

29. Hans Brockmann, Henning Pini und Olga v. Plotto: Über Actinomycetenfarbstoffe, I. Mitteil.: Actinorhodin, ein roter, antibiotisch wirksamer Farbstoff aus Actinomyceten.

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 19. November 1949.)

Es wurde ein *Actinomyces*-Stamm isoliert, der auf Pepton-Agar gezüchtet das Nährmedium tiefblau färbt. Der diese Blaufärbung hervorruhende Farbstoff wurde krystallisiert erhalten und als antibiotisch wirksam befunden. Als Bruttoformel wurde $C_{24}H_{22}O_{11}$ ermittelt; von den Sauerstoffatomen konnten 9 in ihrer Funktion aufgeklärt werden.

Die in der Natur, besonders im Erdboden, weit verbreiteten *Actinomyceten* (Strahlenpilze), die im System der Mikroorganismen in mancher Hinsicht eine Mittelstellung zwischen den Bakterien und Schimmelpilzen einnehmen, weisen zahlreiche Arten und Stämme auf, die eine antibiotische Wirkung gegenüber anderen Mikroorganismen zeigen¹⁾. Nur bei einer verhältnismäßig kleinen Zahl solcher Stämme ist es bisher gelungen, die Antibiotica in reiner Form abzutrennen¹⁾. Im Laufe einer eingehenden Untersuchung über antibiotisch wirksame *Actinomyceten* wurden in unserem Institut bis jetzt aus verschiedenen Bodenproben mehr als 400 Stämme isoliert²⁾), darunter auch solche, die durch die Produktion von Farbstoffen ausgezeichnet sind. Farbstoffbildende *Actinomyceten* sind häufig in der Literatur beschrieben worden^{1,3)}). Da die morphologische Kennzeichnung der *Actinomyceten* sehr schwierig ist, bietet die Produktion bestimmter Farbstoffe ein willkommenes Merkmal zur Charakterisierung einer Art oder eines Stammes, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß die Farbstoffbildung weitgehend von den Kulturbedingungen abhängen kann.

Während von den Farbstoffen der Bakterien und Schimmelpilze bereits eine größere Anzahl isoliert und in ihrer Konstitution aufgeklärt werden konnte, ist unsere Kenntnis der *Actinomyceten*-Farbstoffe dürftig. Nur zwei, das gelbe, antibiotisch stark wirksame *Actinomycin A*⁴⁾ und das rote *Litmocidin*⁵⁾ sind bisher krystallisiert erhalten worden. Über ihre chemische Konstitution und ihre biologische Bedeutung ist nichts bekannt. Wir haben den Besitz zahlreicher farbstoffbildender *Actinomyceten*-stämme benutzt, um neben der Bearbeitung der Antibiotica auch die der *Actinomyceten*-farbstoffe aufzunehmen.

¹⁾ Vergl. S. A. Waksman, *Mikrobial Antagonism and Antibiotic Substances*, New York 1947.

²⁾ Diese Arbeiten wurden von Hrn. Prof. W. Lindenbein und Frl. J. Olfermann durchgeführt.

³⁾ Vergl. z.B. R. Lieske, *Morphologie und Biologie der Strahlenpilze*, Leipzig 1921; A. E. Kriss, *Mikrobiologia* (russisch) 5, 607 [1936] (C. 1937 I, 2619).

⁴⁾ S. A. Waksman und M. Tishler, *Journ. biol. Chem.* 142, 519 [1942]; ein dem *Actinomycin A* sehr ähnliches Antibioticum wurde von H. Brockmann und N. Grubhofer aufgefunden (vergl. *Naturwiss.* 36, 376 [1949]).

⁵⁾ F. G. Gause u. M. G. Brashnikowa, *Mikrobiologia* (russisch) 15, 267, 273 [1946]; *Journ. Bacteriol.* 51, 649, 655 [1946].

Die in unserem Institut bisher isolierten, Farbstoff produzierenden Stämme⁹⁾ lassen sich in folgende Gruppen einteilen:

1.) Stämme mit an der Unterseite dunkelrotem Mycel; Pepton-Agar als Nährboden wird tiefblau gefärbt.

2.) Stämme, die einen gelben Farbstoff an die Kulturflüssigkeit abgeben, der dem Actinomycin A sehr ähnlich ist und von uns vorläufig als Actinomycin C bezeichnet wurde¹⁰⁾.

3.) Stämme, die an die Kulturflüssigkeit gelbe, in Chloroform lösliche Farbstoffe abgeben, die sich in wässriger Alkalilauge orangefarben bzw. violett lösen.

4.) Stämme, die rote, wasserlösliche, sowie rote, wasserunlösliche Farbstoffe erzeugen, die sich mit violetter Farbe in Alkalilauge lösen.

5.) Stämme, die braune, huminähnliche Stoffe produzieren.

6.) Stämme mit hellrotem Mycel, dessen Farbstoff nicht in die Kulturflüssigkeit übergeht.

Die markantesten Farbstofferzeuger sind die der Gruppe 1. Sie wurden zuerst von O. v. Plotho⁷⁾ aus Waldböden der Umgebung Göttingens isoliert. Die tiefe Blaufärbung, die sie dem Pepton-Agar verleihen, ist auf einen bei saurer Reaktion wasserunlöslichen, roten Farbstoff zurückzuführen, der von wässriger Alkalilauge mit leuchtend blauer Farbe aufgenommen wird und von uns Actinorhodin genannt worden ist⁸⁾. Seine Isolierung und Charakterisierung haben wir als erstes in Angriff genommen⁹⁾. Dabei stellte sich heraus, daß zur Gewinnung ausreichender Farbstoffmengen die Züchtung auf Kulturflüssigkeit derjenigen auf Pepton-Agar-Platten überlegen ist. Als Kohlenstoffquelle diente in diesem Fall Glycerin, als Stickstofflieferant Glykokoll. Nach einer 12- bis 14-tägigen Bebrütung bei 30° kam das Wachstum des Mycels praktisch zum Stillstand. Die Farbstoffmenge erreichte mit etwa 15% des Trockenmycels nach 24-30 Tagen ihr Maximum. Da die Reaktion der Nährflüssigkeit im Laufe der Bebrütung nicht wie beim Pepton-Agar alkalisch wird, bleibt der Farbstoff zum größten Teil im Mycel.

Zur Gewinnung des Actinorhodins wurde das Mycel kalt mit Alkohol + Äther und anschließend mit Chloroform ausgezogen. Dabei ging neben Fetten und Lipoiden ein roter Farbstoff in Lösung, der in saurer Lösung rot, in alkalischer gelb ist und nach einer in unserem Institut von E. Dietzel durchgeföhrten Untersuchung als ein Abkömmling des Prodigiosins angesehen werden muß¹⁰⁾. In zwei von O. v. Plotho isolierten Actinomycetenstämmen fand E. Dietzel diesen Farbstoff, ohne daß daneben Actinorhodin vorhanden war.

Aus dem blauen Alkaliauszug unseres Mycels ließ sich durch Ansäuern das rohe Actinorhodin als flockiger roter Niederschlag ausfällen, der getrocknet

⁹⁾ H. Brockmann u. N. Grubhofer s. Fußn. 4).

⁷⁾ Naturwiss. 34, 190 [1947]; Arch. Mikrobiol. 14, 142 [1947].

⁸⁾ H. Brockmann u. H. Pini, Naturwiss. 34, 190 [1947].

⁹⁾ Actinomycetenstämme, die rote, in alkalischer Lösung blaue Farbstoffe bilden, sind wiederholt beschrieben worden, z.B. *Actinomyces violaceus ruber* und *Actinomyces coelicolor* (vergl. Literatur von Fußn. 1) u. 3); ob einer von ihnen mit unseren Stämmen identisch ist, ließ sich bisher nicht entscheiden.

¹⁰⁾ E. Dietzel, Naturwiss. 35, 345 [1948]; Ztschr. physiol. Chem. 284, 262 [1949].

und mit Dioxan extrahiert wurde. Dabei gingen zunächst leichter lösliche Anteile mit tiefroter Farbe in Lösung, in denen wir Begleitfarbstoffe des Actinorhodins vermuteten. Eine eingehendere Untersuchung¹¹⁾ hat jedoch ergeben, daß Zersetzungprodukte des Actinorhodins vorlagen.

Bei fortgesetzter Extraktion mit frischem Dioxan erhielten wir rote Auszüge, aus denen sich nach Einengen und längerem Aufbewahren Actinorhodin in feinen, roten Nadelchen abschied. Seine Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln ist gering. Die roten Lösungen zeigen im sichtbaren Gebiet zwei deutliche Absorptionsbanden. Verhältnismäßig gut löslich ist der Farbstoff in Pyridin, in dem er aber bei längerem Erhitzen verändert wird. Das gleiche gilt für Anisol, das wir anfangs zum Umkristallisieren verwendeten. Besser eignen sich hierfür Dioxan oder Tetrahydrofuran.

Actinorhodin zersetzt sich ohne zu schmelzen von etwa 270° ab. Es unterscheidet sich dadurch von dem oben erwähnten roten, in Alkali blau löslichen Litmocidin⁶⁾, das bei 144–146° schmilzt. Unser Farbstoff läßt sich auch im Hochvakuum nicht sublimieren; er ist frei von Stickstoff, Schwefel und Halogen und enthält weder Methoxy- noch Oxymethylengruppen. Seine Elementaranalyse wurde dadurch erschwert, daß er hartnäckig Lösungsmittel festhält. Bei unseren ersten Präparaten fanden wir, wie in unserer vorläufigen Mitteilung angegeben⁸⁾, Analysenwerte, die auf die Formel $C_{23}H_{20}O_{10}$ schließen ließen. Spätere Analysen von Präparaten, die aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert und bei höherer Temperatur im Hochvakuum getrocknet waren, ergaben etwas niedrigere C-Werte. Der Mittelwert einer größeren Zahl von Analysen paßt gut auf die Formel $C_{24}H_{22}O_{11}$, die wir vorläufig unseren weiteren Untersuchungen zugrunde legen wollen. Der höhere C-Wert unserer ersten Präparate ist, wie Methoxyl-Bestimmungen ergaben, auf einen vom Umkristallisieren herrührenden Gehalt an Anisol zurückzuführen.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast oder auf ebullioskopischem Wege war wegen der geringen Löslichkeit des Farbstoffes nicht möglich. Als Lösungsmittel für eine kryoskopische Bestimmung fanden wir allein Phenol geeignet. Die darin erhaltenen Werte liegen zwischen 450 und 500 und stimmen mit dem für die Formel $C_{24}H_{22}O_{11}$ berechneten Wert 486 befriedigend überein.

Bei der Chromsäureoxydation nach Kuhn und Roth liefert Actinorhodin Essigsäure, deren Menge auf das Vorhandensein von zwei seitenständigen Methylgruppen schließen läßt. Die Zerewitinoff-Bestimmung ergab die Anwesenheit von 5 aktiven H-Atomen. Um Aufklärung über die Funktion der Sauerstoffatome zu erhalten, wurde der Farbstoff acetyliert. Dabei erhielten wir ein gelbes, krystallisiertes Acetat, das im sichtbaren Gebiet keine Absorptionsbanden mehr zeigt und drei Acetylgruppen enthält. Damit sind drei Oxygruppen im Actinorhodin nachgewiesen. Da die Acetylierung mit einer starken Farbaufhellung verbunden ist, nehmen wir an, daß mindestens zwei phenolische Oxygruppen vorhanden sind, die in α -Stellung zu den beiden Sauerstoffatomen eines Chinonsystems stehen. Dafür spricht auch der Farbumschlag

¹¹⁾ Ausgeführt von Hrn. Dipl.-Chem. V. Loescheke.

von Rot nach Blau bei alkalischer Reaktion und die Beobachtung, daß die rote Lösung des Actinorhodins in Acetanhydrid beim Erwärmen mit Pyroboracetat unter Verschiebung der Absorptionsbanden ins langwellige Gebiet blau wird, ein Verhalten, das nach O. Dimroth¹²⁾ charakteristisch für solche α -OH-Gruppen ist.

Um die Zahl der chinoiden CO-Gruppen zu ermitteln, wurde Actinorhodin mit Acetanhydrid und Zinkstaub reduzierend acetyliert. Das dabei erhaltene Reduktionsprodukt, ein hellgelbes, in Lösung blau fluoreszierendes Pulver konnte noch nicht zur Krystallisation gebracht werden. Obwohl aus diesem Grunde die Ergebnisse der Acetylbestimmung mit Vorbehalt zu bewerten sind, erlauben sie doch den Schluß, daß im Actinorhodin zwei Chinon-Sauerstoffatome vorhanden sind. Damit stimmt auch das Ergebnis der katalytischen Hydrierung überein, bei welcher der Farbstoff unter Farbumschlag von Rot nach Gelb rasch ein Mol. Wasserstoff aufnahm. Die weitere Wasserstoffaufnahme verlief sehr träge und kam nach Aufnahme eines zweiten Mols. zum Stillstand. Aus der gelben, hellblau fluoreszierenden, nach Luftzutritt wieder rot gewordenen Lösung ließ sich eine rote, krystallisierte Verbindung gewinnen, deren Absorptionsbanden etwas kurzwelliger sind als die des Actinorhodins. Die nähere Untersuchung dieses Hydrierungsproduktes steht noch aus.

Actinorhodin wird von Natriumhydrogencarbonat-Lösung mit blauvioletter, von Natronlauge mit rein blauer Farbe aufgenommen. Da es in Phosphatpuffer-Lösung vom pH 6.8 merklich löslich ist und das Acetat sich in Hydrogencarbonat löst, war anzunehmen, daß eine oder mehrere Carboxygruppen vorhanden sind. Um ihre Anwesenheit sicherzustellen, haben wir das Acetat mit Diazomethan methyliert. Das dabei erhaltene Methylierungsprodukt, das wir noch nicht krystallisiert gewinnen konnten, hat einen Methoxylgehalt, aus dem sich schließen läßt, daß Actinorhodin eine Dicarbonsäure ist. Von den 11 Sauerstoffatomen unserer Bruttoformel liegen also drei als OH-Gruppen, zwei in einem Chinonsystem und vier in Form von Carboxygruppen vor, so daß noch zwei in ihrer Funktion aufzuklären sind.

Versuche zur Methylierung des Farbstoffes haben bisher nicht zu einheitlichen Produkten geführt. Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat in alkalischer Lösung trat unter den von uns angewandten Bedingungen kein Umsatz ein. Dagegen reagierte in Äther suspendiertes Actinorhodin mit Diazomethan. Das rote, krystalline Methylierungsprodukt war wie Actinorhodin mit blauer Farbe in Alkalilauge löslich, nicht dagegen in Hydrogencarbonat-Lösung. Bei der Einwirkung von Diazomethan auf die Lösung des Farbstoffes in Dioxan entstanden verschiedene Methylierungsprodukte, deren Trennung noch nicht gelungen ist.

Gause und Brashnikowa⁵⁾ geben an, daß das von ihnen aus *Proactinomyces cyaneus antibioticus* isolierte Litmocidin die gleichen Reaktionen wie die Anthocyanidine zeigt. Für Actinorhodin läßt sich eine Anthocyanidin-Struktur mit Sicherheit ausschließen. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit

¹²⁾ O. Dimroth u. Th. Faust, B. 54, 3020 [1921].

blauer Farbe (die Absorptionsbanden der Lösung werden auf Zusatz von Bortrioxyd kurzwelliger) und ist gegen Alkali auch in der Hitze verhältnismäßig beständig. Auf Grund seines ganzen Verhaltens ist es vielmehr naheliegend, in unserem Farbstoff ein Anthrachinon-, Naphthochinon- oder Phenanthren-Derivat zu vermuten. Wir haben viel Mühe und Material darauf verwandt, durch energische Reduktion Aufklärung über das Grundgerüst zu gewinnen. Bei der Zinkstaubdestillation unter gewöhnlichem Druck und im Hochvakuum mit verschiedenen Zinkpräparaten erhielten wir weder aus dem Farbstoff selbst noch aus seinem Acetat oder dem Produkt der reduzierenden Acetylierung und Methylierung nennenswerte Mengen eines Destillates. Auch die Jodwasserstoff-Reduktion mit anschließender Dehydrierung brachte kein brauchbares Ergebnis. Danach scheint uns nur der stufenweise Abbau des Actinorhodins sowie ein optischer Vergleich seiner Acetylierungs- und Methylierungsprodukte mit entsprechenden Derivaten des Anthrachinons, Naphthochinons und Phenanthrens geeignet, um Einblick in seine Konstitution zu gewinnen^{13).}

Actinorhodin ist in Puffer-Lösungen bis zu einer Verdünnung von 1 : 100000 gegen *Staphylococcus aureus* antibiotisch, gehört also zu den schwächer wirk-samen Antibioticis.

Beschreibung der Versuche.

Kultur und Wachstumsbedingungen von Stamm 100.

Der von O. v. Plotto aus einer Waldbodenprobe isolierte *Actinomyces*-Stamm Nr. 100 wurde zunächst auf Pepton-Agar kultiviert, der sich nach einiger Zeit tiefblau färbte. Zur Gewinnung größerer Mengen Farbstoff ließen wir den Stamm auf einer Kulturlösung folgender Zusammensetzung wachsen: 2% Glycerin, 0,25% Glykokoll, 0,1% Dikaliumhydrogenphosphat, 0,2% Natriumchlorid, 0,005% Magnesiumsulfat, 0,001% Eisen(II)-sulfat, 0,001% Calciumcarbonat. Hinzugefügt wurde ein Aufguß von Maiskleie bzw. Weizenkleie. Als Kulturgefäße dienten P-Kolben¹⁴⁾, die mit jeweils 1,5 l Kulturflüssigkeit vom p_H 6,5–6,8 beschickt und im Autoklaven bei 130° sterilisiert waren. Die Brutzeit betrug 25–30 Tage bei 30°. Das nach drei bis vier Tagen in einzelnen Kolonien sichtbar werdende Mycel war nach etwa 14 Tagen zu großen inselförmigen Aggregaten zusammen gewachsen, die an der Unterseite dunkelrot gefärbt waren. Bei weiterem Wachstum verfärbten sich die Kolonien grau und rötlich. Die Kulturflüssigkeit hatte eine braunrote Farbe.

Bei Verwendung von Invertzucker als C-Quelle an Stelle des Glycerins blieb die Farbstoffbildung aus.

Bei Einstellung der Kulturflüssigkeit auf p_H 6,0 waren das Wachstum des Mycels und die Farbstofferzeugung sehr gering. Bei schwach alkalischer Reaktion (p_H 7,5) war das Wachstum gut, der Farbstoff ging mit violetter Farbe in Lösung. Bei höherem p_H wird der Farbstoff mit blauer Farbe von der Kulturflüssigkeit aufgenommen, was für die Aufarbeitung ungünstig ist. Erniedrigung der Bruttemperatur auf 20° hemmte das Wachstum des Mycels stark.

Darstellung des Actinorhodins: Aus 27 l Kulturflüssigkeit, die auf 18 P-Kolben verteilt 23 Tage bei 30° bebrütet waren, wurden 44 g trockenes Mycel mit einem colorimetrisch ermittelten Farbstoffgehalt von 15% erhalten. Das im Mörser fein zerriebene Mycel, ein violettes Pulver, wurde mehrmals kalt mit Alkohol + Äther (1 : 1) und anschließend mit Chloroform extrahiert. Die so gewonnenen Auszüge enthielten Fette, Lipide und den im allgemeinen Teil erwähnten prodigiosinähnlichen Farbstoff. Das Gewicht des Mycels nach dieser Behandlung betrug 27 g mit einem Farbstoffgehalt von 24%.

¹³⁾ Mit der Durchführung dieser Versuche sind wir beschäftigt.

¹⁴⁾ Kastenförmige, gläserne Kulturgefäße von Schott & Gen., Jena.

Beim Digerieren des Mycelpulvers mit 0.5 *n* NaOH entstand eine zunächst dunkelgrüne, an der Luft blau werdende Lösung, die nach einer halben Stunde durch ein Kolier-tuch filtriert und mit Salzsäure angesäuert wurde. Der in dunkelroten Flocken ausgefallene Rohfarbstoff wurde getrocknet, gepulvert und im Soxhlet-Apparat mit Dioxan ausgezogen. Dabei entstand zunächst eine tiefrote Lösung, aus der nach Einengen und längerem Stehenlassen Actinorhodin auskristallisierte, das durch Zersetzungprodukte dunkelrot gefärbt war. Die tiefrot gefärbten Mutterlaugen enthielten Zersetzungprodukte des Actinorhodins. Nach mehrmaligem Wechsel des Dioxans wurden im weiteren Verlauf der Extraktion die Auszüge heller und lieferten beim Einengen ein leuchtend rotes, aus feinen Nadelchen bestehendes Krystallisat. Nach Beendigung der Extraktion verblieb in der Extraktionshülse ein graues Pulver, das nicht näher untersucht wurde.

Die weitere Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren aus Anisol, aus dem sich der Farbstoff in dünnen roten Nadelchen abschied. Da bei der hohen Siedetemperatur des Anisols eine Veränderung des Farbstoffes eintreten kann, ist es zweckmäßiger, das Umkristallisieren aus Dioxan oder Tetrahydrofuran vorzunehmen; Ausb. 4.2 g. Auch bei längerem Erhitzen in Pyridin verändert sich der Farbstoff.

Actinorhodin ist praktisch unlöslich in Petroläther, Äther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff, schwerlöslich in Alkohol, Essigsäure, Aceton, Dioxan und Tetrahydrofuran, gut löslich in Pyridin, Piperidin und Phenol.

$C_{24}H_{22}O_{11}$ (486.4) Ber. C 59.26 H 4.56 5akt.H 1.0 2CH₃ 6.2

Gef. C 59.29 H 4.41 akt.H 0.9 CH₃ 6.9, 6.3*) Mol.-Gew. 465, 495**)

(Mittelwerte aus 4 Analysen von 4 aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisierten Präparaten, getr. bei 150°/0.001 Torr).

*) bestimmt durch Chromsäureoxydation als Essigsäure nach Kuhn u. Roth.

**) kryoskop. in Phenol.

Lage der Absorptionsbanden in μ .

(Schwerpunkte der Banden gemessen mit einem Prismenspektroskop.)

Lösungsmittel	μ	μ	Farbe der Lösung
Dioxan	560	523	rot
Konz. Schwefelsäure	621	573	blau
Natronlauge	641	588	blau
Konz. Schwefelsäure + Bortrioxyd	581	532	violett
Acetanhydrid	560	520	rot
Acetanhydrid + Pyroboracetat, kalt	589	541	violett-blau
Pyroboracetat nach kurzem Erwärmen ..	584	543	violett-blau

Zinkstaubdestillation: Außer käuflichem wurde elektrolytisch gewonnener Zinkstaub verwendet. In einigen Versuchen wurde ihm Natronkalk beigemischt. Die meisten Destillationen wurden im Krieger nach Kögl durchgeführt, andere im Wasserstoffstrom oder im Hochvakuum. Die Reaktionsdauer wurde variiert zwischen kurzem, schnellem und langsamem, vorsichtigem Erhitzen. In keinem Fall wurden weder aus dem Farbstoff selbst, noch aus dem Acetat oder dem Produkt der reduzierenden Acetylierung oder Methylierung nennenswerte Mengen eines Destillates erhalten. Auch die Zinkstaub-schmelze nach E. Clar¹⁵⁾ lieferte kein Ergebnis.

Katalytische Hydrierung: 65 mg Platinoxyd wurden in 1 ccm Eisessig hydriert und dann mit 100 ccm Dioxan versetzt. Nachdem dieses keinen Wasserstoff mehr aufnahm, wurden 540 mg feingepulverter Farbstoff eingetragen. Die Wasserstoffaufnahme (2 Mol.) kam nach 24 Stdn. zum Stillstand. Bis zum Verbrauch von 1 Mol. war die Aufnahme eine sehr schnelle. Die gelbe, hellblau fluoreszierende Lösung wurde bei Luftzutritt wieder rot. Beim Einengen i. Vak. schied sich das Hydrierungsprodukt in roten Nadeln ab (150 mg). Aus der Mutterlauge wurden weitere krystallisierte Fraktionen neben amorphen Produkten erhalten.

¹⁵⁾ B. 72, 1645 [1939].

Actinorhodinacetat: 20 ccm Acetanhydrid (einen Tropfen konz. Schwefelsäure enthaltend) wurden auf dem Wasserbad erwärmt und anteilweise mit insgesamt 200 mg Actinorhodin versetzt, wobei unter Umschütteln jeweils die Auflösung des Farbstoffes abgewartet wurde. Zum Schluß wurde noch $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt und die gelbbraune Lösung dann in die gleiche Menge Wasser gegeben. Nach Zersetzung des Anhydrides verdünnte man mit dem achtfachen Volumen heißen Wassers, worauf sich beim Abkühlen das Acetat krystallin abschied. Zur Reinigung wurde aus verd. Eisessig umkrystallisiert. Blaßgelbe, büschlig vereinte Nadelchen, die sich beim Erhitzen von 260° ab ohne Schmelzpunkt zersetzen. Löslich in Pyridin und Eisessig, wenig löslich in Aceton, Essigester und Alkohol.



30. Hans Waldmann und Rudolf Stengl: Cyananthracene, II. Mitteilung*).

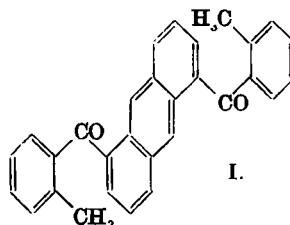
[Aus dem ehemaligen Institut für Organische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule Prag.]

(Eingegangen am 17. November 1949.)

Durch Kochen mit Phthalsäureanhydrid oder mit seinen höher-siedenden Chlor-Derivaten wurden aus verschiedenen Anthracen-carbonsäureamiden glatt die entsprechenden Nitrile gewonnen.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß man Nitrile aus den Säureamiden durch Kochen mit Phthalsäureanhydrid gewinnen kann. In Fortsetzung dieser Arbeit wurden noch weitere Anthracen-nitrile dargestellt. Der Weg führte von den entsprechenden Anthracen-carbonsäuren über die Säurechloride zu den Säureamiden, die dann beim Kochen mit Phthalsäureanhydrid die Nitrile lieferten. Die Anthracen-carbonsäurechloride wurden aus den Anthracen-carbonsäuren mit Thionylchlorid in Chlorbenzol besonders glatt und sehr rein erhalten.

Durch Umsetzung des 1,5-Dicyan-anthracens und des Anthracen-dicarbon-säure-(1,5)-dichlorids mit *o*-Tolylmagnesium-bromid wurde das 1,5-Di-*o*-tolyl-anthracen (I) erhalten.



Nach der Elbs'schen Synthese ließ sich dieses zum *trans-bisang.*-Dinaphtho-anthracen kondensieren, das von R. Scholl²⁾ bereits auf andere Weise dargestellt worden war.

*) Auszug aus der Dissertat. von R. Stengl, Prag 1939. Die Anthracen-dicarbon-säuredichloride oder Anthracen-dinitrile bildeten das Ausgangsmaterial für weitere hochmolekulare Kohlenwasserstoffe analog der beschriebenen Synthese des *trans-bisang.*-Dinaphtho-anthracens. Durch äußere Umstände gingen alle Unterlagen in Prag 1945 verloren. ¹⁾ H. Waldmann u. A. Oblath, B. 71, 366 [1938]. ²⁾ B. 65, 1396 [1932].