

Ein Teil der Ergebnisse unserer Versuche ist in der vorhergehenden Tabelle zusammengefaßt. Die Säulenhöhe betrug in allen Fällen 30 cm, der Durchmesser 0,8 cm, das Gewicht der eingefüllten Alginsäure 3 bis 3,5 g Trockensubstanz, die Korngröße entsprach der Siebfraktion Din 20, die Durchlaufgeschwindigkeit war bei den einzelnen Versuchen unterschiedlich (siehe Tabelle 1).

Die gravimetrische Sulfatbestimmung wird bekanntlich durch Fe^{3+} , Bi^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} usw. gestört. Wir schickten eine gegebene Menge Sulfat durch den Alginaustauscher und bestimmten das Sulfat im Eluat. In allen Fällen wurde mit höchstens 150 ml Wasser nachgewaschen. Eine Versuchsreihe zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Vorgelegt SO_4^{--} (mg)	Gefunden SO_4^{--} (mg)	Fe im Eluat
176,0	176,0	nicht nachweisbar
176,0	175,8	nicht nachweisbar
171,0	170,7	nicht nachweisbar
75,0	74,9	nicht nachweisbar
75,0	74,3	nicht nachweisbar

Eine ausführliche Darstellung erfolgt demnächst in der Zeitschrift für analytische Chemie. Neben weiteren Versuchsergebnissen sollen in dieser Arbeit besonders die Vor- und Nachteile des Alginaustauschers besprochen werden.

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund-Aplerbeck.

HERMANN SPECKER und HEINZ HARTKAMP.

Eingegangen am 26. Juni 1953.

Cyklopentantrion.

BOOTHE, WILKINSON, KUSHNER und WILLIAMS¹⁾ haben eine Notiz über die Synthese des lange gesuchten 1,2,4-Cyklopentantrions veröffentlicht, das sich mit einem Abbauprodukt des Aureomycins identisch zeigte.

Aus anderen Gründen haben wir im Zuge einer laufenden Untersuchung das gleiche Triketon ebenfalls hergestellt. Unser Weg beginnt beim Acetessigester, der mit Hilfe von o-Ameisensäureester (oder o-Kieselsäureester) in den Enoläther übergeführt und dann mit Oxalester kondensiert wurde²⁾. Der so erhaltene Cyklopentantrioncarbonsäureester weicht der sauren Verseifung durch Aufspaltung und neuen Ringschluß zu einem Pyronderivat aus. Nach Schutz einer Ketogruppe durch Acetalisierung gelang aber die alkalische Verseifung, die nach dem Ansäuern unter Decarboxylierung und Rückspaltung des Acetals zum gesuchten Keton führte. In sehr guter Übereinstimmung mit den amerikanischen Autoren finden wir den Schmelzpunkt bei 170 bis 172° (Zers.). Auch das U. R.-Spektrum ist identisch.

Bei der Einwirkung von Brom auf die Chloroformlösung des Trions erhält man unter Überspringen aller Zwischenstufen das 3,5,5-Tribrom-(1,4)-diketocyclopenten-(2)-01-(2), das HANTZSCH³⁾ durch Ringverengung bei der Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure dargestellt hat.

Für die Herstellung des Cyklopentantrions dürfte unser Verfahren überlegen sein. Es gibt vom Acetessigester aus eine Gesamtausbeute von 9,0%, während sich aus den Angaben der amerikanischen Autoren 5,9%, ausgehend von Zitronensäure, errechnet.

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen.

GERHARD HESSE und HANS MOELL.

Eingegangen am 30. Juni 1953.

¹⁾ BOOTHE, J. H., R. G. WILKINSON, S. KUSHNER u. J. H. WILLIAMS: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1732 (1953).

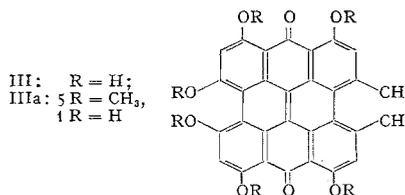
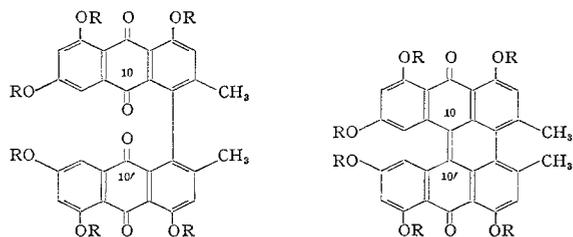
²⁾ WISLIGENUS, W., u. K. SCHÖLLKOPF: J. prakt. Chem. **95**, 269 (1917).

³⁾ HANTZSCH, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2421 (1888); **25**, 858 (1892).

Die Synthese des Hypericins.

Der rote, photodynamische Hypericumfarbstoff *Hypericin* hat, wie kürzlich gezeigt wurde¹⁾, die Konstitutionsformel III. Versuche, seine Synthese vom 1-Bromomodin-trimethyläther aus über das 4.5.7.4'.5'.7'-Hexaoxy-2.2'-dimethyl-dianthracinonyl-(1.1') (I) und das 4.5.7.4'.5'.7'-Hexaoxy-2.2'-dimethyl-helianthron (II) durchzuführen, zeigten, daß sich I in konzentrierter Schwefelsäure mit Kupferpulver nur langsam und mit Ausbeuten unter 1% d.Th. zu II zyklisieren läßt. Das Endprodukt III fiel daher in so kleiner Menge an, daß

es lediglich spektroskopisch und durch Farbreaktionen mit *Hypericin* identifiziert werden konnte.



Nachdem durch Verbesserung ihrer Darstellungsweise die Verbindung Ia in ausreichender Menge zur Verfügung stand^{3), 4)}, ist es uns nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen, den Ringschluß zwischen C₁₀ und C_{10'} mit Ausbeuten bis zu 65% d.Th. durchzuführen⁴⁾, und zwar dadurch, daß Ia in Eisessig-konzentrierter Salzsäure (15:1) bei Raumtemperatur, Luftzutritt und Lichtabschluß mit Kupferpulver reagierte. Dabei erhielten wir einen aus Chloroform in gelb-roten Nadeln kristallisierenden Penta-methyläther IIa, der beim Belichten in Aceton leicht zu einem kristallisierten, roten Pentamethyl-äther IIIa zyklodehydriert wurde. Seine Entmethylierung mit Phosphorsäure-Kaliumjodid⁵⁾ lieferte das aus Pyridin in erdfarbenen (unter dem Mikroskop violett erscheinenden) Nadeln kristallisierende 4.5.7.4'.5'.7'-Hexaoxy-2.2'-dimethyl-meso-naphthodianthron (III), dessen in Pyridin, Morpholin und konzentrierter Schwefelsäure aufgenommene Absorptionskurven sich völlig mit den entsprechenden Kurven eines aus *Hypericum hirsutum* gewonnenen Hypericin-Präparates deckten. Auch das aus III bereitete blaue Hexaacetoxy-2.2'-dimethyl-meso-naphthodianthron zeigte in Benzol die gleiche Absorptionskurve wie das aus *Hypericin* von *Hypericum hirsutum* unter den gleichen Bedingungen dargestellte blaue Reduktionsprodukt.

Einen weiteren eindeutigen Beweis für die Identität von III mit *Hypericin* brachte die Benzoylierung. Aus beiden Verbindungen erhielten wir ein gelbes kristallisiertes Hexabenzozat C₃₀H₁₀O₈(OC·C₆H₅)₆ vom Schmp. 303 bis 304°. Das aus Benzol einheitlich kristallisierende Gemisch der beiden Benzozate zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Die vorliegende Synthese von kristallisiertem *Hypericin* bringt den endgültigen Beweis für die Hypericinformel III. Darüber hinaus hat das synthetische *Hypericin* wesentlich zu der Erkenntnis beigetragen, daß in den meisten *Hypericum*-Arten neben *Hypericin* ein zweiter roter, photodynamischer Farbstoff, das *Pseudo-hypericin*⁶⁾, vorkommt.

Bemerkenswert ist die ausgesprochene Basizität des *Hypericin*-pentamethyl-äthers IIIa, der in Wasser unlöslich ist, von n/10 Salzsäure dagegen leicht mit grüner Farbe aufgenommen wird.

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen.

HANS BROCKMANN und HANS MUXFELDT.

Eingegangen am 8. Juli 1953.

¹⁾ BROCKMANN, H., E. H. v. FALKENHAUSEN, R. NEEFF, A. DORLARS u. G. BUDE: Chem. Ber. **84**, 865 (1951).

²⁾ BROCKMANN, H., u. F. KLUGE: Naturwiss. **38**, 141 (1951). — Diss. F. KLUGE, Göttingen 1951.

³⁾ MUXFELDT, H.: Diplomarbeit, Göttingen 1952.

⁴⁾ MUXFELDT, H.: Diss., Göttingen 1953.

⁵⁾ STONE, H., u. H. SHECHTER: J. Org. Chem. **15**, 491 (1950).

⁶⁾ BROCKMANN, H., u. W. SANNE: Erscheint demnächst.

Über die Farbreaktion von Flavonkörpern mit Antimontrichlorid.

III. Mitteilung*.

In dieser Zeitschrift hat K. TAUBÖCK¹⁾ eine Modifikation der von C. W. WILSON²⁾ beschriebenen Reaktion auf Flavone veröffentlicht. Nach WILSON reagieren Flavone mit Borsaure und Citronensäure in Aceton unter Auftreten einer stärkeren Farbtonung. TAUBÖCK hat die Citronensäure durch