

## 281. H. Raudnitz, L. Redlich und F. Fiedler: Zur Konstitution des Alkannins.

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

(Eingegangen am 19. Mai 1931.)

Alkannin ist in der Wurzel von *Alcanna tinctoria* aus der Familie der Boragineen enthalten. Die Wurzel führt auch den Namen Pseudo-Alkanna, falsche Alkanna — zum Unterschied von der echten Alkanna-Wurzel aus *Lawsonia alba* — Ochsenzungenwurzel, Schminkwurzel und Orcanella. Die Pflanze gedeiht auf dem Peloponnes, auf Cypern, in Italien, Ungarn und Spanien.

Seine Bedeutung als Baumwoll- und Seiden-Farbstoff hat das Alkannin völlig eingebüßt, hingegen werden seine Petroläther-Auszüge zum Färben von Fetten, Pomaden und Zahnwässern verwendet. Ferner ist es als Indicator<sup>1)</sup> und als Reagens zum Nachweis von Magnesium<sup>2)</sup> und Aluminium<sup>3)</sup> empfohlen worden.

Obgleich über die Konstitution des Alkannins kaum Näheres bekannt ist, ist es schon öfters Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Die ersten in der Literatur niedergelegten Aufzeichnungen stammen von Pelletier<sup>4)</sup>, der auf Grund von Elementaranalysen die Formel  $C_{17}H_{20}O_4$  für das Alkannin aufstellte.

Fünfzehn Jahre später haben Bolley und Wydler<sup>5)</sup> aus der Alkanna-Wurzel eine dunkelrote, harzähnliche Masse isoliert, der im allgemeinen der Charakter, den Pelletier von ihr angibt, zukommt. Die Elementaranalyse dieses Körpers ergab Werte, die auf die empirische Formel  $C_{35}H_{40}O_8$  stimmen.

Im Jahre 1880 haben Carnelutti und Nasini<sup>6)</sup> neuerlich die Reindarstellung des Alkannins in Angriff genommen. Der reine Farbstoff wurde aus dem rohen käuflichen Alkannin als dunkelbraunrote, leicht zerreibliche Masse mit metallischem Reflex gewonnen. Auf Grund der Elementaranalyse gelangen Carnelutti und Nasini zur Formel  $C_{15}H_{14}O_4$ , die von denen Pelletiers, Bolleys und Wydlers bedeutend abweicht. Ferner gelang ihnen die Darstellung eines dunkelblauen Bariumsalzes und einer schmutziggelben Diacetylverbindung. Durch verd. und konz. Salpetersäure sowie durch Brom in alkalischer Lösung wurde das Alkannin zu Oxal- und Bernsteinsäure abgebaut.

Der Umstand, daß das Alkannin Beizen mit lebhafteren Farbtönen anfärbt, die denen des Chinalizarins entfernt ähnlich sehen, sowie das Spektrum der prachtvoll blauen alkalischen Alkannin-Lösung, das bis auf eine kleine Verschiebung nach Rot dem Spektrum der alkalischen Alizarin-Lösung gleichen soll, ließ Liebermann und Römer<sup>7)</sup> die genauere Kenntnis dieses Farbstoffes wünschenswert erscheinen. Für die Gewinnung des Alkannins hielten sie folgenden Weg am geeignetsten. Je 200 g Alkannin-Gerste wurden mit verd. Alkali-Lösung in der Kälte mehrmals extrahiert und aus den alkalischen Lösungen der Farbstoff mittels Essigsäure unter Zusatz von etwas

<sup>1)</sup> Böttger, Journ. prakt. Chem. [1] 107, 146 [1869]; Ehz, Jahresber. Chem 1870, 935.

<sup>2)</sup> Eisenlohr, B. 53, 1476 [1920]; Hahn, Wolf u. Jäger, B. 57, 1394 [1924].

<sup>3)</sup> Estill u. Nugent, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 168—169 [1926].

<sup>4)</sup> Ann. Chim. [2] 51, 191 [1832]; A. 6, 27 [1833].

<sup>5)</sup> A. 62, 141 [1847].

<sup>6)</sup> B. 13, 1514 [1880].

<sup>7)</sup> B. 20, 2428 [1887].

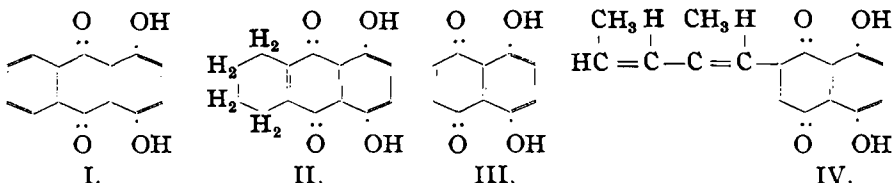
Salzsäure gefällt. Hierauf wurde mehrmals hintereinander in kaltem Alkali gelöst und mit Salzsäure ausgefällt, auf Ton getrocknet, in Benzol gelöst, filtriert und das Benzol verdunstet. In einzelnen Fällen wurde das Lösen in Benzol wiederholt, neuerdings in absolutem Äther gelöst und verdunstet. Der Farbstoff wurde dabei in dunkelroten, cantharidenglänzenden, spröden Krusten, doch stets ohne Spur von Krystallisation erhalten. Eine andere, aber umständlichere Methode zur Gewinnung des Farbstoffes beruht darauf, das käufliche rohe Alkannin mit absol. Äther zu behandeln. Der nach dem Verjagen des Lösungsmittels erhaltene noch harzige Farbstoff soll ein wesentlich besseres Ausgangsmaterial zur Verarbeitung nach der erst angeführten Vorschrift bilden. Die Analysenwerte lagen den von Carnelutti und Nasini erhaltenen ziemlich nahe und führten zur Formel  $C_{15}H_{12}O_4$  oder  $C_{15}H_{14}O_4$ , welche letztere bereits Carnelutti und Nasini annahmen. Zur Analyse geeignete Derivate des Alkannins konnten Liebermann und Römer nicht gewinnen, hingegen glaubten sie, einen Einblick in die Konstitution des Alkannins gewonnen zu haben, da es, der Zinkstaub-Destillation unterworfen,  $\beta$ -Methyl-anthracen und Anthracen liefert, woraus sie folgerten, daß das Alkannin als Derivat des Methyl-anthracens, und zwar als ein Dioxy-methyl-anthrachinon oder als eine um zwei bzw. vier Wasserstoffatome reichere Verbindung zu betrachten sei. Welchem Dioxy-anthrachinon diese Verbindung entsprechen soll, darüber wird nichts ausgesagt.

Von den zehn theoretisch möglichen Dioxy-anthrachinonen sind sämtliche bekannt, jedoch nur zwei von ihnen, und zwar das Alizarin und Chinizarin, zeigen blauviolette Lösungsfarbe in Alkalien, so daß die Stellung der Hydroxyle im Alkannin der Auffassung Liebermanns und Römers entsprechend in 1.2- oder 1.4-Stellung hätte sein müssen. Bekanntlich können aus der Beurteilung der Spektren der Alkalisalze des Alizarins und Chinizarins keine Schlüsse auf die Verteilung der Hydroxyle gezogen werden, da sie keine sehr weitgehenden Verschiedenheiten aufweisen. Viel stärker sind Farbe und Spektrum dieser Oxy-anthrachinone von der Stellung der Hydroxyl-Gruppe in einer Lösung von Essigsäure-anhydrid und Boracetat abhängig<sup>\*)</sup>. Durch die spektroskopische Untersuchung einer Boracetat-Lösung des Alkannins konnte die 1.2-Stellung der Hydroxyle ausgeschlossen, dagegen die 1.4-Stellung wahrscheinlich gemacht werden. Somit hätte das Alkannin unter Zugrundelegung der von Liebermann und Römer ermittelten Summenformeln als Di- bzw. Tetrahydro-methyl-chinizarin aufgefaßt werden müssen.

Da uns das 5-8-Tetrahydro-chinizarin in mehrfacher Hinsicht von Interesse zu sein schien, haben wir dessen Darstellung auf synthetischem Wege versucht, die uns durch Kondensation von 5-8-Tetrahydro-1.4-dioxy-naphthalin und Maleinsäure-anhydrid mittels Natriumaluminiumchlorids gelang. Durch die spektroskopische Untersuchung dieser Substanz sollte die Frage beantwortet werden, ob durch Hydrierung eines Kernes im Chinizarin Farbvertiefung, d. h. ob Tetrahydro-chinizarin in seinem spektralen Verhalten als aliphatisch *ortho*-disubstituiertes Naphthazarin zu betrachten sei, oder Farberhöhung infolge Aufhebung von Doppelbindungen erfolgt; ferner sollte das spektrale Verhalten des Alkannins (IV)

<sup>\*)</sup> Dimroth, A. 446, 126 [1926].

mit dem des Chinizarins (I), Tetrahydro-chinizarins (II) und Naphthazarins (III) verglichen werden. Das Ergebnis dieser Untersuchung war, daß 5—8-Tetrahydro-chinizarin entsprechend seinem Naphthazarin-Charakter gegenüber Chinizarin nicht nur Vertiefung der Körperfarbe, sondern auch deutliche Verschiebung seiner Absorptionsmaxima gegen das rote Ende des Spektrums zeigte, ohne jedoch diejenigen des Naphthazarins, geschweige denn des Alkannins zu erreichen.



Substanz	gelöst in Kalilauge		in Boracetat	
	Farbe	Absorption*)	Farbe	Absorption*)
Chinizarin .....	rotviolett	596.1, 553.7	rosenrot	550, 513
5—8-Tetrahydrochinizarin....	blauviolett	605, 565	rotviolett	557.5, 520
Naphthazarin .....	blauviolett	612.5, 570	rotviolett	565, 525
Alkannin .....	blau	625, 580	blauviolett	570, 530

\*) Wir haben uns auf die Wiedergabe der beiden Hauptstreifen beschränkt.

Gestützt auf diese spektroskopischen Resultate, konnte die Auffassung Liebermanns und Römers, Alkannin als Anthrachinon-Derivat zu betrachten, nicht länger aufrecht erhalten werden, weswegen wir unser Bestreben dahin richteten, Alkannin in größtmöglicher Reinheit zu gewinnen, um die von Liebermann und Römer, bzw. den früheren Bearbeitern aufgestellte Summenformel auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Dabei zeigte sich, daß eine hartnäckig anhaftende, stickstoff-haltige Verunreinigung die Reindarstellung des Alkannins erheblich erschwerte. Schließlich gelang es, das Alkannin als braunrote Substanz zu isolieren, doch konnte der Farbstoff, welches Lösungsmittel auch immer zur Anwendung kam, nicht in Krystallen erhalten werden. Die Elementaranalysen des sorgfältig gereinigten Alkannins ergaben Werte für die Summenformel  $C_{16}H_{14}O_4$ . Auf die stickstoff-haltige Verunreinigung, deren Anwesenheit Liebermann und Römer entgangen zu sein scheint, dürften die von ihnen ermittelten niedrigeren Werte zurückzuführen sein.

Bereits Pelletier machte auf eine Eigenschaft des Alkannins, seine Sublimierbarkeit, aufmerksam, die jedoch von den späteren Bearbeitern unbeachtet geblieben ist. Unterwirft man Alkannin der Vakuum-Sublimation, so scheiden sich, während der größte Teil des Sublimationsgutes verkohlt, spärliche Mengen roter Krystalle an den Wänden des Sublimationsapparates ab, deren spektroskopische Untersuchung das Vorliegen von Naphthazarin zeigt.

Da die Formel  $C_{16}H_{14}O_4$  für Alkannin als sichergestellt betrachtet werden kann, so löst sich dieselbe in  $C_{10}H_5O_4 \cdot C_6H_9$  auf.



Der Deutschen Gesellschaft der Wissenschaften und Künste für die Tschechoslowakische Republik sprechen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank für die gewährte Unterstützung aus.

#### Beschreibung der Versuche.

Synthese des 5—8-Tetrahydro-1.4-dioxy-anthrachinons.

Äquimolekulare Mengen von Maleinsäure-anhydrid (4.8 g) und 5—8-Tetrahydro-1.4-naphthohydrochinon<sup>12)</sup> (8.2 g) werden in eine auf 180° erwärmte Schmelze von Natriumaluminiumchlorid (12.5 g: 62.5 g) eingetragen und solange gerührt, bis die Schmelze eine gleichmäßig rote Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird das Schmelzgut mit Wasser zersetzt. Das in Lösung befindliche Tetrahydro-chinizarin-aluminat wird von dem unlöslichen Rückstand abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure im Überschuß versetzt. Nach einigem Stehen scheidet sich das Tetrahydro-chinizarin<sup>13)</sup> in dunkelroten Flocken ab. Abfiltriert und getrocknet wird die Substanz, aus Eisessig umkristallisiert, in prächtig dunkelroten Nadeln gewonnen, die bei 155° unkorrr. schmelzen. Der Mischungs-Schmelzpunkt des Tetrahydro-chinizarins mit Chinizarin lag bei 135° unkorrr.

0.0340 g Sbst.: 0.0858 g CO<sub>2</sub>, 0.0146 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 68.85, H 4.91. Gef. C 68.82, H 4.81.

#### Reindarstellung des Alkannins.

Das Alkannin, das unserer Untersuchung zugrunde lag, war ein von der Firma E. Merck in den Handel gebrachtes Präparat pro analysi, das eine salbenartige, dunkelrote Masse von unangenehmem Geruch darstellte. 500 g dieses Präparates werden in gut verschlossenen Flaschen mit 2-n. Kalilauge in der Kälte 2 Stdn. geschüttelt und die alkalische, tiefblaue Lösung rasch abfiltriert. Aus dem Filtrat wird der Farbstoff mit verd. Salzsäure in rotbraunen Flocken gefällt. Der in Kalilauge unlösliche Rückstand wird neuerlich extrahiert und mit dem alkalischen Extrakt in gleicher Weise verfahren. Die vereinigten Farbstoff-Fällungen werden einer Wasserdampf-Destillation unterworfen, um die mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile des Alkannins zu entfernen. Das ursprünglich schmierige Alkannin wird nach längerer Wasserdampfbehandlung sandig. Nach 30-stdg. Wasserdampf-Destillation wird diese abgebrochen, das Alkannin abgesaugt und im Trockenschrank bei 60—70° getrocknet. Pulverisiert ist das Alkannin eine braunrote, metallisch-grünlänzende Substanz. Ausbeute 350 g. Zur weiteren Reinigung wird dieses Rohprodukt mit Benzol in der Kälte geschüttelt, wobei der größte Teil leicht in Lösung geht. Eine fette, salbenartige, schwarze Masse bleibt ungelöst zurück. Das dunkelrote benzolische Filtrat wird mit einer niedrig siedenden Petroläther-Fraktion (bis 70°) im Überschuß versetzt, worauf sich das Alkannin in roten Flocken abscheidet. Der Niederschlag wird auf Faltenfiltern gesammelt. Fallen auf neuerlichen Zusatz von Petroläther keine weiteren Mengen des Farbstoffes aus, so kann das Filtrat vernachlässigt werden. Die Analysen solcher Präparate stimmen mit der von Liebermann und Römer auf-

<sup>12)</sup> A. Skita u. W. Rohrmann, B. 63, 1479 [1930]. Hrn. Prof. Skita haben wir für die bereitwillige Überlassung dieses Präparates bestens zu danken.

<sup>13)</sup> Versuche, durch direkte Kern-Hydrierung zu dieser Substanz zu gelangen, sind im Gange.

gestellten Bruttoformel überein. Doch weisen sie noch einen Stickstoff-Gehalt von ungefähr 1.5% auf. Infolge der großen Zersetzlichkeit des Alkannins entziehen sich diese geringen Stickstoff-Mengen dem qualitativen Nachweis. Hingegen läßt sich der Stickstoff nach den Methoden von Dumas, Kjeldahl und Varrentrapp-Will, entsprechend dem Reinheitsgrad des Alkannins, in Mengen von 1–2% nachweisen. Die Aufnahme in Benzol und Fällung mit Petroläther kann entsprechend der an das Alkannin gestellten Reinheitsforderung mehrmals wiederholt werden. Das auf diese Weise gereinigte Alkannin ist eine violettrote Substanz. Über das Acetyl-leuko-alkannin, auf dessen Darstellung wir noch zu sprechen kommen werden, kann man zu einem völlig reinen Alkannin gelangen. Die Elementaranalysen so gereinigter Präparate ergaben Werte, die mit der Formel  $C_{16}H_{14}O_4$  übereinstimmen.

0.0336, 0.0359 g Sbst.: 0.0876, 0.0938 g  $CO_2$ , 0.0160, 0.0171 g  $H_2O$ .  
 $C_{16}H_{14}O_4$ . Ber. C 71.11, H 5.18. Gef. C 71.10, 71.26, H 5.33, 5.33.

#### Vakuum-Sublimation des Alkannins und Bildung von Naphthazarin.

Es wurde die Beobachtung gemacht, daß, je kleinere Mengen Alkannin der Sublimation unterworfen wurden, umso verhältnismäßig größer die Ausbeute an krystallisiertem Sublimat war. Es wurden daher 1 g gepulvertes Alkannin mit einer reichlichen Menge metallischem Silberpulver innigst gemischt und im Apparat von Diepolder bei einer Temperatur von 300° im Aluminiumblock sublimiert. Die außerordentlich spärlichen Krystalle wurden gesammelt, und das spektrale Verhalten ihrer Lösungen in Kalilauge, Schwefelsäure, Schwefelsäure-Borsäure, Essigsäure-anhydrid und Boracetat ließ die Identität mit Naphthazarin zweifelsfrei erkennen.

#### Oxydation des Alkannins mit verd. Salpetersäure.

5 g Alkannin werden mit 200 ccm verd. Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung unter Rückfluß gekocht. Sollte das Alkannin nicht völlig in Lösung gegangen sein, so wird dekantiert und der Rückstand neuerlich mit verd. Salpetersäure behandelt. Die vereinigten Lösungen werden auf ein kleines Volumen eingengt, worauf auf Zusatz von wenig Wasser ein gelbliches Produkt ausfiel, das abfiltriert wurde. Zwecks Reinigung wird es aus Wasser umkrystallisiert, worauf es bei 101° schmolz. Schwefelsaure Permanganatlösung wird augenblicklich entfärbt und auch die Aciditäts-Bestimmung bestätigt das Vorhandensein von Oxalsäure. Weitere Mengen Oxalsäure konnten aus der salpetersauren Lösung über das Bleisalz erhalten werden. Trotz eifrigen Bemühens konnte Bernsteinsäure nicht nachgewiesen werden.

0.1392 g Sbst.: 22.1 ccm  $n_{10}$ -KOH. — Mol.-Gew.: Ber. f.  $C_2H_2O_4 + 2H_2O$  126. Gef. 126.

#### Acetyl-leuko-alkannin.

5 g Alkannin werden mit 100 g Essigsäure-anhydrid und 15 g wasserfreiem Natriumacetat unter Zusatz von 15 g Zinkstaub 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wird die grün fluoreszierende Lösung filtriert und das Filtrat nach Zugabe von Eisessig mit Wasser versetzt. Nach längerem Stehen wird die in hellgelben Flocken abgeschiedene Substanz abfiltriert und

mit reichlichen Mengen Wasser gewaschen und getrocknet. Zwecks Reinigung wird die Substanz mehrmals aus Äthanol umkrystallisiert.

0.0636, 0.0664 g Sbst.: 0.1529, 0.1594 g CO<sub>2</sub>, 0.0312, 0.0316 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 65.45, H 5.45. Gef. C 65.36, 65.47, H 5.43, 5.32.

Acetyl-Bestimmung: 0.2237 g Sbst.: 10.01 ccm n/10-KOH. — Ber. 39.00% Acetyl f. vier Acetylgruppen. Gef. 38.50% Acetyl.

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast: 0.0079 g Sbst.: 0.0941 g Campher, Δ = 7.5°. C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>8</sub>. Ber. Mol.-Gew. 440, Gef. Mol.-Gew. 447.

Katalytische Hydrierung des Acetyl-leuko-alkannins: 0.1969 g Sbst. werden in 20 ccm Eisessig „Merck“ pro analysi gelöst und unter Zusatz von 0.1 g Platinoxid<sup>14)</sup> der katalytischen Hydrierung unterworfen. Nach einiger Zeit ist die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge von 20 ccm H<sub>2</sub> (unter Normalbedingungen) aufgenommen worden. Durch mehrfache Wiederholung dieses Versuches ist obiges Resultat bestätigt worden.

#### Einwirkung von Thionylchlorid auf Alkannin.

2 g Alkannin werden mit 50 ccm frisch destilliertem Thionylchlorid 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Verjagen des Thionylchlorids wird der Rückstand mit trockenem Benzol extrahiert und die benzolische Lösung mit Petroläther versetzt. Die abgeschiedenen rotbraunen Flocken werden abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

0.1602 g Sbst.: 0.0802 g AgCl. — C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. Cl 12.30. Gef. Cl 12.39.

Durch Behandlung dieser Verbindung mit wäßrigem Alkali kann Alkannin zurückgewonnen werden.

Wird Alkannin 1 Stde. mit siedendem Thionylchlorid behandelt und das Reaktionsprodukt in gleicher Weise wie oben aufgearbeitet, so wird ein Dichlorprodukt in dunkelbraunen Flocken erhalten.

0.2532 g Sbst.: 0.2239 g AgCl. — C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 21.98. Gef. Cl 21.88.

## 282. Burckhardt Helferich und Herbert Appel: Über Verbindungen von Kohlehydraten mit Acetaldehyd: Äthyliden-glucose.

[Aus d. Chem. Laborat. der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 3. Juni 1931.)

Die Aceton-Verbindungen sind im Laufe der Zeit ein wertvolles Material für die Chemie der Kohlehydrate geworden. Gelegentlich sind auch Benzylidenverbindungen hergestellt. Äthylidenverbindungen der Kohlehydrate sind in der Literatur bisher nur sehr wenige beschrieben. Meunier beschreibt einen Tri-äthyliden-mannit<sup>1)</sup>. Hibbert und Hill geben die Synthese eines kristallinen Mono-äthyliden-α-methyl-glucosids und einer sirupösen, nicht näher untersuchten Äthyliden-glucose an<sup>2)</sup>. Es besteht die Möglichkeit, in Äthylidenverbindungen der Kohlehydrate andere Hydroxyle vorübergehend zu maskieren als in den bekannten Aceton-Verbindungen der Zucker. Denn aus den Arbeiten von Hibbert weiß

<sup>14)</sup> R. Adams u. Y. L. Shriner, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 2171 [1923].

<sup>1)</sup> Meunier, Compt. rend. Acad. Sciences **103**, 408 [1889].

<sup>2)</sup> Hibbert u. Hill, Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 3115 u. 3130 [1923].