

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1934, Nr. 12.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

5. Dezember.

386. Harry Raudnitz und Erwin Stein: Über das Alkannin (III. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutsch. Universität Prag.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1934.)

Durch unsere erste Mitteilung über die Konstitution des Alkannins sahen sich zuerst H. Dieterle, A. Salomon und E. Nossek²⁾, später Mangesh V. Betrabet und Gopāl Chandra Chakravarti³⁾ zur Veröffentlichung ihrer Untersuchungs-Ergebnisse veranlaßt, auf Grund deren erstere Autoren zur Aufstellung einer Formel $C_{15}H_{14}O_4$, letztere zur Aufstellung einer Formel $C_{30}H_{26}O_8$ gelangten. Schon in unserer ersten Mitteilung haben wir auf die schwierige Reinigung des Alkannins hingewiesen; aber ebensowenig wie uns bisher, ist obigen Autoren bis jetzt die Reindarstellung des Farbstoffes gelungen. Im Verlaufe unserer Untersuchung zeigte sich, daß durch Anwendung eines kleinen Kunstgriffes die Schwierigkeit leicht überwunden werden kann. Wie bei früherer Gelegenheit, lag auch diesmal unserer Untersuchung ein von der Firma E. Merck in den Handel gebrachtes Präparat „Alkannin-Indicator pro analysi“ zugrunde. Durch Darstellung des Nickelsalzes, Reinigung desselben durch Extraktion mit Wasser, Alkohol und Benzol und vorsichtiges Zerlegen mit 1-proz. methylalkohol. Salzsäure konnte das Alkannin in derben, dunkelfarbenen Krystallen erhalten werden. Durch mehrfaches Umlösen aus einem Äther-Alkohol-Gemisch haben wir das Roh-Krystallinat weiter gereinigt und auf diese Weise den Farbstoff erstmalig als wohldefinierte, einheitliche und prachtvoll krystallisierte Substanz gewonnen. Aus konz. Lösung scheidet er sich in sternförmig gruppierten, feinen Nadelchen ab (Abbild. 1), die, auf das Filter gebracht, kupferbronze-farben sind; aus verd. Lösung hingegen erhält man das Alkannin nach längerem Stehen in der Kälte in zentimeterlangen, dunkelroten, lebhaft glänzenden Spießen (Abbild. 2). Die Substanz, deren Schmelzpunkt bei 109° (unkorr.) liegt, hat nach dem Trocknen im Hoch-Vakuum sowohl bei $15-20^{\circ}$ als auch bei $80-90^{\circ}$ die konstante Zusammensetzung $C_{17}H_{18}O_5$.

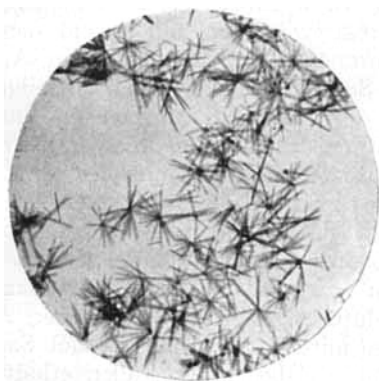
Gestützt auf die spektroskopische Untersuchung von Chinizarin, 5-8-Tetrahydro-chinizarin, Naphthazarin und Alkannin, auf die Boracetat-

¹⁾ I. Mitteil.: B. **64**, 1835 [1931]; II. Mitteil.: B. **65**, 159 [1932].

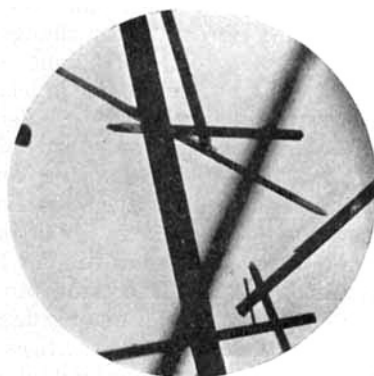
²⁾ B. **64**, 2086 [1931].

³⁾ Journ. Indian Inst. Science (A) **16**, 41—51 [1933] (C. **1933**, II 3136).

Methode von Dimroth, sowie die Ergebnisse der thermischen Zersetzung des Alkannins, bei der eine Substanz vom Naphthazarin- und nicht, wie Dieterle und Mitarbeiter annehmen, vom Chinizarin-Typus entsteht, haben wir das Alkannin bereits seinerzeit als Naphthazarin-Abkömmling erkannt, wodurch 10 Kohlenstoffatome festgelegt erscheinen. Durch den überraschenden Nachweis einer Methoxylgruppe war ein weiteres Kohlenstoffatom sichergestellt, während die restlichen 6 Kohlenstoffatome einer Seitenkette zugehören müssen, die, wie durch katalytische Hydrierung bewiesen wird, eine Äthylen-Lücke enthält. Wird Alkannin in Gegenwart von Platin hydriert, so werden 7 Mole Wasserstoff verbraucht, was mit der Reduktion des Chinons, der Absättigung einer Äthylen-Lücke und der vollständigen Hydrierung des Naphthalin-Ringes im Einklang steht. Auch die Bildung von Anthracen resp. β -Methyl-anthracen⁴⁾, wie sie bei der Zinkstaub-Destillation des Alkannins beobachtet wurde, rechtfertigt die Annahme einer Seitenkette. Um einen Einblick in die Struktur dieser Seitenkette zu gewinnen, haben wir Alkannin dem Ozon-Abbau unterworfen, wobei wir 0.7 Mol. Aceton fassen konnten. Dadurch ist einerseits die Lage der Äthylen-Lücke, andererseits die endständige Verzweigung der Seitenkette bewiesen.



Abbild. 1.

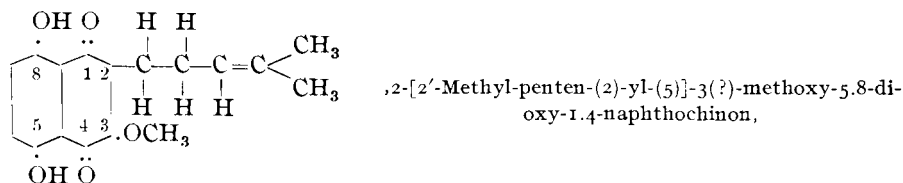


Abbild. 2.

Die Funktion von 4 Sauerstoff-Atomen konnte in Übereinstimmung mit den Ergebnissen unserer früheren Untersuchung dahin bestätigt werden, daß 2 als Hydroxyl- und 2 als Chinon-Sauerstoffe vorliegen. Bei der reduzierenden Acetylierung werden 4 Acetylgruppen aufgenommen, und das Resultat der Elementaranalyse des bei 133–134° (unkorr.) schmelzenden farblosen Tetraacetyl-dihydro-alkannins ist als weitere Stütze der von uns für Alkannin ermittelten Summenformel anzusehen. Durch den Nachweis einer Methoxylgruppe ist auch die Funktion des fünften Sauerstoffatoms sichergestellt.

⁴⁾ B. 20, 2428 [1887]. — Die Bildung von β -Methyl-anthracen muß auf Wanderung der α -ständigen Methylgruppe zurückgeführt werden, wie eine solche auch von O. Fischer, Journ. prakt. Chem. [2] 83, 201 [1911], beobachtet wurde.

Auf Grund dieser Beobachtungen erteilen wir dem Alkannin die nachstehende Konstitutionsformel:



in der vorläufig nur die Stellung der Methoxylgruppe ungewiß ist. Durch Aufstellung dieses Strukturbildes tritt aber das Alkannin in nahe Beziehung zu einem von Rikô Majima und Chika Kuroda⁵⁾ isolierten und in seiner Konstitution aufgeklärten Farbstoff aus *Lithospermum Erythrorhizon*, dem sogen. Shikonin, das als 2-[2'-Methyl-penten-(2)-yl-(5)]-3.5.8-trioxy-1.4-naphthochinon anzusehen ist, sich also vom Alkannin nur durch die unverätherte Hydroxylgruppe in 3-Stellung unterscheidet. Während Shikonin beim Erhitzen teilweise zu Shikizarin, dem 1-Methyl-chinizarin, cyclisiert wird, konnte beim Alkannin ein derartiger Ringschluß niemals beobachtet werden, was mit großer Wahrscheinlichkeit seine Ursache in der 3-ständigen Methoxylgruppe hat. In einer nächsten Mitteilung hoffen wir, auch darüber jeden Zweifel beseitigen zu können.

Beschreibung der Versuche.

Alkannin-Gewinnung.

100 g Alkannin (Indicator pro analysi von E. Merck) werden in 1 l Alkohol in der Wärme gelöst und nach Zusatz von 65 g fein pulverisiertem Nickelacetat 6 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Die dunkelrote Farbe der Alkannin-Lösung schlägt in eine indigoblaue um, und es beginnt die Abscheidung des Nickel-Alkannins. Das Nickelsalz wird nach Ablauf obiger Zeit möglichst rasch abgesaugt und der dunkelblaue Niederschlag solange mit kochendem Wasser extrahiert, bis der Nickel-Überschuß und die wasser-löslichen Verunreinigungen völlig entfernt sind, wozu es einer 4–5-maligen Wasser-Behandlung bedarf. Um das Nickelsalz von seinem wachsartigen Begleiter — nach einer Untersuchung von Mangesh V. Betrabet und Gopâl Chandra Chakravarti⁶⁾ handelt es sich in der Hauptsache um Cerotinsäure-carnaubylester — zu befreien, wird es 5-mal mit siedendem Alkohol extrahiert. In der Extraktions-Flüssigkeit scheidet sich allmählich das in kaltem Alkohol schwerlösliche Wachs ab, dessen Gesamtmenge jedoch bei Verwendung des Merck-Präparates sehr bescheiden ist. An die Alkohol-Extraktion schließt sich eine 3-malige Behandlung mit Benzol an. Das getrocknete Nickelsalz, dessen Gewichtsmenge von Fall zu Fall variiert, wird mit jener Menge 1-proz. methylalkohol. Salzsäure versetzt, die gerade zur Zerlegung notwendig ist, d. h. bis die Farbe nach rot umschlägt. Nach 1-maligem, ganz kurzem Aufkochen — längeres Kochen ruft Veränderung des Alkannins hervor, die sich in einer grünen Lösungsfarbe in

⁵⁾ Acta phytochim. **1**, 43–65 [1922] (C. **1922**, III 677–678).

⁶⁾ Journ. Indian Inst. Science (A) **16**, 52–53 [1933] (C. **1933**, II 3137).

Alkali zu erkennen gibt (Alkannin-Grün) — wird die Lösung im Eisschrank erkalten gelassen. Nach längerem Stehen scheidet sich das Alkannin in derben, dunklen Krystallen ab, die zur weiteren Reinigung aus einem Äther-Alkohol-Gemisch (10% Äther) umkrystallisiert werden. Nach 10-maligem Umlösen kann das Alkannin in kupferbronze-farbenen, feinen Nadelchen aus konzentrierter, in zentimeterlangen, dunkelroten, lebhaft glänzenden Spießen aus verd. Lösung erhalten werden. Schmp. 109° (unkorr.)

Zur Analyse wurde die Substanz im Hoch-Vakuum bei 15—20° über Phosphor-pentoxyd getrocknet. 3.510, 4.660 mg Sbst.: 8.703, 11.500 mg CO₂, 1.907, 2.530 mg H₂O

C₁₇H₁₈O₅ (302.14). Ber. C 67.52, H 6.00.

Gef. „ 67.62, 67.31, „ 6.08, 6.08.

Die gleiche Substanz im Hoch-Vakuum bei 80—90° über Phosphor-pentoxyd getrocknet: 4.292 mg Sbst.: 10.600 mg CO₂, 2.320 mg H₂O. — 5.098 mg Sbst.: 3.889 mg AgJ.

C₁₇H₁₈O₅ (302.14). Ber. C 67.52, H 6.00, OCH₃ 10.27.

Gef. „ 67.36, „ 6.05, „ 10.08⁷⁾.

Katalytische Hydrierung: 30.102 mg Alkannin werden in 10 ccm Eisessig (Merck, pro analysi) gelöst und unter Verwendung von 0.1 g Platin-oxyd der Hydrierung bei 15—20° unterworfen, wobei nach einigen Stunden die für 7 Mole berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen wird. In der ersten Viertelstunde verschwindet die rote Farbe, im Verlaufe der weiteren Hydrierung wird die gelbgrüne Lösung vollkommen farblos. Das ölige Hydrierungsprodukt wird durch Sauerstoff-Einwirkung nicht mehr zum Chimon oxydiert.

30.102 mg Sbst.: 17.3 ccm H₂-Verbrauch (18.5°, 796 mm); ber. für 7 $\frac{1}{2}$ 17.0 ccm.

Aceton-Bestimmung⁸⁾ beim Alkannin-Abbau: Alkannin wird in Eisessig pro analysi Merck (592.3 mg Sbst. in 20 ccm Eisessig) solange ozonisiert, bis vollkommene Lösung und Entfärbung der Substanz eintritt (Apparatur und Beschreibung der Methode: Grignard u. Dœuvre⁹⁾, Escourrou¹⁰⁾). Die Eisessig-Lösung samt Vorlagen wird nun quantitativ in einen 500-ccm-Rundkolben gespült und unter Rückfluß $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Hierauf wird die Hälfte der Flüssigkeit an der Kolonne abdestilliert, das Destillat zur Oxydation der Aldehyde mit 4 g HgO und 10 ccm Perhydrol $\frac{1}{2}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Hiernach wird neuerlich an der Kolonne abdestilliert und in dem auf 200 ccm aufgefüllten Destillat, das nunmehr frei von störenden Begleitern ist, das Aceton jodometrisch¹¹⁾ bestimmt.

50 ccm dieser Lösung verbrauchten 20.7 ccm 0.1-n. Jodlsg. Für die gesamte Alkannin-Menge bei Bildung von 1 Mol Aceton ber. 113.79 mg Aceton; gef. 80.12 mg Aceton, d. i. 70.4 % d. Th.

Reduzierende Acetylierung: 2 g Alkannin werden mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid und 5 g wasser-freiem Natriumacetat unter allmählichem Zusatz von 10 g Zinkstaub 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird

⁷⁾ Die Analysen wurden teils von H. Neubauer, Prag, teils von Dr. Schoeller, Berlin ausgeführt.

⁸⁾ P. Karrer u. Mitarbeiter, *Helv. chim. Acta* **14**, 435 [1931].

⁹⁾ *Bull. Soc. chim. France* [4] **45**, 809 [1929].

¹⁰⁾ *Bull. Soc. chim. France* [4] **43**, 1088 [1928].

¹¹⁾ Messinger, *B.* **21**, 3366 [1888]; L. F. Goodwin, *Journ. Amer. chem. Soc.* **42**, 40 [1920].

heiß vom Zinkstaub abfiltriert und das Filtrat mit Eisessig und Wasser versetzt. Nach 12-stdg. Stehen wird die abgeschiedene Substanz filtriert, gewaschen und aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle mehrmals umkrystallisiert. Auch Tetrachlorkohlenstoff hat sich als Krystallisationsmittel gut bewährt. Auf diese Weise gelangt man zu farblosen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 133–134° (unkorr.) liegt.

Zur Analyse wurde im Hoch-Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet. 3.996, 5.241 mg Sbst.: 9.313, 12.240 mg CO₂, 2.173, 2.870 mg H₂O.

C₂₅H₂₈O₈ (472.22). Ber. C 63.53, H 5.97.
Gef. „ 63.56, 63.70, „ 6.08, 6.12⁷).

387. W. Dilthey, I. Thewalt und O. Trösken: Hochphenylierte Benzol-carbonsäuren und ihre Umwandlungsprodukte (Hoch-arylierte, III. Mitteil.¹⁾).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 24. Oktober 1934.)

In der ersten Mitteilung wurden kurz einige hochphenylierte Benzol-Derivate beschrieben, die man durch Einwirkung von Acetylen- und auch Äthylen-Körpern auf tieffarbige, aromatische Fünfring-Ketone, z. B. Tetraphenyl-cyclopentadienon²⁾, erhalten kann. Eine kürzlich erschienene Arbeit von C. F. H. Allen und L. I. Sheps³⁾, die über denselben Gegenstand berichtet, gibt Veranlassung zu dieser Mitteilung, zumal da in einzelnen Punkten die

¹⁾ I. Mitteil.: B. **66**, 1627 [1923]; II. Mitteil.: B. **67**, 495 [1934].

²⁾ Im folgenden kurz „Tetracyclon“ genannt.

³⁾ Canad. Journ. Research **11**, 171 [1934].

In einer Fußnote ist gesagt: After the authors preliminary notice and . . . had appeared, Dilthey published . . . Hierzu sei folgendes bemerkt: Die beiden Mitteilungen von Allen und Spanagel, Canad. Journ. Research **8**, 414 [1933] und Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 3773 [1933] (erschieden im Sommer und Herbst 1933) enthalten keine Angabe über die Gewinnung hocharylierter Benzol-Derivate. In der kurzen, keine Experimente enthaltenden canadischen Notiz steht nur am Schluß, daß Tetracyclon mit Maleinsäure-anhydrid zu einer *endo*-Carbonyl-Verbindung führe. Diese canadische Note wurde veranlaßt durch die Arbeit von W. Dilthey und W. Schommer (Journ. prakt. Chem. [2] **136**, 293 [1933], die Hrn. Allen bekannt war, die er aber bei seinen Literatur-Nachweisen vergessen hat anzuführen. In dieser Arbeit wurden die Farberscheinungen des Triphenyl-cyclopentadienons — fest: farblos, gelöst: rot — durch intermolekulare Dien-Synthese gedeutet. Ferner wurde angegeben, daß Tetracyclon und die anderen tief-farbigten Ketone mit Maleinsäure-anhydrid reagieren. Kurz darauf, am 25. März 1933, wurde die Darstellung der hochphenylierten Benzol-Derivate zum Patent angemeldet. Die ersten Mitteilungen Allens über hochphenylierte Benzol-Derivate erschienen über ein Jahr später, im Mai und Juni 1934.