

Ausgenommen in Petroläther, löst sich das Peroxyd leicht in allen organischen Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure löst es sich braunrot mit schwach grüner Fluoreszenz, die nach einigen Tagen orange gelb wird. In der Durchsicht ist die Lösung dann blauviolett. Aus einer Kaliumjodid-Lösung in Aceton wird in der Kälte sofort Jod freigemacht (Jodstärke-Probe). Bei dem Nachweis des Wasserstoffperoxyds nach Griebel<sup>7)</sup> konnten zwar keine schwarzvioletten Krystalle erhalten werden, doch färbte sich die Lösung intensiv rötlich-braun. Eine Lösung des Hydroperoxyds in Eisessig gibt mit 70-proz. Überchlorsäure sofort das Phenyl-dibenzo-xantheniumperchlorat zurück.

### 330. H. Dieterle, A. Salomon und E. Nosseck: Zur Konstitution des Alkannins.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Frankfurt/Main.]

(Eingegangen am 16. Juli 1931.)

Eine Veröffentlichung von H. Raudnitz, L. Redlich und F. Fiedler<sup>1)</sup> veranlaßt uns, schon jetzt Bruchstücke einer Arbeit über Alkannin, mit dem der eine von uns (Dieterle) sich schon seit dem Jahre 1926 beschäftigt hat, zu veröffentlichen.

Unsere Arbeiten stehen mit den Ergebnissen der oben genannten Forscher in folgenden Punkten in Übereinstimmung: Die Funktion der vier im Alkannin enthaltenen Sauerstoffatome wurde von uns in analoger Weise aufgeklärt. Zwei Sauerstoffatome sind in Form von Hydroxylgruppen und zwei als Carboxylgruppen verankert. Auch die Haftstellen der Hydroxylgruppen konnten wir nach der Dimrothschen Methode in Übereinstimmung mit den oben genannten Forschern festlegen.

Es gelang uns, das für unsere Versuche benötigte Alkannin in krystalliner Form herzustellen. Auf Grund unserer Untersuchungen müssen wir dem Alkannin die Formel  $C_{16}H_{14}O_4$  (vergl. Liebermann und Römer<sup>2)</sup>) zuerteilen und stehen hiermit im Gegensatz zu der oben erwähnten Arbeit ( $C_{16}H_{14}O_4$ ). Die Richtigkeit unserer Formel glauben wir durch die Herstellung eines Diacetates und eines Tetraacetates stützen zu können.

Bei der Zinkstaub-Destillation haben wir  $\beta$ -Methyl-anthracen erhalten, das durch Analyse, Schmp., Misch-Schmp. und Aufoxydation zur Anthrachinon- $\beta$ -carbonsäure identifiziert wurde. Damit ist aber noch nicht gesagt, daß auch Anthrachinon die Grundverbindung des Alkannins sein muß. Für die Konstitutions-Bestimmung sehr wertvolle Resultate ergab die Ozonisation in Chloroform-Lösung. Hierbei findet bereits nach kurzer Zeit die Abscheidung eines purpurroten, krystallinen Körpers von der Formel  $C_{18}H_8O_8$  und dem Schmp.  $140^0$  statt. Dieser Verbindung schreiben wir die Konstitution einer Dioxy-naphthochinon-dicarbonensäure zu; das Absorptionsspektrum zeigt eine Bande im Grün. Beim Erhitzen der Säure auf Schmelztemperatur spaltet sich Kohlendioxyd ab, woraus wohl geschlossen werden kann, daß die beiden Carboxylgruppen am selben C-Atom verankert sind. Daß die beiden Hydroxylgruppen noch vorhanden sind, konnte durch Herstellung des Diacetates  $C_{17}H_{12}O_{10}$  festgestellt werden. Wird die Säure weiter ozonisiert, so wird ein Aldehyd von der Formel

<sup>7)</sup> C. Griebel, Mikrochemie, Bd. III, 313 [1931].

<sup>1)</sup> B. 64, 1835 [1931].

<sup>2)</sup> B. 20, 2428 [1887].

$C_{11}H_8O_6$  erhalten, den wir durch sein Phenyl-hydrizon  $C_{17}H_{12}O_4N_2$  charakterisieren konnten. Bei der weiteren Einwirkung von Ozon wird die Lösung farblos, und es resultiert Oxalsäure. Über die Einwirkung von Ozon auf hydrierte Anthrachinone ist bis jetzt nichts bekannt. Die Untersuchung zweier zu diesem Zweck nach der Diels-Alderschen Synthese hergestellten Verbindungen, nämlich des 1- und des 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.8-dioxy-anthrachinons ergab beim ersten in analoger Weise eine Säure in Form roter Krystalle von der Formel  $C_{13}H_8O_8$  und dem Schmp.  $211^\circ$ . Eine Identität der Säure und der bei der Ozonisation des Alkannins erhaltenen konnte nicht festgestellt werden. Einen ähnlichen Verlauf dieser Reaktion konnten wir auch bei der 2-Methyl-Verbindung beobachten.

Auf Grund unserer Untersuchungen müßte das Alkannin unter Zugrundelegung der Liebermannschen Annahme ein 1- oder ein 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.8-dioxy-anthrachinon sein; aber weder die synthetisch dargestellten Körper, noch die Ozonisations-Produkte bestätigten diese Hypothese.

Ein weiterer Unterschied zwischen den hydrierten Anthrachinon-Derivaten und dem Alkannin zeigte sich bei der Sublimation im Hochvakuum. Bei der Sublimation des 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.8-dioxy-anthrachinons resultierte ein Körper von der Zusammensetzung  $C_{13}H_8O_8$ , während wir bei der Sublimation des Alkannins neben 1-Methyl-chinizarin einen zweiten Körper von der Zusammensetzung  $C_{12}H_{10}O_8$  und dem Schmp.  $140^\circ$  erhielten.

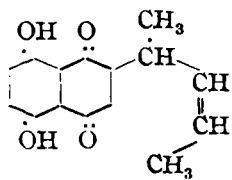
Auf Grund unserer Untersuchungs-Ergebnisse kamen wir zu dem Schluß, das Alkannin als Naphthochinon-Derivat von nebenstehender Konstitution aufzufassen. Mit dieser Formel läßt sich die bei der Ozonisierung erhaltene Säure  $C_{13}H_8O_8$  in Einklang bringen. Die eine Carboxylgruppe müßte entstanden sein durch Oxydation der Methylgruppe, die zweite durch Sprengung der Doppelbindung. Daß im Alkannin nur eine Doppelbindung vorhanden ist, ergibt sich aus der katalytischen Hydrierung, bei der wohl primär vier Wasserstoffatome addiert werden, von denen aber zwei schon beim Aufarbeiten durch Oxydation an der Luft wieder abgegeben werden, was durch Analyse des hydrierten Alkannins, das rotbraune Nadeln vom Schmp.  $130^\circ$  bildet, festgestellt wurde.

Die Bildung von Methyl-chinizarin bei der Sublimation kann darauf zurückzuführen sein, daß bei gleichzeitiger Dehydrierung ein Ringschluß stattgefunden hat. Das Auffinden von  $\beta$ -Methyl-anthracen bei der Zinkstaub-Destillation kann so erklärt werden, daß unter gleichzeitigem Ringschluß eine Wanderung der Methylgruppe aus der  $\alpha$ - in die  $\beta$ -Stellung stattgefunden hat —, eine Tatsache, die auch beim Shikizarin, einem 3-[Methyl-pentenyl]-2.5.8-trioxy-naphthochinon, beobachtet wurde. Nach der oben angegebenen Formel wäre also das Alkannin aufzufassen als ein 2- $[\alpha$ -Methyl- $\beta$ -butenyl]-5.8-dioxy-naphthochinon. Mit der Synthese der 5.8-Dioxy-naphthochinon-carbonsäure und des 2- $\alpha$ -Methylbutenyl-5.8-dioxy-naphthochinons sind wir zur Zeit beschäftigt.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung des Alkannins.

10 kg Radix Alkannae werden im Perkolator bis zur Erschöpfung mit Benzol ausgezogen. Die Lösung wird im Vakuum bei  $30-40^\circ$  bis auf 500 ccm



eingengt, und dann in 7 kg Petroläther gegossen. Nach dem Abfiltrieren vom Ungelösten wird die Lösung im Vakuum bis zum dickflüssigen Rückstand eingedampft, wiederum in Petroläther gegossen und dies so lange wiederholt, bis sich alles klar in Petroläther löst. Die Petroläther-Lösung wird unter Turbinieren in 2-proz. Natronlauge eingegossen, wobei die Lösung eine intensiv blaue Farbe annimmt. Nach dem Trennen der Petroläther-Schicht von der alkalischen Lösung wird diese unter Umrühren in 5 l 2-proz. Schwefelsäure getropft, wobei das Alkannin in feinen, mikro-kristallinen Blättchen, die nach dem Umlösen den Schmp.  $120^{\circ}$  zeigen, ausfällt. Die Substanz enthält keinen Stickstoff.

3.980 mg Stbst.: 10.194 mg  $\text{CO}_2$ , 1.995 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.370 mg Stbst.: 8.567 mg  $\text{CO}_2$ , 1.683 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 4.321 mg Stbst.: 10.929 mg  $\text{CO}_2$ , 2.073 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.880 mg Stbst.: 9.856 mg  $\text{CO}_2$ , 2.045 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ). Ber. C 69.38, H 5.50. Gef. C 69.17, 69.33, 68.98, 69.28, H 5.61, 5.59, 5.37, 5.90.

Diacetyl-alkannin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2$ : Eine Mischung aus 5 g Alkannin und 25 g entwässertem Natriumacetat wird mit Essigsäureanhydrid befeuchtet. Das Gemenge wird in einem mit einer Chlorcalcium-Röhre verschlossenen Gefäß einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; alsdann wird der Kolben-Inhalt auf dem Wasserbade bei  $50-60^{\circ}$  so lange digeriert, bis eine herausgenommene Probe des Gemisches Äther nicht mehr rot färbt. Als dann wird das Gemisch in Wasser gegossen und nach Zerstörung des überschüssigen Essigsäureanhydrids ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt das Diacetat als gelbbraun gefärbter Rückstand, der nach dem Umlösen aus Alkohol gelbbraune Krystalle vom Schmp.  $147^{\circ}$  bildet.

4.088 mg Stbst.: 9.993 mg  $\text{CO}_2$ , 1.965 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.145 mg Stbst.: 7.672 mg  $\text{CO}_2$ , 1.582 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.691 mg Stbst.: 9.024 mg  $\text{CO}_2$ , 1.761 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.704 mg Stbst.: 9.030 mg  $\text{CO}_2$ , 1.900 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$ . Ber. C 66.6, H 5.55. Gef. C 66.67, 66.53, 66.68, 66.49, H 5.55, 5.38, 5.63, 5.34.

Tetraacetyl-dihydro-alkannin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_4$ : 5 g Alkannin werden in 100 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 15 g entwässertem Natriumacetat und 15 g Zinkstaub  $\frac{1}{2}$  Stde. zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird noch heiß in Wasser filtriert, wobei sich das Acetylprodukt in Form gelber Krystalle abscheidet, die nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmp.  $120^{\circ}$  zeigen.

3.334 mg Stbst.: 7.845 mg  $\text{CO}_2$ , 1.734 mg  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.104 mg Stbst.: 7.325 mg  $\text{CO}_2$ , 1.581 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_8$ . Ber. C 64.48, H 5.60. Gef. C 64.17, 64.36, H 5.82, 5.0.

Zinkstaub-Destillation des Alkannins: Je 0.5 g eines innigen Gemisches aus 100 g Alkannin und 100 g Zinkstaub werden in der üblichen Weise der Destillation unterworfen. Das dickflüssige Destillationsprodukt wird in Benzol gelöst, wobei eine grünliche Fluorescenz auftritt. Nach dem Verdampfen des Benzols wird der Rückstand einer Vakuum-Destillation unterworfen, wobei bei  $12\text{ mm}$  und  $200^{\circ}$  die Hauptmenge überdestilliert. Nach mehrmaligem Umlösen zeigen die gelben, blättchenartigen Krystalle

<sup>3)</sup> Für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$  ber. C 71.11, H 5.18.

den Schmp. 207°. Der Misch-Schmp. mit synthetisch hergestelltem  $\beta$ -Methylanthracen ergab keine Depression.

2.978 mg Sbst.: 10.230 mg CO<sub>2</sub>, 1.689 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>. Ber. C 93.75, H 6.25. Gef. C 93.66, H 6.35.

Ozonisation des Alkannins: In eine Lösung von 5 g Alkannin in Chloroform wird Ozon eingeleitet. Bereits nach 2 Stdn. beginnt sich die Lösung zu trüben, und es scheiden sich purpurrote Krystalle ab, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 138–139° schmelzen. Die Krystalle sind in Soda löslich und fallen auf Zusatz von Säure wieder aus.

0.039 g, in 50 ccm absoll., neutralem Alkohol gelöst, verbrauchen 2.5 ccm  $n_{100}$ -Natronlauge = 0.0105 g NaOH; berechnet auf C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub> 0.010 g NaOH.

3.210 mg Sbst.: 6.258 mg CO<sub>2</sub>, 0.872 mg H<sub>2</sub>O. — 3.790 mg Sbst.: 7.392 mg CO<sub>2</sub>, 1.032 mg H<sub>2</sub>O. — C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 53.42, H 2.74. Gef. C 53.17, 53.23, H 3.04, 3.06.

Wird die Säure C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> weiter mit Ozon behandelt, so schlägt nach einiger Zeit die Farbe der Lösung in orange um. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbroter Rückstand, der, aus Methylalkohol umgelöst, feine Nadeln bildet, aus denen ein Phenyl-hydraxon von der Zusammensetzung C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Form feiner, gelbbrauner Nadeln vom Schmp. 168–169° hergestellt werden konnte.

4.642 mg Sbst.: 11.255 mg CO<sub>2</sub>, 1.689 mg H<sub>2</sub>O. — 3.889 mg Sbst.: 9.430 mg CO<sub>2</sub>, 1.383 mg H<sub>2</sub>O. — 4.204 mg Sbst.: 3.310 ccm N (22°, 750 mm). — 4.140 mg Sbst.: 3.157 ccm N (20°, 750 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.32, H 3.89, N 9.09. Gef. C 66.17, 66.11, H 3.98, 4.07, N 9.18, 8.99.

Diacetat der Säure C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>: Eine Lösung der Dicarbonsäure C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub> in Essigsäure-anhydrid wird nach Zusatz von 3 Tropfen konz. Schwefelsäure 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser und Zerstören des überschüssigen Acetanhydrids wird die Lösung ausgeäthert. Beim Abdestillieren des Äthers scheidet sich das Diacetat in wohl ausgebildeten, braunen Krystallen ab, die nach dem Umlösen aus Alkohol über 360° schmelzen.

3.543 mg Sbst.: 7.038 mg CO<sub>2</sub>, 1.057 mg H<sub>2</sub>O. — 3.123 mg Sbst.: 6.227 mg CO<sub>2</sub>, 0.924 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>10</sub>. Ber. C 54.25, H 3.19. Gef. C 54.18, 54.38, H 3.34, 3.31.

Sublimation des Alkannins im Hochvakuum: Für die Hochvakuum-Sublimation wurde der von dem einen von uns (D.) beschriebene Apparat<sup>4)</sup> benutzt. Es wurde bei einem Druck von 0.03 mm und einer Temperatur von 110° gearbeitet. Das Sublimat bildet schöne, dunkelrote Nadeln, die aber nicht einheitlich sind. Ein Teil derselben löst sich in Natronlauge mit blavioletter Farbe auf und kann durch Zusatz von verd. Schwefelsäure in Form roter Nadeln, die nach dem Umlösen aus Eisessig bei 237° schmolzen, erhalten werden. Das Absorptionsspektrum dieser Nadeln stimmt mit dem des 1-Methyl-5.8-dioxy-anthrachinons überein.

2.987 mg Sbst.: 7.752 mg CO<sub>2</sub>, 1.099 mg H<sub>2</sub>O. — C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 70.87, H 3.98. Gef. C 70.78, H 4.12.

Verbindung C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>: Der bei der Sublimation erhaltene, in Alkali unlösliche Teil bildet nach dem Umlösen orangerote Nadeln vom Schmp. 140°.

3.960 mg Sbst.: 10.206 mg CO<sub>2</sub>, 1.858 mg H<sub>2</sub>O. — 4.020 mg Sbst.: 10.378 mg CO<sub>2</sub>, 1.828 mg H<sub>2</sub>O. — C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.59, H 4.96. Gef. C 70.29, 70.41, H 5.25, 5.09.

<sup>4)</sup> Arch. Pharmaz. 265, 118 [1927].

## 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.8-dioxy-anthrachinon.

Eine Suspension von 11 g Diacetyl-naphthazarin in 20 ccm Alkohol wird mit 6 g Piperylen 5 Stdn. im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Beim Eindunsten des Rohrinhalts hinterbleibt eine Krystallmasse, die nach dem Umlösen aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 120—122° bildet. Die Acetylverbindung wird zwecks Verseifung mit 1-proz. Natronlauge im Überschuß in der Kälte geschüttelt und die tiefblaue Lösung unter Turbinieren in 2-proz. Schwefelsäure eingetropt. Der hierbei sich ausscheidende Farbstoff bildet nach dem Umlösen aus Alkohol feine, rote Nadeln vom Schmp. 118°.

4.020 mg Sbst.: 10.190 mg CO<sub>2</sub>, 2.155 mg H<sub>2</sub>O. — 5.103 mg Sbst.: 12.950 mg CO<sub>2</sub>, 2.567 mg H<sub>2</sub>O. — C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.38, H 5.50. Gef. C 69.13, 69.24, H 5.90, 5.63.

2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.8-dioxy-anthrachinon: Die Darstellung erfolgt in der gleichen, oben angeführten Weise aus 10.3 g Diacetyl-naphthazarin und 6 g Isopren. Der hierbei erhaltene Farbstoff bildet rote Krystalle vom Schmp. 151°.

3.890 mg Sbst.: 9.884 mg CO<sub>2</sub>, 1.961 mg H<sub>2</sub>O. — 4.135 mg Sbst.: 10.503 mg CO<sub>2</sub>, 2.110 mg H<sub>2</sub>O. — C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69.38, H 5.50. Gef. C 69.30, 69.27, H 5.64, 5.71.

Einwirkung von Ozon auf 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.8-dioxy-anthrachinon: Beim Einleiten von Ozon in eine Chloroform-Lösung dieses Körpers unter den beim Alkannin näher angegebenen Bedingungen erfolgt Abscheidung rotbrauner Krystalle, die nach dem Umlösen aus Alkohol bei 211° unt. Zers. schmelzen.

3.989 mg Sbst.: 7.792 mg CO<sub>2</sub>, 1.062 mg H<sub>2</sub>O. — 4.070 mg Sbst.: 7.938 mg CO<sub>2</sub>, 1.106 mg H<sub>2</sub>O. — C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 53.42, H 2.74. Gef. C 53.31, 53.19, H 2.98, 3.04.

Sublimation des 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.8-dioxy-anthrachinons: Bei der unter den gleichen Bedingungen wie beim Alkannin durchgeführten Sublimation dieser Verbindung wird ein aus roten, langen Krystallnadeln bestehendes Sublimat gewonnen, das bei 240° schmilzt und sich in Natronlauge mit blauvioletter Farbe vollkommen löst.

2.225 mg Sbst.: 5.997 mg CO<sub>2</sub>, 0.778 mg H<sub>2</sub>O. — 3.690 mg Sbst.: 9.935 mg CO<sub>2</sub>, 1.326 mg H<sub>2</sub>O. — C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 73.58, H 3.80. Gef. C 73.51, 73.43, H 3.91, 4.02.

## Katalytische Hydrierung des Alkannins.

Eine Lösung von 5 g Alkannin in Eisessig wird mit Palladium-Kohle unter Einleiten von Wasserstoff geschüttelt. Es wurden 907 ccm H<sub>2</sub> aufgenommen; berechnet für 4 aufzunehmende Wasserstoffatome 896 ccm. Bereits beim Aufarbeiten macht sich ein Farbumschlag bemerkbar, der auf Oxydation durch Sauerstoff zurückzuführen sein dürfte. Das Dihydroalkannin bildet rotbraune Nadeln vom Schmp. 130°.

4.023 mg Sbst.: 10.196 mg CO<sub>2</sub>, 2.236 mg H<sub>2</sub>O. — C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 69, 23, H 6.15. Gef. C 69.12, H 6.22.