

1-[Chlormercuri-methyl]-1.2-dihydro-3-oxy-benzofuran.

0.68 g (5 MM.) 2-Allyl-resorcin wurden in 30 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 1.3 g (5 MM.) Sublimat in 80 ccm H₂O zusammengegossen und der abgeschiedene Niederschlag nach 2 Tagen abgesaugt. Ausbeute 1.8 g (theoret.). Schmp. 151—152°, nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol. Leicht löslich in Aceton, Alkohol. Beständig gegen 15-proz. Salzsäure.

0.1027 g Sbst.: 0.0620 g HgS.

C₉H₉O₂.HgCl. Ber. Hg 52.09. Gef. Hg 52.05.

293. Harry Raudnitz und Walter Stein:
Über die Addition von 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) und Diazomethan an Alkannin-methyläther, ein Beitrag zur Konstitution des Alkannins (IV. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 26. Juni 1935.)

In unserer letzten Mitteilung über das Alkannin¹⁾ haben wir den prachtvoll krystallisierten Methyläther des Alkannins, der durch Zerlegen des Nickel-Alkannins mit 1-proz. methylalkohol. Salzsäure erhalten wurde, für den eigentlichen Farbstoff der Alkannawurzel angesehen. Unseres Irrtums wurden wir gewahr, als sich bei der Analyse des Nickelsalzes die völlige Abwesenheit von Methoxyl ergab; dadurch war der von uns isolierte Farbstoff als Kunstprodukt gekennzeichnet. Es wurde daher zwecks Vermeidung der überraschend leicht erfolgenden Methylierung des Alkannins die Zersetzung des bereits seinerzeit beschriebenen Nickelsalzes mit Eisessig vorgenommen. Die Eisessig-Lösung wurde mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Alkannin in Petroläther aufgenommen und der Farbstoff der Petroläther-Lösung mit Kalilauge entzogen. Beim Eintragen der alkalischen Lösung in verd. Schwefelsäure schied sich das Alkannin in schönen, braunroten Krystallen ab, die zur weiteren Reinigung mehrmals aus Methanol umgelöst wurden, wodurch die Substanz in hellbraunen, gewächs-artig verzweigten Krystallen vom Schmp. 147° (unkorr.) erhalten wurde. Auch durch Umlösen aus Benzol konnte das Alkannin in braunroten Blättchen von gleichem Schmp. erhalten werden. Die Substanz war nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 15—20° methoxyl-frei, die Analyse stimmte auf die Formel C₁₆H₁₆O₅. Durch Behandlung mit methylalkohol. Salzsäure konnte das Alkannin in den bereits früher erwähnten Methyläther vom Schmp. 109° (unkorr.) übergeführt werden. In Zusammensetzung und Eigenschaften zeigte Alkannin eine auffallende Ähnlichkeit mit dem von R. Majima und C. Kuroda²⁾ aus Lithospermum Erythrorhizon isolierten Shikonin, das inzwischen von H. Brockmann und H. Roth³⁾ als optischer Antipode des Alkannins erkannt wurde.

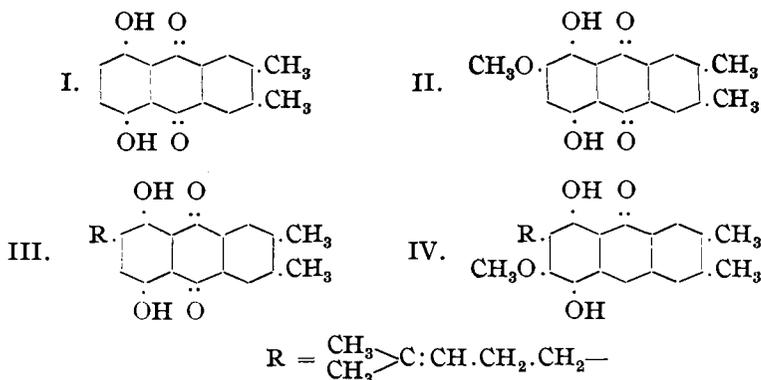
¹⁾ B. **67**, 1955 [1934].

²⁾ Acta phytochim. **1**, 43—65 [1922].

³⁾ Naturwiss. **23**, 246 [1935].

Die Struktur des von uns dargestellten Alkannin-methyläthers, dem wir die nebenstehende Konstitution eines 2-[2'-Methyl-penten-(2')-yl-(5')]-3(?)methoxy-5,8-dioxy-1,4-naphthochinons mit Vorbehalt erteilten, war bis auf die Stellung der Methoxygruppe, die vorerst noch ungesichert war, weitgehend geklärt. Überdies bedurfte die Verankerungsstelle der Methyl-penten-Seitenkette im Naphthazarin (Chinon- oder Hydrochinon-Kern) eines Beweises.

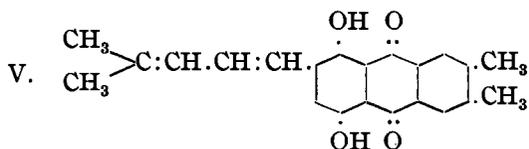
Um diesen Struktur-Beweis zu erbringen, haben wir uns der Dien-Synthese bedient; wie als bekannt angenommen werden darf, gelangten Diels und Alder⁴⁾ durch Addition von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten Doppelbindungen an α -Naphthochinon zu partiell hydrierten Anthrachinonen. Als Alkannin-methyläther in alkohol. Lösung mit 2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) erhitzt wurde, trat Vereinigung der Komponenten unter gleichzeitiger Änderung der Lösungsfarbe ein. Das beim Abkühlen abgeschiedene Addukt wurde mehrmals aus Alkohol, in dem es sich mit intensiv blauer Fluorescenz löste, umkrystallisiert. Analyse und Methoxyl-Bestimmung der auf diese Weise erhaltenen, glänzenden, rotbraunen Krystalle vom Schmp. 159° (unkorr.) standen in bestem Einklang mit der Formel $C_{23}H_{28}O_5$ (VI). Wie Diels und Alder weiter zeigen konnten, besitzen die δ -hydrierten Anthrachinone eine ausgeprägte Neigung zur Enolisierung, z. B. beim Behandeln mit alkohol. Kali. Diese Enolat-Lösungen werden aber durch den Sauerstoff der Luft soweit oxydiert, daß die Dehydrierung direkt zum Anthrachinon-System führt. Unter Zugrundelegung des von uns für den Alkannin-methyläther in Betracht gezogenen Formelbildes hätte sich beim Übergang des Adduktes in ein aromatisches System eine der vier folgenden theoretischen Möglichkeiten ergeben können:



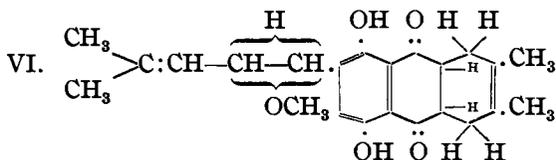
Als das Addukt mit alkohol. Kali zum Sieden erhitzt wurde, ging die gelbe Lösungsfarbe bei Berührung mit Luft-Sauerstoff rasch über grün in blauviolett über. Das Reaktionsprodukt, das mit Salzsäure aus der alkalischen Lösung gefällt wurde, ergab nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol braune Krystalle vom Schmp. 216° (unkorr.), die völlig methoxyl-frei waren.

⁴⁾ B. 62, 2337 [1929].

Auf Grund dieses Befundes schieden die Möglichkeiten II und IV aus. Das Ergebnis der Elementar-analyse schloß weiter die Möglichkeit I aus. Aber auch mit der Möglichkeit III waren die C-H-Werte nicht in Einklang zu bringen, vielmehr stimmten sie auf ein Chinizarin-Homologes V, dessen C₆-Seitenkette zwei konjugierte Doppelbindungen enthalten, das also 6.7-Dimethyl-2-[2'-methyl-pentadien(2').(4')-yl-5']-chinizarin, sein mußte.

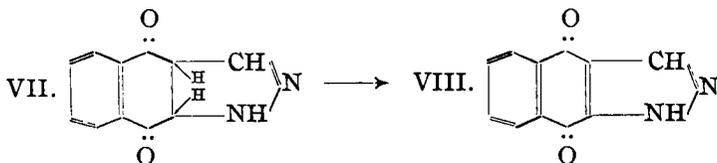


Mit diesem Ergebnis stand das spektrale Verhalten dieser Substanz in Alkali insofern in Übereinstimmung, als deren Absorptionsmaxima, verglichen mit denen des 6.7-Dimethyl-chinizarins, gegen das rote Ende verschoben waren. Aus diesem Resultat ergab sich zwangsläufig, daß die Methoxylgruppe des Alkannin-methyläthers nicht im Kern, sondern in der Seitenkette und diese wiederum nicht im Chinon-, sondern im Hydrochinon-Kern des Naphthazarin-Moleküls verankert war. Das Additionsprodukt hatte somit die Formel VI.



Eine Stütze erhalten diese Ergebnisse durch die in jüngster Zeit von Chang-Kong Chuang und Chin-Tsien Han⁵⁾ bei der Addition von Butadien an Alkyl-benzochinone gemachte Beobachtung, daß Methylgruppen, die sich im Chinonkern befinden — vermutlich aus sterischen Gründen — die Dien-Anlagerung behindern.

Daß sich im Alkannin bzw. dessen Methyläther eine unsubstituierte Chinon-Doppelbindung befindet, suchten wir noch auf andere Art zu beweisen. Bekanntlich fand v. Pechmann⁶⁾, daß α -Naphthochinon zur Anlagerung von Diazo-methan unter Bildung eines Diketo-dihydro-pyrazols (VII) befähigt ist. Wie jedoch L. F. Fieser und M. A. Peters⁷⁾ zeigen konnten, wird diese Verbindung bereits beim Umkrystallisieren zu einem *lin*-Naphthindazol-4.9-chinon (VIII) dehydriert:

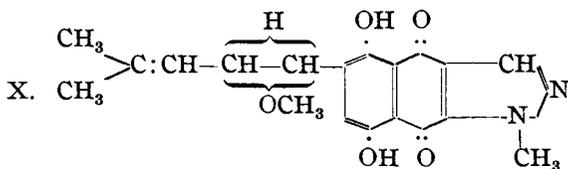
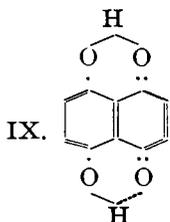


⁵⁾ B. 68, 876 [1935].

⁶⁾ B. 28, 855 [1895], 32, 2292 [1899].

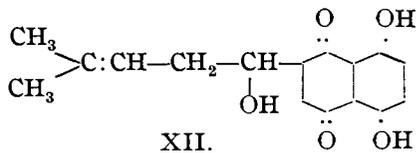
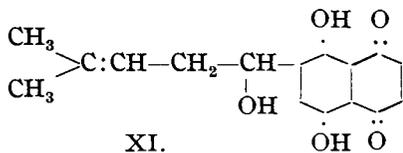
⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 53, 4080 [1931].

Auf Grund der Untersuchungen von K. Zahn und P. Ochwat⁸⁾ kann Naphthazarin als intramolekulares Chinhydron aufgefaßt und sein Verhalten durch eine Konjugations- oder Innenkomplex-Formel IX charakterisiert werden. Mit der Annahme einer solchen Formel läßt sich auch die schwere Methylierbarkeit des Naphthazarins erklären. Als auf eine methylalkohol. Lösung von Alkannin-methyläther ätherische Diazo-methan-Lösung zur Einwirkung gelangte, schied sich nach längerem Stehen eine wohl kristallisierte Substanz ab, die nach mehrmaligem Umlösen aus Methanol in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 139⁰ (unkorr.) gewonnen wurde. Die blaugroße Lösung-



farbe der Substanz in Alkali ließ die Unversehrtheit der Hydroxyle erkennen. Elementar-Analyse, Stickstoff-Methoxyl- und Methylimid-Bestimmung stimmten auf eine Verbindung X, d. h. auf ein 6- oder 7-[2'-Methyl-5'- oder 4'-methoxy-penten-(2')-yl-(5')]-1-N-methyl-5.8-dioxy-*lin.*-naphthindazol-4.9-chinon. Durch den Überschuß an Diazo-methan erfolgte Methylierung der Iminogruppe.

Unter Zugrundelegung dieser Resultate und der kürzlich von H. Brockmann und H. Roth⁹⁾ beobachteten optischen Aktivität des Alkannins, die wir bestätigen können, sowie der Ergebnisse des oxydativen Abbaus mit Permanganat¹⁰⁾, bei dem obige Autoren α -Methoxy-isoamyl-essigsäure erhalten haben, hat Alkannin die Konstitution XI, die aber mit gleicher



Berechtigung durch die von H. Brockmann und H. Roth in Vorschlag gebrachte tautomere Formel XII ausgedrückt werden kann. H. Brockmann und H. Roth stützen sich dabei auf das Ergebnis des oxydativen Abbaus mit Ozon, der zu 3.6-Dioxy-phthalsäure führte. In diesem Punkte jedoch weichen unsere Ergebnisse von denen obiger Autoren, sowie Majimas und Kurodas ab, indem es uns bisher nicht gelang, bei der Ozonolyse des Alkannin-methyläthers bzw. seiner Diacetylverbindung, 3.6-Dioxy-phthalsäure zu fassen. Über den Verlauf des Ozon-Abbaus von Naphthazarin und Naphthazarin-Homologen verweisen wir auf die auf S. 1484 folgende Mitteilung. Mit der Synthese des Alkannins sind wir derzeit beschäftigt.

⁸⁾ A. 462, 72 [1928].

⁹⁾ Naturwiss. 23, 246 [1935].

¹⁰⁾ Angew. Chem. 48, 328 [1935].

Beschreibung der Versuche.

Alkannin-Gewinnung.

125 g Alkannin (Indicator pro analysi von E. Merck) wurden in 1.5 l Alkohol gelöst und nach Zusatz der gleichen Gewichtsmenge fein pulverisierten Nickelacetates 6 Stdn. auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Das abgeschiedene Nickel-Alkannin wurde abgesaugt und durch Extraktion mit Wasser, Alkohol und Benzol in der bereits früher beschriebenen Weise gereinigt. Die Ausbeute an Nickelsalz betrug 120 g. Zur Zerlegung des Nickelsalzes wurde mit der notwendigen Menge Eisessig versetzt und die klare Eisessig-Lösung mit Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene Alkannin wurde mit Petroläther (Sdp. bis 70°) ausgeschüttelt und die Petroläther-Lösung mehrmals mit Wasser gewaschen. Durch wiederholtes Ausschütteln mit verd. Kalilauge, in der der Farbstoff mit prächtig blauer Farbe löslich ist, wurde er der Petroläther-Lösung entzogen. Beim Einfließen der alkalischen Lösung in verd. Schwefelsäure schied sich das Alkannin in roten Krystallen ab. Nach mehrmaligem Umlösen aus wenig Methylalkohol wurde die Substanz in gewächs-artig verzweigten, rotbraunen Krystallen vom Schmp. 147° (unkorr.) erhalten. Die Reinigung kann auch mit Benzol vorgenommen werden, aus dem die Substanz in braunroten Blättchen von gleichem Schmp. krystallisiert.

Zur Analyse wurde das Alkannin im Hochvakuum bei 20° über Phosphorpentoxyd getrocknet. — 4.276 mg Sbst.: 10.440 mg CO₂, 2.156 mg H₂O.

C₁₈H₁₆O₅ (288.13). Ber. C 66.64, H 5.59.
Gef. „ 66.59, „ 5.64.

Alkannin-methyläther.

Zur Darstellung des Alkannin-methyläthers kann das Alkannin mit 1-proz. methylalkohol. Salzsäure kurz erwärmt oder eine methylalkohol. Alkannin-Lösung mit 2—3 Tropfen konz. Salzsäure längere Zeit zum Sieden erhitzt werden. Nach häufigem Umlösen aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle konnte schließlich eine Spitzen-Fraktion vom Schmp. 109° (unkorr.) gewonnen werden.

Anlagerung von 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) an Alkannin-methyläther (VI).

3 g Alkannin wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 3.3 g 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) 1—2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei die tiefdunkelrote Farbe der Lösung allmählich in eine braunrote überging. Das Additionsprodukt schied sich beim Abkühlen als braune Krystallmasse ab, die mehrmals aus Methylalkohol umgelöst wurde. Glänzende, braunrote Krystalle, Schmp. 159° (unkorr.).

Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 25° über Phosphorpentoxyd getrocknet. 5.373 mg Sbst.: 14.130 mg CO₂, 3.470 mg H₂O. — 3.098 mg Sbst.: 1.810 mg AgJ.

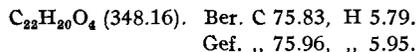
C₂₃H₂₈O₅ (384.22). Ber. C 71.83, H 7.34, OCH₃ 8.07.
Gef. „ 71.72, „ 7.22, „ 7.72.

6.7-Dimethyl-2-[2'-methyl-pentadien(2')(4')-yl-(5')]-1.4-dioxy-9.10-anthrachinon (V).

0.5 g des obigen Additionsproduktes wurden in einigen Kubikzentimetern Alkohol in der Wärme gelöst und mit alkohol. Kali versetzt, wobei

die gelbe Lösungsfarbe beim Erhitzen rasch über grün in blaviolett überging. Zur Vollendung der Oxydation wurde durch die Lösung ein lebhafter Luft-Strom geleitet. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde das abgeschiedene Chinon mehrmals aus Alkohol umgelöst. Dunkelbraune Krystalle, Schmp. 216⁰ (unkorr.).

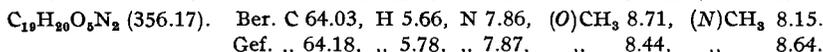
Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100⁰ über Phosphorpenoxyd getrocknet. Methoxyl-Bestimmung vollständig negativ. 5.450 mg Sbst.: 15.180 mg CO₂, 2.900 mg H₂O.



Anlagerung von Diazo-methan an Alkannin-methyläther (X).

3 g Alkannin-methyläther wurden in Methanol gelöst und mit einem Überschuß ätherischer Diazo-methan-Lösung versetzt. Nach 12-stdg. Stehen hatte sich eine reichliche Menge krystallisierter Substanz abgeschieden, die nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol in orangeroten Nadelchen erhalten wurde. Schmp. 139⁰ (unkorr.). In Kalilauge ist die Substanz mit violetter Farbe löslich.

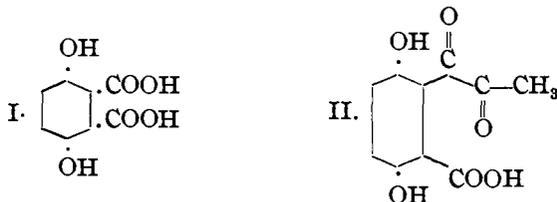
Zur Analyse wurde bei 25⁰ im Hochvakuum über Phosphorpenoxyd getrocknet. 4.640 mg Sbst.: 10.920 mg CO₂, 2.400 mg H₂O. — 3.245 mg Sbst.: 0.226 ccm N (25.5⁰, 751 mm). — 3.161 mg Sbst.: 2.020 mg AgJ (O—CH₃), 2,210 mg AgJ (N—CH₃).



294. Harry Raudnitz und Fritz Behrens: Über den Ozon-Abbau von Naphthazarin und Naphthazarin-Homologen.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Deutsch. Universität Prag.]
(Eingegangen am 26. Juni 1935.)

Im Zusammenhang mit der Konstitutions-Ermittlung des Alkannins haben wir den Ozon-Abbau an Naphthazarin und Naphthazarin-Homologen studiert. Bei der Einwirkung von Ozon auf Naphthazarin und dessen Diacetat gelangten wir zur 3.6-Dioxy-phthalsäure (I), deren Vorliegen durch den Schmp. 213⁰, die Analyse und das sonstige, in der Literatur¹⁾ angeführte Verhalten nachgewiesen wurde.



Als wir die Ozon-Einwirkung auf Methyl-naphthazarin, das wir durch Kondensation sowohl von Methyl-hydrochinon mit Maleinsäure-anhydrid als auch von Hydrochinon mit Citraconsäure-anhydrid dargestellt

¹⁾ Thiele u. Günther, A. **349**, 59 [1906].