

Ajoutons que pour appliquer une méthode quelle qu'elle soit, il est indispensable, si pas de connaître le type de réaction, du moins d'avoir des présomptions quant à son mécanisme.

L'un des auteurs (*A. Br.*) remercie vivement le professeur *Louis Chardonmens* et le Comité de la Société Suisse de Chimie de lui avoir fait l'honneur de l'inviter à présenter ces travaux devant l'Assemblée Générale de la Société. Il a été très sensible à la bienveillance avec laquelle ses confrères, les Chimistes suisses, ont bien voulu suivre son exposé.

Les auteurs remercient aussi le *Fonds National (belge) de la Recherche Scientifique* qui a accordé son appui financier au laboratoire.

SUMMARY.

The authors describe a spectrographic method which enables them to predict the reactivity towards aldehydes of a cyano-methylenic group in presence of a base acting as a catalyst.

It chiefly consists in measuring the absorption spectra of a nitrile in neutral and alkaline solutions. If there is a shift in the latter with respect to the former to higher values of wave lengths (bathochromic effect) or to lower values of transmission (hyperchromic effect), or if both effects appear together, then one may conclude that the nitrile undergoes an ionization in an alkaline medium and will react in that medium with a suitable carbonyl compound. If both spectra are the same or lie very near each other, we may assert that the nitrile is not ionized and cannot react with an aldehyde.

The principle of the method is first discussed according to the most probable mechanism of reaction; its validity is then checked on nine nitriles in their reaction with benzaldehyde and dimethyl-amino-benzaldehyde.

It is the opinion of the authors that this method is general and very convenient to detect the reactivity of both methyl and methylenic groups in their ionic reactions.

Université de Louvain, Laboratoire de Chimie générale.

139. Über Fuerstiachinon¹

1. Mitteilung¹)

von **P. Karrer** und **C. H. Eugster**.

(26. III. 52.)

Fuerstia africana *T. C. E. Fries* ist eine Labiate, welche 1929 von *Thore Fries* genauer untersucht und aus botanischen Gründen als neues Genus erkannt worden ist, während sie früher Orthosiphon-

¹) Vorläufige Mitteilung: *P. Karrer & C. H. Eugster*, *Zeitschr. f. Naturforschung* **6b**, 276 (1951).

arten zugezählt wurde¹⁾). Die chemische Untersuchung unterstützt durch Isolierung eines neuen und eigentümlichen Farbstoffes aus der genannten Pflanze deren vorgenommene Abtrennung von den Orthosiphon-Arten, da bis jetzt aus keiner verwandten Art ähnliche Farbstoffe isoliert werden konnten.

Fuerstia africana ist in Ostafrika weit verbreitet. *Fries* fand sie in West-Kenya, Britisch-Ostafrika und am Kilimandscharo in grosser Anzahl auf Steppen. Weiter soll sie in Uganda häufig sein. In dem Pflanzenmaterial, das wir der Freundlichkeit von Herrn *P. R. O. Bally*, Nairobi, verdanken, fanden wir in einem Falle auch Samen dieser Pflanze, welche am Licht zur Keimung gebracht werden konnten. Ebenso gelang uns die Aufzucht der Pflänzchen. Diese blühten und fruchteten unter geschützten Bedingungen im Herbst und gestatteten uns einige neue Beobachtungen, die wohl etwelches Interesse beanspruchen dürften.

Die kleinen weissen Blüten (Länge etwa 7 mm) zeigten, besonders auf der Oberseite des Helms, feine rote Tupfen (siehe Tafel, Fig. II). Es sind Drüsen, welche einen roten Farbstoff enthalten. Die gleichen Farbstoffdrüsen fanden wir am Kelch (siehe Tafel, Fig. III) und in grosser Zahl auf der Unterseite von Blättern (siehe Tafel, Fig. I). Es sind runde, vierteilige Zellen (siehe Fig. 1), welche mit rotem Farbstoff ausgefüllt sind. Vereinzelt finden sich weisse, d. h. leere Zellen. Junge Blätter enthalten diese Drüsen so gehäuft, dass ihre Blattunterseite rötlich gefärbt erscheint. In ausgewachsenen Blättern sind die Drüsen an den Blatträndern gehäuft. Beim Absterben der Blätter bleibt der Farbstoff unverändert in den Drüsen zurück. Daneben sind Kelch und Blütenstand dicht drüsig behaart, was den Reichtum an ätherlöslichen Extraktivstoffen erklärt. Die frischen Blätter enthalten ausserdem Bitterstoffe.

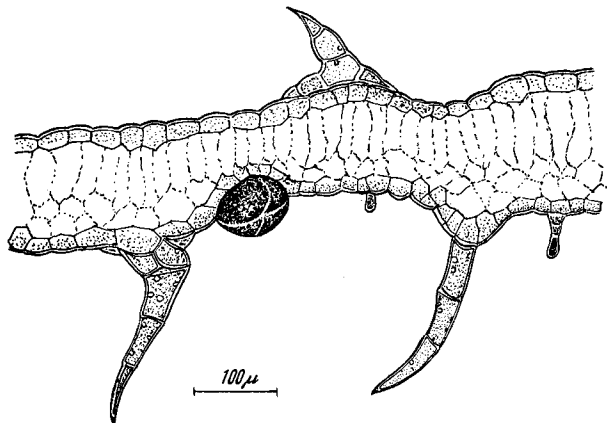


Fig. 1.

Querschnitt durch ein Blatt mit einer Farbstoffdrüse.

Die Pflanze erregte besonderes Interesse, weil die Chaggas sie als milchförderndes Mittel für Mensch und Tier anwenden.

Mit organischen Lösungsmitteln erhält man aus getrockneten Blättern tiefrote Extrakte, welche neben Farbstoffen grosse Mengen anderer Stoffe enthalten. Wir beschreiben hier die Isolierung und Charakterisierung eines kristallisierten Farbstoffes, welchen wir

¹⁾ *T. C. E. Fries*, Lunds Univ. Årsskrift, N. F. 25, Nr. 17 (1929).

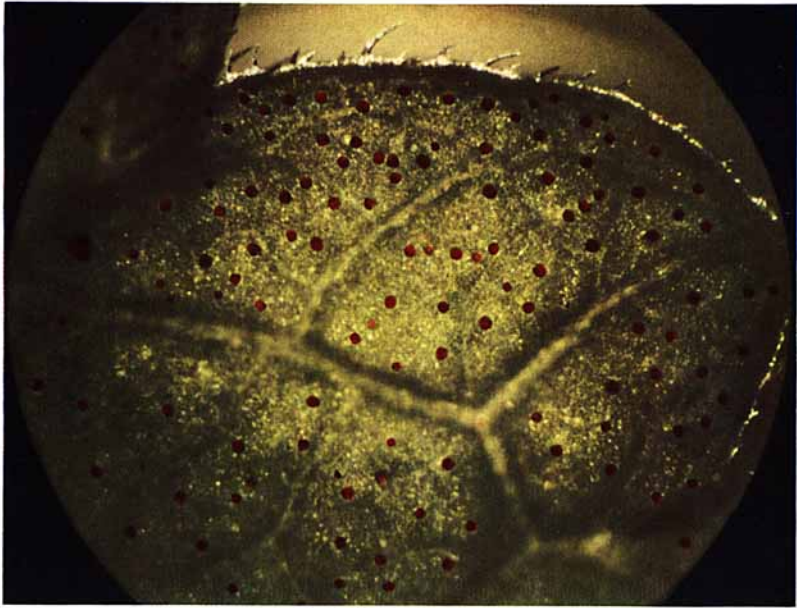


Fig. I.

Teil der Blattunterseite. Vergrößerung 1:31.

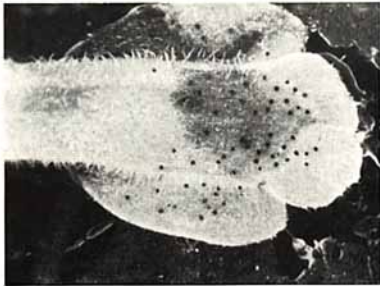


Fig. II.

Helm einer Blüte von *Fuerstia africana*,
von der Rückseite aufgenommen.

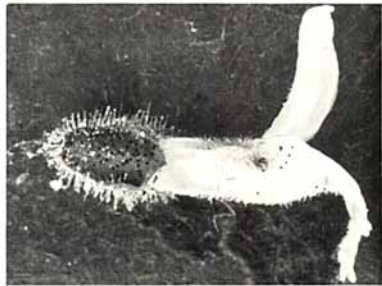


Fig. III.

Ganze Blüte von der Seite.
Beachte die Drüsen am Kelch.

Fuerstiachinon genannt haben¹⁾. Seine Reindarstellung wurde dadurch erschwert, dass er in allen organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist, sich nicht unzersetzt sublimieren lässt und von Säuren und Basen leicht verändert wird. (Es genügt dazu beispielsweise schon die Acidität der Fullererde.) Durch Verteilung zwischen Petroläther und Methanol (90%) konnte die Hauptmenge der weniger gefärbten Stoffe abgetrennt werden. Der Farbstoff ist hypophasisch. Hierauf trennten wir petrolätherschwerlösliche Stoffe ab und chromatographierten die in Petroläther-Lösung gebliebenen Farbstoffe an Gips und Magnesiumsulfatsäulen. Die Anreicherung verfolgten wir durch quantitative Extinktionsmessung und erhielten schliesslich eine Spitzenfraktion, welche aus tiefsiedendem Petroläther nach wiederholtem Kühlen und Erwärmen spontan kristallisierte. Mit Hilfe dieser Impfkristalle war es dann leichter, grössere Mengen des kristallisierten Farbstoffes zu gewinnen. Wir erhielten aus den getrockneten Blättern etwa 0,25–0,3 Gewichtsprozent kristallisiertes Fuerstiachinon.

Dieses kristallisiert aus Petroläther in scharlachroten prismatischen Nadeln, welche wechselnde Mengen Petroläther enthalten. Dieser lässt sich erst durch Schmelzen der Kristalle im Hochvakuum entfernen. Aus Cyclohexan erhält man die Verbindung mit $\frac{1}{3}$ Mol Kristall-Cyclohexan, das ebenfalls sehr fest gebunden ist. Aus Lösungsmitteln mit grosser Raumbeanspruchung wie Dekalin, Trimethylpentan lässt sich Fuerstiachinon lösungsmittelfrei darstellen und gibt dann übereinstimmende Verbrennungsanalysen. Diese, nebst Molekulargewichtsbestimmungen, führen zur Summenformel $C_{20}H_{26}O_3$.

Die Verbindung ist methoxylfrei und enthält zwei aktive Wasserstoffatome (nach *Zerewitinoff* bestimmt). Optische Aktivität konnte an den stark verdünnten Lösungen, welche wegen der Eigenfarbe der Verbindung nicht konzentrierter untersucht werden können, nicht festgestellt werden.

Der Schmelzpunkt der Verbindung ist nicht charakteristisch und liegt zwischen 100 und 125°, je nach dem Lösungsmittel, aus dem sie umkristallisiert wurde; er ist ausserdem von der Erhitzungsgeschwindigkeit stark abhängig.

Bezüglich Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln siehe die Fig. 2.

Fuerstiachinon lässt sich sehr leicht zu einer farblosen Verbindung reduzieren, z. B. mit Dithionit, und bildet bei der Re-oxydation an der Luft wenigstens teilweise den Farbstoff zurück. Bei der Reduktion mit Zinkstaub oder mit Platin und Wasserstoff kann eine tiefer-

¹⁾ Vorläufige Mitteilung: *P. Karrer & C. H. Eugster, Zeitschr. f. Naturforschung* **6b**, 276 (1951).

farbige Zwischenstufe wahrgenommen werden, welche vielleicht ein Chinhydron darstellt.

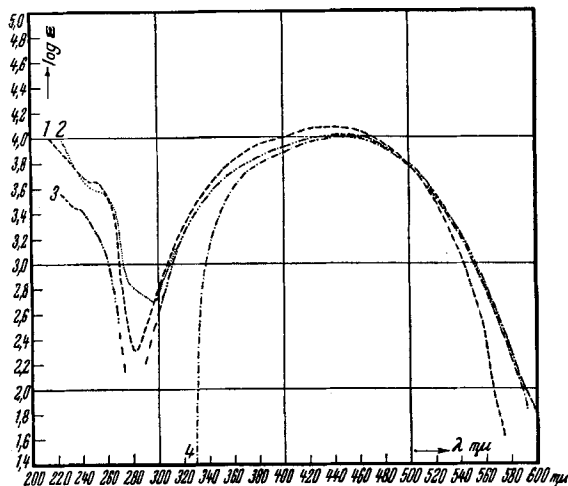


Fig. 2.

- 1 ——— Absorptionsspektrum von Fuerstiachinon in Cyclohexan.
 2 in Methanol $c = 1,60 \cdot 10^{-4}$ -m.
 3 - · - · - · in Methanol $c = 6,58 \cdot 10^{-5}$ -m.
 4 - - - - - in Methanol $c = 3,52 \cdot 10^{-5}$ -m.

Für unpolare Lösungsmittel ist das *Beer'sche* Gesetz erfüllt.

Über einige Farbreaktionen des Fuerstiachinons haben wir bereits berichtet, einige andere seien noch nachgetragen:

$TiCl_3$ erzeugt in einer sehr verdünnten methanolischen Lösung des Farbstoffs eine tiefrote Färbung (Endioltest¹⁾). Dies spricht für Vorhandensein einer o-Oxychinon-Gruppe.

Tillman's Reagens wird in neutraler, gepufferter Lösung durch Fuerstiachinon rasch entfärbt.

Einige Tropfen einer konzentrierten, wässrigen KCN-Lösung zur alkoholischen Farbstofflösung gegeben, erzeugen eine tiefrote Färbung, welche allmählich braunrot, braungelb, schmutzig gelb, hellgelbgrün, dunkelgrün wird (innert einiger Minuten). Die grüne Lösung entfärbt sich langsam und geht über Hellbraun wieder gegen Rot zurück.

Starke Basen erzeugen mit einer alkoholischen Fuerstiachinon-Lösung intensiv violettblaue Farben, welche im Falle von Methanol als Lösungsmittel sehr rasch ausbleichen, aber in höheren Alkoholen viel beständiger sind. (In wässriger Lauge ist Fuerstiachinon völlig unlöslich).

Starke Säuren entfärben Fuerstiachinon-Lösungen fast momentan; mit schwächeren Säuren geht die Umlagerung viel langsamer. Manchmal können tieferfarbige Zwischenstufen beobachtet werden.

Kupferacetat gibt mit Fuerstiachinonlösungen einen intensiv dunkelgrünen Farbstoff, welcher in Chloroform und Benzol löslich ist. Diesen Kupferkomplex haben wir präparativ dargestellt und analysenrein in fein kristallinem Zustand erhalten. Es handelt sich um eine zersetzliche Substanz, die schon beim Trocknen ihrer Chloroform-Lösung mit $MgSO_4$ oder mit Bicarbonat und durch verdünnte Essigsäure wieder zerlegt wird. Die Analyse weist auf die Formel $C_{40}H_{50}O_6Cu, 2 H_2O$. Absorptionsspektrum siehe Fig. 3.

¹⁾ F. Weygand & E. Csendes, B. 85, 45 (1952).

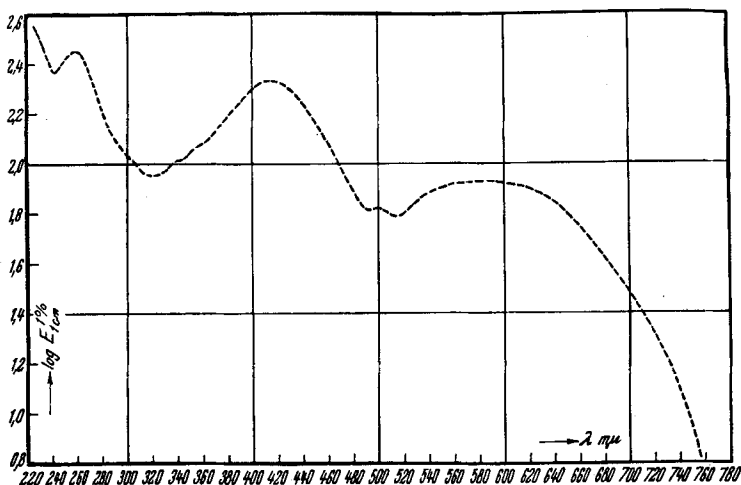


Fig. 3.

Absorptionsspektrum des Ferrioxalate-Kupferkomplexes in absolutem Äthylalkohol.

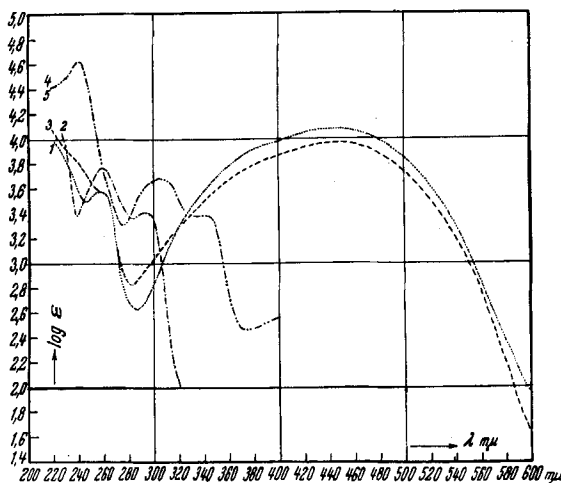


Fig. 4.

- 1 Ferrioxalate in 95-proz. Äthanol $c = 4,95 \cdot 10^{-5}$ -m.
- 2 - - - - - 20 cm^3 einer $4,78 \cdot 10^{-5}$ -m. Lösung des Chinons in Äthanol wurden mit $0,5 \text{ cm}^3$ 2-n. NaOH versetzt und nach dem Ausbleichen der blauen Lösung gemessen.
- 3 - - - - - Die mit Alkali versetzte Lösung (Kurve 2) wurde mit Eis gekühlt und mit 1 cm^3 2-n. HCl angesäuert. Dann wurde sofort gemessen.
- 4 - - - - - Die Lösung, die Kurve 3 entspricht, wurde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Absorptionsspektrum gemessen.
- 5 - - - - - 20 cm^3 einer $4,95 \cdot 10^{-5}$ -m. Lösung von Ferrioxalate in Äthanol wurden mit $0,5 \text{ cm}^3$ 2-n. HCl versetzt und auf dem Wasserbad bis zur Entfärbung erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde das Spektrum gemessen. Die Kurve stimmt praktisch mit Kurve 4 überein.

Der entsprechende Fe^{III} -Komplex des Fuerstiachinons, der ebenfalls grün ist, konnte nicht rein gewonnen werden.

Einige der obengenannten Farbreaktionen haben wir spektrophotometrisch untersucht. Bei der Einwirkung von Säuren und Basen auf Fuerstiachinon lassen sich drei Effekte erkennen:

1. Die Alkalieinwirkung: Alkalien führen Fuerstiachinon in alkoholischen Lösungen zunächst in eine blaue Verbindung über, welche instabil ist. Sie scheint ein Phenolat zu sein. Dieses Salz lagert sich rasch in eine farblose Verbindung um (siehe Fig. 4, Kurve 2; Fig. 5, Kurve 1). Diese Reaktion ist reversibel, denn beim Ansäuern der alkalischen Lösung wird Fuerstiachinon zurückgebildet. Siehe Fig. 4, Kurve 3.

2. Die Säureeinwirkung: Fuerstiachinon wird durch Säure in der Wärme in einen farblosen Stoff übergeführt (siehe Fig. 4, Kurven 4 und 5; Fig. 5, Kurven 2 und 3), welcher nicht wieder in die ursprüngliche Verbindung zurückverwandelt werden kann.

3. Die Alkali-Einwirkung auf die durch Säure veränderte Substanz: Die durch Säurebehandlung aus Fuerstiachinon entstandene Substanz bleibt beim Versetzen mit Alkali zunächst farblos und färbt sich dann plötzlich gelb. Siehe Fig. 5, Kurve 4. Beim Ansäuern bleiben die gelbe Farbe und das Absorptionsspektrum (selbst nach Erwärmen) bestehen. Siehe Fig. 5, Kurve 5.

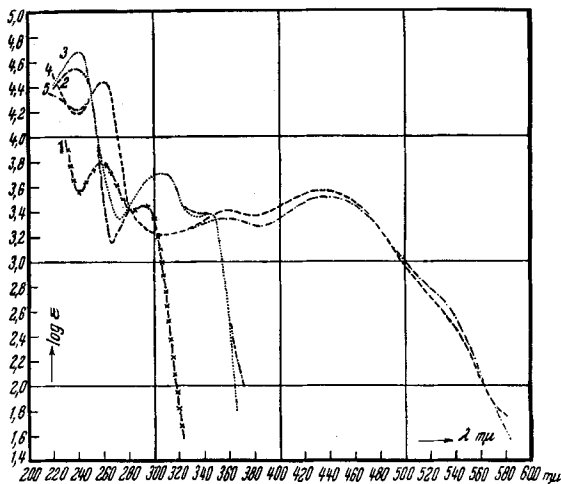


Fig. 5.

- 1 -x-x-x- 20 cm^3 einer methanolischen Lösung ($c = 4,90 \cdot 10^{-5}$ -m.) wurden versetzt mit 0,5 cm^3 2-n. NaOH. Nach der Entfärbung wurde gemessen.
- 2 20 cm^3 einer methanolischen Lösung ($c = 6,58 \cdot 10^{-5}$ -m.) wurden versetzt mit 0,5 cm^3 2-n. HCl. Nach der Entfärbung wurde gemessen.
- 3 20 cm^3 der Lösung in Methanol ($c = 4,15 \cdot 10^{-5}$ -m.) wurden versetzt mit 0,5 cm^3 2-n. NaOH. Nach der Entfärbung wurde mit 1 cm^3 2-n. HCl angesäuert und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad gemessen.
- 4 ----- 20 cm^3 einer methanolischen Lösung ($c = 4,15 \cdot 10^{-5}$ -m.) wurden mit 0,5 cm^3 2-n. HCl erwärmt, dann mit Eis gekühlt und mit 1 cm^3 2-n. NaOH versetzt. Zuerst blieb die Lösung farblos, dann wurde sie plötzlich gelb.
- 5 - - - - - Wie bei Kurve 4 beschrieben behandelt, dann mit 1,5 cm^3 2-n. HCl angesäuert und gemessen. Erwärmen ändert nichts.

Die katalytische Hydrierung des Fuerstiachinons wurde mit verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Katalysatoren

untersucht. Bei allen diesen Reduktionen wurde 1 Mol Wasserstoff schnell, evtl. weitere Wasserstoffmengen langsam aufgenommen.

Mit Platin in Eisessig waren nach kurzer Zeit 2 Mol Wasserstoff absorbiert, worauf die Wasserstoffaufnahme langsam weiterschritt, ohne nach Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff zum Stillstand zu kommen. Mit Platin in Alkohol erfolgte eine rasche Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff, die weitere Wasserstoffabsorption sehr langsam. Mit Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in Alkohol absorbierte Fuestiachinon 2 Mol Wasserstoff; hierauf trat keine weitere Absorption ein. Ähnlich verlief der Reduktionsvorgang mit Palladium-Bariumsulfat-Katalysator in Cyclohexan.

Alle Reduktionsprodukte sind sehr luftempfindlich und bilden bei Einwirkung von Sauerstoff roten Farbstoff zurück.

Herrn *Peter R. O. Bally*, Nairobi, sind wir für die Beschaffung des Pflanzenmaterials zu grösstem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil.

1. Isolierung des Fuestiachinons.

350 g trockene Blätter von *Fuestia africana* wurden zerrieben und zweimal mit 4 l Benzol in der Kälte ausgezogen. Die filtrierten Auszüge haben wir im Vakuum zur Trockene gebracht. Dann kochte man den schwarzroten, zähen Rückstand dreimal mit tiefsiedendem Petroläther (Kp. 30–60°) unter Rückfluss je 30 Min. lang aus. Nach dem Abkühlen goss man die Petrolätherschicht vom Ungelösten ab. Beim Aufbewahren im Eisschrank schieden sich noch mehr schwerlösliche rote Harze aus, welche man ebenfalls entfernte. Hierauf konzentrierten wir die Lösung auf 400 cm³ und zogen sie im Scheidetrichter viermal mit je 100 cm³ 90-proz. Methanol aus. Der letzte Auszug war nur noch wenig rot gefärbt. Die vereinigten Hypophasen wurden nochmals mit 50 cm³ Petroläther ausgeschüttelt und nachher im Vakuum zur Trockene eingedampft. Es blieb ein schwarzrotes, sehr dickes Öl zurück (vorgereinigter Petrolätherextrakt). Die Epiphasen enthielt sehr viel einer bräunlichen Masse von salbenartiger Konsistenz, die beim Abkühlen auf Zimmertemperatur fest wurde. Sie wurde noch nicht untersucht.

Wir versuchten zuerst, den Farbstoff durch Adsorption weiter zu reinigen. An Aluminiumoxyd aller Aktivitäten haftete er in blauvioletter Schicht und konnte daraus nur schwierig regeneriert werden. Vorbehandeln des Aluminiumoxyds mit Säuren brachte keine Vorteile. Ähnlich waren die Versuchsergebnisse mit Calciumhydroxyd, Calciumoxyd, Zinkcarbonat, Magnesiumoxyd als Adsorbentien. Gute Adsorption und Trennung erlaubte die Verwendung von Fullererde XXF, Frankonit KL, Floridin XXF, jedoch bleichten die Adsorptionszonen rasch aus, und es konnte aus ihnen kein Farbstoff zurückgewonnen werden. Durch Säulen von Puderzucker, Kieselgur, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat wanderte das Gemisch ohne Aufteilung.

An Gips (CaSO₄, ½ H₂O) und wasserfreiem Magnesiumsulfat haftete der Farbstoff etwas besser, so dass wir mit grossen Säulen dieser Adsorbentien im Durchlaufchromatogramm eine gewisse Trennung erreichen konnten. Später fanden wir, dass basisches Magnesiumcarbonat dazu noch besser geeignet ist. Wir adsorbierten das vorgereinigte Farbzharz aus Petroläther-Lösung an einer Säule aus Gips (4,8 × 25 cm) und wuschen mit Petroläther weiter. Der Farbstoff wanderte als diffuse rote Zone langsam durch und die Entwicklungsflüssigkeit wurde in Fraktionen zu etwa 100 cm³ aufgefangen. Von jeder Fraktion wurde das Absorptionsspektrum gemessen. Alle Fraktionen mit $\log E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (440 m μ) > 2,2 haben wir vereinigt und auf gleiche Art an einer Säule von Magnesiumsulfat chromatographiert. So erhielten wir eine Spitzenfraktion mit $\log E_{1\text{cm}}^{1\%}$ (440 m μ) 2,35 in

Äthanol, was gegenüber der Ausgangsfraction eine Anreicherung auf das Doppelte bedeutete. Weiter konnte die Extinktion durch Chromatographie nicht mehr gesteigert werden.

Die Spitzenfraction wurde hernach in 10 cm³ tiefsiedendem Petroläther gelöst und unter Reiben mit einem Glasstab auf -70° gekühlt, wobei sie gallertartig erstarrte. Unter ständigem Reiben liessen wir die Temperatur des Kolbeninhaltes wieder auf Zimmertemperatur steigen. Nach mehrfachem Wiederholen dieser Operation begann das Fuestiachinon als feines scharlachrotes Pulver auszukristallisieren. Man vervollständigte die Kristallisation durch längeres Stehenlassen in Eiswasser. Die meisten anderen guten Fractionen gaben nach dem Animpfen und Kühlen ebenfalls Kristalle. Ausbeute 640 mg aus 350 g Blättern.

2. Hauptextraktion des Farbstoffs.

2,87 kg Pflanzenmaterial wurden mit Benzol einmal kalt und zweimal heiss ausbezogen. Der letzte Auszug war mehr braun als rot gefärbt. Man konzentrierte im Teilvakuum auf 3 l und liess einige Zeit stehen. Dabei schied sich eine braune, pulverige Masse aus, welche man abfiltrierte. Ihre nähere Untersuchung steht noch aus.

Das Filtrat wurde erneut im Vakuum auf 500 cm³ eingengt und hierauf mit 1 l Petroläther (Kp. 30—60°) unter Rühren versetzt. Nach einigem Stehen goss man von der harzigen, roten Ausscheidung ab und zog die Lösung 12mal mit total 1,5 l 90-proz. Methanol im Scheidetrichter aus. Die vereinigten hypophasischen Schichten wurden noch einmal mit 200 cm³ Petroläther gewaschen und dann im Vakuum eingedampft. Den letzten Rest Feuchtigkeit entfernten wir an der Ölpumpe. Hierauf kochte man das Farbharz viermal mit 500 cm³ Petroläther aus (je ½ Std.) und verfuhr mit diesen Auszügen wie im Vorversuch beschrieben. Der gereinigte Petrolätherextrakt (200 cm³) kristallisierte nach dem Animpfen ohne vorherige Chromatographie. Die noch klebrigen Kristalle wurden abgenutscht und mit kaltem Petroläther gewaschen. Die Mutterlaugen gaben nach dem Chromatographieren an Gips weitere kristalline Anteile. Insgesamt konnten 8,6 g Rohkristallat erhalten werden (0,3%). Dieses isolierte kristalline Fuestiachinon stellt allerdings nur einen geringen Anteil der insgesamt in der Pflanze vorhandenen roten Farbstoffe dar. Bis jetzt konnten aber aus den Mutterlaugen keine weiteren Stoffe kristallisiert werden.

Bei einer späteren Sendung von Fuestia-africana-Blättern, welche in einer anderen Vegetationsperiode gesammelt worden waren, konnten wir den Farbstoff nicht mehr in der obenerwähnten Weise kristallisieren. Wir kamen durch folgende, abgeänderte Methode zum kristallisierten Produkt: Der vorgereinigte Petrolätherextrakt (80 cm³ aus 2,6 kg Blättern) wurde in Portionen zu 10 cm³ an Säulen von je 200 g Magnesium subcarbonicum Ph. H. V. chromatographiert und mit Petroläther durchgewaschen. Die roten Mittelfractionen des Durchlaufes kristallisierten nach dem Konzentrieren und Animpfen. In reinem Zustand haftet Fuestiachinon am basischen Magnesiumcarbonat in blauer, sehr ausgedehnter Zone und kann daraus mit acetonhaltigem Petroläther unverändert eluiert werden. In unreinem Zustand haften die Begleitstoffe etwas besser, so dass der Farbstoff bei richtiger Dimensionierung eben noch durchgewaschen wird. Die Menge des Adsorptionsmittels wurde in Vorversuchen festgestellt. Das Rohkristallat wird am besten aus Cyclohexan oder Methylcyclohexan umkristallisiert.

Analysen¹⁾.

	$C_{20}H_{26}O_3$ (314,41)	Ber. C 76,40	H 8,34%
Aus Petroläther Sdp. 185—190°. Nach Trocknen bei 70°/0,05 mm		Gef. ,, 76,50	,, 8,27%
Aus Isooctan nach Trocknen bei 60°/ 0,05 mm. Smp. 108—115°		Gef. ,, 76,49	,, 8,48%
Aus Cyclohexan nach Trocknen bei 60°/	{ $C_{20}H_{26}O_3$, $\frac{1}{3}C_6H_{12}$	Ber. ,, 77,17	,, 8,83%
0,05 mm Hg		Gef. ,, 77,16; 77,27	,, 8,88; 8,80%

¹⁾ Siehe auch die bereits in der vorläufigen Mitteilung bekanntgegebenen Verbrennungswerte.

Kupferkomplex des Fuerstiachinons.

50 mg Kupferacetat löste man in wenig 50-proz. Methanol. Dazu fügten wir die Lösung von 100 mg Fuerstiachinon in 10 cm³ säurefreiem Chloroform und schüttelten kräftig durch. Die grüne Chloroform-Lösung wurde abgetrennt und mit 50-proz. wässrigem Methanol gewaschen. Hierauf entfernten wir das Lösungsmittel ohne vorherige Trocknung im Vakuum. Der grüne Lack wurde in etwas Toluol gelöst und mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt. Nun kühlte man stark ab und rieb mit einem Glasstab. Der Kupferkomplex des Fuerstiachinons kristallisierte als sehr feines, schwarzgrünes Pulver aus. Nach dem Abnutschen kristallisierte man die Verbindung nochmals aus Äther-Petroläther auf gleiche Weise um. Smp. 162° (unter Aufschäumen, in evakuierter Kapillare).

$C_{40}H_{54}O_8Cu$	Ber. C 66,13	H 7,49	Cu 8,75%
(726,41)	Gef. „ 66,56	„ 7,28	„ 8,69%

Ein basisches Komplexsalz (2 OH an Stelle von 2 H₂O) kommt nach der Verbrennungsanalyse ebenfalls in Frage. Salznatur der Verbindung ist aber mit den beobachteten Löslichkeiten nicht gut vereinbar.

Mikrohydrierungen des Fuerstiachinons:

1. 14,11 mg Fuerstiachinon, 10 mg PtO₂ in 4 cm³ Eisessig nahmen innert 15 Min. 2,02 Mol. H₂ auf; dann ging die Wasserstoffaufnahme langsam weiter. Nach 13 Std. waren 3,13 Mol. absorbiert, ohne dass die Aufnahme völlig zum Stillstehen kam.
2. 12,79 mg Fuerstiachinon, 5 mg PtO₂ in 4 cm³ 99-proz. Äthylalkohol nahmen in 10 Min. 1 Mol. H₂ auf, worauf die Wasserstoffaufnahme nur noch langsam weiterging. Nach zwei Stunden waren 1,2 Mol. absorbiert.
3. 22,76 mg Fuerstiachinon, 20 mg Palladium auf BaSO₄ (5-proz.) in 4 cm³ Cyclohexan nahmen innert 5 Minuten 1,5 Mol. Wasserstoff auf. Nach 6 Std. kam die Aufnahme bei 2 Mol. absorbiertem Wasserstoff zum Stillstand.
4. 14,50 mg Fuerstiachinon, 10 mg Palladium auf BaSO₄ (5-proz.) in 4 cm³ Alkohol (99-proz.) absorbierten innert 25 Min. 2 Mol. H₂. Dann blieb die Wasserstoffaufnahme stehen.
5. 12,49 mg Fuerstiachinon in 4 cm³ Alkohol, versetzt mit 5 mg Palladium auf CaCO₃ (0,7-proz.), nahmen innert 7 Min. 1 Mol. H₂ auf. Dann verlangsamte sich die Aufnahme sehr stark. Nach 3 Std. waren 1,5 Mol. H₂ aufgenommen.

Bei allen Hydrierungen konnte vor Aufnahme von 1 Mol. H₂ eine Vertiefung der Farbe beobachtet werden; nachher erfolgte wieder Aufhellung und nach Absorption von 1 Mol. H₂ waren die Lösungen in jedem Falle völlig farblos geworden. Das erste Mol. H₂ wird also jedesmal zur Reduktion der chromophoren Gruppe verbraucht.

Zusammenfassung.

Aus der afrikanischen Pflanze Fuerstia africana *T. C. E. Fries* wurde ein rotes Pigment, dem der Name Fuerstiachinon gegeben wird, isoliert. Die Verbindung besitzt die Formel C₂₀H₂₆O₃. Sie findet sich auf der Unterseite der Blätter und am Kelch der Blüten der Pflanze in rundlichen Farbstoffdrüsen (vgl. Photographien) und kann aus diesen mit Lipoid-Lösungsmitteln wie Benzol, Petroläther usw. extrahiert werden.

Das Verhalten des Fuerstiachinons gegenüber Basen, Säuren und anderen Reagentien wird beschrieben. Mit Kupferacetat bildet die Substanz einen dunkelgrünen, in Chloroform und Benzol löslichen Kupferkomplex. Die bisherigen Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dass Fuerstiachinon eine o-Oxychinon-Gruppierung enthält.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.