

60. Otto Dimroth, Otto Friedemann und Hans Kämmerer: Die Acetylierung der Oxy-anthrachinone und über Anthradichinone.

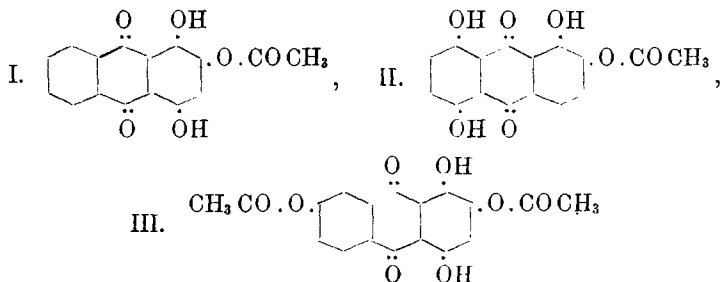
(Eingegangen am 4. Februar 1920.)

In der vorhergehenden Abhandlung wurde mitgeteilt, daß die Carminsäure, die bei der vollständigen Acetylierung — mit Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure oder Chlorzink — eine Octaacetylverbindung gibt, bei gelinderer Einwirkung — Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad — nur 6 Acetylgruppen eintreten läßt, und zwar bleiben die beiden in 1.4-Stellung befindlichen Hydroxylgruppen frei, was daraus hervorgeht, daß die Hexaacetylverbindung zu einem Dichinon oxydiert werden kann. Da es für die Klarstellung der Konstitution der Carminsäure wesentlich war, ihre Eigenschaften in allen Einzelheiten auf solche der synthetisch zugänglichen Oxy-anthrachinone zurückzuführen, haben wir einige Versuche über die Acetylierung der Oxy-anthrachinone angestellt. Es ergab sich, daß in Anthrachinon-Derivaten allgemein die α -ständigen Hydroxylgruppen sehr viel träger acetyliert werden als die β -ständigen. Dies stimmt mit einer Erfahrung überein, die Graebe bei der Methylierung der Oxy-anthrachinone gemacht hatte: α -ständige Hydroxylgruppen werden sowohl mit Jodmethyl wie mit Methylsulfat entweder nicht oder nur sehr unvollkommen methyliert. Bei der Acetylierung tritt scharf hervor, daß es sich nur um allerdings sehr bedeutende Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit handelt.

Während 2-Oxy-anthrachinon schon durch kurzes Erwärmen auf Wasserbad-Temperatur acetyliert wird, bleibt 1-Oxy-anthrachinon unter diesen Umständen unverändert. Chinizarin mit seinen beiden α -ständigen Hydroxylgruppen wird durch kurzes Kochen mit Essigsäure-anhydrid nicht verändert. Vom Alizarin hat schon W. H. Perkin¹⁾ festgestellt, daß durch kurzes Kochen nur die in 2 befindliche Hydroxylgruppe acetyliert wird, während die Darstellung der Diacetylverbindung — ohne Katalysator — lange andauerndes Kochen erfordert. Auch das Purpurin läßt sich stufenweise acetylieren, und zwar tritt die erste Acetylgruppe in die β Stellung (Formel I). Eine bequeme Methode zur Darstellung der β -acetylierten Oxy-anthrachinone besteht darin, daß man auf ihre Lösung in Pyridin die für die Anzahl der β -ständigen Hydroxylgruppen berechnete Menge Essigsäure-anhydrid in der Kälte einwirken läßt. Da weiterer Zusatz von Essigsäure-anhydrid unter

¹⁾ Soc. 30, 578 [1876]; vergl. A. G. Perkin, Soc. 75, 447 [1899].

denselben Bedingungen auch die α -ständigen Hydroxyle acetyliert, ist deutlich, daß es sich nur um verschiedene Reaktionsgeschwindigkeiten handelt. So entsteht aus Alizarin-Bordeaux eine Mono- (II.), aus Oxy-anthrapurpurin eine Diacetylverbindung (III.).



Die Konstitution ergibt sich bei dem Monoacetyl-purpurin aus der Oxydation zu einem Dichinon, das dem vor kurzem beschriebenen Chinizarinchinon in allen Stücken gleicht. Auch das Diacetyl-anthrapurpurin läßt sich zu einem Dichinon oxydieren während das Monoacetyl-bordeaux sehr leicht weiter oxydiert wird. Bei dieser Gelegenheit haben wir die Darstellungsmethode für das Chinizarinchinon¹⁾ wesentlich verbessert, indem wir in dem Bleitetraacetat ein sehr bequemes Oxydationsmittel fanden und haben auch die Bromsubstitutionsprodukte des Chinizarinchinons dargestellt.

Versuche.

Acetylierung von 1- und 2-Oxy-anthrachinon: Je 0.5 g der beiden Oxy-anthrachinone wurden mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid 10 Minuten gekocht. Beim Erkalten krystallisiert einerseits reines 1-Oxy-anthrachinon, andererseits reines Acetyl- β -oxy-anthrachinon aus. Durch 6-stündiges Kochen mit Essigsäure-anhydrid wird auch das 1-Oxy-anthrachinon zum größten Teil in die Acetylverbindung übergeführt.

2-Acetyl-purpurin²⁾. 10 g Purpurin werden in 100 ccm wasserfreiem Pyridin in der Hitze gelöst; zu der abgekühlten, übersättigten Lösung gibt man, ehe die Substanz wieder auskrystallisiert, unter lebhaftem Schütteln tropfenweise 4 ccm Essigsäure anhydrid. Nach 1 Stde. spritzt man mit Wasser aus, saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser nach, trocknet im Exsiccator und krystallisiert aus Benzol um. Orangefarbene Krystalle vom Schmp. 172—173°. Die Reinheit der Substanz erkennt man am besten, wenn man eine Probe

¹⁾ Lesser, B. 47, 2526 [1914]; O. Dimroth und Schultze, A. 411, 345 [1915].

²⁾ O. Friedemann.

in Chloroform löst und mit 10-proz. Dinatriumphosphatlösung durchschüttelt. Wenn die Lösung angefärbt wird, so verrät dies eine Beimengung von nichtacetyliertem Purpurin. Dagegen wird das 2-Acetyl purpurin durch konz. Sodalösung ausgeschüttelt und die Chloroformlösung entfärbt, während Triacetyl-purpurin im Chloroform mit gelber Farbe gelöst bleibt.

0.2661 g Sbst.: 0.6289 g CO_2 , 0.0876 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6$. Ber. C 64.41, H 3.38.

Gef. » 64.46, » 3.68.

Acetylbestimmung. (Durch Verseifung mit Natronlauge in Wasserstoff-Atmosphäre.) 0.6940 g Sbst.: 23.35 ccm $\text{N}/_{10}\text{-Ba(OH)}_2$. Ber. 23.28 ccm.

2-Acetyl-purpurin ist löslich in heißem Benzol und Eisessig, schwerer löslich in Alkohol; charakteristisch ist die dem Chinizarin ähnliche Fluoreszenz dieser Lösungen.

2. Acetyl-alizarinbordeaux¹⁾. 1 g Bordeaux, in 10 ccm Pyridin gelöst, zur abgekühlten, übersättigten Lösung 0.4 g Essigsäure-anhydrid zugetropft; beim Stehen krystallisiert die Acetylverbindung langsam aus. Krystallisiert aus Xylol in zinnoberroten Nadeln, zuweilen auch in hellroten Krystallen vom Schmp. 246—247°.

Acetylbestimmung. 0.2995 g Sbst. verbrauchten 9.69 ccm $\text{N}/_{10}\text{-Ba(OH)}_2$. Ber. 9.53 ccm.

2.7-Diacetyl-oxyanthrapurpurin¹⁾. 3 g Oxy-anthrapurpurin in 15 ccm Pyridin, dazu nach dem Abkühlen 2.4 g Essigsäure-anhydrid. Die Lösung erstarrt nach mehreren Stunden zu einem Krystallbrei. Man versetzt unter Kühlung mit überschüssiger, verdünnter Essigsäure, saugt ab und krystallisiert aus Eisessig um. Orangefarbene Nadeln vom Schmp. 224—225°. Leicht löslich in Essigester; die Lösung wird beim Durchschütteln mit Natriumacetat-Lösung nicht gefärbt, mit Dinatriumphosphat hellrot, mit Sodalösung rot. Nicht acetyliertes Oxy-anthrapurpurin wird unter gleichen Umständen durch Natriumacetat hellrot, durch Natriumphosphat rot und durch Soda blaurot gefärbt.

0.1543 g Sbst.: 0.3448 g CO_2 , 0.0444 g H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_8$. Ber. C 60.67, H 3.39.

Gef. » 60.96, » 3.22.

Acetylbestimmung. 0.2001 g Sbst.: 10.97 ccm, 0.1510 g Sbst.: 8.32 ccm $\text{N}/_{10}\text{-Ba(OH)}_2$. Ber. 11.23 und 8.48 ccm.

Chinizarinchinon (1.4.9.10-Anthradichinon)²⁾.

Bei einer Wiederholung der Darstellung des Chinizarinchinons nach der von Dimroth und Schultze beschriebenen Methode fanden

¹⁾ H. Kämmerer.

²⁾ O. Friedemann.

wir, daß zuweilen nur ein Teil des Dichinons sich in der Eisessiglösung vorfand, ein anderer Teil dagegen in krystallisierter Form ungelöst blieb. Das gab uns Veranlassung, das Verfahren besser auszuarbeiten, so daß nunmehr die Substanz leicht in beliebigen Mengen hergestellt werden kann. Man kann entweder mit Bleisuperoxyd oder bequemer mit Bleitetraacetat oxydieren.

Oxydation mit Bleisuperoxyd. 30 g reines, durch Ausfällen aus der Lösung in konz. Schwefelsäure mit Wasser in fein verteilter Form erhaltenes, trocknes Chinizarin wird in 300 ccm trockenem Trichlor-äthylen suspendiert, 90 g möglichst aktives Bleisuperoxyd zugesetzt und durch Schütteln an der Maschine unter Zusatz von Glasperlen zu einer homogenen Masse verteilt; dann impft man mit Krystallen des Dichinons und gibt nun unter ständigem Schütteln in Pausen von 20 Minuten je 5 ccm Eisessig zu, bis eine herausgenommene Probe, auf dem Objektträger mit Trichlor-äthylen verrieben, nach dem Verdunsten nicht mehr die gelben Platten des Chinizarins, sondern nur mehr die farblos aussehenden Nadeln des Dichinons erkennen läßt. Das Gemenge von Chinon, Bleiacetat und überschüssigem Bleisuperoxyd wird abgenutscht, mit wenig Äther gewaschen und durch einen Ventilator an der Luft völlig getrocknet. Hierauf trägt man die Masse unter Turbinieren in 400 ccm trocknes, auf 80° erwärmtes Nitro-benzol ein, welches das Dichinon rasch aufnimmt. Nach 2—3 Minuten saugt man durch eine vorgewärmte Nutsche ab. Aus dem Filtrat krystallisiert beim Erkalten das Chinizarinchinon reichlich aus. Durch Zugabe des doppelten Volumens Schwefelkohlenstoff wird die Ausbeute noch vergrößert; sie beträgt 50% der Theorie. Wenn die Krystalle noch rötlichgelb aussehen, was auf eine Verunreinigung durch Chinizarin schließen läßt, krystallisiert man sie ein zweites Mal aus 10 Tln. trockenem Nitro-benzol bei einer 85—90° nicht übersteigenden Temperatur um, bis sie eine strohgelbe Farbe mit einem Stich in das Grünliche haben. Wenn dies der Fall ist, kann man sicher sein, daß die Titration den richtigen Oxydationswert ergibt.

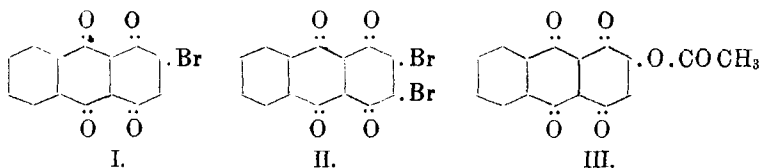
Darstellung mit Bleitetraacetat. Da die Handelspräparate des Bleisuperoxyds oftmals sehr wenig aktiv sind, was zu ärgerlichen Mißerfolgen führt, haben wir mit sehr gutem Erfolge uns des Bleitetraacetates, $\text{Pb}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_4$, als Oxydationsmittels bedient, das, so viel uns bekannt ist, bis jetzt noch nicht als Oxydationsmittel verwendet worden ist. Die von Hutchinson und Pollard¹⁾ angegebene Darstellungsmethode haben wir, wie folgt, modifiziert:

¹⁾ Soc. 69, 221 [1896]; vergl. Colson, C. r. 136, 675 [1903].

In 1 l Eisessig, der auf dem Sandbad auf 80° erwärmt wird, trägt man unter Turbinieren 200 g reine Mennige in sehr kleinen Portionen ein, wobei man die Temperatur nicht höher steigen läßt. Aus der nur durch ein wenig Bleisuperoxyd getrübten, allenfalls filtrierten Lösung krystallisiert beim Erkalten das Tetraacetat in weißen Nadeln aus und kann nach dem Auswaschen mit etwas Eisessig und Trocknen im Exsiccator ohne weiteres Verwendung finden.

Man oxydiert das Chinizarin, indem man 20 g desselben in einer Reibschale mit 50 ccm Eisessig übergießt und 40 g Bleitetraacetat einrührt. Nach etwa 5 Minuten erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei von Nadeln des Dichinons. Obwohl diese, unter diesen Bedingungen erhalten, nicht strohgelb sind, sondern eine rotbraune Farbe haben, sind sie doch reines Dichinon. Es wird noch etwa 10 Minuten weiter gerührt, bis die oben angegebene Probe das völlige Verschwinden des Chinizarins anzeigt, oder bis eine Probe, in kaltem Eisessig gelöst, sich auf Wasserzusatz nicht mehr trübt, dann saugt man auf einer Nutsche scharf ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet auf Ton und im Exsiccator. Die Ausbeute beträgt nach dem Umkrystallisieren aus Nitro-benzol 65% der Theorie.

Mono- (I.) und Dibrom-chinizarinchinon (II.).



2 g Monobrom-chinizarin, dargestellt nach Liebermann¹⁾ und aus Schwefelsäure umgefällt, gewaschen und getrocknet, wird in 50 ccm Eisessig suspendiert und mit 3.2 g Bleitetraacetat versetzt. Man impft mit Krystallen von Dichinon, die man sich vorher in einem Reagensglas-Versuch bereitet hat und schüttelt 2 Stdn., bis alles in die braungelben Chinon-Krystalle umgewandelt ist, saugt ab, wäscht mit Eisessig und Wasser, trocknet auf Ton und im Exsiccator und krystallisiert aus 50 Tln. Benzol um. Das 3-Brom-1.4.9.10-Anthradichinon bildet strohgelbe, flache Nadeln, die bei 212–214° unter Zersetzung schmelzen. Es zeigt alle Chinonreaktionen, oxydiert nicht nur Jodwasserstoff zu Jod, sondern auch Bromwasserstoff zu Brom und wird durch schwellige Säure wieder zu Brom-chinizarin reduziert.

Bestimmung des Oxydationswertes. 0.5 g Kaliumjodid werden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit 50 ccm Eisessig versetzt, 0.2048 g Sbst

¹⁾ B. 33, 1658 [1900].

zugegeben und $\frac{1}{4}$ Stde. auf der Maschine geschüttelt. Dann wird mit Wasser verdünnt und mit Thiosulfat titriert. Verbraucht 12.8 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat, ber. 12.9 ccm.

Dibrom-chinizarinchinon wird in ganz analoger Weise aus Dibrom-chinizarin¹⁾ erhalten, nur wird dies wegen seiner Schwerlöslichkeit bei Zimmertemperatur von dem Oxydationsmittel nur langsam angegriffen. Da aber dies Dichinon viel beständiger ist, kann man ohne Gefahr die Oxydation bei 50—60° zu Ende führen. Sie verträgt sogar das Trocknen bei 120°. Man krystallisiert aus 60 Tln. Nitro-benzol bei 100° um. Gelbgrüne, 6-seitige Blättchen, die sich bei 300° rot färben, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln, durch schweflige Säure in Eisessig-Suspension zu Dibrom-chinizarin reduzierbar. Macht aus Bromwasserstoff Brom frei, wird von kalter, konz. Schwefelsäure nur langsam angegriffen, beim Erwärmen aber mit der Farbe des Dibromchinizarins gelöst.

Oxydationswert: 0.2014 g Sbst.: 10.2 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat. Ber. 10.2 ccm.

2-Acetyl-purpurinchinon (III.)²⁾.

Darstellung mit Bleisuperoxyd. 2-Acetyl-purpurin wird in den Zustand feiner Verteilung gebracht, indem man es in heißem Eisessig löst, in kaltes Wasser eingießt, filtriert und bei 120° trocknet. 5 g werden mit 30 ccm trockenem Benzol, 15 g Bleisuperoxyd und einer genügenden Menge Glasperlen geschüttelt, mit Chinon geimpft und bei einer 10—15° nicht übersteigenden Temperatur 4 ccm Eisessig portionenweise zugegeben. Wenn das mikroskopische Bild der mit Benzol verriebenen Probe erkennen läßt, daß die ursprünglichen gelben Krystalle verschwunden sind, wird abgesaugt, mit wenig trockenem Äther nachgewaschen und getrocknet. Sodann rührt man bei 60° in 50 ccm Nitro-benzol ein, saugt baldmöglichst ab, verdünnt das Filtrat mit Schwefelkohlenstoff und kühlt es auf 0° ab. Ausbeute 1.5 g. Grünstichig strohgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 167—168°; löslich in Nitro-benzol mit gelber Farbe, schwerer löslich in Eisessig und Alkohol, sehr schwer in Äther und Ligroin. Die Eisessiglösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar, auf Zusatz von schwefliger Säure scheidet sich Acetyl-purpurin ab, zeigt alle Chinonreaktionen.

0.2010 g Sbst.: 0.4719 g CO₂, 0.0542 g H₂O.

C₁₆H₈O₆. Ber. C 64.86, H 2.72.

Gef. » 64.91, » 3.02.

Oxydationswert: 0.1535 g Sbst.: 10.1 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat. Ber. 10.37 ccm.

¹⁾ O. Friedemann.

²⁾ B. 33, 1658 [1900].

Darstellung von Acetyl-purpurinchinon mit Bleitetraacetat. 1 g Acetyl-purpurin wird mit 5 ccm Eisessig und 1.7 g Bleitetraacetat in einer Reibschale verrieben. Nach etwa 5 Minuten erhält man einen Krystallbrei von strohgelbem Dichinon; nach weiteren 10 Minuten wird abgesaugt und wie oben weiter verarbeitet. Die Ausbeute beträgt 0.6 g umkrystallisierte Substanz.

1.2.3.4-Tetraoxy-anthrachinon aus Purpurinchinon.

Wie Chinizarinchinon in Purpurin, so geht Purpurinchinon nach dem Thieleschen Verfahren in Tetraoxy-anthrachinon über. Zu diesem Zwecke wird 1 g 2-Acetyl-purpurinchinon in 30 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert und zuerst mit 1 Tropfen rauch. Schwefelsäure, dann allmählich mit 1 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Die Substanz geht langsam in Lösung. Man gießt auf Eis und krystallisiert das Tetraacetyl-tetraoxy-anthrachinon aus Benzol um. Schmelzpunkt übereinstimmend mit der Angabe von Smala¹⁾ bei 205°. Durch Verseifen mit Natronlauge unter Luftabschluß erhält man das reine Tetraoxy-anthrachinon, das durch Vergleich mit einem von den Farbenfabriken vorm. F. Baeyer & Co. in liebenswürdiger Weise überlassenen Präparate identifiziert wurde.

Dichinon aus Diacetyl-oxy-anthrapurpurin.

0.5 g Diacetylverbindung wurden in 20 ccm siedendem Eisessig gelöst und zu dem durch rasches Abkühlen erhaltenen Krystallbrei 1.3 g Bleitetraacetat zugegeben. Die Substanz geht langsam mit blasser Farbe in Lösung; diese zeigt die Chinonreaktionen, wird durch schweflige Säure wieder zum Ausgangsmaterial zurückreduziert, doch ist das Chinon nicht sehr stabil und wurde nicht in krystallisiertem Zustande isoliert. Durch überschüssiges Bleitetraacetat wird es allmählich unter Zerstörung des Anthrachinonringes weiteroxydiert.

¹⁾ Dissertation, Gießen 1899; C. 1899, II, 966, D. R.-P. 86968 und 102638.