

[Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen  
Hochschule München.]

## Untersuchungen über Pilzfarbstoffe. I.

### Über das Atromentin;

von Fritz Kögl und J. J. Postowsky.

Mit 2 Figuren im Text.

(Eingelaufen am 13. August 1924.)

Über die Konstitution der zahlreichen und mannigfaltigen Pilzfarbstoffe ist bisher nichts Sicheres bekannt geworden. Chemische Arbeiten finden sich in diesem Gebiet nur sehr vereinzelt und liegen meist längere Zeit zurück.<sup>1)</sup>

W. Thörner<sup>2)</sup> hat im Jahre 1878 einen in Paxillus (*Agaricus*) *atromentosus* Batsch („Samtfuß“) vorkommenden „chinonartigen Körper“ beschrieben. *Paxillus atromentosus* ist im Herbst an alten Baumstrünken ziemlich häufig zu finden. Am frischen Pilz ist nur der samthaarige Überzug des Stieles und die Hutoberfläche braun gefärbt, die Hauptmenge des Farbstoffs ist als Leukoverbindung darin enthalten. Thörner erhielt aus den getrockneten und zerriebenen Pilzen einen weinroten Ätherextrakt, welcher nach dem Eindunsten mit kochender Natronlauge ausgezogen wurde. Die alkalische Lösung schied nach dem Ansäuern den Farbstoff ab, welcher aus Alkohol oder Eisessig in dunkelbraunen, metallisch glänzenden Blättchen krystallisierte. Die Analysen des Farbstoffs und der gelben Acetylverbindung gaben gut stimmende Werte für die Formel  $C_{11}H_8O_3$  eines Methyl-dioxy-naphthochinons; jedoch konnte Thörner diese Konstitution weder durch Oxydation noch durch Reduktionsversuche sicherstellen.

Ursprünglich haben wir den Farbstoff, für welchen wir nach der Herkunft den Namen *Atromentin* vorschlagen, nach dem Verfahren von W. Thörner dargestellt. Es zeigte sich indessen, daß die Leukoverbindung im Inneren der Pilzteilehen

<sup>1)</sup> S. Czapek: *Biochemie der Pflanzen*, Bd. III, S. 374, daselbst auch die gesamte Literatur.

<sup>2)</sup> Ber. 11, 533 (1878); 12, 1630 (1879).

beim Extrahieren mit Äther nicht genügend oxydiert und daher nicht herausgelöst wurde; auch erschien das Ausziehen mit kochender Natronlauge nicht unbedenklich. Wir haben daher das Pilzpulver mit 2-proz. Natronlauge in der Kälte erschöpfend extrahiert und nach dem Ausfällen mit Salzsäure ein Rohprodukt von 10 Proz. Farbstoffgehalt bekommen. Dieses wurde zur Reinigung mit Chloroform ausgezogen und schließlich der Farbstoff durch Alkoholextraktion krystallisiert erhalten. Das trockene Pilzpulver, von dem uns etwa 1 kg zur Verfügung stand, enthielt durchschnittlich 2 Proz. Farbstoff. Für ein glukosidisches Vorkommen im Ausgangsmaterial ergaben sich keine Anhaltspunkte.

Atromentin krystallisiert mit  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Eisessig, welche erst bei über  $130^{\circ}$  im Vakuum entweichen. Thörner trocknete bei  $110$ — $120^{\circ}$  und erhielt deshalb zu tiefe Kohlenstoffwerte. Nach unseren Analysen ist die Formel  $C_{11}H_8O_4$  nicht aufrecht zu erhalten, sie ist vielmehr durch den Ausdruck  $C_{20}H_{14}O_7$  zu ersetzen. Molekulargewichtsbestimmungen in Alkohol ergaben allerdings das Doppelte des erwarteten Wertes; es handelt sich hier jedoch sicher um eine Assoziation. Durch acetylierende Reduktion wurde nämlich eine krystallisierte Leukoacetylverbindung erhalten, welche das berechnete Molekulargewicht besitzt.

Atromentin zieht auf Wolle in dumpfem, tabakbraunem Ton, auf chromgebeizter Wolle mit grünlicher Nuance auf. Über einige interessante Reaktionen des Atromentins berichten wir im experimentellen Teil.

Der Farbstoff liefert eine Reihe von Salzen. Das von Thörner bereits dargestellte krystallisierte Ammoniumsalz erwies sich nach der nunmehr ausgeführten Analyse als Diammoniumverbindung. Mit Natrium-bicarbonat entsteht das violette Mono-natriumsalz, mit Natriumäthylat das grüne Trinatriumsalz. Beide Salze sind schöne, wasserfrei krystallisierende Verbindungen, welche recht beständig sind, trotzdem es sich nur um Salze von phenolischen Hydroxylgruppen handelt. Veresterungsversuche mit Methylalkohol-Chlorwasserstoff lieferten unveränderten Farbstoff zurück; es sind also keine freien Carboxylgruppen anzunehmen.

Zur Identifizierung und Bestimmung der Oxygruppen wurde

die schon von Thörner beschriebene Acetylverbindung des Atromentins analysiert. Die theoretischen Werte für die alte und die neue Formel liegen nicht sehr weit voneinander entfernt. Ganz scharf unterscheiden sich jedoch die Acetylzahlen. Während Thörners Farbstoffformel für zwei Acetylgruppen den Wert 29,85 Proz. verlangt, berechnen sich aus der neuen  $C_{20}H_{14}O_7$ -Formel für das vollständig acetylierte Produkt (bei Annahme eines Chinons) 37,32 Proz.; gefunden wurden 36,82 und 37,43 Proz. Für die Acetylbestimmungen vermißten wir eine Vorschrift zur Ausführung mit kleinen Substanzmengen. Wir haben das Verfahren von R. Meyer<sup>1)</sup> auf 10–20 mg Substanz übertragen und bei Anwendung einer geeigneten Apparatur befriedigende Ergebnisse erzielt.<sup>2)</sup>

Bei der Methylierung mit Dimethylsulfat entstehen uneinheitliche rote Krystalle, mit Diazomethan erhält man jedoch sehr leicht ein gut krystallisierendes Produkt, welches zwei Methoxylgruppen besitzt. Eine Mikro-Zeisel-Bestimmung des Atromentins selbst verlief negativ.

Durch acetylierende Reduktion wird, wie bereits erwähnt, das schön krystallisierte Leuko-acetyl-atromentin erhalten, welches beim Kochen mit Barytlauge den Farbstoff zurückliefert. Nach der Mikro-acetylbestimmung enthält diese Verbindung sieben Acetylgruppen; die beiden nicht acetylierbaren Sauerstoffatome des Atromentins gehören somit ohne Zweifel einem Chinonring an, welcher die chromophore Gruppe des Moleküls darstellt. Damit war das Vorhandensein eines Pyron-Rings unwahrscheinlich geworden, welcher ursprünglich wegen der Alkaliempfindlichkeit des Farbstoffs in Betracht gezogen wurde.

Schon mit 5-proz. Lauge wird nämlich das Atromentin bei längerem Stehen zum Teil angegriffen. Genauer studiert wurde der Abbau mit 50-proz. Kalilauge bei 140–165°. Wir erhielten zwei schön krystallisierende farblose Oxysäuren vom Schmelzpunkt 183° und 164°. Sie besitzen die Formeln  $C_{11}H_{10}O_8$ ; durch Acetylierung entstehen Monoacetylderivate, welche sich merkwürdigerweise als identisch erwiesen. Die Ausbeute an höher schmelzender Säure konnte schließlich auf 25 Proz. des

<sup>1)</sup> Ber. 38, 3956 (1905).

<sup>2)</sup> S. Notiz Seite 34.

Farbstoffs gesteigert werden, die an Körper vom Schmelzp.  $164^{\circ}$  ist gering und sehr schwankend. Offenbar findet je nach den Reaktionsbedingungen eine teilweise Isomerisation statt. Der Körper vom Schmelzp.  $183^{\circ}$ , welcher genauer untersucht werden konnte, ist optisch inaktiv. Er besitzt eine reaktionsfähige Doppelbindung. Die Art der Isomerie ist vorläufig vollständig dunkel; merkwürdigerweise stimmen nämlich die beiden Säuren nach dem Befunde von Herrn Dr. Steinmetz krystallographisch durchaus überein, während z. B. die Modifikationen der Zimtsäure krystallographisch wohl charakterisiert und voneinander verschieden sind.<sup>1)</sup>

Ein noch milderer Alkali-Abbau erfolgt, wenn der Farbstoff in 30-proz. Kalilauge gelöst und Wasserdampf eingeleitet wird; in diesem Falle entsteht ein gelber und ein farbloser krystallisierter Körper. Beide konnten wegen Materialmangels noch nicht genauer untersucht werden; aus demselben Grunde mußte auch der weitere Abbau der vorhin beschriebenen Spaltprodukte zurückgestellt werden.

Es schien erforderlich, das Atromentin vor allem mit Zinkstaub zu destillieren. Die Angaben Thörners hierüber waren allerdings wenig Erfolg versprechend, da trotz größeren Materialaufwands nur Spuren einer krystallisierten Substanz erhalten wurden, welche für den Schmelzpunkt nicht ausreichten. Unter diesen Umständen haben wir von vornherein auf die übliche Destillation verzichtet und mit gutem Erfolge eine einfache Mikromethodik angewandt, welche vielleicht auch in anderen Fällen bei kostbarem Material von Nutzen sein wird.

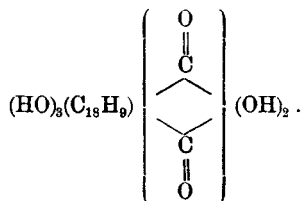
Wie im experimentellen Teil näher beschrieben ist, destillieren wir 10–20 mg Substanz mit der 70–100fachen Menge elektrolytischen Zinkstaub, welcher beim Erhitzen Wasserstoff abgibt. Wir erhielten einen schön krystallisierten, in Lösung blau fluoreszierenden Kohlenwasserstoff vom Schmelzp.  $202$  bis  $203^{\circ}$ , welchem nach den Mikroanalysen und nach der Mole-

---

<sup>1)</sup> Anm. bei der Korr.: Inzwischen ist der Schmelzpunkt der einen Säure, welcher ursprünglich auch bei wiederholtem Umkrystallisieren zu  $164^{\circ}$  gefunden wurde, auf  $171$ – $172^{\circ}$  gestiegen. Anscheinend tritt bei längerem Lagern Umwandlung in die höher schmelzende Form ein. Der Mischschmelzpunkt zwischen beiden Präparaten wurde bei  $176$ – $177^{\circ}$  gefunden.

kulargewichtsbestimmung die Formel  $C_{15}H_{12}$  zukommt. Ein Mischschmelzpunkt mit  $\beta$ -Methylantracen gab  $27^{\circ}$  Depression. Dimethylantracene und -phenanthrene sind nach dem Analysenergebnis auszuschließen, übrigens gab das ähnlich schmelzende 1,3-Dimethylantracen auch eine starke Depression. Nach den Schmelzpunkten scheiden somit von den 3 isomeren Methylantracenen und den 5 isomeren Methylphenanthrenen alle bis auf das bisher unbekannte 4-Methylphenanthren aus.<sup>1)</sup> Die bekannten Methylphenanthrene schmelzen allerdings erheblich niedriger (zwischen  $52$  und  $123^{\circ}$ ). Mit der Darstellung des 4-Methylphenanthrens sind wir beschäftigt. Sollte es sich nicht als identisch mit unserem Kohlenwasserstoff erweisen, so müßte eine ganz andere Ringkombination zugrunde liegen.

Vorläufig kann die Formel des Atromentins aufgelöst werden in



Die Untersuchung des Atromentins wird fortgesetzt, auch die Bearbeitung mehrerer anderer Pilzfarbstoffe ist in Angriff genommen.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, dem Präsidium und dem Japan-Ausschuß der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft für die Zuwendung von Mitteln zu diesen Arbeiten herzlich zu danken.

## Experimenteller Teil.

### Isolierung des Atromentins.

Die Pilzschnitzel werden am Wasserbad unter häufigem Umwenden bis zur vollständigen Trockenheit erwärmt. Das gepulverte Material (etwa 10 Proz. des Gewichtes der frischen Pilze) wird dann mit dem  $2\frac{1}{2}$ -fachen Volumen 2-proz. Natronlauge einen halben Tag auf der Maschine geschüttelt. Darauf wird der Pilzbrei in einer Saftpresse vollständig abgepreßt.

<sup>1)</sup> Vgl. Windaus, A. 439, 66 (1924).

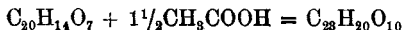
Ohne nachzuwaschen, wird die Extraktion mit Natronlauge noch viermal wiederholt. Das alkalische rotbraune Filtrat gibt beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure eine amorphe braune Fällung von etwa 10 Proz. Farbstoffgehalt. Es wird nun zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. (Verdünnte Salzsäure greift den Farbstoff nicht an.) Nach dem Auswaschen mit heißem Wasser wird der Niederschlag am Wasserbad getrocknet und nach dem Pulvern in der Extraktionsröhre erschöpfend mit Chloroform ausgezogen, wodurch Riechstoffe und Schmieren beseitigt werden. Zur Gewinnung des Farbstoffs extrahieren wir schließlich mit wenig Alkohol in der Röhre, so daß das Atromentin bereits in der Hitze auskrystallisiert. Das abgeseugte Krystallisat wird auf der Nutsche mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser farblos abläuft; für Abbauprobversuche ist der Körper dann genügend rein. Aus den Mutterlaugen läßt sich mit heißem Wasser noch eine wertvolle Fraktion des Farbstoffs ausfällen, die zur Alkoholextraktion zurückgenommen wird.

Die Ausbeute an krystallisiertem Farbstoff konnte schließlich auf rund 2,0 Proc. des lufttrockenen Pilzpulvers gesteigert werden. Thörner erhielt 18 g Farbstoff aus 1200 g, d. i. 1,5 Proc.; wir erhielten durch erschöpfende Ätherextraktion nach Thörner nur 0,6 Proc., durch darauffolgende Extraktion mit Natronlauge jedoch noch weitere 0,8 Proc.

Zur Darstellung des Analysenmaterials wird so oft aus Eisessig umkrystallisiert, bis die Mutterlauge nach dem Erkalten vollständig farblos bleibt (gewöhnlich 5—6 mal).

Für die Analysen I—III wurde die mit Eisessig gewaschene Substanz bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

I. 5.371 mg Subst.: 11,985 mg CO<sub>2</sub>, 2,340 mg H<sub>2</sub>O.<sup>1)</sup> — II. 0,1026 g Subst.: 0,2281 g CO<sub>2</sub>, 0,0394 g H<sub>2</sub>O. — III. 0,1049 g Subst.: 0,2340 g CO<sub>2</sub>, 0,0149 g H<sub>2</sub>O.



Ber. C 60,51

H 4,42

Gef. „ 60,85, 60,65, 60,85 „ 4,87, 4,80, 4,47.

Für die Analysen IV—VI wurde bei 136° über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd im Vakuum konstant getrocknet.

<sup>1)</sup> Für die Ausführung der Mikroanalysen nach Pregl sind wir den Herren Dr. Schubert und Dr. Reindel sehr zu Dank verpflichtet.

0,1439 g Subst. verloren 0,0281 g.

Für  $1\frac{1}{2}$  Mol. Eisessig Ber. 19,86 Gef. 19,52.

IV. 0,1098 g Subst.: 0,2624 g  $\text{CO}_2$ , 0,0385 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — V. 0,1074 g Subst.: 0,2563 g  $\text{CO}_2$ , 0,0370 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — VI. 0,1122 g Subst.: 0,2680 g  $\text{CO}_2$ , 0,0406 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_7$  (366,2) Ber. C 65,55 H 3,85  
Gef. „ 65,20, 65,11, 65,38 „ 3,92, 3,86, 4,04.

Molekulargewichtsbestimmungen. I. Nach Landsberger: 0,1945 g Subst.: in 18,167 g Äthylalkohol;  $\Delta = 0,145^\circ$ . — II. Nach Pregl: 7,713 mg Subst. in 1,19 g Alkohol;  $\Delta = 0,01^\circ$ .

Ber. 366,2 Gef. 730, 745,2

Atromentin krystallisiert aus Eisessig in metallisch glänzenden Blättchen von bronzefarbener bis schokoladebrauner Oberflächenfarbe, die in zwei Ausbildungsformen auftreten. Herr Dr. Steinmetz hatte die Liebenswürdigkeit, die Krystalle zu untersuchen:

„Rhombische Blättchen mit  $87\frac{1}{2}$  bzw.  $92\frac{1}{2}^\circ$  ebenem Kantenwinkel. An Stelle  $92\frac{1}{2}^\circ$  erscheint oft eine weitere symmetrisch gelegene Kante, wodurch die Blättchen sechseitig erscheinen. Auslöschungsschiefen diagonal symmetrisch. Schwingungen durch  $87\frac{1}{2}$  tief braun; durch  $92\frac{1}{2}$  hellgelb.

Zweite Ausbildungsform: Rhombische Blättchen mit etwas abgerundeten Kanten; der Winkel wurde zu  $42-51^\circ$  gemessen. Schwingung durch stumpfen Winkel tief braun (langsame Welle), senkrecht dazu hellgelb (rasche Welle).“

Beim raschen Abkühlen einer Eisessiglösung oder beim Ausfällen aus sehr verdünnter alkalischer Lösung krystallisiert der Farbstoff in Nadeln. Bei mäßig raschem Abkühlen bildet sich fast ausschließlich die an zweiter Stelle beschriebene Krystallform, bei sehr langsamem Erkalten dagegen die an erster Stelle beschriebenen Blättchen.

Atromentin löst sich am besten in Pyridin, Alkohol und Eisessig, schwerer in warmem Äther und Essigester; Chloroform, Benzol, Aceton, Schwefelkohlenstoff wird nicht angefärbt. Der Farbstoff krystallisiert aus Äther und Eisessig gut, aus Alkohol unvollständig, aus Pyridin überhaupt nicht aus. Bei letzterem tritt durch Wasserzusatz ein Farbumschlag von rotbraun nach blauviolett, jedoch keine Fällung auf [Pyridinsalz! <sup>1)</sup>]. Atromentin besitzt keinen Schmelzpunkt und ist nur sehr schwer sublimierbar. Es zeigt ferner ebenso wie die bisher untersuchten Derivate keine charakteristischen Absorptionsspektren.

<sup>1)</sup> Vgl. Pyridinsalze der Trioxyanthrachinone, A. 411, 329 (1916).

*Reaktionen.*

1. Mit Ammoniak. Durch Zusatz von Ammoniak färbt sich die alkoholische Lösung des Farbstoffs sofort tiefviolett, wie Thörner bereits angibt.

2. Bromreaktion. Eine Eisessiglösung des Atromentins wird mit einem Überschuß von Brom versetzt. Betupft man mit dieser gelb-roten Lösung die Haut, so färbt sich diese rasch intensiv blaugrün; außer Hornsubstanz geben auch andere Eiweißkörper diese Färbung.

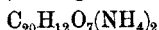
3. Mit Borsäure. Der Farbstoff löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe. Gibt man einige Borsäurekryställchen zu, so wird die Farbe tiefgrün. Der Farbumschlag durch Borsäurezusatz zur Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist eine bei Oxyanthrachinonen häufig beobachtete Erscheinung [Borsäureester<sup>1)</sup>].

4. Eine verdünnte alkoholische Lösung des Farbstoffs färbt sich nach Zusatz einer alkoholischen Borsäurelösung rasch violett. Versetzt man nun mit Sodalösung, so tritt nach einer schönen Blaufärbung, besonders beim Umschütteln, allmählich Verblassen ein. Aus der Lösung fällt verdünnte Salzsäure den Farbstoff in gelben flimmernden Nadelchen aus.

*Diammoniumsalz des Atromentins.* Zur Darstellung wird Ammoniak in die heiße alkoholische Lösung des Farbstoffs eingeleitet. Aus der tief violetten Lösung krystallisiert alsbald das gelbgrüne Salz aus. Zur Analyse wurde mit Alkohol gewaschen und im Chlorealcium-Exsiccator bei gew. Temperatur und Druck konstant getrocknet. (Bei längerem Liegen gibt das Salz Ammoniak ab.)

Das Ammoniumsalz und die Natriumsalze lassen sich mit sehr verdünnten Säuren (<sup>n</sup>/<sub>100</sub>-Salzsäure) unter Benützung einer in <sup>1</sup>/<sub>20</sub> ccm eingeteilten Bürette titrieren. Der Endpunkt der Titration läßt sich gut erkennen, da sich dann der Farbstoff in äußerst feinen Nadelchen abscheidet und der Flüssigkeit eine gut definierbare Nuance verleiht. Die Werte werden zwar etwas zu niedrig gefunden, sind aber zur Beurteilung hinreichend genau, da die in Betracht kommenden theoretischen Zahlen weit auseinanderliegen.

I. 16,0 mg Subst.: 7,50 ccm <sup>n</sup>/<sub>100</sub>-HCl. — II. 18,6 mg Subst.: 8,95 ccm <sup>n</sup>/<sub>100</sub>-HCl. — III. 5,100 mg Subst.: 0,333 ccm N<sub>2</sub> (17°, 726 mm). — IV. 4,833 mg Subst.: 10,537 mg CO<sub>2</sub> und 2,427 mg H<sub>2</sub>O.



Ber. C 59,98

H 5,03

N 7,00

Gef. „ 59,48

„ 5,60

„ I. 6,72, II. 6,74, III. 7,31.

<sup>1)</sup> Dimroth, A. 399, 28 (1913) und A. 411, 829 u. 336 (1916).



Für ein Monoammoniumsalz berechnen sich 3,65 Proc. N, für ein Triammoniumsalz 10,07 Proc. N. Es liegt somit sicher ein Diammoniumsalz vor.

*Mononatriumsalz.* Zur Darstellung wird der Farbstoff in warmer Sodalösung aufgelöst. Beim Erkalten scheiden sich violette verfilzte Nadeln ab. Nach dem Waschen mit 70-proc. Alkohol wurde über Chlorcalcium konstant getrocknet.

9,85 mg Subst.: 2,50 ccm  $\frac{n}{100}$ -HCl.

$C_{20}H_{13}O_7Na$  Ber. Na 5,92 Gef. Na 5,83.

*Trinatriumsalz.* Versetzt man die alkoholische Lösung des Atromentins mit einer Natriumäthylatlösung, so krystallisiert sofort das Trinatriumsalz in schönen langen grünen Nadeln aus. Nach dem Auswaschen mit 70-proc. Alkohol wird über Chlorcalcium getrocknet. Bei der raschen Titration beobachtet man Farbumschläge, die den verschiedenen Natriumsalzen entsprechen. Die grünlich-braune Lösung geht über rot-violett in intensiv blau-violett über; von da beginnt die Abscheidung des Farbstoffs (schmutzige Mischfarbe). Der Neutralpunkt ist wieder an der Nuance der gelbbraunen flimmernden Farbstoffsuspension scharf zu erkennen.

14,6 mg Subst.: 10,0 ccm  $\frac{n}{100}$ -HCl. — 16,7 mg Subst.: 11,15 ccm  $\frac{n}{100}$ -HCl.

$C_{20}H_{11}O_7Na_3$  Ber. Na 15,96 Gef 15,38, 15,76.

Für ein Dinatriumsalz berechnen sich 11,21 Proc. Na, für ein Tetranatriumsalz 20,25 Proc. Na.

Die wäßrige Ammonsalzlösung gibt mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge, von denen auch Thörner bereits einige dargestellt hat. Das Magnesium-, Baryum-, Mangan- und das Mercurisalz ist krystallisiert. Die Analyse des Baryumsalzes, welche Thörner ausgeführt hat, stimmt weder auf die alte noch auf die neue Farbstoffformel. Wahrscheinlich handelt es sich um eine komplizierter zusammengesetzte, wasserhaltige Verbindung.

*Färbeversuche.* Atromentin zieht auf ungebeizter Wolle in dumpfem tabakbraunem Ton; auf chromgebeizter Wolle in schmutzig-olivgrüner Farbe. Auf Aluminiumbeize zieht es schwach, auf Baumwolle überhaupt nicht auf (2-proc. Ausfärbungen bei 80°). Die Färbungen waren nach einem halben Jahre vom Licht nicht verändert.

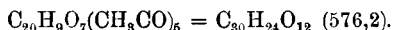
#### *Penta-acetyl-atromentin.*

0,1 g reiner Farbstoff wurde nach der Angabe von Thörner mit Natriumacetat und der 15-fachen Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt. Man gibt dann in Eiswasser und krystallisiert den ausfallenden Niederschlag aus kochendem Eisessig um. Schmelzp. 240—241° (Thörner 238—240°). Ausbeute 80—90 Proc.

Krystallform: „Sechsseitige gelbe Blättchen. Auslöschungsschiefe einer Sechseckseite parallel. Diese halbiert den  $50^\circ$  Winkel, ist blaßgelb, fast farblos und zugleich Schwingungsrichtung der rascheren Welle. Die dazu senkrechte Auslöschungsrichtung ist tiefgelb und S.-R. der langsameren Welle.“ (Dr. Steinmetz.)

5,550 mg Subst.: 12,680 mg  $\text{CO}_2$ , 2,220 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

Mikroacetylbestimmungen <sup>1)</sup>: 14,7 mg Subst.: 6,30 ccm  $\frac{n}{50}$ -Natronlauge.  
— 11,8 mg Subst.: 5,05 ccm  $\frac{n}{50}$ -Natronlauge. — 10,3 mg Subst.: 4,48 ccm  $\frac{n}{50}$ -Natronlauge.



Ber. C 62,49      H 4,20       $\text{CH}_3\text{CO}$  37,32

Gef. „ 62,33      „ 4,47      „ 36,80, 36,82, 37,43.

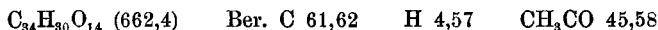
Für 4 Acetylgruppen würden sich 32,21 Proc.  $(\text{CH}_3\text{CO})$  berechnen. Es liegt in dieser Verbindung somit sicher ein Pentacetylderivat vor.

### *Heptacetyl-leuko-atromentin.*

0,1 g Farbstoff werden mit der zwanzigfachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat bis zur Lösung aufgekocht. Man gibt dann in kleinen Portionen Zinkstaub zu; die Flüssigkeit ist in wenigen Minuten vollständig entfärbt. Es ist notwendig, den abfiltrierten Zinkstaub gut mit Essigsäureanhydrid auszukochen. Ausbeute fast quantitativ. Aus Alkohol-Wasser enthält man farblose Prismen vom Schmelzpunkt  $235\text{--}236^\circ$ . Es ist nötig, zur Darstellung reinsten Farbstoff zu verwenden, da sonst leicht gelblich gefärbte Präparate erhalten werden, die durch Umkrystallisieren schwer farblos zu bekommen sind.

Heptacetyl-leuko-atromentin läßt sich leicht mit Barytlauge verseifen, wobei in dem alkalischen Medium gleichzeitig Oxydation zum Farbstoff eintritt. Dieser wurde durch das Acetylprodukt vom Schmelzp.  $240^\circ$  identifiziert. Zur Analyse wurde die Substanz bei  $100^\circ$  im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet.

4,595 mg Subst.: 10,346 mg  $\text{CO}_2$ , 1,870 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 10,7 mg Subst.: 5,65 ccm  $\frac{n}{50}$ -Natronlauge.



Gef. „ 61,43      „ 4,55      „ 45,45.

Für 6 Acetylgruppen berechnen sich 41,69 Proc.  $(\text{CH}_3\text{CO})$ . Der Farbstoff ist also durch die acetylierende Reduktion in ein acetyliertes „Hydrochinon“ übergeführt worden.

<sup>1)</sup> S. die folgende Notiz.

Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast:

3,545 mg Subst. in 18,892 mg Campher (Schmelzp. 176°): 12° Depression. — 4,526 mg Subst. in 20,125 mg Campher (Schmelzp. 176°): 14° Depression.

Ber. 662,41

Gef. 625,5, 642,6.

### *Atromentin-dimethyläther.*

Zu der braunroten Lösung von Atromentin in Äther-Essigester (1:1) wird eine ätherische Lösung von Diazomethan bei gewöhnlicher Temperatur zugegeben. Die Flüssigkeit hellt sich bald auf und der Dimethyläther fällt in schönen blautichig-braunen Nadeln aus. Ausbeute quantitativ. In den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, wenig in Alkohol und Eisessig. Zur Reinigung löst man in Pyridin, filtriert und versetzt mit viel Wasser. Das Dimethylprodukt fällt in feinen Nadeln aus. Atromentin-dimethyläther löst sich in Alkalien mit rotbrauner Farbe; in konzentrierter Schwefelsäure schmutzig dunkelgrau, nach Borsäurezusatz grün. Die Substanz schmilzt bis 270° nicht.

Zur Analyse wurde bei 80° im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

5,945 mg Subst.: 14,654 mg CO<sub>2</sub>, 2,680 mg H<sub>2</sub>O. — 4,391 mg Subst.: 5,155 mg AgJ<sup>1)</sup>. — 3,200 mg Subst.: 3,812 mg AgJ.

C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub> (394,1)	Ber. C 66,99	H 4,61	OCH <sub>3</sub> 15,74
	Gef. „ 67,24	„ 5,04	„ 15,51, 15,74.

### *Abbau des Atromentins mit Kalilauge.*

0,5 g Farbstoff werden mit 15 g Ätzkali und 15 g Wasser in einem offenen Kolben 45 Minuten zum gelinden Sieden erhitzt. Durch Zufügen von Wasser wird die Temperatur bei 140—145° gehalten. Nach ungefähr 30 Minuten wird die grünlich-braune Farbe der Lösung hellbraun; beim Ansäuern einer Probe mit verdünnter Salzsäure tritt dann keine Abscheidung mehr auf, die Lösung ist hellgelb und klar. Nun steigert man im Verlaufe von 15 Minuten die Temperatur auf 165°. Wenn diese Temperatur erreicht ist, läßt man erkalten, säuert unter Kühlung mit Salzsäure (1:1) an und äthert wiederholt aus. Die braune ätherische Lösung, welche stark naphthol- bzw. fäkal-

<sup>1)</sup> Für die Ausführung der Mikro-Zeiselbestimmung nach Pregl sind wir Herrn Dr. R. Müller zu Dank verpflichtet.

artig riecht, wird nun mit gesättigter Natriumcarbonatlösung einige Male gut ausgeschüttelt, wobei der Äther (Lösung I) fast entfärbt wird. Die Natriumbicarbonatlösung wird mit Salzsäure (1:1) angesäuert und die dabei entstehende Emulsion mit Äther ausgezogen (Lösung II). Die beiden ätherischen Lösungen werden getrennt eingedampft. Der hinterbleibende braune Syrup krystallisiert in beiden Fällen beim Anreiben mit wenig Eisessig. Nach Auswaschen mit Eisessig und zweimaligem Umkrystallisieren aus wenig kochendem Wasser erhält man rein weiße Blättchen.

Ursprünglich wurde angenommen, daß es sich bei Lösung I und II um Phenol- und Säurefraktion handelt. Die beiden Körper zeigten aber gleichen Schmelzpunkt ( $183^{\circ}$ ) und vollkommen gleiche Eigenschaften, nur besaß der „Phenol“-Körper den erwähnten naphtholartigen Geruch. Der Misch-Schmelzpunkt ergab jedoch keine Depression. Die aus jedem einzelnen Versuch dargestellten Spaltprodukte wurden anfänglich aus Wasser bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert, dann wurden Misch-Schmelzpunkte untereinander ausgeführt, da die Krystalle mitunter verschiedene Ausbildungsformen zeigten; Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt wurde jedoch immer konstant gefunden. Durch Aufnehmen in Natriumbicarbonatlösung, Ansäuern, Ausäthern und Umkrystallisieren ließ sich in der Tat auch die „Phenol“-Fraktion vollständig geruchfrei gewinnen. Nachdem die Identität der beiden Körper erwiesen war, wurde später nicht mehr die ursprüngliche Ätherlösung, sondern erst das krystallisierte Rohprodukt mit Natriumbicarbonatlösung aufgenommen und wie oben aufgearbeitet.

Interessanterweise enthielt die eingangs erwähnte Ätherlösung II mitunter einen zweiten Körper vom Schmelzpt.  $164^{\circ}$ , der sich in geringerer Menge nebenher gebildet hatte. Seine Bildungsbedingungen konnten bisher nicht fixiert werden. Entsteht nur die Säure vom Schmelzpt.  $183^{\circ}$ , so verteilt sich diese beim Ausschütteln mit Natriumbicarbonatlösung ziemlich gleichmäßig in dieser und in Äther. Entsteht auch die Säure vom Schmelzpt.  $164^{\circ}$ , so geht diese nur in Natriumbicarbonatlösung, während sich dann der Körper vom Schmelzpt.  $183^{\circ}$  im Äther findet.

Herrn Dr. Steinmetz verdanken wir auch eine krystallographische Untersuchung dieser Spaltprodukte.

„Schief sechseckige Blättchen vom Heulandit-Typus. Bei beiden Präparaten ist eine Auslöschungsschiefe nicht anzugeben, da eine der optischen Achsen angenähert normal zu der tafelig ausgebildeten Fläche steht; beide Präparate nehmen, wenn sie aus oben gezeichneter Stellung

um etwa  $40-50^\circ$  nach rechts gedreht werden, einen bläulichen Farbton an, der durch die Dispersion der optischen Achsen verursacht wird. Vom

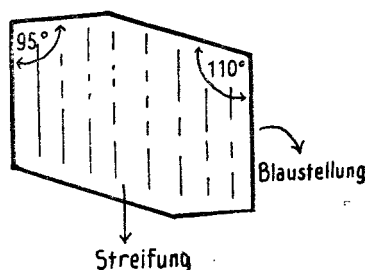


Fig. 1.

krystallographischen Standpunkt sind beide Präparate unbedingt als identisch zu bezeichnen.“

*Analysen des Spaltproduktes vom Schmelzpt.  $183^\circ$ .* Zur Analyse wurde wiederholt aus Wasser umkrystallisiert und bei  $100^\circ$  im Vakuum über  $P_2O_5$  konstant getrocknet.

3,847 mg Subst.: 9,740 mg  $CO_2$ , 1,860 mg  $H_2O$ . — 5,290 mg Subst.: 13,395 mg  $CO_2$ , 2,630 mg  $H_2O$ . — 4,247 mg Subst.: 10,810 mg  $CO_2$ , 2,190 mg  $H_2O$ .

$C_{11}H_{10}O_3$ (190,1)	Ber. C 69,45	H 5,30
	Gef. „ 69,07, 69,11, 69,44	„ 5,41, 5,57, 5,77.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

3,234 mg Subst. in 19,139 mg Campher:  $37^\circ$  Depression. — 1,672 mg Subst. in 6,581 mg Campher:  $52,5^\circ$  Depression.

Ber.: 190,1      Gef.: 182,7, 197,0.

*Analysen des Spaltproduktes vom Schmelzpt.  $164^\circ$ .* Die Substanz wurde fünfmal aus Wasser umkrystallisiert, wobei keine Erhöhung des Schmelzpunktes eintrat. Zur Analyse wurde über  $P_2O_5$  im Vakuum bei  $100^\circ$  konstant getrocknet.

3,420 mg Subst.: 8,750 mg  $CO_2$ , 1,740 mg  $H_2O$ . — 3,012 mg Subst. in 15,960 mg Campher:  $38^\circ$  Depression.

$C_{11}H_{10}O_3$	M.-G. Ber.: 190,1	Gef. 198,0.
	Ber. C 69,45	H 5,30
	Gef. „ 69,80	„ 5,69.

Beide Spaltprodukte unterscheiden sich in ihren Reaktionen nicht. Sie haben sauren Charakter; mit Eisenchlorid geben sie hellbraune Niederschläge. Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung wird nicht reduziert. In ätherischer Lösung addieren sie leicht Brom unter Entfärbung; es entsteht

ein Produkt, welches unter Abgabe von Bromwasserstoff unscharf bei  $100^{\circ}$  schmilzt. Durch weitere Bromierung in ätherischer Lösung (Versuch nur bei Körper  $183^{\circ}$  ausgeführt) entsteht ein Körper, welcher an der Luft nach Verdunsten des Äthers unter Bromwasserstoffabgabe stark raucht. Dieser Körper zeigt, wenn auch schwach, die früher erwähnte blaugrüne Eiweißreaktion. (Vgl. Reaktionen des Farbstoffs.) Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung wird glatt entfärbt. Etwa  $10^{\circ}$  über dem Schmelzpunkt beginnt die Kohlendioxyd-Abspaltung. Beim Überleiten von Sauerstoff über die geschmolzene Substanz (Verbrennung) Rotfärbung.

### *Acetylprodukte.*

17 mg des Körpers vom Schmelzp.  $183^{\circ}$  wurden mit 4 ccm Essigsäureanhydrid und etwas entwässertem Natriumacetat 1 Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wurde tropfenweise Wasser bis zur Trübung zugesetzt. Das Acetylprodukt kristallisiert beim Stehen über Nacht in großen, zu Rosetten vereinigten Nadeln aus. Schmelzp.  $141^{\circ}$ . Der Körper vom Schmelzp.  $164^{\circ}$  lieferte das gleiche Acetylprodukt. Mischschmelzpunkt ohne Depression.

Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus Benzol-Ligroin umkristallisiert und bei  $100^{\circ}$  über  $P_2O_5$  im Vakuum getrocknet.

a) Acetylprodukt des Körpers vom Schmelzp.  $183^{\circ}$ . 3,210 mg Subst.: 8,105 mg  $CO_2$ , 1,750 mg  $H_2O$ . — 3,778 mg Subst.: 9,365 mg  $CO_2$ , 1,960 mg  $H_2O$ .

b) Acetylprodukt des Körpers vom Schmelzp.  $164^{\circ}$ . 3,972 mg Subst.: 9,770 mg  $CO_2$ , 1,910 mg  $H_2O$ . — 3,086 mg Subst.: 7,647 mg  $CO_2$ , 1,590 mg  $H_2O$ .

$C_{11}H_9O_3(COCH_3)$	Ber. C 67,22	H 5,21
	Gef. a) „ 67,21, 67,84	„ 5,95, 5,80
	b) „ 67,10, 67,58	„ 5,38, 5,77.

Mikroacetylbestimmung des Acetylproduktes a.

10,9 mg Subst.: 2,40 ccm  $n/_{50}$ -NaOH.

Ber. für 1 Acetyl 18,53	Gef. 18,95
„ 2 „ 31,39.	

### *Mikro-zinkstaubdestillation.*

Wir verwendeten für unsere Versuche elektrolytischen Zinkstaub, welchen wir (durch die liebenswürdige Vermittlung

des Herrn Professor Dr. von Schwarz) Herrn Dr. Hansgirk verdanken. Elektrolyt-Zinkstaub ist sehr aktiv und gibt beim Erhitzen größere Mengen Wasserstoff ab, so daß sich ein Durchleiten dieses Gases erübrigt.

10—20 mg Substanz werden mit ungefähr 1 g Zinkstaub gut gemischt (bei Anwendung von etwas mehr Substanz ist die Ausbeute kaum größer). Die Destillation erfolgt in gewöhnlichen Glasröhren von etwa 20 cm Länge und 6 mm lichter Weite; die Röhren sind an der einen Seite ausgezogen und zugeschmolzen, an der anderen offen. Es wird zunächst ein Asbeststopfen bis zur verjüngten Stelle eingeführt, so daß diese selbst frei bleibt und hierauf die Zinkstaub-Substanzmischung eingetragen. Nachdem ein kleiner Gang geklopft ist, wird, mit der Flamme vom Asbeststopfen ausgehend, langsam erhitzt, nach dem offenen Ende fortschreitend. Zum Schluß wird die ganze Zinkstaubschicht mit rauschender Flamme kurz geglüht. Der Kohlenwasserstoff destilliert in die Kapillare und vor die Zinkstaubschicht als fast farbloser Öltropfen, welcher sofort krystallinisch erstarrt. Die Destillation ist in etwa 5 Minuten beendet.

Man sprengt die Röhren und die Spitzen kurz vor dem erstarrten Destillat ab und extrahiert am Rückflußkühler einigemal mit Äther; die blau fluoreszierende ätherische Lösung wird filtriert.

Nach dem Einengen scheidet sich der Kohlenwasserstoff in farblosen Krystallen ab, welche aus wenig Eisessig umkrystallisiert werden. Ausbeute 28 mg umkrystallisierte Substanz aus 1 g Atromentin. Schmelzp. 202—203°, bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig keine Erhöhung. Der Kohlenwasserstoff krystallisiert aus diesem Lösungsmittel in farblosen, spitzen Rauten, welche bei Dunkelfeldbeleuchtung lebhaft fluoreszieren.

Mischschmelzp. mit  $\beta$ -Methylantracen vom Schmelzp. 203—204°: 27° Depr.

„ „ 1,3-Dimethylantracen „ 202°: 22° Depression.

Zur Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur über  $P_2O_5$  konstant getrocknet.

3,598 mg Subst.: 12,355 mg  $CO_2$ ; 2,030 mg  $H_2O$ ; 4,147 mg Subst.: 14,295 mg  $CO_2$ , 2,320 mg  $H_2O$ .

$C_{15}H_{12}$	Ber. C 93,75	H 6,25
$C_{16}H_{14}$	„ 93,16	„ 6,84
	Gef. „ 93,72, 94,00	„ 6,30, 6,26.

Molekularbestimmung nach Rast:

1,404 mg Subst. in 9,718 mg Campher: Depression 29° und 30°.

$C_{15}H_{12}$	Ber. 192,2	Gef. 197,6,	204,4.
----------------	------------	-------------	--------

### Notiz über eine Mikro-Acetylbestimmung; von denselben.

Die übliche Acetylbestimmung geht von 0,2—0,3 g Substanz aus. Bei der vorstehenden Arbeit mußten Acetylbestimmungen mit sehr kleinen Substanzmengen ausgeführt werden. Hierfür hat sich der in der Fig. 2 abgebildete Apparat gut bewährt.

Es handelt sich im wesentlichen um den Wasserstoff-Destillations-Apparat für kleine Substanzmengen von Pozzi.<sup>1)</sup> Die Acetylbestimmung

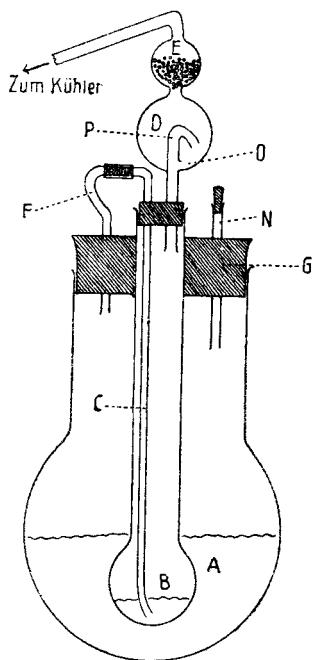


Fig. 2.

nach R. Meyer<sup>2)</sup> (Verseifen der Substanz, Ansäuern mit Phosphorsäure und Destillation der Essigsäure mit Wasserdampf) konnte mit dem hier beschriebenen Apparat auf Substanzmengen von 10—20 mg angewandt werden.

Die Verseifung der Substanz erfolgt im Einsatzkolben B, an welchem der Gummistopfen G mit Rohr F immer befestigt bleibt. Der äußere Kolben A und Aufsatz D E wird erst bei der Wasserdampf-Destillation verwendet. Die Substanz wird mit einer Pregl'schen Pastillenpresse zu einer kleinen Pastille geformt, welche auf einer gewöhnlichen Analysenwaage genau abgewogen und in den Kolben B eingetragen wird. Eine Mikrowägung ist natürlich vorzuziehen, aber nicht erforderlich. Nach Zugabe der 10 fachen Gewichtsmenge von festem Baryumhydroxyd und von 2—3 cem Wasser setzt man einen kleinen Rückflußkühler auf. Zur Verseifung wird auf einem Asbestnetz mit einer kleinen Flamme  $\frac{3}{4}$ —2 Stunden erhitzt, je nach Menge und Verseifbarkeit der Substanz. Es empfiehlt sich hierbei, den Kolben mit einem Tuch zu umwickeln, damit die Wände von der Flüssigkeit gut gespült werden. Nach dem Erkalten säuert man unter sehr guter Kühlung mit 1 cem Phosphorsäure (1,70) vorsichtig an. Man setzt nun den Kolben B nach Entfernung des Rückflußkühlers in den Kolben A ein, in welchem sich frisch ausgekochtes, destilliertes Wasser und einige Siedesteine befinden, setzt Aufsatz D E auf Kolben B und verbindet rasch mit einem Kühler, gleichzeitig Rohr C mit Rohr F. Als Vorlage dient eine kleine Saugflasche, die mit einem Natronkalkrohr abgeschlossen ist. Das Sicherheitsröhrchen N wird erst bei Beginn der Dampfentwicklung ver-

<sup>1)</sup> Pozzi-Escot, Bl. (3) 932 (1904).

<sup>2)</sup> R. Meyer, B. 38, 3956 (1905).



schlossen. Bei etwa 10 mg abgespaltener Essigsäure destilliert man ungefähr 20—25 Minuten. Die Hauptmenge geht zwar in den ersten 5 Minuten über; anfänglich wurden aber bei etwa 10—15 Minuten Destillationsdauer zu niedrige Werte erhalten. Sollte nach Beendigung der Destillation der Tropfen am Ende des Aufsatzrohrs sauer reagieren, so ist die Bestimmung natürlich zu verwerfen. Das Destillat beträgt durchschnittlich 30—40 ccm. Ein zu langes Destillieren muß vermieden werden, da in sehr verdünnten Lösungen der Neutralpunkt schwerer zu definieren ist. Ohne den Aufsatz *DE* werden leicht Spuren Phosphorsäure mitgerissen, die bei der geringen Menge der Essigsäure bei der Titration einen Fehler von einigen Prozenten ausmachen können. Die Kugel *D* enthält am unteren Ende des gebogenen Röhrchens *P* ein kleines Loch *O*, durch welches das angesammelte Destillat zurückfließen kann. Von Zeit zu Zeit unterstützt man das Abfließen durch kurzes Lüften des Stopfens bei *N*.

Die überdestillierte Essigsäure titriert man mit  $\frac{n}{50}$ -Natronlauge, welche nach Pregl<sup>1)</sup> Angabe mit Phenolphthalein gefärbt ist. Zur Titration dient eine in  $\frac{1}{20}$  ccm geteilte Bürette. Für die Titration selbst sind die Vorschriften Pregl<sup>1)</sup> genau zu beachten. Bei einiger Übung beträgt die Fehlergrenze etwa  $\frac{1}{2}$  Proc. Da die in Frage kommenden theoretischen Werte fast immer um mehrere Prozente auseinanderliegen, ist die Mikrobestimmung wohl für die meisten Fälle ausreichend.

Substanz	Substanzmenge in mg	Verbrauch an ccm $\frac{n}{50}$ -NaOH	Acetyl	
			ber.	gef.
Octacetylmaltose .	7,4	4,35	50,74	50,60
	11,0	6,45		50,46
Hexacetylmaltal .	18,0	9,55	46,07	45,56
	13,846	7,35		45,69
Phenacetin . . .	20,0	5,55	24,02	23,83
	17,7	4,63		23,40
Diacetylizarin .	14,4	4,37	26,52	26,12

<sup>1)</sup> F. Pregl, Die quantitative org. Mikroanalyse (1923) S. 175.