

# Beiträge zu Synthesen von Oxyanthrachinonsalzen

Über eine neue Synthese von Oxyanthrachinonmetallsalzen

(1. Mitteilung)

Von

G. FLUMIANI und V. BAJIĆ

Aus dem Chemischen Institut der Philosophischen Fakultät an der Universität Zagreb

(Vorstand: Prof. Dr. GILBERT FLUMIANI)

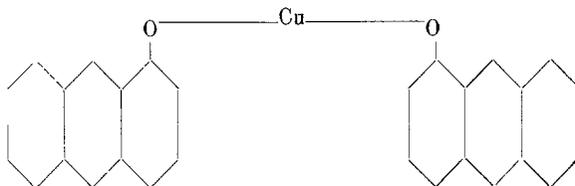
(Eingegangen am 15. 1. 1938. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 1. 1938)

Bei Versuchen synthetischer Natur mit Oxyanthrachinonen wurde unter anderem die überraschende Feststellung gemacht, daß in einem mit  $\alpha$ -Monoxyanthrachinon (Erythrooxyanthrachinon, orangefarbene Nadeln, Schmp. = 190°—193° C) und einem Gemisch von Kohlensäure und Luft beschickten kupfernen Autoklaven bei der Sublimation an dem Deckel desselben sich mikroskopische, rotbraune, stäbchenförmige Kristalle kondensierten. Die Reaktion blieb jedoch regelmäßig aus, wenn die Luft im Autoklaven durch Kohlensäure vollkommen verdrängt war. Es zeigte sich bald, daß die Bildung der stäbchenförmigen rotbraunen Kristalle nur unter Einwirkung von Sauerstoff möglich ist. Die Ausbeute an Substanz war reichlicher, wenn man die Sublimation des Oxyanthrachinons in einer Luftatmosphäre bzw. in reinem Sauerstoff vornahm, während in reiner Kohlensäure, in Wasserstoff, Stickstoff oder Wasserdampf die Reaktion ausblieb. Man hat auch völlig trockenen Sauerstoff zur Reaktion verwandt, so daß eine etwaige katalytische Wirkung des Wassers von vornherein als ausgeschlossen erscheint. Durch erhöhten Druck im Autoklaven wird die Reaktion nicht beeinflußt, so daß sie auch in einer passenden Eprouvete, die in einem schräggestellten Aluminiumblocke lag, durchgeführt werden konnte. In dem etwa 10—15 cm aus dem Al-Blocke herausragenden Teil der Eprouvete wurde ein Kupferblech passend angebracht, an welchem sich durch Sublimation aus  $\alpha$ -Monoxyanthrachinon gleichfalls schöne, rotbraune, stäbchenförmige Kristalle kondensierten,

die sich als identisch mit den im Autoklaven gewonnenen erwiesen. Die Reaktion vollzieht sich schnell beim Sublimationspunkt des  $\alpha$ -Monooxyanthrachinons ( $190^{\circ}$ — $193^{\circ}$  C), so daß weder längere Dauer derselben noch eine Temperatur von über  $200^{\circ}$  C erforderlich zu sein scheinen. Das unverändert gebliebene  $\alpha$ -Monooxyanthrachinon wurde in einem Soxhletapparate mittels Toluol, Alkohol und Äther dem Reaktionsprodukte entzogen und die neue Substanz dann aus heißem Pyridin wiederholt umkristallisiert. Die Substanz, welche nun unter dem Mikroskope aus reinsten stäbchenförmigen Kristallen zusammengesetzt erschien, schmilzt bei höherer Temperatur nicht, sondern sie verkohlt, als Glührückstand Kupferoxyd hinterlassend. Sie verhält sich in jeder Beziehung wie ein Salz eines Oxyanthrachinons.

Die Mikroelementaranalyse ergab für  $3.723$  mg Subst.:  $\text{CO}_2=9.002$  mg,  $\text{H}_2\text{O}=0.930$  mg,  $\text{CuO}=0.601$  mg (Asche), was einem Gehalte von  $\text{C}=65.94\%$ ,  $\text{H}=2.80\%$ ,  $\text{Cu}=12.90\%$  entspricht.

Es liegt also offensichtlich ein Kupfersalz der Formel



vor, für welches sich der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupfer, zu  $\text{C}=65.92\%$ ,  $\text{H}=2.77\%$  und  $\text{Cu}=12.77\%$  errechnet. Es zeigte sich, daß die Substanz auch durch Absublimieren des unverändert gebliebenen  $\alpha$ -Monooxyanthrachinons und nachträgliche Extraktion desselben mit Toluol, Alkohol und Äther gereinigt wird, wobei eine Umkristallisation aus Pyridin nicht mehr erforderlich ist. Die Ausbeute betrug ca.  $50\%$  des angewandten  $\alpha$ -Monooxyanthrachinons.

Es wurde ferner versucht, den kupfernen Deckel des Autoklaven von innen mit einer Platte von Blei, amalgamiertem Blei, Aluminium, Nickel, Eisen, Silber, Gold, Zink oder Kadmium zu belegen sowie ihn zu Kupferoxyd zu oxydieren. Es zeigte sich dabei, daß außer Kupfer nur Zink und Kadmium mit dem Oxyanthrachinon in Reaktion treten. Das Kupferoxyd verhält sich ebenso wie das metallische Kupfer, d. h. es bildet sich unter denselben Versuchsbedingungen auch dasselbe Kupfersalz des  $\alpha$ -Monooxyanthrachinons. Läßt man das Oxyanthrachinon in einer sauer-

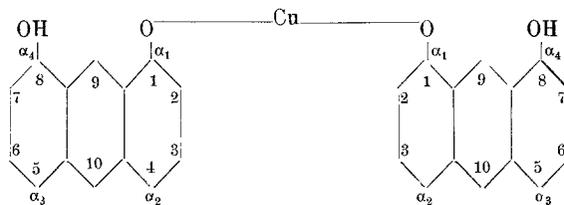
stofffreien Atmosphäre auf das Kupferoxyd einwirken, so bleibt die Reaktion wie beim reinen Kupfer aus. Es scheint sich also bei der erwähnten Salzbildung um eine indirekte Einwirkung des Sauerstoffs auf das  $\alpha$ -Monooxyanthrachinon durch ein hypothetisches Oxyd des Kupfers zu handeln.

Das  $\beta$ -Monooxyanthrachinon (Metaoxyanthrachinon, gelbe Blättchen, Schmp. 302°—306° C) dagegen reagierte zum Unterschiede vom  $\alpha$ -Monooxyanthrachinon unter keinen Bedingungen mit Kupfer. Man könnte annehmen, daß das Verhalten, wie es sich für das  $\alpha$ -Monooxyanthrachinon ergab, von der Stellung der Hydroxylgruppe im Oxyanthrachinon abhängt. Es sei hier bereits erwähnt, daß die Reaktion scheinbar auch von der Temperatur beeinflusst wird, bei welcher das Oxyanthrachinon sublimiert.

Das Istizin (1,8-Dioxyanthrachinon, Chryszazin, gelbe bis gelbrote Nadeln, Schmp. 191°—192° C) verhält sich, was zu erwarten ist, wie das  $\alpha$ -Monooxyanthrachinon. Als Ausgangsmaterial konnte das „Istizin pro usu veterinario“ verwendet werden. Unter denselben Versuchsbedingungen wie bei  $\alpha$ -Monooxyanthrachinon erhält man schön ausgebildete, nadelförmige, purpurrote Kristalle samtartigen Aussehens, die bei höherer Temperatur verkohlen, Kupferoxyd als Glührückstand hinterlassend. Das gewonnene Kupfersalz des Istizins ist auch in Pyridin löslich; zur Reinigung des Salzes genügt es, die Hauptmenge des unverändert gebliebenen Istizins aus dem Reaktionsgemisch abzusublimieren und den Rest mit Toluol, Alkohol und Äther zu extrahieren, wobei die Substanz sorgfältig verrieben werden muß.

Die Mikroelementaranalyse des Istizinkupfersalzes ergab für 4'554 mg Substanz:  $\text{CO}_2=10'388 \text{ mg}$ ,  $\text{H}_2\text{O}=1,148 \text{ mg}$ ,  $\text{CuO}=0'675 \text{ mg}$  (Asche), was einem Gehalte von  $\text{C}=62'16 \%$ ,  $\text{H}=2'80 \%$ ,  $\text{Cu}=11'84$  entspricht.

Es liegt also ein Salz der Formel



vor, für welches sich der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupfer zu  $\text{C}=62'03 \%$ ,  $\text{H}=2'60 \%$  und  $\text{Cu}=11'73 \%$  errechnet.

Die Verbindung ist identisch mit dem von MANGINI<sup>1</sup> aus einer alkoholischen Lösung des 1, 8-Dioxyanthrachinons unter Zusatz von Kupferacetat gewonnenen Salze.

Die Ausbeute betrug hier sogar 60% des angewandten Istizins. Es hat den Anschein, daß von den theoretisch an sich gleichwertigen  $\alpha_1$ - und  $\alpha_4$ -Hydroxylgruppen die in  $\alpha_4$ -Stellung (=8-Stellung) befindliche die Beweglichkeit des Wasserstoffes der  $\alpha_1$ -Hydroxylgruppe (=1-Stellung) begünstigt. Das rechtsstehende Anthrachinonmolekül obiger Formel wurde gegen den Uhrzeigersinn numeriert, um eben das eigenartige Verhalten der  $\alpha_1$ -Hydroxylgruppe besser hervorzuheben.

Wie es nach dem Verhalten des  $\beta$ -Monooxyanthrachinons zu erwarten ist, reagieren auch die 2, 6- und 2, 7-Dioxyanthrachinone (Anthraflavin und Isoanthraflavin, Sublimationspunkte oberhalb 350°) unter keinen Bedingungen mit Kupfer, Zink oder Kadmium.

Wenn auch die Ausbeute sehr gering war, so konnte doch für folgende Oxyanthrachinone qualitativ die Bildung eines Kupfersalzes bestätigt werden:

- 1, 2-Dioxyanthrachinon (Alizarin, Schmp. 289° bis 290° C)
- 1, 5-Dioxyanthrachinon (Anthrurufin, Schmp. 280° C)
- 1, 2, 3-Trioxyanthrachinon (Anthragallol, Schmp. 313° bis 314° C)
- 1, 2, 6-Trioxyanthrachinon (Flavopurpurin, Schmp. 360° C)
- 1, 2, 7-Trioxyanthrachinon (Anthrapurpurin, Schmp. 369° C)
- 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinon (Chinalizarin, Schmp. 275° C)
- 1, 2, 3, 5, 6, 7-Hexaoxyanthrachinon (Rufigallol, Schmp. 250° C).

Der hohe Sublimationspunkt dieser Polyoxyanthrachinone scheint also störend auf die Reaktionsfähigkeit des  $\alpha_1$ -Hydroxyls einzuwirken. Daß die Stellung der anderen Hydroxylgruppen in Oxyanthrachinonen auf die Beweglichkeit des Wasserstoffes der  $\alpha_1$ -Hydroxylgruppe entscheidenden Einfluß ausübt, beweist die Tatsache, daß das 1, 4-[= $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ -]Dioxyanthrachinon (Chinizarin), wenn auch sein Schmp. nur bei 193° C liegt, kein Metallsalz bildet. Gleichfalls reagierte nicht das 1, 2, 4-Trioxyanthrachinon (Purpurin, Schmp. 253°—254° B). Wie die  $\alpha_4$ -Stellung des Hydroxyles in einem Oxyanthrachinon die Beweglichkeit des Wasser-

<sup>1</sup> MANGINI, Gazz. chim. Ital. **61** (1931) 820.

stoffes des  $\alpha_1$ -Hydroxyles zu begünstigen schien, so scheint die  $\alpha_2$ -Stellung (=4-Stellung) diese Beweglichkeit aufzuheben.

Aus dem Dargelegten geht jedoch mit Sicherheit hervor, daß das hier zuerst beschriebene Verhalten mancher Oxyanthrachinone, durch unmittelbare Einwirkung auf Metalle Salze zu bilden, von der Beweglichkeit des Wasserstoffatoms in der  $\alpha_1$ -Hydroxylgruppe abhängt. In der nächsten Mitteilung sollen die oben erwähnten Verhältnisse weiter verfolgt und aufgeklärt werden, u. zw. soll auch das Verhalten der Oxyanthrachinone bei den anderen Synthesen ihrer Salze mit der oben behandelten Art der Salzbildung vergleichend besprochen werden. Durch die so erlangten Erkenntnisse wird es anscheinend in manchen Fällen möglich sein, die Stellung der salzbildenden Hydroxylgruppe auch bei den anderweitigen Synthesen zu bestimmen.