

Die folgenden Derivate der Dioxy-ätiocholensäure liessen sich nach den Angaben von *Ruzicka* und *Hojmann*¹⁾ darstellen (die von diesen Autoren gefundenen Schmelzpunkte sind unter der Bezeichnung RH jeweils beigefügt):

Δ^5 -3, *t*, 17-Dioxy-ätiocholensäure-methylester.

Smp. 191—192° (RH 190—191°). Entfärbte eine Bromeisessiglösung momentan und zeigte mit Tetranitromethan in alkoholischer Lösung Gelbfärbung. War sehr stark hygroskopisch (Wasseraufnahme in den ersten Minuten je ca. 0,7%) und musste deshalb zur Analyse im Vakuum (0,02 mm) bei 175° sublimiert werden.

5,620 mg Subst. gaben 14,86 mg CO₂ und 4,79 mg H₂O

C₂₁H₃₂O₄ Ber. C 72,36 H 9,26%

Gef. „ 72,11 „ 9,54%

Acetat: Smp. 200—201° (RH 201—202°).

4,621 mg Subst. gaben 12,03 mg CO₂ und 3,69 mg H₂O

C₂₃H₃₄O₅ Ber. C 70,72 H 8,78%

Gef. „ 71,00 „ 8,94%

Δ^5 -3, *t*, 17-Diacetoxy-ätiocholensäure.

Aus der Dioxy-ätiocholensäure mit Essigsäure-anhydrid und Pyridin bei Zimmer-temperatur. Smp. 219—220° (RH 220—220,5°).

4,034 mg Subst. gaben 10,17 mg CO₂ und 2,85 mg H₂O

4,950 mg Subst. verbrauchten 1,170 cm³ 0,01-n. Kalilauge

C₂₄H₃₄O₆ Ber. C 68,85 H 8,19% Mol.-Gew. 418

Gef. „ 68,75 „ 7,91% Äquiv.-Gew. 423

Methylester: Smp. 144—145° (RH 145—145,5°).

5,046 mg Subst. gaben 12,85 mg CO₂ und 3,80 mg H₂O

C₂₅H₃₆O₆ Ber. C 69,40 H 8,39%

Gef. „ 69,46 „ 8,42%

Die Analysen wurden in unserer analytischen Abteilung von *H. Gysel* ausgeführt.

Wissenschaftliche Laboratorien der *Ciba* Basel,
Pharmazeutische Abteilung.

149. Recherches sur la biochimie des champignons inférieurs II.

Sur la constitution et la synthèse de la phoenicine et sur quelques nouveaux dérivés de la 4,4'-ditoluquinone²⁾

par Théodore Posternak.

(I. IX. 38.)

Dans une communication suivante, *E. Friedheim* va décrire l'isolement du pigment de *Penicillium phoeniceum* auquel il a donné le nom de phoenicine, et il montrera ses propriétés de catalyseur

¹⁾ Helv. 21, 90 ff. (1938).

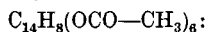
²⁾ Communication préliminaire: C. R. Soc. phys. hist. nat. Genève 55, 63 (1938).

d'oxydation biologique. M. Dr. *Friedheim* ayant eu l'obligeance de mettre à notre disposition un échantillon de phoenicine, nous avons pu effectuer l'étude chimique de cette intéressante substance.

La phoenicine dûment purifiée par recristallisation dans l'alcool répond à la formule $(C_7H_5O_3)_n$. Des mesures cryoscopiques effectuées sur le pigment et sur certains de ses dérivés ont montré que la formule réelle est $C_{14}H_{10}O_6$. Ajoutons que la phoenicine est un acide bibasique et forme deux séries de sels dont deux représentants cristallisés, le sel monopotassique et le sel diammonique, répondent respectivement aux formules $C_{14}H_9O_6K$ et $C_{14}H_8O_6(NH_4)_2$. La bibasicité du pigment se traduit d'autre part par un double virage: jaune en milieu fortement acide, la couleur de la phoenicine vire au rouge à p_H 1,65—3,55, puis au violet à p_H 4,9—6.

La phoenicine ne contient pas de groupe méthoxyle; elle donne une forte coloration en présence de chlorure ferrique. Sous l'action ménagée de l'anhydride acétique en présence d'acide sulfurique concentré le pigment fournit un diacétate $C_{14}H_8O_4(OCO \cdot CH_3)_2$, insoluble dans les alcalis et ne donnant pas de coloration avec le chlorure ferrique: l'acidité est donc due à 2 hydroxyles phénoliques ou énoïques.

La phoenicine est caractérisée par une grande réactivité quinonique. Elle libère rapidement l'iode d'une solution acidifiée d'iodure de potassium: on constate ainsi la mise en liberté de 4 atomes d'halogène par molécule de pigment, ce qui rend d'emblée probable la présence d'un double système quinonique. D'autre part, par hydrogénation catalytique, le pigment fixe 4 atomes d'hydrogène en formant un leuco-dérivé $C_{14}H_{14}O_6$ qui régénère facilement la phoenicine sous l'action de la benzoquinone ou du chlorure ferrique. Le dérivé acétylé de cette leuco-phoenicine, qui s'obtient aisément par acétylation réductrice du pigment, répond à la formule



on voit ainsi qu'après réduction tout l'oxygène fait partie de groupes hydroxyles acétylables. Dans l'hypothèse d'un double groupement quinonique, on peut donc admettre que parmi les 6 atomes d'oxygène de la phoenicine il en est deux qui font partie d'hydroxyles phénoliques ou énoïques, les 4 autres étant de nature quinonique.

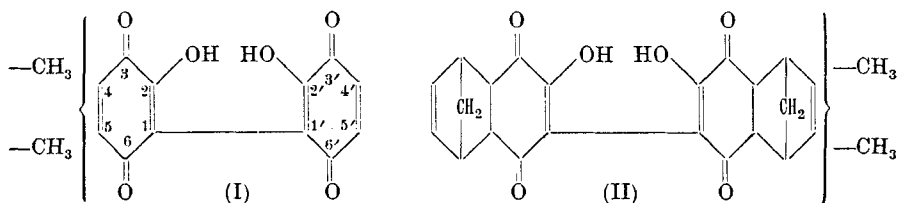
Sous l'action des oxydants la phoenicine est complètement détruite et il a été impossible de saisir des produits intermédiaires d'oxydation; mais après traitement par le mélange chromique d'après la méthode de *Kuhn et Roth*¹⁾, on constate la formation d'exactement 2 molécules d'acide acétique, ce qui indique la présence de 2 groupements $CH_3-C=C-$.

Si l'on tient compte de ces quelques faits, on peut proposer la formule I, dans laquelle nous supposons que la phoenicine con-

¹⁾ Z. angew. Ch. 44, 850 (1931).

tient un système diquinonique dérivé du diphényle; les deux hydroxyles phénoliques y figurent en position 2 et 2' pour les raisons suivantes:

La phoenicine se combine très facilement et rapidement avec les diènes; le produit d'addition $C_{24}H_{22}O_6$ particulièrement bien cristallisé qu'elle forme avec 2 mol. de cyclopentadiène est resté un acide bibasique et donne toujours une réaction colorée avec le chlorure ferrique, ce qui indique que les 2 hydroxyles ont conservé leur caractère phénolique. Pour des raisons stériques, il nous paraît très probable que cette addition rapide du diène se soit faite, non pas en 1,2 et 1',2', mais bien en 4,5 et 4',5'(II); il faut alors en conclure que ces deux hydroxyles sont situés en 2 et 2'.

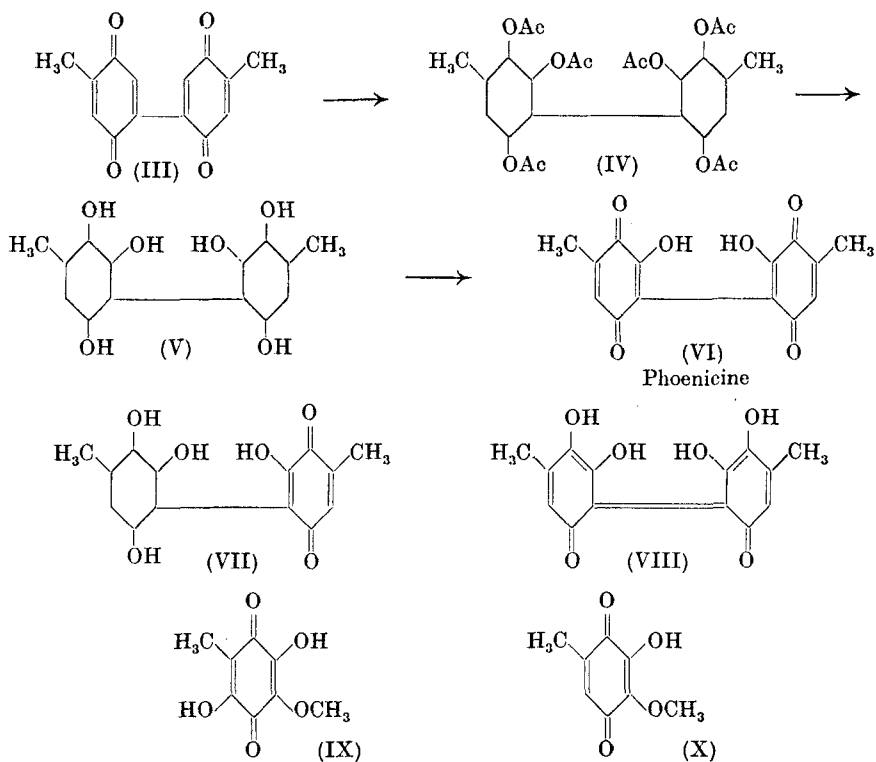


L'emplacement des deux groupes méthyle a été établi finalement par voie synthétique. Rappelons que, par oxydation chromique de l'éther diméthylque de la toluquinone, il se forme la 4,4'-ditoluquinone (III)². En 1933, *Erdtman*³ avait soumis ce composé à la réaction de *Thiele*⁴ et il avait indiqué la formation exclusive d'un hexa-acétoxy-ditolyle de constitution en partie indéterminée fondant à 202—203°. Nos propres observations ne concordent pas complètement avec ces indications. Nous avons constaté en effet que sous l'action du réactif de *Thiele*, cette ditoluquinone donne naissance à un mélange complexe dont on peut isoler à l'état pur deux substances isomères: l'une fond à 182° et constitue 25 % du mélange; l'autre formée en quantité prépondérante (60 %) fond à 202—203°: c'est sans doute celle qu'*Erdtman* avait eue entre les mains. Ce dernier composé s'est trouvé être identique à l'hexa-acétate de leuco-phoenicine (IV), ce qui fixe en 4 et 4' la position des deux groupes méthyle de pigment. Par saponification au moyen du méthanol chlorhydrique, on obtient ensuite la leuco-phoenicine libre (V) qui, traitée par 4 mol. de chlorure ferrique, s'oxyde quantitativement en phoenicine: cette dernière représente donc la 4,4'-diméthyl-2,2'-dioxidyquinone (VI).

¹) Nous avons constaté de même que la 3-oxy-6-méthyl-(1,4)-benzoquinone se combine facilement avec les diènes; par union avec une molécule de cyclopentadiène, elle fournit ainsi un produit fondant à 156°, soluble dans les alcalis et donnant une coloration avec le chlorure ferrique; l'addition a donc dû se faire en 5,6.

²) *Brunner*, M. 10, 181 (1889); *Nietzki et Bernard*, B. 31, 1337 (1893); *Erdtman*, Proc. R. Soc. [A] 143, 191 (1934). ³) loc. cit. ⁴) A. 311, 349 (1900).

La phoenicine est à notre connaissance le premier dérivé diquinonique de ce type qu'on ait trouvé dans la nature. Faisons observer d'autre part le grand nombre de produits de réduction qu'admet ce pigment: à part la leuco-phoenicine (V) et sans parler des semiquinones possibles on peut encore prévoir des substances intermédiaires (VII et VIII) dont la préparation à l'état pur n'a pas encore réussi¹. La phoenicine est donc un pigment respiratoire dont dérive un nombre considérable de niveaux de réduction. Ce caractère la distingue nettement des autres catalyseurs d'oxydation biologique connus. Signalons enfin la parenté de constitution que présente la phoenicine avec d'autres pigments de champignons inférieurs tels que la spinulosine (IX) et la fumigatine (X) qui sont tous des dérivés de la toluquinone².



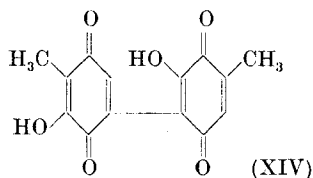
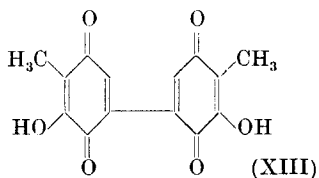
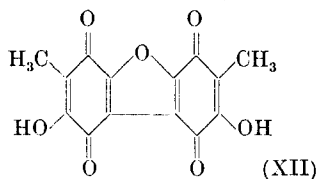
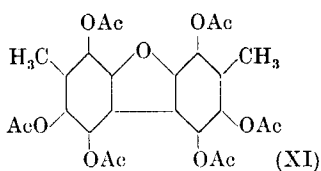
Mentionnons pour terminer quelques autres dérivés diquinoniques qui ont été préparés au cours de ce travail, en partie avec la collaboration de *Hans W. Ruelius*.

¹) Lorsqu'on réduit la phoenicine par la poudre de zinc et l'acide acétique, on observe intermédiairement une coloration violette intense qui est probablement due à la présence d'une de ces substances.

²) *Raistrick et coll.*, *Phil. Trans. R. Soc.*, **1931**, 220; *Biochem. J.* **32**, 686 (1938).

Si l'on traite longuement la phoenicine par un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique concentré, il se forme avec un excellent rendement un composé $C_{26}H_{24}O_{13}$ contenant 6 groupes acétyle. Le même produit s'obtient en traitant par le mélange de *Thiele* le diacétate de phoenicine. D'après sa composition, cette substance résulte d'une double réaction de *Thiele* accompagnée d'une élimination d'eau entre 2 hydroxyles situés probablement en 2 et 2'. Nous lui attribuons ainsi la formule XI (hexa-acétate d'anhydro-dioxy-leucophoenicine). Par saponification suivie d'oxydation par le chlorure ferrique on prépare sans peine la diquinone XII (anhydro-dioxy-phoenicine) qui est un indicateur à double domaine de virage dont les solutions alcalines sont bleu violacé.

Le composé fondant à 182° qui se forme, à côté de l'hexa-acétate de leuco-phoenicine, à partir de la 4,4'-ditoluquinone, sera désigné sous le nom d'hexa-acétate de leuco-isophoenicine. Par une méthode identique à celle qui a permis la préparation de la phoenicine synthétique on obtient facilement à ses dépens l'isophoenicine, acide bibasique à double virage dont les solutions alcalines sont rouge violacé. Cette diquinone se distingue de la phoenicine par son comportement en présence d'anhydride acétique et d'acide sulfurique concentré: elle ne subit pas de réaction de *Thiele*, mais se transforme simplement en son dérivé diacétylé. L'isophoenicine doit être représentée soit par la formule XIII, soit par la formule XIV.



Partie expérimentale.

Propriétés de la phoenicine.

L'échantillon de phoenicine mis à notre disposition par M. Dr. *Friedheim* avait été isolé par extraction chloroformique d'une culture de *Penicillium phoeniceum* sur moût de bière; il avait été purifié par dissolution dans le bicarbonate de sodium suivie d'acidification et de reprise par le chloroforme. La substance se présente sous forme de beaux cristaux jaune-brun qui, à l'analyse, donnent

des teneurs en carbone systématiquement trop faibles de 0,6—0,7 %. Pour une purification complète il est nécessaire de recristalliser plusieurs fois le produit dans vingt parties d'alcool absolu; on obtient ainsi des tablettes rectangulaires allongées qui fondent, en se décomposant, après noircissement préalable, à 230—231° (chauffe rapide).

3,728 mgr. subst. ont donné 8,355 mgr. CO₂ et 1,270 mgr. H₂O
 0,160 mgr. subst.; 2,622 mgr. camphre; Δ = 8,7°

C ₁₄ H ₁₀ O ₆	Calculé C 61,29 H 3,69%	Poids mol. 274
	Trouvé „ 61,13 „ 3,81%	„ „ 281

La substance ne contient pas de groupe méthoxyle.

La phoenicine est fort peu soluble dans l'eau; elle se dissout plus facilement dans l'alcool chaud et surtout dans l'acide acétique. Parmi les dissolvants non hydroxylés, c'est le chloroforme qui la dissout le mieux. En solution alcoolique, la phoenicine donne en présence de chlorure ferrique une coloration violette intense.

Si l'on verse une solution chloroformique de phoenicine sur une colonne d'oxyde d'aluminium ou de carbonate de calcium, le pigment est retenu au sommet de la colonne et forme une couche violette qui s'élargit par lavage à l'alcool. L'éluion est réalisée très facilement au moyen de l'alcool aqueux ou de l'eau.

La phoenicine se comporte comme un indicateur à double virage: le pigment se dissout dans les alcalis ou dans les carbonates alcalins avec une magnifique couleur violette analogue à celle du permanganate; par addition d'acide acétique on observe un virage au rouge; l'adjonction d'un acide minéral fort produit ensuite un nouveau virage au jaune. Les domaines de p_H des deux virages sont respectivement: 1,65—3,55 et 4,9—6,0. Les solutions violettes de phoenicine sont assez stables tant que leur p_H est inférieur à 8,5. A des p_H supérieurs, on observe plus ou moins rapidement des décolorations.

Titration d'après A. Valeur. La phoenicine en solution dans 1 cm³ d'acide acétique glacial est additionnée de 5 cm³ d'un mélange à volumes égaux d'iodure de potassium à 10 % et d'acide sulfurique à 10 %. On ajoute un peu de solution d'amidon et décolore l'iode, au fur et à mesure de sa libération, par Na₂S₂O₃ 0,1-n. La réaction étant réversible, la décoloration définitive ne se produit qu'après 10—15 minutes.

9,80; 10,15 mgr. subst. ont consommé 1,33; 1,45 cm³ Na₂S₂O₃ 0,1-n.

C ₁₄ H ₁₀ O ₆	Calculé 4,0 at. I	Trouvé 3,7; 4,0 at. I.
--	-------------------	------------------------

Dosage des groupes CH₃—C=C d'après Kuhn et Roth¹⁾.

0,1030 gr. subst. ont consommé 14,90 cm³ NaOH 0,05-n.

C ₁₄ H ₁₀ O ₆	Calculé 2,00 mol. CH ₃ COOH	Trouvé 1,98 mol. CH ₃ COOH
--	--	---------------------------------------

¹⁾ Z. angew. Ch. 44, 850 (1931).

Après neutralisation les distillats sont évaporés à sec. Le résidu recristallisé dans l'alcool à 95 % fond à 323°; il en est de même de son mélange avec un échantillon d'acétate de sodium anhydre.

Sel monopotassique. Une solution de phoenicine dans 25 parties d'alcool chaud est refroidie et additionnée rapidement d'un excès d'acétate de potassium en solution à 10% dans l'alcool absolu. Les aiguilles rouge-violacé sont essorées après un repos de quelques heures et purifiées par dissolution dans un peu d'eau suivie d'addition d'alcool absolu et éventuellement d'éther.

3,132 mgr. subst. ont donné 0,865 mgr. K_2SO_4
 $C_{14}H_9O_6K$ Calculé K 12,52 Trouvé K 12,40%

Sel diammonique. La phoenicine est dissoute dans un excès de solution d'ammoniac anhydre dans l'alcool absolu. Par addition immédiate d'éther anhydre, le sel précipite sous forme de fines aiguilles violettes.

3,686 mgr. subst. ont donné 0,294 cm^3 N_2 (22°, 732 mm)
 $C_{14}H_8O_6(NH_4)_2$ Calculé N 9,09 Trouvé N 8,89%

Produit d'addition avec l'hydroquinone.

50 mgr. de phoenicine sont suspendus dans 7,5 cm^3 d'eau; on ajoute 200 mgr. d'hydroquinone et maintient 1 minute à l'ébullition. La phoenicine se dissout complètement et, après refroidissement, le produit d'addition cristallise en magnifiques paillettes rouge rubis (60 mgr.). Le produit est très peu soluble dans l'eau froide; il se dissocie par dissolution dans l'eau chaude et ne se sépare plus par refroidissement. On peut par contre le recristalliser dans une solution d'hydroquinone à 2% et le débarrasser de l'excès de diphénol en le lavant à l'eau froide. Point de fusion (en tube capillaire fermé sous anhydride carbonique raréfié) 198—200°.

3,451; 2,882 mgr. subst. ont donné 7,977; 6,635 mgr. CO_2 et 1,417; 1,185 mgr. H_2O
 6,19 mgr. subst. ont consommé 0,94 cm^3 $Na_2S_2O_3$ 0,05-n.

$C_{14}H_{10}O_6 + 2 C_6H_6O_2$ Calculé C 63,13 H 4,49% 4,0 at. I.
 Trouvé „ 63,04; 62,79 „ 4,60; 4,60% 3,8 „ I.

En présence de toluhydroquinone, la phoenicine forme un composé analogue fondant à 160°.

Diacétate de phoenicine.

100 mgr. de phoenicine sont traités par 0,6 cm^3 d'un mélange refroidi de 100 vol. d'anhydride acétique et de 5 vol. d'acide sulfurique concentré. Au bout de 5 minutes, on verse dans l'eau glacée; après un repos de quelques heures, le produit est essoré et recristallisé dans l'alcool aqueux. Paillettes jaunes fondant à 117—118°. Le produit est insoluble dans les alcalis et ne donne pas de réaction colorée avec le chlorure ferrique.

3,412; 2,974 mgr. subst. ont donné 7,534; 6,570 mgr. CO_2 et 1,216; 1,100 mgr. H_2O
 $C_{18}H_{14}O_8$ Calculé C 60,32 H 3,94%
 Trouvé „ 60,22; 60,25 „ 3,98; 4,14%

Leucophoenicine.

100 mgr. de phoenicine suspendus dans 5 cm^3 d'eau sont agités dans une atmosphère d'hydrogène en présence de 20 mgr. de noir de palladium. La quantité théorique d'hydrogène (2 mol.) est absorbée en quelques minutes; on essore le palladium dans un courant

d'anhydride carbonique; le filtrat incolore est évaporé à sec, à température ordinaire, sur l'acide sulfurique dans une atmosphère de gaz carbonique. Le résidu est formé de belles aiguilles blanches peu solubles dans l'eau froide; elles se laissent recristalliser avec de grandes pertes par dissolution dans 50 parties d'eau bouillante suivie d'un repos prolongé à la glacière. Point de fusion 247° (déc.). La leucophoenicine s'oxyde facilement en phoenicine sous l'action de la benzoquinone, du chlorure ferrique, ou encore de l'oxygène de l'air, en solution carbonato-sodique.

4,413 mgr. subst. ont donné 9,765 mgr. CO₂ et 1,99 mgr. H₂O
 $C_{14}H_{14}O_6$ Calculé C 60,41 H 5,07%
 Trouvé „ 60,35 „ 5,05%

Hexa-acétate de leucophoenicine.

70 mgr. de phoenicine sont suspendus dans 0,7 cm³ d'anhydride acétique. On introduit 200 mgr. de poudre de zinc, 0,2 cm³ de pyridine anhydre et on chauffe. On observe d'abord une forte coloration rouge violet, puis le liquide se décolore presque complètement. On filtre à chaud, lave soigneusement le zinc résiduel à l'acide acétique chaud et verse dans l'eau les filtrats réunis. Le précipité blanc formé (120 mgr.) est recristallisé dans l'acide acétique et se sépare alors en petits prismes fondant nettement à 202—203°.

4,012 mgr. subst. ont donné 8,625 mgr. CO₂ et 1,86 mgr. H₂O
 0,185; 0,317 mgr. subst. dans 2,335; 3,948 mgr. camphre; $\chi = 5,6; 5,8^{\circ}$
 $C_{20}H_{20}O_{12}$ Calculé C 58,85 H 4,94% Poids mol. 530
 Trouvé „ 58,62 „ 5,19% „ „ 566; 550

Tétrabenzotate de leucophoenicine.

Une solution de 50 mgr. de phoenicine dans 1 cm³ de bicarbonate de sodium à 5% est décolorée par 100 mgr. d'hyposulfite de sodium (Na₂S₂O₄). On introduit alternativement, en agitant et refroidissant continuellement, en tout 0,5 cm³ de chlorure de benzoyle et 2 cm³ de soude caustique à 20%. Le précipité qui contient du sodium est essoré. On le laisse quelques heures sous l'acide chlorhydrique dilué puis on le reprend par l'alcool absolu à froid; la fraction insoluble dans ce dissolvant est dissoute ensuite dans la quantité minimum d'éther acétique bouillant et se sépare par refroidissement en fines aiguilles. Après trois recristallisations dans l'éther acétique, le produit fond à 212—214°; il donne en solution alcoolique une faible réaction colorée rouge-brun avec le chlorure ferrique.

2,951 mgr. subst. ont donné 7,880 mgr. CO₂ et 1,110 mgr. H₂O
 $C_{42}H_{30}O_{10}$ Calculé C 72,61 H 4,36%
 Trouvé „ 72,83 „ 4,21%

Il s'agit donc d'un tétrabenzotate; 2 hydroxyles phénoliques situés probablement en 2 et 2' n'ont pu être benzoylés, peut-être pour des raisons d'empêchement stérique.

Dicyclopentadiène-phoenicine (II).

100 mgr. de phoenicine sont suspendus dans 1 cm³ d'alcool absolu. On ajoute 0,2 cm³ de cyclopentadiène fraîchement distillé et maintient quelques instants à l'ébullition; la phoenicine se dissout et ne se sépare plus par refroidissement. On ajoute encore 0,2 cm³

de cyclopentadiène et laisse reposer à température ordinaire. Au bout de 10 minutes il commence à se séparer des belles aiguilles blanches. On les essore après deux heures (120 mgr.) et on les recristallise en les dissolvant dans l'alcool absolu et en ajoutant ensuite quelques gouttes d'eau. Chauffé en tube capillaire le produit se colore en jaune intense vers 165° et fond avec décomposition à 181°; il se dissout facilement, en jaune, dans les carbonates alcalins; sa solution alcoolique prend une forte coloration rouge par addition de chlorure ferrique.

4,669 mgr. subst. ont donné 12,060 mgr. CO₂ et 2,30 mgr. H₂O
 4,69; 4,65 mgr. subst. ont neutralisé (phénolphthaléine) 0,46; 0,44 cm³ NaOH 0,05-n.

C ₂₄ H ₂₂ O ₆	Calculé C 70,90	H 5,46	poids équiv. 203
Trouvé „	70,45	„ 5,51	„ „ 204; 211

Hexa-acétate d'anhydro-dioxy-leucophoenicine (XI).

100 mgr. de phoenicine sont additionnés de 0,5 cm³ d'un mélange refroidi de 95 vol. d'anhydride acétique et de 5 vol. d'acide sulfurique concentré. La substance se dissout rapidement; au bout de 2 heures il commence à se séparer des prismes aplatis incolores groupés en rosettes. On les essore après 15 heures de repos (160 mgr.) et on les recristallise dans 25 parties d'acide acétique glacial. Le produit qui est peu soluble dans tous les dissolvants fond vers 256°.

5,102 mgr. subst. ont donné 10,675 mgr. CO₂ et 2,060 mgr. H₂O
 4,471 mgr. ont consommé 5,01 cm³ NaOH 0,01-n. (*Soltys*)

C ₂₆ H ₂₄ O ₁₃	Calculé C 57,33	H 4,49	CH ₃ -CO- 47,5%
Trouvé „	57,06	„ 4,52	„ 48,1%

Préparation des hexa-acétates de leucophoenicine et de leucophoenicine à partir de la 4,4'-ditoluquinone.

La 4,4'-ditoluquinone a été préparée par oxydation de l'éther diméthylque de la toluhydroquinone par l'intermédiaire du composé C₁₄H₁₀O₂(OCH₃)₂ connu sous le nom de quinone de *Nietzki*¹⁾. A partir de 22 gr. de toluquinone on obtient ainsi sans difficulté 7 gr. de ditoluquinone recristallisée dans l'acide acétique.

4 gr. de ditoluquinone finement pulvérisés sont agités à température ordinaire avec un mélange de 24 cm³ d'anhydride acétique et de 1,2 cm³ d'acide sulfurique concentré. La diquinone se dissout lentement. Au bout de 3 heures il apparaît des petites aiguilles blanches. Après 24 heures on verse la suspension dans l'eau glacée. Le produit est essoré après un séjour de quelques heures sous l'eau et séché (8,5 gr.); il représente un mélange, probablement de plusieurs isomères; deux d'entre eux se laissent isoler de la manière suivante:

L'hexa-acétate de leucophoenicine peut être séparé très simplement grâce à sa faible solubilité dans l'acide acétique.

¹⁾ B. 31, 1337 (1893).

Le mélange est dissous à chaud dans 3,5 parties d'acide acétique glacial; par refroidissement il se sépare 4,9 gr. de substance presque pure fondant à 198—200°. Par une ou deux recristallisations dans l'acide acétique on élève le point de fusion à 202—203°; le mélange avec un échantillon d'hexa-acétate de leucophoenicine naturel fond à la même température.

La première solution-mère du produit précédent contient principalement de l'hexa-acétate de leuco-isophoenicine accompagné de substances résineuses; elle est versée dans l'eau. Le produit précipité (point de fusion 154—174°) est recristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool ou mieux encore dans l'acide acétique (chaque fois 3—4 parties de dissolvant). Le point de fusion finit par atteindre 182° et reste ensuite constant; le mélange avec l'isomère de point de fusion 202—203° fond vers 170°. L'hexa-acétate de leuco-isophoenicine est plus soluble dans la plupart des dissolvants que son isomère.

4,969 mgr. subst. ont donné 10,745 mgr. CO₂ et 2,29 mgr. H₂O

C ₂₆ H ₂₀ O ₁₂	Calculé C 58,85	H 4,94%
Trouvé „	58,98	„ 5,15%

Leucophoenicine et phoenicine synthétiques.

L'hexa-acétate de leucophoenicine est suspendu dans 8 parties d'une solution normale de gaz chlorhydrique dans l'alcool méthylique anhydre; on chauffe 30 minutes à reflux dans une atmosphère d'anhydride carbonique. La solution est ensuite évaporée à sec à température ordinaire dans le vide sulfurique, sur la chaux sodée; elle laisse un résidu de leucophoenicine pure fondant à 245—247°.

5 gr. de leucophoenicine sont dissous à chaud dans 50 cm³ d'alcool; on refroidit et l'on dilue de 100 cm³ d'eau, puis on introduit en agitant continuellement 23,5 cm³ de chlorure ferrique 3-n. La phoenicine précipite immédiatement sous forme d'une poudre micro-cristalline jaune. Elle est essorée sans retard et lavée à l'eau (4,1 gr.); par extraction chloroformique des eaux-mères on en retire encore une petite quantité de substance. Le produit déjà très pur fond, après une recristallisation dans l'alcool, à 231°; son mélange avec la phoenicine naturelle, dont il a par ailleurs toutes les propriétés, fond à la même température.

4,708 mgr. subst. ont donné 10,555 mgr. CO₂ et 1,58 mgr. H₂O

C ₁₄ H ₁₀ O ₆	Calculé C 61,29	H 3,69%
Trouvé „	61,11	„ 3,76%

Anhydro-dioxy-leucophoenicine et anhydro-dioxy-phoenicine (XII).

0,65 gr. d'hexa-acétate d'anhydro-dioxy-leucophoenicine finement pulvérisés sont chauffés une heure à reflux avec 15 cm³ de méthanol chlorhydrique normal; la substance se dissout lentement. Par évaporation dans le vide sulfurique, sur la chaux sodée, la solu-

tion laisse un résidu entièrement cristallisé d'anhydro-dioxy-leuco-phoenicine qu'on purifie par dissolution dans l'alcool acide¹⁾ et addition de 2 vol. d'eau: le produit se sépare alors en fines et longues aiguilles qui, exposées humides à l'air, se colorent rapidement en violet. Point de fusion (bloc *Maquenne*) 343—348°.

4,206 mgr. subst. ont donné 8,905 mgr. CO₂ et 1,61 mgr. H₂O
 $C_{14}H_{12}O_7$ Calculé C 57,52 H 4,14%
 Trouvé „ 57,74 „ 4,28%

0,29 gr. d'anhydro-dioxy-leuco-phoenicine sont dissous dans 5 cm³ d'alcool absolu additionnés de 0,25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. On introduit 1,33 cm³ de FeCl₃ 3-n. Le précipité formé (0,24 gr.) est essoré, séché et recristallisé dans l'acide acétique glacial bouillant (150 cm³); il se sépare alors en très petites aiguilles rouge brique qui carbonisent et subliment sans fondre vers 300° (bloc *Maquenne*). L'anhydro-dioxy-phoenicine est très peu soluble dans les dissolvants organiques à l'exception de la pyridine. Sa solution aqueuse est jaune en milieu fortement acide; la couleur vire au rouge à p_H 1,75—3,7, puis au bleu violacé entre 3,9 et 5,2.

5,030 mgr. subst. ont donné 10,740 mgr. CO₂ et 1,32 mgr. H₂O
 $C_{14}H_8O_7$ Calculé C 58,32 H 2,80%
 Trouvé „ 58,23 „ 2,94%

Leuco-isophoenicine et isophoenicine (XIII ou XIV).

La préparation de la leuco-isophoenicine à partir de son hexacétate et son oxydation en isophoenicine s'effectuent d'après la méthode qui vient d'être décrite (voir leuco-phoenicine et phoenicine synthétiques).

La leuco-isophoenicine fond à 255—258°. Lors de son oxydation par le chlorure ferrique, on observe, après addition d'environ la moitié du réactif, la formation d'un précipité violet foncé qui représente sans doute une quinhydrone: en présence d'une plus grande quantité de chlorure ferrique, il s'oxyde facilement en isophoenicine. Cette dernière fond, après recristallisation dans l'alcool absolu, à 213—215° (déc.). La couleur de ses solutions en fonction du p_H est nettement différente de celle de la phoenicine; comme cette dernière, l'isophoenicine a 2 domaines de virage: jaune en milieu fortement acide, la couleur vire à l'orange entre p_H 1,8 et p_H 3,75; à p_H 4,9—6,5 on observe un deuxième virage au rouge violacé. Contrairement à la phoenicine, l'isophoenicine ne fournit pas de produit d'addition peu soluble avec l'hydroquinone.

2,786 mgr. subst. ont donné 6,250 mgr. CO₂ et 0,930 mgr. H₂O
 $C_{14}H_{10}O_6$ Calculé C 61,29 H 3,69%
 Trouvé „ 61,18 „ 3,74%

¹⁾ La substance est beaucoup moins altérable dans l'alcool chlorhydrique que dans l'alcool neutre.

Diacétate d'isophoenicine. Traitée par un mélange d'acide sulfurique concentré et d'anhydride acétique, l'isophoenicine ne subit pas la réaction de *Thiele*, mais se transforme simplement en dérivé diacétylé. 100 mgr. d'isophoenicine sont abandonnés durant 48 heures en présence de 0,6 cm³ d'un mélange de 100 vol. d'anhydride acétique et de 5 vol. d'acide sulfurique concentré. La solution est versée dans l'eau glacée. Le produit précipité durcit après un séjour prolongé sous l'eau; par recristallisation dans l'acide acétique glacial, il se sépare en belles paillettes jaunes fondant à 204—205°.

3,941 mgr. subst. ont donné 8,709 mgr. CO₂ et 1,47 mgr. H₂O

3,718 mgr. subst. ont donné 8,251 mgr. CO₂ et 1,32 mgr. H₂O

C ₁₈ H ₁₄ O ₈	Calculé C 60,33	H 3,94%
	Trouvé „ 60,27; 60,52	„ 4,18; 3,97%

Genève, Laboratoire de Chimie organique et inorganique de l'Université.

150. Über die Absorption von Kohlendioxyd durch wässrige Lösungen organischer Basen und Salze

von A. Guyer und G. Pürner.

(2. IX. 38.)

Für die Absorption von Kohlendioxyd sind neben Alkalihydroxyden und -Carbonaten oder Wasser unter erhöhtem Kohlendioxyddruck in neuerer Zeit verschiedene organische Verbindungen vorgeschlagen und in die Technik eingeführt worden. Diese verschiedenen zu Bedeutung gelangten Verbindungen lassen sich in zwei hauptsächlichliche Gruppen einteilen: Einerseits sind es starke Basen wie aliphatische und cyclo-paraffinische Amine, andererseits eignen sich hierfür Salze starker anorganischer Basen mit schwachen organischen Säuren, wie sie in Alkalisalzen von Aminosäuren oder in Alkali-phenolaten vorliegen.

Zu Bedeutung ist vor allem die Gruppe von Mono-, Di-, und Triäthanolamin gelangt¹⁾. Die wässrigen Lösungen dieser drei Verbindungen vermögen grosse Mengen Kohlendioxyd unter der Bildung von Salzen aufzunehmen, welche sodann in der Hitze wieder gespalten werden und die ursprüngliche Lösung zurückbilden.

Sodann sind Alkalisalze von Aminosäuren wie z. B. von Glykokoll oder Alanin eingeführt worden²⁾. Die Aufnahme von Kohlendioxyd geschieht in diesem Fall durch Verdrängung des schwachen Säureions.

¹⁾ *Girdler Corp.*, A. P. 1 783 901; *R. R. Bottoms*, Ind. Eng. Chem. **23**, 501 (1931); *L. Hirst* und *J. Pinkel*, Ind. Eng. Chem. **28**, 1313 (1936).

²⁾ *I. G. Farbenindustrie A.G.*, D.R.P. 601 701; 603 399; 603 526; 617 477.