

34. Harry Raudnitz: Zur Konstitution des Alkannins.

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

(Eingegangen am 17. Dezember 1931.)

Eine von mir und meinen Mitarbeitern¹⁾ in dieser Zeitschrift publizierte Arbeit über die Konstitution des Alkannins veranlaßte H. Dieterle, A. Salomon und E. Nossek²⁾ zur Veröffentlichung von Untersuchungsergebnissen über den gleichen Farbstoff. Diese Veröffentlichung bedarf einer Richtigstellung. Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchung diente Alkannin-Indicator pro analysi der Firma Merck, worauf wir bereits seinerzeit hingewiesen haben. Dieterle und seine Mitarbeiter gelangten auf Grund ihrer Untersuchungen zur Formel $C_{15}H_{14}O_4$, während die von uns ausgeführten Elementaranalysen Werte für die Summenformel $C_{16}H_{14}O_4$ ergaben. Wir haben schon seinerzeit auf die schwierige Reinigung des Alkannins hingewiesen, weswegen die für Alkannin aufgestellte Formel durch Darstellung seiner Tetraacetyl-dihydro-verbindung gestützt wurde, deren Analysenwerte auf die Formel $C_{24}H_{24}O_8$, somit auf $C_{16}H_{14}O_4$ ausgezeichnet stimmten. Trotzdem wurde nochmals das Acetyl-*leuko*-alkannin hergestellt und analysiert, wobei wir zu Werten gelangten, die mit den bereits früher erhaltenen völlig im Einklang waren.

Trotz Ergebnissen, die, wie erst am Schluß gezeigt werden soll, irrig zu sein scheinen, gelangten Dieterle und seine Mitarbeiter zu dem mit dem unsrigen übereinstimmenden Resultat, Alkannin als Naphthazarin-Abkömmling aufzufassen.

Während wir bei der Sublimation des Alkannins im Vakuum von 12 mm Naphthazarin erhielten, hat sich nach den Angaben Dieterles und seiner Mitarbeiter bei der Hochvakuum-Sublimation des Alkannins, neben einem Körper der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_3$, 1-Methyl-chinizarin, gebildet, weswegen Alkannin neuerlich einer Hochvakuum-Sublimation³⁾ von 0.03 mm von uns unterworfen wurde. In jüngster Zeit haben Fritz Mayer und Otto Stark³⁾ eine elegante Synthese des 1-Methyl-chinizarins ausgeführt. Der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Mayer verdanken wir die Überlassung dieses Präparates. Durch Vergleich des spektralen Verhaltens dieser Substanz mit dem des im Hochvakuum erhaltenen Sublimates aus Alkannin konnte die Entstehung von 1-Methyl-chinizarin mit Sicherheit verneint und unser früheres Resultat bestätigt werden.

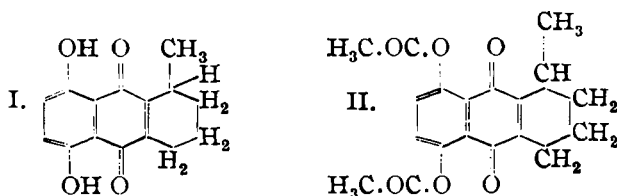
Ein für die Konstitutions-Ermittlung sehr wertvolles Resultat erblickten Dieterle und seine Mitarbeiter in der bei der Ozonisation von Alkannin erhaltenen Dioxy-naphthochinon-dicarbonsäure, in der die eine Carboxylgruppe durch Sprengung der Äthylen-Lücke entsteht, die andere aber der Oxydation einer Methylgruppe ihre Entstehung verdanken soll, wobei beide an demselben C-Atom verankert sein sollen. Bei weiterer Einwirkung von Ozon auf Alkannin soll es sogar zu Oxalsäure abgebaut werden. Abgesehen davon, daß ein derartiger Oxydationsverlauf bisher nie beobachtet wurde, liegen die Verhältnisse, wie wir bereits feststellen konnten, völlig anders, worüber wir entsprechend unserer in der ersten Mitteilung geäußerten Absicht ausführlicher zu berichten gedenken.

¹⁾ B. 64, 1835 [1931].

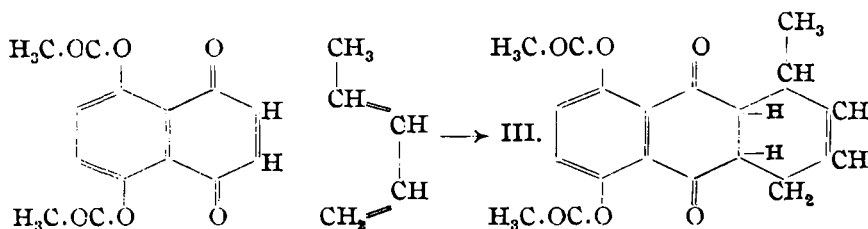
²⁾ B. 64, 2086 [1931].

³⁾ B. 64, 2007 [1931].

Ebenso wie uns, schien auch Dieterle und seinen Mitarbeitern die Darstellung eines 1.2.3.4-tetrahydrierten Chinizarins von Interesse zu sein, wobei sie sich der Diels-Alderschen Synthese bedienten. Es wurde die Synthese eines 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.8-dioxy-anthrachinons



(I) durch Addition von Piperylen an Diacetyl-naphthazarin und darauffolgende Verseifung des Adduktes beschrieben. Nach den Erfahrungen von Diels und Alder⁴⁾ nimmt aber die Addition von Piperylen an Diacetyl-naphthazarin sicherlich den folgenden Verlauf:



Unter den von Dieterle und seinen Mitarbeitern beschriebenen Versuchsbedingungen (Erhitzen der Komponenten in alkohol. Lösung auf 100°) ist eine Umlagerung dieses Adduktes (III) in das 1.2.3.4-Tetrahydro-anthrachinon-Derivat (II) in analogen Fällen bisher nicht beobachtet worden. Ebenso wenig ist bei der Verseifung der beiden Acetylgruppen eine solche Isomerisation zu erwarten. Die Synthese des 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.8-dioxy-anthrachinons aus dem Addukt von Piperylen und Diacetyl-naphthazarin nach der von H. Dieterle und seinen Mitarbeitern gegebenen Vorschrift bleibt also unverständlich. Das Gleiche gilt für die in der erwähnten Arbeit ebenfalls beschriebene Bildung des 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.8-dioxy-anthrachinons aus Isopren und Diacetyl-naphthazarin.

Mithin ist anzunehmen, daß Dieterle und seine Mitarbeiter weder 1-, noch 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-5.8-dioxy-anthrachinon in Händen hatten und die aus dem Verhalten ihrer Substanzen gezogenen Schlüsse irrig sind. Bezüglich der sonstigen Divergenzen müssen wir auf unsere frühere Veröffentlichung verweisen.

⁴⁾ B. 62, 2337 [1929].