

# Über die Konstitution der Solorinsäure

Von

G. KOLLER und H. RUSS

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien

(Eingegangen am 21. 1. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 21. 1. 1937)

In einer unserer schönsten Hochgebirgsflechten, der *Solorina crocea* (L), einer in Lagen über 2000 *m* vorkommenden Laubflechte, findet sich eine orangerot gefärbte Flechtensäure, die sogenannte Solorinsäure. Die Verbindung kommt stets nur im Marke der Flechte zur Ausscheidung, welches deshalb ziegelrot gefärbt erscheint und der rindenlosen Unterseite des Thallus eine intensiv orangerote Farbe erteilt. Die Flechte scheint übrigens früher von der ländlichen Bevölkerung für Färbereizwecke verwendet worden zu sein.

Wir trafen die Flechte nach vielen Bemühungen am Zirbitzkogel, dem höchsten Punkt der Seetaler Alpen, in größerer Menge an. Die Standorte liegen hauptsächlich an Steilhängen, welche vom Hauptkamm ostwärts gegen den Kessel des Wild- und Lavantsees abfallen. Die Flechte wächst dort an erdigen Stellen und gedeiht an manchen Punkten sehr reichlich. Sie wurde mit breiten Messern von der erdigen Unterlage abgehoben, wobei es sich naturgemäß nicht verhindern ließ, daß unserer Schätzung nach, besonders an feuchten Tagen, bis 90% des Materials Erde und Sand ausmachten. Ein Teil der Flechte wurde uns von Herrn Dr. MAXIMILIAN STEINER, Dozent am botanischen Institut der Technik in Stuttgart, zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle ergebenst danken möchten.

In der Literatur liegen über die Solorinsäure bereits verschiedene Berichte vor. Vor allem haben sich besonders O. HESSE und ZOPF mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften derselben beschäftigt. ZOPF<sup>1</sup> sprach der Verbindung ein Anthracengerüst zu, ohne allerdings einen experimentellen Beweis hierfür zu erbringen und diskutierte die Bruttoformeln  $C_{15}H_{14}O_5$  und  $C_{18}H_{17}O_6$ . An Derivaten gewann er eine Diacetylverbindung. Ferner liegt eine genaue Untersuchung der Absorptionsspektren vor. HESSE lehnte die Ergebnisse ZOPFS zum Teile ab und erteilte der Solorinsäure die Bruttoformel  $C_{24}H_{22}O_8$ <sup>2</sup>. Er gewann eine Diacetyl- und eine Monobenzoylverbindung und durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig das sogenannte Solorinol  $C_{24}H_{24}O_7$ . Ferner wies er in der Flechtensäure eine Methoxygruppe nach und glaubte als Endergebnis seiner Untersuchungen für den Naturstoff Formel I vorschlagen zu dürfen.

Nach mehrjährigem Sammeln standen uns 155 *kg* der mit Erde behafteten Flechte zur Verfügung. Durch eine mehrtägige

<sup>1</sup> Liebigs Ann. Chem. 284 (1895) 111—114; 340 (1905) 308; ZOPF, „Die Flechtenstoffe“ (1907) 312.

<sup>2</sup> J. prakt. Chem. (2) 92 (1915) 440.

Ätherextraktion der fein zerriebenen Flechte wurde eine noch unreine Säure erhalten, welche durch wiederholtes Umlösen aus Benzol und Eisessig und durch Hochvakuumsublimation vollständig gereinigt werden konnte. Die Verbindung zeigte die von ZOPF beobachtete Kristallform, sie schmolz bei  $203^{\circ}5'$  (unkorr.) im evakuierten Röhrchen ohne Zersetzung. Durch weiteres Umlösen konnte der Schmelzpunkt nicht weiter verändert werden und auch die chromatographische Analyse zeigte, daß die Solorinsäure eine einheitliche Verbindung vorstellt. Der Stoff erwies sich als optisch inaktiv. Unsere Analysen bestätigten die Ergebnisse ZOPFS. Wir fanden durchschnittlich 65·6% C, 5·3% H. Dieser Befund ermöglicht es nun keineswegs über die Bruttoformel eine sichere Aussage zu machen, da eine ganze Reihe von empirischen Formeln obiger Zusammensetzung folgen. Von uns in Erwägung gezogen wurden:  $C_{15}H_{14}O_5$ ,  $C_{18}H_{16}O_6$ ,  $C_{18}H_{18}O_6$ ,  $C_{19}H_{18}O_6$ ,  $C_{21}H_{20}O_7$ ,  $C_{22}H_{22}O_7$  und endlich die Formel O. HESSES  $C_{24}H_{22}O_8$ . Vorerst wurden wir durch das Verhalten der Solorinsäure bei der katalytischen Hydrierung zur Annahme gebracht, daß die Flechtensäure kein echt aromatisches Gebilde vorstellt. Denn sie nahm bereits unter milden Hydrierungsbedingungen 15 Mole Wasserstoff auf und ging hiebei in eine kristallisierte Verbindung in geringer Menge und ein Gemisch ölig, zum Teil noch methoxylhaltiger Reduktionsprodukte über. Rahmenversuche jedoch, welche wir mit Tetraoxy-anthrachinonen vornahmen, zeigten zu unserer Überraschung, daß auch diese Stoffe bereits unter milden Reduktionsbedingungen mit Palladium-Tierkohle bei Zimmertemperatur Kernhydrierungen erleiden. Die Bereitwilligkeit, katalytisch erregten Wasserstoff unter gelinden Bedingungen aufzunehmen, kann in diesem Falle demnach nicht als Argument gegen den aromatischen Charakter gewertet werden.

Wir wollen fernerhin vorwegnehmen, daß alle jene Formeln, welche weniger Kohlenstoffatome als 21 enthalten, ausgeschlossen werden konnten. Denn es gelang uns durch Abbau nachzuweisen, daß der Solorinsäure zumindest 21 Kohlenstoffatome zukommen müssen. In engere Wahl kamen daher  $C_{21}H_{20}O_7$  und  $C_{22}H_{22}O_7$ , während die Formel  $C_{24}H_{22}O_8$  auf Grund des Methoxylgehaltes und der Molekelgewichtsbestimmungen an der Solorinsäure selbst und der Methyl-solorinsäure höchst unwahrscheinlich erscheint.

Die Formel  $C_{21}H_{20}O_7$  unterscheidet sich von  $C_{22}H_{22}O_7$  durch einen Mindergehalt von 0·7% C und 0·3% H, eine Differenz, welche bei der Elementaranalyse bereits recht schwer wahrzu-

nehmen ist. Da jedoch unsere Analysenzahlen niemals die C- und H-Werte, welche die Formel  $C_{22}H_{22}O_7$  erfordert, erreichten, halten wir die Formel  $C_{21}H_{20}O_7$  für die wahrscheinlichere. Weiter gestützt wird diese Annahme durch die Analysen der Trimethyläther-solorinsäure, der Triacetyl-solorinsäure, des Solorinsäureoxims und anderer Derivate.

Im Verlaufe unserer weiteren Untersuchung legten wir vorerst vorwiegend großes Gewicht auf die Klärung der Sauerstofffunktionen.

Durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid unter Zugabe einer Spur konzentrierter Schwefelsäure gewannen wir eine Triacetylverbindung  $C_{27}H_{26}O_{10}$ , durch Methylieren mit Dimethylsulfat eine Trimethylverbindung  $C_{24}H_{26}O_7$ . Die Solorinsäure enthält demnach drei freie Hydroxylgruppen.

Da die Flechtensäure weder beim Verestern mit Eisessig und Salzsäure noch beim Kochen mit Eisessig allein Acetylreste aufnimmt, halten wir die Solorinsäure für keinen Alkohol, sondern für ein dreiwertiges Phenol. Die Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäure führt zu keinem Eintritt von Methoxylresten; die Flechtensäure ist deshalb keine Carbonsäure, eine Tatsache, welche sich mit der Unlöslichkeit in wässrigen Alkalibicarbonatlösungen deckt.

In der Verbindung ist eine Methoxylgruppe enthalten und es sind nicht wie HESSE angibt, zwei derartige Gruppierungen nachzuweisen.

Wir konnten ferner eine Chinongruppierung wahrscheinlich machen. Die Solorinsäure selbst erweist sich nämlich gegen die Luftoxydation in alkalischer Lösung vollständig indifferent; es kann sich in der Flechtensäure deshalb in keinem Falle um einen Stoff handeln, der anthranol- oder oxyanthranolähnlich gebaut ist, da derartige Verbindungen durch den Luftsauerstoff in alkalischer Lösung sehr rasch in die entsprechenden Anthrachinone übergeführt werden. Bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub wurde eine Verbindung  $C_{21}H_{22}O_6$  gewonnen, welcher wir die Formel eines Anthranols zuschreiben. Durch Luftoxydation dieses Reduktionsproduktes in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur wird tatsächlich Solorinsäure zurückgewonnen. Die Flechtensäure ist demnach ein Chinon.

Einen weiteren Beitrag zur Erkenntnis der Sauerstofffunktionen brachte die Oximierung. Während Tetraoxy-anthra-

chinone bei Zimmertemperatur oder gelindem Erwärmen, wie wir uns an den uns zugänglichen Substanzen dieser Stoffklasse überzeugen konnten, nicht oximierbar sind, reagiert Solorinsäure in essigsaurer Lösung unter diesen Bedingungen glatt mit Hydroxylamin unter Bildung eines Solorinsäure-monoxims  $C_{21}H_{21}O_7N$ . Es ist deshalb der Solorinsäure außer den beiden, der Chinongruppierung angehörigen, reaktionsträgen Carbonylgruppen, eine weitere Ketogruppe zuzuschreiben. Über die Bindungsart dieser Gruppe ließen sich nun insoweit Anhaltspunkte gewinnen, als ein Umsatz mit Anilin in der Kälte nicht festzustellen war, ein Zeichen dafür, daß es sich um keinen Phenolaldehyd mit di-ortho-ständigen, phenolischen Hydroxylgruppen handeln konnte, da diese Gruppierung, welche in komplizierten Flechtensubstanzen öfters nachgewiesen wurde, eine große Reaktionsfähigkeit gegen Anilin und andere aromatische primäre Basen bedingt. Wenn auch dadurch eine Aldehydgruppe von anderen Bindungsverhältnissen nicht vollends auszuschließen war, so konnten wir dennoch durch einen Abbau der Solorinsäure und der Trimethyläther-solorinsäure, welcher diese fragliche Carbonylgruppe mit weiteren fünf Kohlenstoffatomen aus dem Flechtensäuremolekül entfernte, in diesem Punkte Sicherheit gewinnen. Wird nämlich die Solorinsäure unter Zugabe von Phenol im Kohlendioxidstrom mit Jodwasserstoffsäure (D 17) gekocht, so treten drei Spaltstücke auf. Ein Alkyljodid, welches wir über die Pyridinanlagerungsverbindung mit Jodmethyl identifizieren konnten, ferner eine höhere Fettsäure, die als *n*-Capronsäure (II) erkannt wurde und schließlich eine Verbindung  $C_{14}H_{10}O_5$ , welche gelbgefärbt, methoxyl- und halogenfrei ist. Dieses Ablösen einer Seitenkette unter nicht besonders aggressiven Bedingungen, unter Auftreten einer Carboxylgruppe wird wohl nur dann verständlich, wenn diese Seitenkette durch eine zum Anthracenkern  $\alpha$ -ständige Carbonylgruppe labilisiert wird, wobei dieser Vorgang durch die benachbarten Phenolhydroxyle begünstigt werden dürfte. Eine Bestätigung dieser Annahme ergibt sich auch daraus, daß bei der durchgreifenden Oxydation der Flechtensäure in der Kälte ebenfalls *n*-Capronsäure auftritt; würde die Carbonylgruppe überhaupt nicht in der Hexylseitenkette oder an anderer Stelle stehen, so müßte *n*-Heptylsäure bzw. eine niederere Fettsäure unter den Oxydationsprodukten aufgefunden werden. Über die Haftstelle des Capronylrestes konnte durch Zinkstaubdestillation entschieden werden. Die Solorinsäure liefert hierbei 2-Methyl-anthracen (III),

während das bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure isolierte Abbauprodukt  $C_{14}H_{10}O_5$  Anthracen gibt. Daraus ergibt sich, daß die Methylgruppe im 2-Methyl-anthracen wahrscheinlich aus dem ersten Kohlenstoffatom der Capronylseitenkette gebildet wird, und daß letztere deshalb in Stellung 2 am Anthracengerüste anzunehmen ist. Daß dieser Capronylrest ferner nicht in Form eines O-Acylrestes in der Solorinsäure vorliegt, ergibt sich aus der großen Laugenbeständigkeit der Solorinsäure.

Sichere Angaben über die Stellung der phenolischen Hydroxylgruppen am Anthracenkern konnten wir durch Untersuchung des Jodwasserstoffspaltstückes  $C_{14}H_{10}O_5$  gewinnen. Dieser Stoff enthält zwei Wasserstoffatome mehr und ein Sauerstoffatom weniger als einem Tetraoxyanthrachinon entspricht. Wir faßten ihn deshalb als das Anthranol eines Tetraoxyanthrachinons auf. Dementsprechend konnte die Verbindung durch Luftoxydation in alkalischer Lösung in einen um zwei Wasserstoffatome ärmeren und ein Sauerstoffatom reicheren Körper  $C_{14}H_8O_6$  umgewandelt werden. Ein Tetraacetat und eine Tetramethylverbindung zeigten vier phenolische Hydroxyle an. Der Stoff ist auffallender Weise in Alkalibicarbonaten löslich. Die Liebenswürdigkeit der I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt (Main)-Höchst ermöglichte es uns durch Überlassen einer Reihe von ihr dargestellter isomerer Tetraoxyanthrachinone unter den 21 möglichen isomeren Verbindungen eine engere Auswahl auf Grund der Löslichkeit in Bicarbonat, der Färbungen beim Lösen in Laugen und der Sublimationstemperaturen zu treffen. Es ergab sich zu unserer Überraschung, daß das symmetrisch gebaute 1, 3, 6, 8-Tetraoxyanthrachinon (IV), in Form seines Tetraacetats und seines Tetramethyläthers verglichen, mit unserem Abbaustoff identisch ist.

Diese Tatsache ermöglichte es nun für die Solorinsäure selbst eine Formel aufzustellen. Die Capronylseitenkette ist in eine der beiden verfügbaren 2-Stellungen am Anthracenkern zu verweisen. Unsicherheit herrscht allein über die Lage der Methoxylgruppe. Da es jedoch sehr wahrscheinlich erscheint, daß jene phenolischen Hydroxylgruppen, welche sterisch am wenigsten behindert sind, auch am ehesten die Geneigtheit zeigen bei einem biochemischen Methylierungsvorgang in Reaktion zu treten und außerdem in der Mehrzahl der beobachteten Fälle, in Flechtstoffen zumindest, Methoxylreste paraständig zu einer Carboxylgruppe oder Depsidbindung, also einer Carbonylgruppe anzutreffen sind, daß auch im Falle der Solorinsäure die Methoxyl-

gruppe in die Stellung 6 am Anthracenkern zu verweisen ist. Für die Solorinsäure würde sich demnach Formel V ergeben.

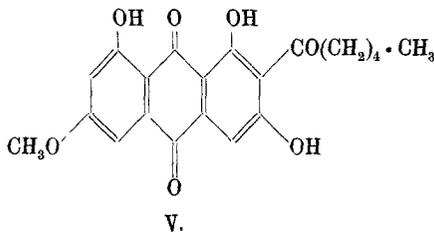
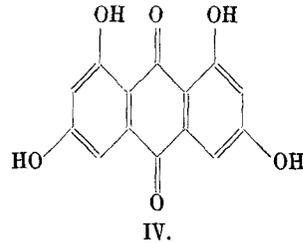
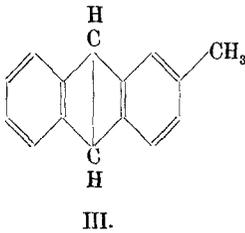
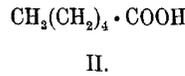
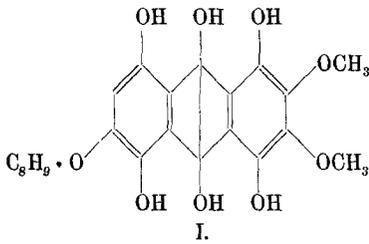
Mit dieser Formel in einem gewissen Widerspruch steht der Befund, daß bei der Oxydation der Solorinsäure in alkalischer Lösung mit einer zur vollständigen Oxydation nicht ausreichenden Kaliumpermanganatmenge anscheinend dem Geruche nach Acetaldehyd und auch höhere Aldehyde auftreten. Acetaldehyd konnte über die Dimedonverbindung nicht einwandfrei nachgewiesen werden. Das Auftreten dieser Stoffe dürfte nun damit erklärt werden, daß zu einem sehr geringen Teil die der Carbonylgruppe in der Seitenkette benachbarten Methylenreste von der Ketogruppe ausgehend im ersten Stadium der Oxydation, also bevor das Abreißen der Seitenkette vom Anthracenkern eintritt, mit Sauerstoff beladen werden und die restlichen Kohlenstoffatome in Gestalt von Aldehyden abgelöst werden.

Eine weitere Schwierigkeit bereitete uns die Tatsache, daß die Trimethyläthersolorinsäure nicht mehr oximierbar ist. Es könnte sich hierbei um eine sterische Hinderung oder eine Herabsetzung der Reaktionsfähigkeit gegen Hydroxylamin überhaupt handeln.

Es ist nun nicht ohne Interesse, Betrachtungen über die Bedeutung der Solorinsäure für die Flechte anzustellen.

Wir glauben hier zwei Annahmen aussprechen zu dürfen, welche aus den tatsächlichen Lebensverhältnissen der *Solorina crocea* heraus, eine gewisse Wahrscheinlichkeit besitzen. Während viele Flechten eine farblose Unterseite zeigen, finden wir diese bei der *Solorina crocea* intensiv orangerot gefärbt. Es wäre nun nicht unmöglich, daß diese Einlagerung einer roten Flechtensäure an der Unterseite dazu dient, Wärmestrahlen, welche in kalten Nächten von dem bei Tage von der Sonne beschienenen Boden ausgehen, mit Hilfe des roten Pigmentes aufzunehmen und im Flechtenkörper in Form von Wärme festzuhalten. Andererseits könnte es sich bei dieser Anordnung darum handeln, das blaue und grüne Licht, welches durch die Chlorophyll führende Thallusoberseite hindurchdringt, in der roten Markschicht der Flechte zu absorbieren und der Assimilation dienstbar zu machen. Dafür würde sprechen, daß die Solorinsäure in Blau und Grün Absorptions-optima aufweist.

Es sind Untersuchungen im Gange über die Stellung der Seitenkette, der Carbonylgruppe und des Methoxylrestes auf anderem Wege Sicherheit zu gewinnen.



### Experimenteller Teil.

15,5 kg des rohen erdigen Flechtenmaterials wurden vier Tage mit Äther im Extraktor ausgezogen. Es wurde nun der Äther, welcher sehr stark grünbraun gefärbt war, durch Absaugen von dem orange gefärbten Kristallpulver getrennt. Ausbeute an roher Säure 15 g. Sie war noch behaftet mit geringen Mengen einer weißen Verbindung. Es wurde mit Wasser verrieben und neuerlich abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dreimaligem Umlösen aus Benzol lag der Schmp. bei 203° konstant. Die Substanz zeigte als dünnes Häutchen grünlichen Schimmer. Ein Teil der Säure wurde aus Eisessig umgelöst. Die Verbindung ließ sich im Hochvakuum sublimieren, bei 0,004 mm ging der Stoff zwischen 215–225° in Form eines orangeroten Kristallpulvers über, dessen Schmelzpunkt und analytische Zusammensetzung keine weitere Veränderung aufwies. Um ganz sicher zu gehen, daß eine einheitliche Verbindung vorliege, haben wir eine kleine Menge der Flechtensäure aus Benzol an Tonerde (nach BROCKMANN) adsorbiert. Das Chromato-

gramm wurde mit Chloroform-Benzol (1:1) entwickelt und hiebei eine homogene einheitliche violettrote Schicht erhalten, welche unter der Analysenlampe am obersten und untersten Rande eine Spur einer helleren Fluoreszenz aufwies. Es wurde die Mittelschicht herausgenommen und mit Hilfe eines Extraktors ein Teil der Substanz zurückgewonnen. Die Flechtensäure war sehr schwer zu eluieren und schien mit der Tonerde eine sehr feste Verbindung einzugehen. Die so erhaltene Flechtensäure wurde neuerlich aus Eisessig umgelöst, der Schmelzpunkt war wieder 203°, die Analysenzahlen blieben unverändert. Die Versuche, durch weiteres Umlösen den Schmelzpunkt zu verändern, führten ebenfalls zu keinem Ergebnisse, so daß an der Einheitlichkeit der Solorinsäure nicht zu zweifeln ist.

3'921 mg Sbst.: 1'980 mg H<sub>2</sub>O, 9'472 mg CO<sub>2</sub>. — 3'477 mg Sbst.: 1'735 mg H<sub>2</sub>O, 8'395 mg CO<sub>2</sub>. — 4'500 mg Sbst.: 2'116 mg H<sub>2</sub>O, 10'826 mg CO<sub>2</sub>. — 0'01670 g Sbst.: 0'00789 g H<sub>2</sub>O, 0'04011 g CO<sub>2</sub>. — 0'02410 g Sbst.: 0'01128 g H<sub>2</sub>O, 0'05794 g CO<sub>2</sub>. — 3'850 mg Sbst.: 1'881 mg H<sub>2</sub>O, 9'276 mg CO<sub>2</sub>. — 0'0934 g Sbst.: 0'0555 g AgJ. — 0'1098 g Sbst.: 0'0656 g AgJ. — 3'348 mg Sbst.: 1'51 cm<sup>3</sup> n/30 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0'521 mg Sbst. in 4'974 mg Campher Δ=10°. — 1'013 mg Sbst. in 15'664 mg Campher Δ=6'2°.

C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> , Ber.	C	65'60,	H	5'25,	OCH <sub>3</sub>	8'08,	Mol-G.	384'16.
Gef.	"	65'88,	"	5'65,	"	7'84,	"	418'9.
"	"	65'85,	"	5'58,	"	7'89,	"	417'2.
"	"	65'61,	"	5'26,	"	7'77.		
"	"	65'50,	"	5'29.				
"	"	65'56,	"	5'24.				
"	"	65'71,	"	5'47.				

Die Verbindung ist in Natriumbicarbonatlösung unlöslich: sie färbt auf mit Tannin, Alaun und Weinstein gebeizter Wolle mit einem braunstichigem Violett.

#### Acetylierung der Solorinsäure.

0'05 g reiner Solorinsäure wurden mit 5'5 cm<sup>3</sup> Essigsäureanhydrid und einem Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure 1'5 Stunden am Wasserbade erhitzt. Die Substanz ging in Lösung, wobei die anfangs orangerot gefärbte Flüssigkeit gegen Gelb abblaßte. Es wurde dann in kaltes Wasser gegossen und die gelbe anfangs klebrige, dann kristallinische Masse abgesaugt. Ausbeute: 0'06 g, Schmp. 142° (evakuiertes Röhrchen). Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol-Petroläther wurde der Schmp. 147° erreicht. Zur Analyse wurde über Phosphorpentoxyd bei 12 mm/100° getrocknet.

4'022 mg Sbst.: 1'903 mg H<sub>2</sub>O, 9'363 mg CO<sub>2</sub>. — 5'969 mg Sbst.: 3'56 cm<sup>3</sup> n/100 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 6'186 mg Sbst.: 3'64 cm<sup>3</sup> n/100 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 2'869 mg Sbst.: 0'97 cm<sup>3</sup> n/30 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 63'50, H 5'14, CO · CH<sub>3</sub> 25'30, OCH<sub>3</sub> 6'08.

Gef. „ 63'49, „ 5'29, „ 25'66, „ 5'83.

„ 25'31.

Es liegt demnach eine Triacetylverbindung vor. Die Substanz ist in verdünnter Lauge unlöslich.

#### Rückverseifung der Acetyl-solorinsäure.

0'02 g der Acetyl-solorinsäure wurden mit 0'5 cm<sup>3</sup> einer 5%igen Kalilauge und 1/2 cm<sup>3</sup> Methylalkohol im Wasserstoffstrome erhitzt. Die violette Lösung wurde angesäuert und die rote Fällung abgesaugt. Nach mehrmaligem Umlösen aus Eisessig lag der Schmp. bei 203°. Der Mischschmelzpunkt mit Solorinsäure lag bei derselben Temperatur.

#### Solorinsäure-trimethyläther.

0'3 g Flechtensäure wurden mit Wasser befeuchtet und portionenweise insgesamt mit 30 cm<sup>3</sup> Dimethylsulfat und der entsprechenden Menge 10%iger Kalilauge in einem Fläschchen versetzt. Die Temperatur wurde um 40° gehalten. Die alkalische, gelbliche Lösung, welche geringe Mengen roter Aggregate enthielt, wurde mit Benzol ausgeschüttelt, das Extraktionsmittel mit Chlorcalcium getrocknet. Es wurden so 0'35 g einer gelblichen Kristallmasse erhalten, die nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol bei 130'5° (evakuiertes Röhrchen) schmolz. Die Substanz ist in Lauge unlöslich.

Bei 100°/12 mm getrocknet ergaben sich folgende Analysenwerte.

3'706 mg Sbst.: 2'106 mg H<sub>2</sub>O, 9'220 mg CO<sub>2</sub>. — 0'1165 g Sbst.: 0'2472 g AgJ. — 2'388 mg Sbst.: 4'06 cm<sup>3</sup> n/30 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 1'680 mg Sbst.: 2'87 cm<sup>3</sup> n/30 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 0'1651 g Sbst. in 11'2349 g Benzol Δ=0'17°. — 1'164 mg Sbst. in 14'039 mg Campher Δ=7'5°.

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 67'57, H 6'15, OCH<sub>3</sub> 29'11, Mol-G. 426'20.

Gef. „ 67'85, „ 6'36, „ 28'03, „ 432'2.

„ 29'30, „ 442'2.

„ 29'44.

#### Zinkstaubdestillation der Solorinsäure.

Je 0'2 g Solorinsäure wurden mit je 20 g Zinkstaub verrieben und in einem Rohr, welches beidseitig offen war, unter Durchleiten von Wasserstoff über freier Flamme vorsichtig erhitzt. Es trat ein öliges Destillat auf, welches sofort kristallisierte. Der Kohlenwasserstoff lag in einer Menge von 0'1 g vor. Er zeigte in Benzol eine lebhaft grüne Fluoreszenz. Bei 0'2 mm

Druck destillierte die Hauptmenge zwischen 75—125°. Die mit Öl behaftete Masse wurde zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. 191°. Nach neuerlichem Umlösen wurde bei 115—130° (0·2 mm) eine Kristallmasse gewonnen, welche bei 205—206° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit 2-Methyl-anthracen (Schmp. 207—207·5°) lag bei 207—207·5°. Es wurde zur Sicherheit untersucht, ob Anthracen mit Methyl-anthracen gemengt, eine Depression des Schmp. geben. Die Depression betrug nur 6—7°, war jedoch deutlich wahrnehmbar.

Nach neuerlicher Sublimation wurde zur Analyse gebracht.  
2·784 mg Sbst.: 1·607 mg H<sub>2</sub>O, 9·571 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 93·70, H 6·29.

Gef. „ 93·76, „ 6·46.

Es liegt demnach 2-Methyl-anthracen vor.

#### Solorinsäure-Anthranol.

0·1402 g Solorinsäure wurden mit 20 cm<sup>3</sup> Eisessig und 6 g Zinkstaub, der in Portionen eingetragen wurde, gekocht. Die anfangs rötliche Lösung wurde bald blaßgelb. Nach 3/4 Stunden wurde in Wasser gegossen und die Substanz mit Chloroform ausgeschüttelt. Der ölige, gelbe Rückstand wurde bald kristallin. Nach dem Umlösen aus verdünntem Eisessig lag der Schmp. bei 171° (evakuiertes Röhrchen), Ausbeute 0·079 g.

Nach wiederholtem Umlösen aus Eisessig wurde der Schmp. 173° erreicht. Die Analyse zeigte, daß ein Sauerstoff entfernt und zwei Wasserstoffe eingetreten sind.

4·515 mg Sbst.: 2·511 mg H<sub>2</sub>O, 11·282 mg CO<sub>2</sub>. — 4·459 mg Sbst.: 2·501 mg H<sub>2</sub>O, 11·084 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 68·08, H 5·99.

Gef. „ 68·14, „ 6·22.

„ „ 67·79, „ 6·27.

Luftoxydation des Solorinsäure-anthranols Schmp. 173°.

0·1 g der reinen Verbindung wurden mit 30 cm<sup>3</sup> einer 10%igen Kalilauge in Lösung gebracht. Die anfangs farblose Lösung wurde an der Luft sofort und besonders beim Schütteln mißfarben, dann violett. Nach sechsständigem Durchleiten von Luft wurde die Lösung angesäuert und die dunkelbraunen Flocken abgesaugt. Zur Reinigung wurde bei 200—230° (0·007 mm) ein dunkelrotes Öl überdestilliert, welches sofort kristallisierte. Durch wiederholtes Umlösen aus Eisessig und neuerliche Sublimation wurde der Schmp. auf 202° gebracht. Der Mischschmelzpunkt mit Solorinsäure lag ebenso.

3'568 mg Sbst.: 1'800 mg H<sub>2</sub>O, 8'647 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 65'60, H 5'25.

Gef. „ 66'09, „ 5'64.

### Oximierung der Solorinsäure.

0'2 g Solorinsäure wurden in 150 cm<sup>3</sup> Alkohol unter leichtem Erwärmen gelöst und mit einer wässrigen Lösung von 0'3776 g Hydroxylaminchlorhydrat (MERK) und 0'2560 g wasserfreier Soda versetzt. Um die überschüssige Salzsäure zu binden wurde Natriumacetat hinzugegeben und hierauf mit Essigsäure schwach angesäuert. Es blieb 1½ Tage stehen und dann im Exsiccator langsam eingedunstet. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 0'23 g.

Es wurde viermal aus Benzol umgelöst und aus Alkohol + Wasser umgefällt. Der Schmp. lag bei 223° (evakuiertes Röhrchen) unter Zersetzung.

4'243 mg Sbst.: 2'096 mg H<sub>2</sub>O, 9'771 mg CO<sub>2</sub>. — 8'100 mg Sbst.: 0'2499 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (743 mm, 24°). — 7'848 mg Sbst.: 0'2430 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (747 mm, 24°). — 10'920 mg Sbst.: 0'3312 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (745 mm, 23°).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>7</sub>N. Ber. C 63'13, H 5'30, N 3'51.

Gef. „ 62'80, „ 5'52, „ 3'47.

„ 3'50.

„ 3'43.

Es wurden Versuche über die Oximierbarkeit anderer Tetraoxyanthrachinone unternommen, und die Feststellung gemacht, daß unter derartigen Bedingungen an der Chinongruppierung keine Oximierung eintritt.

### Jodwasserstoffspaltung der Solorinsäure.

1 g Solorinsäure wurde mit 3 g Phenol und 15 cm<sup>3</sup> Jodwasserstoffsäure (Dichte 1'7) im Kohlendioxidstrom im Ölbad auf 150° erhitzt. Es ist zweckmäßig den Versuch in einem Makro-Methoxylapparat vorzunehmen. Die Vorlage wurde, um eine sichere Feststellung zu treffen, daß die Solorinsäure tatsächlich ein Methyläther ist, mit einigen Tropfen Pyridin (MERK) und Alkohol beschickt und während des Versuches mit lauem Wasser auf höhere Temperatur gebracht. Bei 150° (Ölbadtemperatur) begann eine stürmische Zersetzung und die anfangs unbenetzbare Säure verschwand. Hierauf begann die Abscheidung von gelben Nadeln und im Kühler traten schwere bräunliche Tropfen auf. Die Pyridinlösung in der Vorlage färbte sich bald gelb. Nach vier Stunden wurde der Versuch abgebrochen. Der Inhalt der Vorlage wurde im Exsiccator alkoholfrei gemacht und das zu-

rückbleibende gelbe Öl mit einer Spur Pyridinjodmethylat (Schmp. 116°) angeimpft. Die sofort kristallisierende Verbindung schmolz, mit Alkohol gewaschen und sorgfältig getrocknet, bei 117° und gab mit Pyridinjodmethylat gemengt keine Depression des Schmelzpunktes. Es liegt demnach in dem abgespaltenen Jodalkyl zweifellos Jodmethyl vor.

Beim Abnehmen des Zersetzungskolbens trat bereits ein intensiver Fettsäuregeruch in Erscheinung. Es wurde der mit gelben Kristallen erfüllte Kolbenrückstand mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Die auf der Nutsche verbliebene Substanz wurde mit wenig Äther, der zum Filtrate gegeben wurde, gewaschen. Ausbeute 0'65 g. Der Schmelzpunkt im evakuierten Röhrchen lag bei 334° unkor. (in einer Paraffineprouvette). Der Stoff wurde im Hochvakuum sublimiert. Er ging bei 0'006 mm zwischen 230—250° in Form gelber Nadeln über, welche nach Umlösen aus Eisessig bei 334° schmolzen. Die Substanz ist halogenfrei.

Die Analyse zeigte, daß eine Verbindung vorliegt, welche um 2 Wasserstoffatome reicher und um 1 Sauerstoffatom ärmer ist als ein Tetraoxy-anthrachinon.

4'011 mg Sbst.: 1'518 mg H<sub>2</sub>O, 9'548 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, Ber. C 65'09, H 3'91.

Gef. „ 64'92, „ 4'23.

Das jodwasserstoffsäure, mit Wasser verdünnte Filtrat nach dem bei 334° schmelzenden Körper wurde mit Natriumbisulfit entfärbt, mit Bicarbonat alkalisch gemacht und wiederholt ausgeäthert, um das Phenol zu entfernen, hierauf der wässerige Rückstand wieder angesäuert und mit Wasserdampf die flüchtigen Fettsäuren abgeblasen, das Destillat mit Soda alkalisiert und am Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig Wasser versetzt, angesäuert und die Fettsäuren mit wenig Äther öfters ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand wurde in ein Kugelrohr gebracht und unter Atmosphärendruck aus einem Blechkästchen destilliert. Die Hauptmenge ging zwischen 180—210° in Form eines schwach gelblichen Öles über. Ausbeute ungefähr 0'1 g. Die Fettsäure wurde mit überschüssigem Anilin vier Stunden in einem Kugelröhrchen im Metallbade auf 190° erhitzt (Badtemperatur), das überschüssige Anilin bei 12 mm Druck bei 100° entfernt und der bald kristallisierende Rückstand im Hochvakuum destilliert. Es wurde in zwei Fraktionen zerlegt. Bei 0'004 mm begann bei 90—110° die Destillation. Eine zweite Fraktion wurde zwischen 115—150° abgesondert. Wie sich später zeigte, bestanden beide

Fractionen aus derselben Verbindung. Es wurde aus verdünntem Alkohol umgelöst; Nadeln vom Schmp. 98—99°. Der Mischschmp. mit *n*-Capronsäureanilid (98—99°) lag bei derselben Temperatur.

Die beim Kochen der Solorinsäure mit Jodwasserstoff abgespaltene Fettsäure ist demnach *n*-Capronsäure.

Der Stoff wurde neuerlich sublimiert zur Analyse gebracht. 3'346 mg Sbst.: 2'779 mg H<sub>2</sub>O, 9'294 mg CO<sub>2</sub>. — 4'428 mg Sbst.: 0'2871 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (748 mm, 22°).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. C 75'33, H 8'97, N 7'32.

Gef. „ 75'75, „ 9'29, „ 7'38.

Zinkstaubdestillation der Verbindung C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>.

0'1 g der reinen Verbindung wurden mit 10 g Zinkstaub verrieben und aus drei Glasröhrchen vorsichtig über freier Flamme destilliert. Es ging ein fast farbloses, blättriges Sublimat über, welches im Hochvakuum bei 0'006 mm zwischen 100—110° überging. Aus verdünntem Eisessig umgelöst, schied sich aus der blau fluoreszierenden Lösung der Stoff in Form von Blättchen ab, die nochmals unter Verwerfen eines geringen Vorlaufes sublimiert bei 212—213° schmolzen. Der Mischschmp. mit Anthracen (Schmp. 216°) lag bei 214—215°.

2'104 mg Sbst.: 1'165 mg H<sub>2</sub>O, 7'311 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>. Ber. C 94'34, H 5'66.

Gef. „ 94'76, „ 6'19.

Luftoxydation der bei der Jodwasserstoffspaltung der Solorinsäure erhaltenen Verbindung C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>.

0'55 g Substanz wurden in 300 cm<sup>3</sup> einer 10 %igen Kalilauge gelöst und in die anfangs gelbe Lösung Luft eingeblasen. Die Lösung färbte sich bald violett. Nach zwei Stunden wurde angesäuert und die dunkle, flockige Masse abgesaugt. Die dunkle Substanz wurde in ein Kugelrohr gebracht und im Hochvakuum sublimiert. Bei 250—270° (0'005 mm) traten nach einem gelblichen, amorphen Vorlaufe rubinrote Kristalle auf. Durch Umlösen aus Eisessig wurde die Verbindung in Form gelbroter Nadeln erhalten, welche bei 360° noch nicht schmolzen. Ausbeute 0'1 g.

Der Stoff, durch wiederholtes Sublimieren und Umlösen analysenrein gemacht, zeigte in dünnen Häutchen grünlichen Schimmer und löste sich in Kaliumbicarbonatlösungen mit violett-roter Farbe.

3'815 mg Sbst.: 1'127 mg H<sub>2</sub>O, 8'677 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 61'75, H 2'96.

Gef. „ 62'03, „ 3'31.

Die Verbindung färbte auf mit Alaun gebeizter Wolle violett (allicarinähnlich).

#### Acetylierung der Verbindung $C_{14}H_8O_6$ .

0.1 g der Verbindung wurden mit 11  $cm^3$  Essigsäureanhydrid und einem Tröpfchen konzentrierter Schwefelsäure dreieinhalb Stunden am Wasserbade erhitzt, die gelbe Lösung in Wasser gegossen und die grüngelbe Kristallmasse abgesaugt. Durch wiederholtes Umlösen aus Eisessig wurde der Schmp.  $196^\circ$  (evakuiertes Röhrchen) unter Zersetzung erreicht. Die Analyse zeigte, daß 4 Acetyle in die Verbindung eingetreten waren.

4.241 mg Sbst.: 1.519 mg  $H_2O$ , 9.283 mg  $CO_2$ . — 5.411 mg Sbst.: 4.88  $cm^3$   $n/100$   $Na_2S_2O_3$ .

$C_{22}H_{16}O_{10}$ . Ber. C 59.98, H 3.66,  $CO \cdot CH_3$  39.08.

Gef. „ 59.69, „ 4.01, „ 38.80.

Das 1, 3, 6, 8-Tetraoxyanthrachinon lieferte bei der Acetylierung unter denselben Bedingungen ein gleichgefärbtes Tetraacetat, welches bei  $197-197.5^\circ$  schmolz. Der Mischschmp. mit der Abbausubstanz lag bei der gleichen Temperatur. Es lag demnach in unserer Abbauverbindung  $C_{14}H_8O_6$  zweifellos das 1, 3, 6, 8-Tetraoxy-anthrachinon vor.

Bei der Rückverseifung des Acetats wurde ein Stoff gewonnen, der in allen Eigenschaften der ursprünglichen Verbindung entsprach. Eine Kernacetylierung war demnach nicht eingetreten.

#### Die Methylierung der Abbauverbindung $C_{14}H_8O_6$ .

0.06 g der Substanz wurden mit 6  $cm^3$  Dimethylsulfat und 50  $cm^3$  10% iger Kalilauge in einem Fläschchen bei  $40-50^\circ$  geschüttelt. Der ausgeschiedene Methyläther wurde mit Benzol aufgenommen, aus heißem Alkohol und aus verdünntem Eisessig umgelöst, orangerote Nadeln vom Schmp.  $241-242^\circ$ .

3.880 mg Sbst.: 1.741 mg  $H_2O$ , 9.300  $CO_2$ .

$C_{18}H_{16}O_6$ . Ber. C 65.83, H 4.91.

Gef. „ 65.37, „ 5.02.

Es lag demnach eine Tetramethylverbindung vor. Der aus dem synthetischen 1, 3, 6, 8-Tetraoxy-anthrachinon auf gleiche Weise gewonnene Tetramethyläther schmolz ebenfalls bei  $241$  bis  $242^\circ$ . Die Substanzen gaben gemischt keine Depression des Schmelzpunktes, sind demnach identisch.

#### Durchgreifende Oxydation der Solorinsäure.

Um die phenolischen Komplexe der Solorinsäure zu vernichten und die resistenteren Reste aliphatischer Natur heraus-

zuschälen, wurde die Flechtensäure energisch mit Kaliumpermanganat oxydiert.

2g Solorinsäure wurden mit einer Auflösung von 8g Kalilauge in 666 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und nun im Laufe mehrerer Stunden eine Lösung von 12'63g Kaliumpermanganat in 660 cm<sup>3</sup> Wasser portionenweise in der Kälte unter Umschütteln hinzugefügt. Nach 2 Tagen war die Lösung noch hellrosa. Es wurde nun mit Natriumbisulfit versetzt, angesäuert und die Fettsäure mit Dampf übergetrieben. Die Versuche, aus dem Rückstande eine Dicarbonsäure, abgesehen von Oxalsäure, zu isolieren, führten bisher zu keinem Ergebnisse.

Das Destillat wurde mit Soda alkalisch gemacht, auf ein kleines Volumen gebracht und mit wenig Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ ein gelbliches, nach höheren Fettsäuren riechendes Öl, welches bei Atmosphärendruck zum Teile zwischen 160—180° übergang, während der Kugelrückstand zwischen 95 bis 120° (12 mm) kochte. Beide Fraktionen wurden für sich mit überschüssigem Anilin in ein Kugelröhrchen gebracht und in einem auf 190° erhitzten Metallbade vier Stunden erhitzt. Nach dem Abtreiben des Anilins bei 12 mm und 100° wurden die Rückstände im Hochvakuum destilliert. Bei 0'006 mm, 130—140° ging ein schwach gelbes Öl über, welches langsam kristallin erstarrte. Es wurde auf Ton abgepreßt und abermals im Hochvakuum destilliert, dann aus sehr verdünntem Alkohol umgeschmolzen und abgesaugt. Der Schmp. lag nach abermaligem Destillieren bei 83—85° unscharf. Durch Umlösen aus Alkohol wurde der Schmp. beider Anilidfraktionen auf 95—96° gebracht.

3'651 mg Sbst.: 3'006 mg H<sub>2</sub>O, 10'108 mg CO<sub>2</sub>, — 5'060 mg Sbst.: 0'3263 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (748 mm, 20°).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. C 75'33, H 8'97, N 7'32.

Gef. „ 75'50, „ 9'21, „ 7'39.

Der Mischschmp. mit *n*-Capronsäureanilid (Schmp. 95—96°) lag bei derselben Temperatur. Es liegt demnach *n*-Capronsäure vor. Der tiefe Kochpunkt der ersten Säurefraktion machte es wahrscheinlich, daß geringere Mengen niederer, homologer Fettsäuren vorhanden waren.

#### Partielle Oxydation der Solorinsäure.

0'5g Solorinsäure wurden, gelöst in 2g Kalilauge + 165 cm<sup>3</sup> Wasser, mit einer Auflösung von 0'6g Kaliumpermanganat in 30 cm<sup>3</sup> Wasser in der Kälte unter Schütteln rasch versetzt. Es trat bald ein Geruch nach Acetaldehyd auf. Es wurde sofort

rasch mit Dampf abgeblasen und der Aldehyd mit wenig Wasser in eine Bombe geleitet, welche mit einer kalt gesättigten Dimedonlösung beschickt war. Die Bombe wurde verschmolzen, einige Minuten auf  $60^{\circ}$  erhitzt und dann mehrere Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich eine feinflockige, kristalline Fällung abgeschieden, welche abgesaugt wurde. Die Ausbeute ist äußerst gering. Es wurde mit Alkohol in ein Kugelrohr gespült und im Hochvakuum fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf bei  $0\cdot005\text{ mm}$  Druck und  $90\text{--}100^{\circ}$  (Dimedon selbst sublimierte bei obigem Druck bei  $90\text{--}100^{\circ}$ ) ging zwischen  $115\text{--}130^{\circ}$  ein Öl über, welches glasig erstarrte. Acetaldehyddimedon sublimierte bei  $0\cdot004\text{ mm}$  zwischen  $120\text{--}130^{\circ}$ . Es wurde in wenig Methylalkohol gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Die Emulsion schied auf Animpfen mit Acetaldehyddimedon sofort blättrige Kristalle ab, welche durch vorsichtige Dekantation von der Mutterlauge getrennt wurden.

Diese Substanz schmolz jedoch bereits unscharf von  $85$  bis  $96^{\circ}$ , ist also ein Gemisch. Da die Substanzmenge für eine weitere Reinigung nicht ausreichte, wurde der Versuch, dieses Gemisch in chemisch einheitliche Stoffe zu zerlegen, in Anbetracht des hiemit verbundenen großen Materialverlustes, aufgegeben.

#### Katalytische Hydrierung der Solorinsäure.

$0\cdot8\text{ g}$  Solorinsäure wurden mit  $30\text{ cm}^3$  Eisessig und einem Katalysator, welcher aus  $0\cdot4\text{ g}$  Tierkohle und  $45\text{ cm}^3$  einer  $1\%$  igen Palladiumchlorürlösung bereitet war (Reduktion mit Formaldehyd in alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur), in einer Ente mit Wasserstoff geschüttelt.  $2$  Mole Wasserstoff wurden rasch aufgenommen, nach weiteren acht Tagen kam die Hydrierung zum Stillstande. Es wurden dann insgesamt  $765\text{ cm}^3$  Wasserstoff aufgenommen ( $21^{\circ}$  und  $745\cdot5\text{ mm}$ ), also  $15$  Mole. Es wurde in Wasser gegossen, mit Soda alkalisch gemacht und das ölige Hydrierungsprodukt ausgeäthert. Farbloses, viskoses Öl, Ausbeute  $0\cdot6\text{ g}$ .

Die Hochvakuumdestillation der Verbindung zeigte, daß kein einheitlicher Körper vorlag. Die Substanz kochte bei  $145$  bis  $170^{\circ}$  ( $0\cdot015\text{ mm}$ ). Das Gemisch zeigte Analysenwerte, welche darauf hindeuteten, daß zum Teil eine Perhydroverbindung vorliegt, andererseits jedoch noch gewisse Mengen einer methoxylhaltigen Verbindung beigemischt sind.

Es wurde deshalb der Versuch unternommen, durch eine Nachreduktion unter gleichen Bedingungen eine weitere Hydrie-

nung zu erreichen. Es konnten noch  $\frac{1}{2}$  Mol zugeführt werden ( $22 \text{ cm}^3$ ).

Es wurde nun im Hochvakuum fraktioniert. Bei  $0\cdot008 \text{ mm}$  wurden zwei Fraktionen gewonnen:

Fraktion I Kp.  $125\text{--}132^\circ$ .

„ II „  $132\text{--}149^\circ$ .

Es blieben nur geringe Mengen eines höher kochenden Rückstandes.

Beide Fraktionen erwiesen sich methoxylhaltig, und zwar enthielt Fraktion I  $1\cdot46\%$   $\text{OCH}_3$ , Fraktion II  $2\cdot73\%$   $\text{OCH}_3$ .

Bei längerem Stehen schieden beide Fraktionen einen farblosen kristallisierten Stoff ab, der allerdings nur in geringer Menge vorlag. Zu seiner Gewinnung wurden beide Fraktionen, jede für sich, mit wenig tiefkochendem Petroläther behandelt, um die öligen Bestandteile zu entfernen. Die Petrolätherlösungen wurden abdekantiert, jedoch nicht vereinigt. Der so aus beiden Fraktionen gewonnene farblose Stoff erwies sich identisch. Er wurde in Alkohol heiß gelöst, die sich ausscheidenden Kristalle abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen.

Die Verbindung wurde durch Hochvakuumdestillation weiter gereinigt. Sie ging zwischen  $119\text{--}123^\circ$  ( $0\cdot001 \text{ mm}$  Druck) in Form weißer Kristalle über. Zur Entfernung geringer öligler Verunreinigungen wurde sie mit wenig Petroläther gewaschen. Schmp.  $166^\circ$  (offenes Röhrchen), Sinterung  $165^\circ$ .

Nach neuerlichen Umlösen und Sublimieren wurde der Stoff zur Analyse gebracht. Die Analyse zeigte, daß eine sauerstoffhaltige Verbindung vorlag.

$2\cdot139 \text{ mg}$  Sbst.:  $2\cdot475 \text{ mg}$   $\text{H}_2\text{O}$ ,  $6\cdot470 \text{ mg}$   $\text{CO}_2$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}$ . Ber. C  $82\cdot27$ , H  $12\cdot50$ .

Gef. „  $82\cdot49$ , „  $12\cdot93$ .

Da uns von der Verbindung nur  $3 \text{ mg}$  zur Verfügung standen, war es uns nicht möglich, über ihren Methoxylgehalt Aufschluß zu gewinnen. Es war jedoch wahrscheinlich, daß auf diese Verbindung der Methoxylgehalt des ursprünglichen Reduktionsproduktes zurückzuführen war. Die Verbindung konnte demnach ein Methoxytetradecahydro-hexylantracen vorstellen.

Die Petrolätherlösungen aus Fraktion I und II wurden jede für sich eingedampft und im Hochvakuum destilliert.

Aus Fraktion I wurde bei  $99\text{--}116^\circ$  ( $0\cdot001 \text{ mm}$ ) ein farbloses, weniger viscoses Öl gewonnen. Auch dieser Stoff enthielt noch geringe Mengen der kristallisierten sauerstoffhaltigen Verbindung,

bestand jedoch wie die Analyse zeigte vorwiegend aus einem Kohlenwasserstoff.

4'485 mg Sbst.: 5'218 mg H<sub>2</sub>O, 13'991 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>. Ber. C 86'87, H 13'13.

Gef. „ 85'07, „ 13'01.

Bei den geringen Mengen, welche uns zu Gebote standen war es uns bisher nicht möglich, diesen Kohlenwasserstoff der ein Perhydrohexylanthracen vorstellen sollte, in analysenreiner Form zu gewinnen.

Aus der Petrolätherlösung nach Fraktion II wurde nach einem Vorlaufe, der wahrscheinlich noch gewisse Mengen des Kohlenwasserstoffs enthielt, zwischen 125—132° (0'001 mm) ein farbloses, geruchloses, stark viskoses Öl gewonnen, dessen Analyse auf das Vorhandensein eines Sauerstoffatoms hinwies.

4'053 mg Sbst.: 4'612 mg H<sub>2</sub>O, 12'080 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>O. Ber. C 82'27, H 12'50.

Gef. „ 81'28, „ 12'73.

Der Stoff scheint demnach mit der kristallisierten Verbindung isomer zu sein, eine Annahme, welche nicht verwunderlich erscheint, da bei der Reduktion von Anthracenen infolge des Auftretens einer größeren Anzahl von Asymmetriezentren, eine Reihe stereomerer Perhydroprodukte zu erwarten ist.

#### Hydrierung des 1,4,5,8-Tetraoxyanthrachinons.

Diese Verbindung wurde uns lebenswürdigerweise von der I. G. Farbenindustrie A. G. zur Verfügung gestellt. Sie wurde durch Hochvakuumsublimation bei 230° (0'016 mm) gereinigt zur Hydrierung gebracht.

Wir hielten hiebei Bedingungen ein, die den bei der Hydrierung der Solorinsäure eingehaltenen, entsprachen.

Es wurden in neun Tagen 210 cm<sup>3</sup> Wasserstoff (25°, 745 mm) aufgenommen, entsprechend 9 Molen. In Wasser gegossen, mit Soda alkalisiert und ausgeäthert, wurde eine gelbe Kristallmasse erhalten, welche aus verdünntem Alkohol umgefällt wurde. Schmp. 165—167°. Durch zweimaliges Umlösen aus verdünntem Eisessig wurde der Schmp. 168° erreicht. Die Analyse zeigte, daß der Chinonring und ein Benzolring ihren Sauerstoff eingebüßt haben und perhydriert sind.

4'096 mg Sbst.: 2'873 mg H<sub>2</sub>O, 11'534 mg CO<sub>2</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77'01, H 8'32.

Gef. „ 76'80, „ 7'85.

Bei 1, 2, 5, 8-Tetraoxy-anthrachinon verlief die Hydrierung ähnlich, nur gelang uns die Isolierung eines einheitlichen Hydrierungsproduktes nicht.

#### Selendehydrierung der hydrierten Solorinsäure und des Perhydroanthracens.

Die Dehydrierung des Perhydroanthracens wurde in einem evakuierten Bombenrohr erreicht. 0.1 g Perhydroanthracen (Schmp. 88°) wurden mit 0.5 g Selen vier Tage auf 260—290° erhitzt. Beim Erkalten zeigte sich ein farbloser, kristallisierter Stoff von stark blauer Fluoreszenz. Es wurde mit Benzol extrahiert und die Kristallmasse bei 12 mm, 165—185° sublimiert. Weiße Blättchen, die wiederholt aus Eisessig umgelöst den Schmp. 216° erreichten. Der Mischschmp. mit Anthracen gab keine Depression. Ausbeute 2 mg. Nebenher trat eine leichter flüchtige Verbindung auf, deren Geruch auf Diphenyläthan schließen ließ. Diese Verbindung könnte durch Aufreißen des Mittelringes aus dem hydrierten Anthracen bei der Dehydrierung gebildet worden sein.

Die Selendehydrierung der beiden Fraktionen, wie wir sie bei der Hydrierung der Solorinsäure erhalten hatten, führten bisher zu keinem abschließenden Ergebnis. Es wurden zwar geringe Mengen kristallisierter, blaufluoreszierender Stoffe gewonnen, deren Reinigung und Identifizierung jedoch nicht gelang. Das Selen dürfte nämlich neben der Dehydrierung auch eine Veränderung der Seitenkette bewirken. Naphthalin oder naphthalin-ähnliche Kohlenwasserstoffe waren nicht nachzuweisen.

#### Optische Aktivität der Solorinsäure.

Zur Feststellung der optischen Aktivität wurde eine laugesättigte, ungefähr 0.3% ige Chloroformlösung von reinsten Solorinsäure hergestellt und rasch im 2 cm-Rohr auf optische Aktivität untersucht. Eine wahrnehmbare Drehung war bei der allerdings etwas geringen Konzentration nicht festzustellen.

Bei der Durchführung vorliegender Untersuchungen standen einem von uns (G. K.) Mittel aus den Erträgen der VAN THOFFSchen Stiftung zur Verfügung, wofür auch hier ergebenst gedankt sei.