

Beiträge zu Synthesen von Oxyanthrachinonsalzen

Über die Einwirkung wäßriger Lösungen anorganischer Salze auf
Oxyanthrachinone
(2. 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 17. 4. 1939. Vorgelegt in der Sitzung am 20. 4. 1939)

Oxyanthrachinonsalze können dargestellt werden durch die Einwirkung von Natronlauge, Kalilauge, bzw. Barytwasser auf feste Oxyanthrachinone¹, sowie durch die Einwirkung einer alkoholischen Lösung eines Azetates auf eine alkoholische Oxyanthrachinonlösung². Wir konnten jedoch auch durch die Einwirkung einer wäßrigen Lösung eines anorganischen Salzes auf feste Oxyanthrachinone deren Salze in reinem Zustande gewinnen. Zu diesen Synthesen verwendeten wir Kupfersulfat, um die so gewonnenen Salze mit den in der 1. Mitteilung³ beschriebenen vergleichen zu können, die durch direkte Einwirkung von Oxyanthrachinonen in sublimiertem Zustande auf metallisches Kupfer erhalten worden waren.

Zu diesen Synthesen wurden in einem mit Rückflußkühler versehenen Erlenmeyerkolben etwa 0,2 g eines Oxyanthrachinons mit etwa 200 g Wasser zum Sieden erhitzt und dann etwa 0,2 g Kupfersulfat, sowie 5 bis 10 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1:5) zugegeben. Um zu einheitlichen Produkten zu gelangen, ist das Ansäuern des Gemisches notwendig. Die Reaktion des Kupfersulfates mit dem Oxyanthrachinon wird durch die Änderung der Farbe des letzteren wahrnehmbar. Nach einstündigem Sieden wird das in Wasser unlösliche Kupfersalz des Oxyanthrachinons auf eine Filterplatte gebracht, mit heißem

¹ BAYER und CARO, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 971; BERTHELOT, Liebigs Ann. Chem., (6) 7, 208; LIEB und BÖCK, Ber. dtsh. chem. Ges., 11, 1617; RÖMER, Ber. dtsh. chem. Ges., 16, 370; WÖRLING, Ber. dtsh. chem. Ges., 36, 2941.

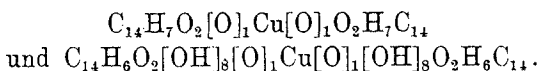
² A. G. PERKIN, J. chem. Soc. London, 7, 435—454.

³ FLUMIANI und BAJIĆ, Mh. Chem. 71 (1938) 293—297.

Wasser vom Kupfersulfat reingewaschen und bei 110° C getrocknet. Das beigemischte, unverändert gebliebene Oxyanthrachinon wird durch Sublimation im Vakuum beseitigt. Die so gewonnenen Salze waren zur Genüge rein.

Es ist auffallend, daß weder das β - (=2-) Monoxyanthrachinon, noch die 2, 6- und 2, 7-Dioxyanthrachinone mit Kupfersulfat zur Reaktion gebracht werden konnten. Dagegen reagierten mit dem Kupfersulfat unter Bildung von Kupfersalzen alle angewandten Oxyanthrachinone, die wenigstens 1 Hydroxylgruppe in der α (=1)-Stellung besaßen. Wie aus den Elementaranalysen hervorgeht, erhielten wir bei Anwendung von Kupfersulfat, also eines Salzes einer Mineralsäure, ausschließlich Normalsalze der Oxyanthrachinone, wie dies auch bei der direkten Einwirkung von Oxyanthrachinonen auf metallisches Kupfer der Fall war⁴.

Die Kupfersalze des α (=1)-Mono- und 1, 8-Dioxyanthrachinons erwiesen sich als identisch mit den in der 1. Mitteilung⁴ ausführlich beschriebenen Salzen der Formel



Durch die oben beschriebene Darstellungsmethode konnten auch die schon in der 1. Mitteilung⁴ erwähnten Salze der 1,2-Di-, 1, 5-Di-, 1, 2, 6-Tri-, 1, 2, 7-Tri- und 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinone in einer Ausbeute von 20—70% erhalten und näher untersucht werden. Es soll schon jetzt erwähnt werden, daß es durch eine nicht wesentliche Abänderung der beschriebenen Arbeitsmethode gelang, sogar das Salz des 1, 2-Dioxyanthrachinons zu gewinnen, was früher nicht der Fall war⁴.

Das Kupfersalz des 1, 2-Dioxyanthrachinons hat amorphe Struktur, ist violett gefärbt und sehr leicht löslich in Pyridin, dagegen kaum löslich in Nitrobenzol.

3'916 mg Sbst. : 8'890 mg CO₂, 0'915 mg H₂O, 0'572 mg CuO (Asche).

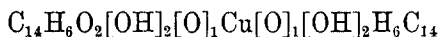
Gef. C 61'90, H 2'61, Cu 11'67.

Das Kupfersalz wurde offensichtlich dadurch gebildet, daß 2 Wasserstoffatome, von 2 Oxyanthrachinonmolekülen herrührend, durch 1 Kupferatom ersetzt wurden, für welches Salz sich der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupfer zu C = 62'03%, H = 2'60% und Cu = 11'73% errechnet.

Die in der 1. Mitteilung⁴ gezogenen Schlüsse, sowie die oben erwähnte Tatsache, daß nur die Oxyanthrachinone mit

⁴ FLUMIANI und BAJIĆ, loc. cit.

Kupfersulfat reagieren, die eine Hydroxylgruppe in α -Stellung besitzen, gestatten, dem 1,2-Dioxyanthrachinonsalz die Formel



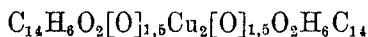
zuzuschreiben. Die Reaktion geht allerdings hier nur vor sich, wenn der Kupfersulfatlösung nicht mehr als 1 Tropfen einer 10 %igen Schwefelsäure zugefügt wird.

Das 1,5-Dioxyanthrachinon gibt gleichfalls ein amorphes, violett gefärbtes Kupfersalz, das in Pyridin löslich ist.

2'338 mg Sbst. : 4'793 mg CO₂, 0'485 mg H₂O, 0'612 mg CuO (Asche).

Gef. C 55'91, H 2'32, Cu 20'91.

Für das Kupfersalz der Formel



wird der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupfer zu C = 55'70 %, H = 2'00 %, Cu = 21'07 % berechnet.

Im vorliegenden Salze sind also offensichtlich 2 Moleküle des Anthrarufins zu 1 Molekel Kupfersalz zusammengetreten, wobei das Metall die Wasserstoffatome sämtlicher Hydroxylgruppen ersetzte, die alle in α -Stellung sind. Eine stereomere Form der Substanz konnte nicht beobachtet werden.

Das 1,2,6- und das 1,2,7-Trioxyanthrachinon geben violett gefärbte, amorphe Kupfersalze von fast gleichem Aussehen. Wie die Mikroanalysen zeigen, kommt beiden Salzen dieselbe empirische Formel zu.

4'273 mg Sbst. : (Kupfer-1,2,6-Trioxyanthrachinon) 9'217 mg CO₂, 1'034 mg H₂O, 0'598 mg CuO (Asche).

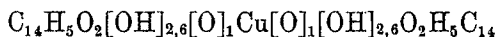
Gef. C 58'83, H 2'71, Cu 11'18.

3'085 mg Sbst. : (Kupfer-1,2,7-Trioxyanthrachinon) 6'660 mg CO₂, 0'710 mg H₂O, 0'435 mg CuO (Asche).

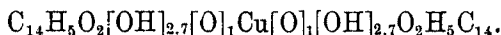
Gef. C 58'87, H 2'58, Cu 11'27.

Es ist somit, wie zu erwarten war, eine dem α -Monooxyanthrachinon analoge Verbindung entstanden, wobei nur der Wasserstoff des Hydroxyls der α -Stellung durch Metall ersetzt werden konnte.

Für das Kupfersalz des 1,2,6-Trioxyanthrachinons folgt also die Formel:



und für das Salz des 1,2,7-Trioxyanthrachinons die Formel:



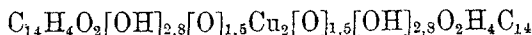
Der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupfer errechnet sich für beide Substanzen zu $C = 58.57\%$, $H = 2.46\%$, $Cu = 11.08\%$.

Die festgestellte Tatsache, daß für die Bildung normaler Salze nur die α -Hydroxyle in Betracht kommen, wird durch das Verhalten des 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinons gleichfalls bestätigt. Die Bildung des Kupfersalzes ist der des schon besprochenen Salzes des 1, 5-Dioxyanthrachinons analog.

2.821 mg Sbst.: 5.198 mg CO_2 , 0.590 mg H_2O , 0.673 mg CuO (Asche).

Gef. C 50.25, H 2.34, Cu 19.06.

Für das Kupfersalz des Chinalizarins folgt daraus die Formel:



für welche der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupfer zu $C = 50.36\%$, $H = 1.82\%$, $Cu = 19.06\%$ berechnet wurde.

Die Ausbeute an Kupfersalz konnte beim Chinalizarin nicht über etwa 20% des Ausgangsmaterials gebracht werden, was mit der unter dem Mikroskop ausgesprochen perimorphen Struktur der tiefvioletten Kristalle des Salzes zusammenhängen dürfte. Dadurch wird auch das Reinigen der Substanz sehr erschwert, die übrigens in Pyridin nicht löslich ist.

Wie in der 1. Mitteilung⁵ erwähnt wurde, konnte durch die Einwirkung des 1, 4-Dioxyanthrachinons in sublimiertem Zustande auf metallisches Kupfer kein Salz erhalten werden. Auch mit einer wäßrigen Kupfersulfatlösung reagierte das feste 1, 4-Dioxyanthrachinon unter keinen Bedingungen. Jedoch gelang es uns, durch folgende Abänderung der Arbeitsmethode ein Kupfersalz zu gewinnen:

0.2 g 1, 4-Dioxyanthrachinon wurde in etwa 100 cm³ Alkohol gelöst und der siedenden Flüssigkeit eine mit 5—10 Tropfen Schwefelsäure (1:5) angesäuerte, auf 80° C erwärmte Lösung von 0.2 g Kupfersulfat in 30 g Wasser zugegeben. Das Oxyanthrachinon reagiert bei dieser Versuchsanordnung mit dem Kupfersulfat, indem sich ein in Alkohol unlösliches Salz ausscheidet, das nach einstündigem Sieden abfiltriert und wie die oben beschriebenen Kupfersalze weiter behandelt und gereinigt wird.

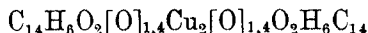
Das Salz ist dunkelbraun gefärbt, amorph und in Pyridin unlöslich.

3.862 mg Sbst.: 7.900 mg CO_2 , 0.700 mg H_2O , 0.992 mg CuO (Asche).

Gef. C 55.79, H 2.03, Cu 20.53.

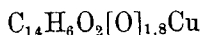
⁵ FLUMIANI und BAJIĆ, loc. cit.

Es kommt somit diesem Salze die Formel



zu, wofür sich der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupfer zu C = 55,70 %, H = 2,00 %, Cu = 21,07 % errechnet.

Es soll hier darauf hingewiesen werden, daß es MANGINI⁶ gelungen war, außer dem — auch von uns auf anderem Wege dargestellten — sauren Kupfersalz des Istizins auch dessen neutrales Salz von der Formel



zu gewinnen.

Die uns vorliegenden Versuchsergebnisse leweisen zur Genüge die Richtigkeit der schon in der 1. Mitteilung⁷ aufgestellten Behauptung, daß bei der Bildung normaler Oxyanthrachinonsalze das Metall nur die Wasserstoffatome der α -Hydroxylgruppen ersetzen kann. Andererseits scheint die Bildung von Komplexsalzen der Oxyanthrachinone nur möglich zu sein, wenn β -Hydroxylgruppen vorhanden sind, worauf in der nächsten Mitteilung ausführlich eingegangen werden soll. Aus dieser II. Abhandlung geht schließlich deutlich hervor, daß die Kenntnis des verschiedenartigen Verhaltens der Hydroxylgruppen für die Aufstellung der Strukturformeln der einzelnen Oxyanthrachinonsalze von Wichtigkeit ist.

⁶ MANGINI, Gazz. chim. Ital. 62 (1932) 696.

⁷ FLUMIANI und BAJIĆ, loc. cit.