

**289. Werner Bergmann: Über die gelben Farbstoffe  
des Mutterkorns, II. Mitteil.: Das Ergochrysin.**

[Aus d. Med.-chem. Institut d. Universität Edinburgh u. d. Kaiser-Wilhelm-Institut zu Heidelberg.]

(Eingegangen am 23. August 1932.)

Wie bereits in der voranstehenden Mitteilung angegeben wurde, enthalten gewisse Rückstände der Mutterkorn-Extraktion einen schön krystallisierenden gelben Farbstoff, der auf Vorschlag von Jacobi<sup>1)</sup> Ergochrysin genannt werden soll. Dieser Farbstoff ist verhältnismäßig einfach zu gewinnen, und zwar derart, daß man zunächst die Rückstände mit Äther extrahiert, wobei Ergosterin und sonstige äther-lösliche Beimengungen in Lösung gehen. Der Farbstoff, der in Äther nahezu unlöslich ist, wird dann aus der zurückbleibenden Masse mit Chloroform, in dem er etwas löslich ist, extrahiert. Aus dem Chloroform scheidet sich das Ergochrysin in schönen, goldgelben Blättchen ab, die schon nahezu analysenrein sind. Das so erhaltene Ergochrysin schmilzt bei 266°, also 18° höher als die von Kraft<sup>2)</sup> beschriebene Secalonsäure. Einen Stoff vom Schmp. 242—244°, d. h. ungefähr dem Schmp. der Secalonsäure, erhält man, wenn man das reine Ergochrysin aus Pyridin-Alkohol umkristallisiert. Die Analysen zeigen jedoch, daß das in langen, goldgelben Nadeln krystallisierende Produkt etwas mehr Sauerstoff enthält, als das Ergochrysin. Dieses ist wohl auf den Einfluß des Pyridins zurückzuführen, denn von heißem Pyridin wird das Ergochrysin schon teilweise verändert. Aus dem Produkt vom Schmp. 242—244° läßt sich durch Extraktion mit Chloroform der größte Teil des Ergochrysins in reiner Form wieder zurückgewinnen.

Die Verbrennungen des reinen Ergochrysins geben Daten, die mit denen früheren Bearbeiter recht gut übereinstimmen. Das Ergebnis der Molekularbestimmung nach Rast zeigt jedoch, daß die von Kraft angegebene Formel C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub> zu verdoppeln ist. Das Ergochrysin besitzt die Formel C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>12</sub>. Es ist außer in Pyridin in fast allen organischen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich. Leichter löslich ist es nur in heißem Nitro-benzol und seinen Homologen. Besonders charakteristisch ist seine Empfindlichkeit gegenüber Alkali. Es wird durch dieses in amorphe Produkte verwandelt, die in Äther leichter löslich sind als Ergochrysin, und die sich deshalb gut von diesem trennen lassen. Es ist bisher noch nicht gelungen, sie in krystallisierende Produkte zu überführen.

Die Acetylierung des Ergochrysins ergab wenig befriedigende Resultate. Beim Kochen mit Acetanhydrid konnte in geringer Ausbeute ein farbloses Acetat gewonnen werden, dem die Formel C<sub>48</sub>H<sub>48</sub>O<sub>22</sub> zukommt, das also ein Ergochrysin-dekaacetat darstellt. Methylierungsversuche am Ergochrysin führten zu keinen krystallisierten Stoffen.

Bei den Versuchen, mit Hilfe der Zinkstaub-Destillation einen näheren Einblick in den Aufbau des Ergochrysins zu erhalten, wurde nur stets in sehr geringer Ausbeute eine sauerstoff-haltige Substanz vom Schmp. 92° und der Zusammensetzung C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> gewonnen. Dieser Stoff ist leicht löslich in Wasser und Alkalien, gibt mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaktion und läßt sich zu einem neutralen Monoacetat, Schmp. 65°, acetylieren. Er enthält also ein phenolisches Hydroxyl. Dieses Phenol verdankt

<sup>1)</sup> Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 39, 104.

<sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. 244, 336.

seine Bildung lediglich der erhöhten Temperatur, denn man erhält es in etwas besserer Ausbeute, wenn man Ergochrysin mit feinem Sand anstatt mit Zinkstaub gemischt auf höhere Temperatur erhitzt. Ob das Phenol dem Ergochrysin-Molekül entstammt oder lediglich eine geringfügige Verunreinigung des Ergochrysins darstellt, kann noch nicht mit Sicherheit entschieden werden. Da die Ausbeuten sehr schlecht sind, wurde von einer weiteren Untersuchung dieser Reaktion einstweilen abgesehen.

Einen etwas besseren Einblick in den Aufbau des Ergochrysins vermochte die Alkali-Schmelze zu geben. Während die Einwirkung von alkoholischen und wässrigen Alkalien auf Ergochrysin lediglich zu amorphen gelben Substanzen führt, die schwer definierbar sind, zerstört die Alkalischmelze das Molekül weitgehend und liefert bekannte Abbauprodukte. In der Säure-Fraktion der Schmelze wurde, neben geringen Mengen Oxalsäure, Essigsäure aufgefunden und eine krystallisierte Säure vom Schmp. 207°. Diese Säure konnte auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung  $C_8H_8O_3$  entweder die 1.3.5.- oder 1.3.4-Kresotinsäure sein. Ein Vergleich mit den synthetischen Säuren entschied für die 1.3.5-Kresotinsäure,  $(HO)^5(CH_3)^3C_6H_3(COOH)^1$ .

In der Phenol-Fraktion wurden zwei Phenoole aufgefunden, von denen das eine als Resorcin identifiziert werden konnte. Das andere Phenol schmolz bei 224° und zeigte die Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}O_4$ . Seine wässrige Lösung reduzierte Silbernitrat in der Kälte. Die Vermutung lag nahe, daß es sich bei diesem Phenol um ein Tetraoxy-diphenyl handele. Beim Vergleich mit den aus der Literatur bekannten Verbindungen dieser Art stellte es sich heraus, daß es am meisten dem 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenyl ähnelte. Dieses „Diresorcin“ wurde zum Vergleich synthetisiert. Es ergab mit dem Phenol der Kalischmelze keine Depression, desgleichen nicht die Acetate und Bromide, die zum Vergleich dargestellt wurden. Das Mengenverhältnis zwischen dem gefundenen Resorcin und dem 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenyl ist etwa 1 : 10.

Der Befund, daß bei der Aufspaltung des Ergochrysins ein Diphenyl-Derivat erhalten wird, ist insofern wichtig, als solche Derivate bisher selten in pflanzlichen Naturstoffen aufgefunden sind. Schreder<sup>3)</sup> z. B. isolierte aus der Alkalischmelze des Sappanholz-Extraktes ein Tetraoxy-diphenyl, das er Sappanin nannte. Nach neueren Untersuchungen von Späth<sup>4)</sup> ist es als 2.4.3'.4'-Tetraoxy-diphenyl anzusehen. Späth nimmt an, daß das Sappanin als solches nicht im Sappanholz enthalten ist, sondern erst durch Zersetzung einer anderen Verbindung, in der bereits das Sappanin-Skelett enthalten ist, entstanden ist.

Die Möglichkeit, daß während der Alkalischmelze des Ergochrysins sich aus dem Resorcin das Diresorcin gebildet haben könnte, ist recht unwahrscheinlich. Zwar bildet sich wie Barth<sup>5)</sup> fand aus Resorcin ein Diresorcin, aber erst dann, wenn man Resorcin in offenen Pfannen längere Zeit mit Kaliumhydroxyd erhitzt. Das so gewonnene Diresorcin ist jedoch ein 3.5.3'.5'-Tetraoxy-diphenyl, also von dem in Frage stehenden ganz verschieden.

Oxidationsversuche am Ergochrysin führten besonders bei Anwendung von kalter konz. Salpetersäure zu guten Ergebnissen. Man erhält ein ziemlich großes, farbloses Bruchstück des Ergochrysin-Moleküls von der

<sup>3)</sup> B. 5, 572 [1872].

<sup>4)</sup> Monatsh. Chem. 55, 342.

<sup>5)</sup> B. 12, 418 [1879].

Zusammensetzung  $C_{16}H_{15}NO_9$ . Über diese Nitroverbindung soll in einer weiteren Arbeit eingehender berichtet werden.

Es sei in diesem Zusammenhange noch erwähnt, daß in den Mutterkorn-Rückständen, aus denen das Ergochrysin gewonnen wurde, kein Ergoflavin aufgefunden werden konnte.

### Beschreibung der Versuche.

#### Gewinnung von Ergochrysin.

Das gelbe Pulver, das bei der Alkaloid-Gewinnung aus dem Mutterkorn hinterbleibt, wird im Soxhlet-Apparat etwa 5 Stdn. mit Äther extrahiert, bis der Äther klar abfließt. Aus der ätherischen Lösung läßt sich Ergosterin gewinnen. Dann wird der Rückstand einige Tage mit Chloroform extrahiert. Aus der braungefärbten Lösung scheiden sich bald goldgelbe Blättchen ab, die abfiltriert und nochmals aus der Hülse mit Chloroform extrahiert werden. Das Ergochrysin ist jetzt nahezu analysenrein: Schmp. 366°. Es ist leicht löslich in Alkalien, warmem Pyridin, heißem Nitro-benzol und dessen Homologen; sonst ist es in allen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In konz. Schwefelsäure löst sich Ergochrysin mit goldgelber Farbe, die bei Zusatz von Wasser etwas ins grünliche umschlägt.

Auf Grund der Ergebnisse der Verbrennungen und Molekulargewichts-Bestimmungen ist dem Ergochrysin die Formel  $C_{28}H_{28}O_{12}$  zu zerteilen.

4.775, 4.494 mg Sbst.: 10.565, 9.95 mg  $CO_2$ , 2.12, 1.95 mg  $H_2O$ . — 0.327, 0.236 mg Sbst. in 3.79, 3.50 mg Campher:  $\Delta = 6.2, 4.9^\circ$ .

$C_{28}H_{28}O_{12}$ . Ber. C 60.41, H 5.07, Mol.-Gew. 556.2.  
Gef. , 60.34, 60.38, , 4.97, 4.85, , 556, 557.

Wird Ergochrysin in warmem Pyridin gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt, so scheiden sich lange, goldgelbe Nadeln ab, die bei 242—244° schmelzen, also ungefähr den von Kraft angegebenen Schmelzpunkt zeigen. Die Analysen weisen darauf hin, daß die Nadeln einen etwas geringeren Kohlenstoffgehalt besitzen als das reine Ergochrysin vom Schmp. 266° und stimmen am besten zu einer Formel  $C_{28}H_{28}O_{12} + \frac{1}{2} H_2O$ .

4.721, 4.909 mg Sbst.: 10.345, 10.78 mg  $CO_2$ , 2.18, 2.06 mg  $H_2O$ .  
Ber. C 59.90, H 5.17. Gef. C 59.76, 59.89, H 5.17, 4.69.

Durch Extraktion mit Chloroform läßt sich aus diesem Stoff wieder reines Ergochrysin zum Teil zurückgewinnen. Da Ergochrysin von heißem Pyridin schon teilweise verändert wird, so ist die Anwendung dieses Lösungsmittels zum Umkristallisieren nicht zu empfehlen.

Acetylierung des Ergochrysins: Das Ergochrysin wird mit Essigsäure-anhydrid und 1 Tropfen Pyridin etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. gekocht. Dabei wird die Lösung farblos. Das Acetat wird dann mit Wasser ausgefällt und durch vielfältiges Umkristallisieren aus Methanol und Essigester gereinigt. Es werden so etwa 10% eines einheitlich kristallisierenden Stoffes erhalten, der bei 240° schmilzt. Die Analysen-Ergebnisse stimmen am besten auf ein Dekaacetat des Ergochrysins:  $C_{48}H_{48}O_{22}$ .

5.442, 4.698 mg Sbst.: 11.8, 10.16 mg  $CO_2$ , 2.40, 2.14 mg  $H_2O$ .  
Ber. C 59.00, H 4.95. Gef. C 59.13, 58.98, H 4.93, 5.09.

Gewinnung des Phenols  $C_9H_{10}O_3$ : Ergochrysin wird in Chloroform aufgeschwemmt und mit der 30—40-fachen Menge Zinkstaub oder besser

feinem Sand verrieben, getrocknet und gepulvert. Die Mischung wird in kleinen Portionen in einem Rohr zur Rotglut erhitzt. Dabei destilliert ein Öl heraus, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden durch Destillation im Hochvakuum bei  $150^{\circ}$  gereinigt und aus Benzol-Petroläther umgelöst. Man erhält so in einer Ausbeute von etwa 1% einen in langen Nadeln krystallisierenden Stoff vom Schmp.  $92^{\circ}$  und der Zusammensetzung  $C_9H_{10}O_3$ . Die Vornahme der Reaktion im Vakuum verbessert die Ausbeute nicht.

4.715, 4.74 mg Sbst.: 11.105, 11.32 mg  $CO_2$ , 2.48, 2.59 mg  $H_2O$ . — 0.181, 0.323 mg Sbst.: in 2.81, 4.00 mg Campher:  $\Delta = 15.3$ ,  $18.8^{\circ}$ .

Ber. C 65.02, H 6.06, Mol.-Gew. 166. Gef. C 64.89, 65.16, H 5.94, 6.11, Mol.-Gew. 168, 172.

Die Substanz ist leicht löslich in Alkalien und warmem Wasser, schwerer in kaltem. Leicht löslich in Benzol, Äther, unlöslich in Petroläther. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaktion, die alkoholische eine braune.

Acetylierung des Phenols  $C_9H_{10}O_3$ : Das Phenol wurde 15 Min. mit Acetanhydrid aufgekocht, das Acetat mit Wasser ausgefällt und aus Eisessig-Wasser umkrystallisiert. Es schmilzt bei  $65^{\circ}$ . In Sodalösung oder Ammoniak ist es unlöslich. Weder die wäßrige, noch die alkohol. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine Farbenreaktion. Das eine phenolische Hydroxyl der Verbindung  $C_9H_{10}O_3$  ist acetyliert worden.

3.429 mg Sbst.: 7.99 mg  $CO_2$ , 1.80 mg  $H_2O$ . — 3.202 mg Sbst. verbraucht. 1.58 ccm  $\frac{1}{100}\text{-}n$ . NaOH.

$C_{11}H_{12}O_4$ . Ber. C 63.46, H 5.77,  $CH_3.CO$  21.71. Gef. C 63.54, H 5.87,  $CH_3.CO$  21.23.

### Alkali-Schmelze des Ergochrysins.

5 g Ergochrysin wurden innerhalb  $\frac{3}{4}$  Stdn. in 25 g geschmolzenes Kali eingetragen. Die Temperatur während der Schmelze betrug  $250$ – $260^{\circ}$ . Nach dem Erkalten wurde die Schmelze in der üblichen Weise angesäuert, mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung zur Trennung der Phenole und Säuren wiederholt mit Natriumbicarbonat-Lösung ausgeschüttelt.

i. Phenol-Faktion: Der ätherische säure-freie Extrakt wird eingedampft und der ölige Rückstand, der nach einiger Zeit krystallisiert, im Hochvakuum fraktioniert. Bei  $120^{\circ}$  geht als erste Fraktion ein Öl über, das beim Erkalten krystallisiert. Die Krystalle werden durch Umlösen aus Benzol-Petroläther gereinigt, worauf sie den Schmp.  $106^{\circ}$  zeigen. Die Substanz weist alle Eigenschaften des Resorcins auf und gibt, mit diesem gemischt, keine Schmelzpunkts-Depression.

4.539 mg Sbst.: 10.865 mg  $CO_2$ , 2.25 mg  $H_2O$ .

$C_8H_8O_2$ . Ber. C 65.45, H 5.45. Gef. C 65.28, H 5.55.

Bei  $200^{\circ}$  sublimiert in dicken, harten Nadeln eine Substanz, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther oder Wasser den Schmp.  $224^{\circ}$  zeigt. Die Schmelze ist violett gefärbt. Die wäßrige Lösung reduziert Silbernitrat in der Kälte. Aus den Ergebnissen der Verbrennungen und Molekulargewichts-Bestimmungen berechnet sich für das Phenol die Formel  $C_{12}H_{10}O_4$ .

4.937 mg Sbst.: 11.89 mg  $CO_2$ , 2.14 mg  $H_2O$ . — 0.143, 0.258 mg Sbst. in 2.715, 2.84 mg Campher:  $\Delta = 9.2$ ,  $14.5^{\circ}$ .

Ber. C 66.06, H 4.8, Mol.-Gew. 218. Gef. C 65.7, H 4.85, Mol.-Gew. 229, 250.

Das Phenol wird einige Minuten mit Acetanhydrid aufgekocht, das Acetat mit Wasser ausgefällt und aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Es schmilzt bei 118° und zeigt die Zusammensetzung eines Tetraacetates  $C_{20}H_{18}O_8$ .

5.042 mg Sbst.: 11.505 mg CO<sub>2</sub>, 2.12 mg H<sub>2</sub>O. — Ber. C 62.18, H 4.66. Gef. C 62.22, H. 4.7.

Da das Phenol dem aus der Literatur bekannten 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenyl sehr ähnelte, so wurde dieses zum Vergleich dargestellt. Es wurde zu diesem Zwecke zunächst nach Limprecht<sup>6)</sup> die 4.4'-Dioxy-diphenyl-2.2'-disulfonsäure dargestellt, die dann durch Schmelzen mit Alkali in das 2.4.2'.4'-Tetraoxy-diphenyl übergeführt wurde. Das synthetische Produkt erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit dem Phenol der Kalischmelze, ebenso die beiden Acetate. Zum weiteren Vergleich wurden noch die Bromide herangezogen, die durch Zugabe von Brom zu der Eisessig-Lösung der Phenole gewonnen werden können. Sie zeigten beide den gleichen Schmp. 278°, und ihre Mischung ergab keine Schmelzpunkts-Depression.

2. Säure-Fraktion. a) Nachweis von Essigsäure: Die Bicarbonat-Lösung wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die Lösung mit Wasserdampf destilliert. Das saure Destillat wird mit sehr verdünnter Natronlauge neutralisiert und zur Trockne verdampft. 100 g des Salzes wurden mit 180 mg  $\omega$ -Brom-p-jod-acetophenon in 10 ccm 95-proz. Alkohol am Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitungsmethode<sup>7)</sup> wurde nur eine Substanz vom Schmp. 112° erhalten. Sie gab mit dem synthetischen p-Jod-phenacyl-essigester keine Depression.

2.1 mg Sbst.: 3.055 mg CO<sub>2</sub>, 0.56 mg H<sub>2</sub>O.  
 $C_{10}H_8O_3J$ . Ber. C 39.48, H 2.96. Gef. C 39.67, H 2.98.

b) Nachweis der *symm.* Kresotinsäure: Der Rückstand von der Wasserdampf-Destillation wird 5-mal mit Äther ausgeschüttelt (zurückbleibt Mutterlauge 2). Der nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibende braune Rückstand wird in heißem Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat scheidet nach dem Erkalten innerhalb einiger Stunden noch bräunliche Krystalle ab, die durch wiederholtes Umlösen aus heißem Wasser gereinigt werden. Die so erhaltene Säure  $C_8H_8O_3$  schmilzt bei 208°. Ihre wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion.

4.691 mg Sbst.: 10.835 mg CO<sub>2</sub>, 2.07 mg H<sub>2</sub>O. — 0.296, 0.243 mg Sbst. in 3.807, 3.106 mg Campher:  $\Delta = 20.3$ , 18.8°.  
 $C_8H_8O_3$ . Ber. C 63.05, H 5.25, Mol.-Gew. 152. Gef. C 63.00, H 4.93, Mol.-Gew. 153, 166.

Da die Wahrscheinlichkeit nahe lag, daß die Säure entweder mit der 1.3.5- (Schmp. 208°) oder der 1.3.4-Kresotinsäure (Schmp. 207—208°) identisch war, so wurden beide Säuren zum Vergleich dargestellt, und zwar die erstere nach der Vorschrift von Perkin<sup>8)</sup>, die letztere nach der von Borsche<sup>9)</sup>. Nur mit der *symm.* Kresotinsäure ergab die in Frage stehende Säure keine Depression. Sie ist also mit dieser identisch. Durch mehrtägiges Extrahieren der Mutterlauge 2 mit Äther konnten noch geringe Mengen einer krystallisierten Säure gewonnen werden, die mit den üblichen Nachweismitteln als Oxalsäure identifiziert wurde.

<sup>6)</sup> A. 261, 320.

<sup>7)</sup> Amer. chem. Journ. 42, 1043.

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London 95, 1895.

<sup>9)</sup> B. 36, 4361 [1903].

Oxydation des Ergochrysins mit Salpetersäure: Ergochrysin wird mit einem großen Überschuß von konz. Salpetersäure verrieben und etwa 24 Stdn. unter häufigem Reiben bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Als dann wird der Brei, der fast ganz die gelbe Farbe verloren hat, mit viel Wasser versetzt und die Krystallmasse abfiltriert. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Chloroform kann das Reaktionsprodukt in Gestalt langer, farbloser, verfilzter Nadeln vom Schmp. 260° erhalten werden. Die Substanz enthält Stickstoff und besitzt die Zusammensetzung  $C_{16}H_{15}O_2N$ .

4.295, 4.38 mg Sbst.: 8.27, 8.46 mg  $CO_2$ , 1.52, 1.60 mg  $H_2O$ . — 4.23, 3.892 mg Sbst.: 0.147, 0.136 ccm N.

Ber. C 52.59, H 4.14, N 3.83. Gef. C 52.54, 52.67, H 3.96, 4.08, N 3.92, 4.0.

Das Oxydationsprodukt ist schwer löslich in heißem Alkohol und Essigester, leichter in warmem Chloroform. In Alkalien und konz. Schwefelsäure löst es sich mit orangefarbener Farbe.

Diese Untersuchungen wurden auf Veranlassung von Prof. G. Barger, Edinburgh, begonnen, dem ich auch an dieser Stelle für seine zahlreichen Anregungen meinen ergebensten Dank sage. Zu besonderem Dank bin ich ferner der Rockefeller-Gesellschaft verpflichtet für die Gewährung eines Stipendiums, sowie den Firmen Hoffmann-La Roche und British Drug House für die gütige Überlassung von Ausgangsmaterial.

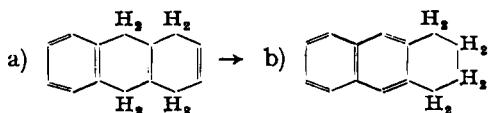
## 290. K. Fries und K. Schilling: Über den Verlauf der katalytischen Hydrierung des Anthracens.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]  
(Eingegangen am 16. August 1932.)

Nach G. Schroeter<sup>1)</sup> soll die katalytische Hydrierung des Anthracens im Sinne des folgenden Schemas erfolgen: Anthracen → Anthracen-dihydrat-9.10 → Anthracen-tetrahydrid-1.2.3.4 → Anthracen-oktahydrid-1.2.3.4.5.6.7.8. Da nach den bisherigen Erfahrungen bei allen Umsetzungen des Anthracens zuerst die Stellen 9 und 10 angegriffen werden, war die Annahme, die Hydrierung verlaufe über das 9.10-Dihydrat, von vornherein wahrscheinlich, zumal G. Schroeter das Dihydrat unter den Hydrierungsprodukten des Anthracens gefunden und den Nachweis erbracht hat, daß es bei der weiteren Hydrierung in das 1.2.3.4-Tetrahydrid (Tethracen) übergeht<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> B. 57, 2003 [1924].

<sup>2)</sup> Schroeter, a. a. O., S. 2011. Die Bildung von Tethracen (b) bei der weiteren Hydrierung des meso-Dihydrids verläuft nach Schroeters Ansicht über das Tetrahydrid a, das sich sofort in das Isomere b umlagert:



Diese Auffassung hat viel für sich. Das Bestreben, möglichst rein aromatische Ringsysteme auszubilden, treibt zu dieser Umlagerung. Es ist darum auch kein