselben konstatiert wurde, dürfte auch dieser Stoff als Bestandteil des Chrysarobins ausscheiden.

Von den Substanzen, die Tutin und Clewer im Chrysarobin gefunden haben, konnten alle bestätigt werden. Unterschiede ergeben sich nur in quantitativer Hinsicht.

Chrysophansäure und Emodinmonomethyläther wurden von ihnen in etwas größeren Mengen gefunden als in vorliegender Untersuchung, ca. 1—2% mehr.

Emodin wurde von ihnen immer gefunden, jedoch nur in sehr geringen Mengen. Dies dürfte seinen Grund in der Untersuchungsmethode haben, bei der Verluste unvermeidlich sind.

Emodinanthronmonomethyläther bzw. das entsprechende Anthranol wurde von Tutin und Clewer auffallenderweise nur sehr wenig gefunden, ca. 2%. Wahrscheinlich ist die weitaus größte Menge desselben in dem von ihnen selbst als unrein bezeichneten Chrysophansäureanthron enthalten. Eine Zerlegung des letzteren war der gleichen Lösungs- und Kristallisationsverhältnisse der beiden Körper wegen nicht möglich. Diese Stoffe können, wie Eder bestätigt hatte, nur durch vorhergehende Entmethylierung des Methyläthers getrennt werden.

„Rohes“ Chrysophansäureanthron bzw. Anthranol fanden Tutin und Clewer in auffallend großen Mengen, ca. 26—62%. Wie bereits erwähnt, stellt dasselbe nicht die reine Substanz dar (auch der Schmelzpunkt stimmt nicht auf reines Chrysophansäureanthron), sondern enthält wohl erhebliche Mengen Emodinanthronmonomethyläther. Durch Oxydation erhielten Tutin und Clewer methoxylhaltige Chrysophansäure, bestimmten jedoch den Gehalt an Emodinmonomethyläther nicht.

Dehydroemodianthranolmonomethyläther fanden sie regelmäßig und zwar in größeren Mengen, 13,4—41%. Eder hatte ca. 18% gefunden. Vorliegende neue Untersuchungen ergaben: 22, 34 und 35%.

Ararobinol wurde in Mengen von ca. 4% gefunden. Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß dasselbe nicht als regulärer Bestandteil des Chrysarobins betrachtet werden kann. Sie fanden das Ararobinol nur in zwei von drei untersuchten Chrysarobinmustern, und stimmt diese Beobachtung überein mit den Befunden vorliegender Untersuchung.

Abgesehen von der Ungewißheit über den Gehalt des „rohen“ Chrysophansäureanthrons an Emodinanthronmonomethyläther und

des dadurch verständlich werdenden kleinen Gehaltes an letzterem ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung der Untersuchungsergebnisse von Tutin und Clewer mit denen vorliegender Arbeit. Übereinstimmend wurde weiter gefunden, daß die einzelnen Bestandteile in variierenden Mengen vorkommen, eine Tatsache, auf welche wir am Schlusse der Besprechung noch zurückkommen werden.

Von den Substanzen, die Eder aus dem oxydierten Chryсаробин isolierte, konnten alle bestätigt werden. Unterschiede bestehen auch hier wieder nur in bezug auf die Mengenverhältnisse der einzelnen Bestandteile.

Die prozentuale Zusammensetzung seines „Oxydationsproduktes“ des Chryсаробин stimmt gut überein mit derjenigen der Sorte A. Gegenüber B und C ergibt sich eine merkliche Verschiebung des prozentualen Gehaltes der verschiedenen Bestandteile und die Abwesenheit von Ararobinol. Das nicht regelmäßige Vorkommen dieses Körpers ist bereits erwähnt worden.

Die Gesamtmenge an methoxylhaltiger Chryсophansäure stimmt gut überein mit derjenigen des untersuchten Chryсаробинmusters A und übertrifft diejenigen der Muster B und C.

Die gefundenen Mengen Emodin (ca. 0.2%) sind wesentlich kleiner als diejenigen der Muster A, B und C.

Der Dehydroemodinantranolmonomethyläther wurde in Übereinstimmung mit Tutin und Clewer und vorliegender Untersuchung ebenfalls in größeren Mengen gefunden. Die von den verschiedenen Autoren gefundenen Mengen variieren ziemlich.

Von den Substanzen, welche Eder durch Acetylierung und Benzoylierung aus dem ursprünglichen Chryсаробин isolieren konnte, werden durch die vorliegende Untersuchung alle bestätigt. Chryсophansäure konnte von Eder im ursprünglichen Chryсаробин nicht nachgewiesen werden. Ihre evtl. Gegenwart wird dadurch nicht bestimmt verneint, da sie sich in kleinen Mengen (in vorliegender Untersuchung wurden etwa 1–2% gefunden) leicht den Isolierungsversuchen entziehen konnte.

Die einfachen Reduktionsderivate der Chryсophansäure und des Emodinmonomethyläthers wurden von Eder als Acetyl- bzw. Benzoylantranolderivate isoliert und auf Grund der früheren Literaturangaben als Chryсophanantranol und Emodinantranolmonomethyläther bezeichnet. Aus vorliegenden Untersuchungen ergibt sich jedoch, daß diese Körper nicht als Antranolderivate, sondern als Antranoderivate im Chryсаробин enthalten sind. Sie werden durch Acetylierung oder Benzoylieren in die entsprechenden Derivate der Antranolform umgewandelt.

Aus dem Methoxylgehalt des acetylierten, ursprünglichen sowie des acetylierten, reduzierten Chryсаробин folgte Eder die Abwesenheit noch eines zweiten Reduktionsderivates, der Chryсophansäure. Dasselbe gibt bei der Reduktion Chryсophansäureanthron und bei der Oxydation wahrscheinlich Chryсophansäure. Eder vermutete auf Grund dieser Tatsache das Vorhandensein eines dem Dehydroemodinantranolmonomethyläther analogen Chryсophansäurederi-

vates. Aus den Untersuchungen des Ararobinols geht hervor, daß Eder in dem von ihm untersuchten Chrysarobin aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls Ararobinol hatte, das die erwähnten Eigenschaften besitzt und sich auch als das dem Dehydroemodinantranolmonomethyläther entsprechende Chrysophansäurederivat erwies²⁷⁾.

Aus dieser weitgehenden Übereinstimmung der verschiedenen Untersuchungen von Tutin und Clewer, Eder und vorliegender Arbeit und unter Berücksichtigung der berechtigten Einwände, vor allem gegenüber den Resultaten der Hesse'schen Arbeiten, läßt sich folgendes über die Zusammensetzung des Chrysarobins aussagen:

Das Chrysarobin besteht zum größten Teil aus einem Gemisch von variablen Mengen an: Chrysophansäureantron, Emodinantronmonomethyläther, Dehydroemodinantranolmonomethyläther, Ararobinol, Emodin, Chrysophansäure und Emodinmonomethyläther. Ein kleiner Rest entfällt auf amorphe Substanzen und Verunreinigungen, von der Chrysarobingewinnung herrührend, und etwas Asche.

Die Untersuchungen des Dehydroemodinantranolmonomethyläthers sowie des Ararobinols²⁸⁾ zeigen, daß diese Körper wie die Oxymethylanthrachinone eine Oxydationsstufe der zugrunde liegenden Anthrone bzw. Anthranole, wahrscheinlich sogenannte Dihydrodianthrone darstellen.

Wenn es auf Grund der vorliegenden Chrysarobinuntersuchungen gestattet ist, einige Mutmaßungen über die Entstehung der Chrysarobinkörper in der Pflanze zu äußern, so kann folgendes gesagt werden. Es erscheint wahrscheinlich, daß von den Chrysarobinstoffen zuerst die Anthrone, eventl. auch die tautomeren Anthranole gebildet werden. Diese sind dann wohl weiter einer Oxydation unterworfen, die in zwei Richtungen verläuft. Einerseits werden die zu erwartenden Oxymethylanthrachinone, andererseits Dihydrodianthrone gebildet. Aus den Analysendaten geht weiter hervor, daß diese Oxydation keine vollständige ist. Es wurden in allen bis jetzt untersuchten Chrysarobinmustern erhebliche Mengen an unveränderten Anthronen gefunden. Sicher ist, daß die Oxydation verschieden weit gehen kann. Dies kommt zum Ausdruck in den verschiedenen Gehaltsangaben an Anthronen, Oxymethylanthrachinonen und Dihydrodianthronen.

Ob die aus dem Chrysarobin isolierten Anthrone des Emodinmonomethyläthers und der Chrysophansäure in der Pflanze ursprünglich als Anthrone oder Anthranole vorkommen, oder eventl. ein Gleichgewichtszustand beider Formen anzunehmen ist, kann heute nicht entschieden werden. Wir wissen, daß die Anthrone allgemein, infolge der Absättigung der beiden freien Valenzen der Kohlenstoffatome in Meso-Stellung, sehr beständig sind und nur durch energische Chromsäureoxydation in die Anthrachinonderivate übergeführt werden können. Anders verhalten sich die tautomeren Anthranole, die

²⁷⁾ Vgl. nachstehende Publikation.

²⁸⁾ Vgl. nachfolgende Publikation.

autoxydabel sind. Diese entstehen leicht aus den Anthronen durch Einwirkung von Alkali, Erdalkali oder organischen Basen.

Als Vorstufe der Bildung der Anthrachinone und Dihydrodianthrone in der Stammpflanze des Chrysarobins müssen demnach wohl die Anthranolformen angenommen werden. Ob dieselben ursprünglich als solche aus der Synthese der Pflanzenzelle hervorgehen oder nachträglich durch die Einwirkung von Basen organischer oder anorganischer Natur oder durch andere enolisierende Einflüsse aus den Anthronen entstehen, wissen wir nicht.

Für die unvollständige Oxydation resp. nicht quantitative Überführung der Anthrone evtl. Anthranole in die verschiedenen stabilen Oxydationsprodukte gibt es verschiedene mutmaßliche Gründe.

Vielleicht genügt die Menge der vorhandenen Basen nicht, um alle Anthrone in die leicht oxydable Anthranolform überführen zu können.

Andererseits könnte die unvollständige Oxydation auch erklärt werden durch Mangel an genügendem Sauerstoff, um die gebildeten Anthrone resp. Anthranole oxydieren zu können. Für die unvollständige Oxydation könnte auch das verschiedene Alter der zur Gewinnung der Droge verwendeten Bäume in Betracht kommen.

Auch die klimatischen Bedingungen sowie die Bodenverhältnisse der verschiedenen Gewinnungsorte dürften vielleicht nicht ohne Einfluß sein.

Vielleicht sind alle erwähnten Gründe mitbestimmend für den Grad der Oxydation. Alle Wahrscheinlichkeit spricht dafür, daß die Anthrone bzw. Anthranole die primär entstandenen Substanzen sind, aus denen dann durch Oxydation die anderen Chrysarobinkörper entstehen. Die Oxydation ist nie vollständig. Dadurch wird der verschieden gefundene Gehalt des Chrysarobins an Anthronen und den verschiedenen Oxydationsprodukten verständlich.

Für die Bildung der verschiedenen Oxydationsprodukte des Emodinanthronmonomethyläthers (II), sowie des Chrysophansäureanthrons (III) könnte umstehendes Schema aufgestellt werden²⁹⁾.

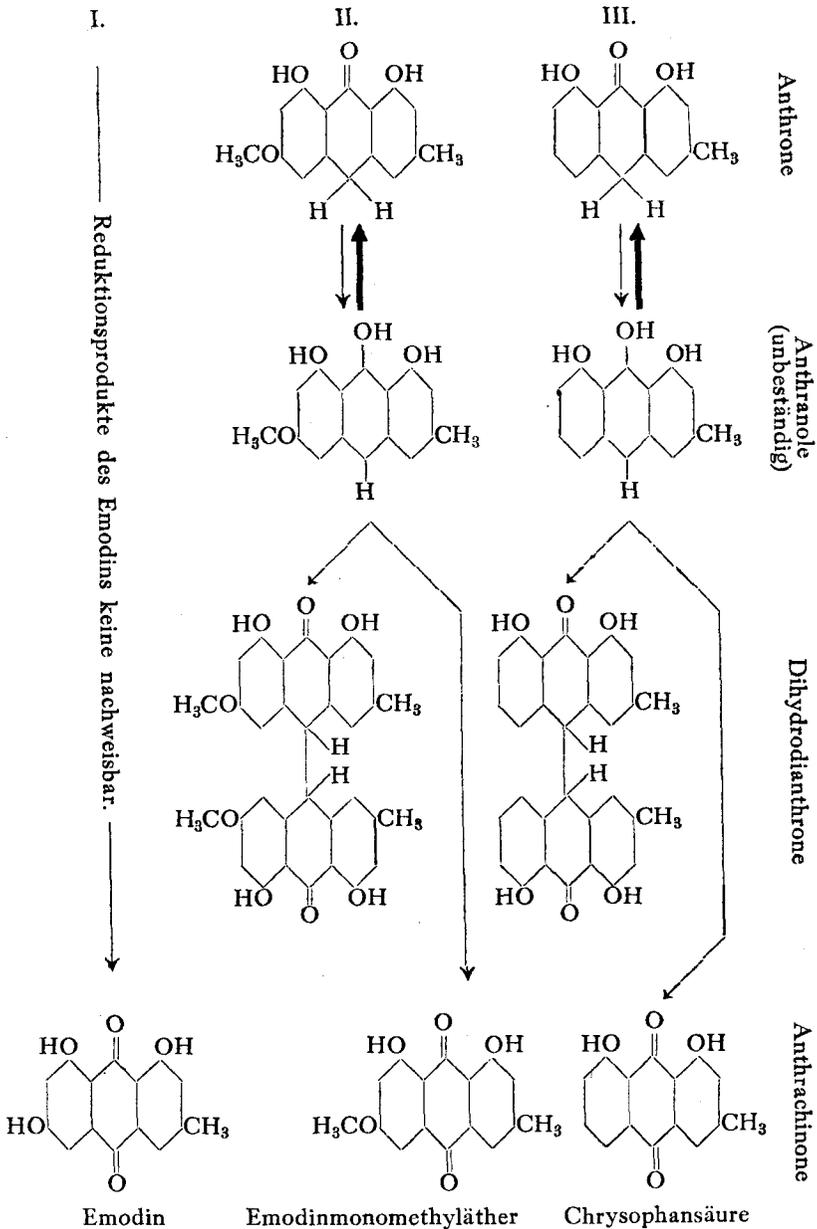
Auf Grund der Annahme, daß primär Anthrone (evtl. Anthranole) entstehen, war im Chrysarobin auch die Gegenwart von Emodinanthron sowie des entsprechenden Dihydrodianthronderivates zu erwarten. Ein diesbezüglicher Versuch³⁰⁾ ergab jedoch die Abwesenheit dieser Anthronderivate, die bei der Oxydation Emodin geliefert hätten.

Vielleicht wird das zuerst gebildete Emodinanthron seiner stärker sauren Eigenschaften wegen viel leichter bzw. quantitativ zu Emodin oxydiert. Daß primär Emodinanthron gebildet wird, dafür spricht auch der Nachweis dieser Reduktionsform in *Ventilago madraspatana* durch K r a s s o w s k i³¹⁾.

²⁹⁾ Siehe Seite 346.

³⁰⁾ loc. cit.

³¹⁾ C. (1),772 (1909).



Chrysothansäure und Emodinmonomethyläther sind außer im Chrysarobin, dem gereinigten Sekret von *Andira Araroba*, noch in vielen anderen Pflanzen miteinander vergesellschaftet gefunden

worden als sogenannte methoxylhaltige Chrysophansäure³²⁾. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß in diesen Pflanzen wie beim Chrysarobin neben den zwei genannten Oxymethylanthrachinonen auch ihre Reduktionsformen, die Anthrone und Dihydrodianthrone, vorkommen.

In den erwähnten, methoxylhaltige Chrysophansäure enthaltenden Pflanzen bzw. Drogen sind die verschiedenen Reduktionsderivate bis jetzt nicht nachgewiesen worden. Eine kritische Betrachtung der verschiedenen Untersuchungen der in Frage stehenden Drogen ergibt, daß einerseits nur sehr kleine Mengen der Reduktionsderivate zu erwarten sind, entsprechend den geringen Mengen der vorhandenen Oxymethylanthrachinone, und daß dieselben wahrscheinlich bei den langwierigen Verarbeitungen des Untersuchungsmaterials verloren gingen; andererseits wurde zur Isolierung der Oxymethylanthrachinone oft Alkali angewandt, das, wie wir jetzt wissen, die Anthrone in die Anthranole überführt, die dann durch Luftsauerstoff leicht in Oxymethylanthrachinone verwandelt werden.

Oxymethylanthrachinone wurden bis jetzt außer im Chrysarobin in *Rhamnus cathartica* durch N. Krassowski³³⁾ (Emodinanthron) und in *Ventilago madraspatana* durch A. G. Perkin und Hummel³⁴⁾ (Emodinanthronmonomethyläther) nachgewiesen.

Vielleicht geben die vorliegenden Chrysarobinuntersuchungen einige Fingerzeige für die künftige Auffindung von Reduktionsprodukten in anderen Oxymethylanthrachinone enthaltenden Pflanzen.

80. Friedrich Reinitzer:

Untersuchungen über Siambenzoe.

Eingegangen am 17. April 1925.

IV. Die amorphe Grundmasse.

Bei der Darstellung von kristallisiertem Lubanolbenzoat aus Siambenzoe nach dem von mir angegebenen Verfahren¹⁾, wobei das Harz in Äther gelöst und die klare Lösung mit Petroläther gefällt wird, geht die amorphe Grundmasse des Harzes in den durch den Petroläther entstandenen Niederschlag über, während alle übrigen Bestandteile in Lösung bleiben. Zur vollständigen Trennung ist es nötig, den Niederschlag wiederholt, im ganzen etwa 8—12mal, in Äther zu lösen und mit Petroläther zu fällen. Die anfangs blaßgelbe Ätherlösung des Niederschlages wird dabei immer stärker

³²⁾ Eine Zusammenstellung dieser Drogen gibt Oesterle, Arch. d. Pharm. 243, 434 (1905).

³³⁾ C. I (1), 772 (1909).

³⁴⁾ Soc. 65, 943 (1894).

¹⁾ Archiv d. Pharm., 252, 347 (1914).