

# Beiträge zu Synthesen von Oxyanthrachinon- salzen

Über die Einwirkung organischer Metallsalze auf  
Oxyanthrachinone

(3. Mitteilung)

Von

G. FLUMIANI und V. BAJIĆ

Aus dem Chemischen Institut der Philosophischen Fakultät an der Universität  
Zagreb (Vorstand: Prof. Dr. G. FLUMIANI)

(Eingegangen am 30. 10. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 6. 11. 1941)

In der 2. Mitteilung<sup>1</sup> wurde hervorgehoben, daß weder das  $\beta$ - (= 2-) Monoxyanthrachinon, noch die 2, 6- und 2, 7-Dioxyanthrachinone mit einer wäßrigen Lösung von Kupfersulfat reagieren, während man bei Oxyanthrachinonen, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen in der  $\alpha$ - (= 1-) Stellung haben, die normalen Kupfersalze erhält. Dieses Ergebnis wurde als ein weiterer Beweis für die bereits in der 1. Mitteilung<sup>2</sup> aufgestellte Behauptung angesehen, daß das Wasserstoffatom der  $\alpha_1$ -Hydroxylgruppe eine mehr oder weniger starke Beweglichkeit besitzt.

Durch die Einwirkung des in sublimierten Zustande befindlichen 1, 4-Dioxyanthrachinons oder des 1, 2, 4-Trioxyanthrachinons auf metallisches Kupfer konnten dessen Salze nicht erhalten werden. Diese Substanzen reagierten auch nicht auf die Behandlung mit einer wäßrigen Kupfersulfatlösung. Es wurde deshalb angenommen, daß in diesen Fällen das  $\alpha_2$ - (= 4-) Hydroxyl die Beweglichkeit des Wasserstoffes des  $\alpha_1$ -Hydroxyles hemmt. Durch eine andere Versuchsanordnung, die in der 2. Mitteilung ausführlich besprochen wurde, war das Normal-salz des 1, 4-Dioxyanthrachinons jedoch erhalten und dort beschrieben worden.

<sup>1</sup> FLUMIANI und BAJIĆ, Mh. Chem. **72** (1939) 368—372, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **148** (1939) 66—70.

<sup>2</sup> Dieselben, Mh. Chem. **71** (1938) 293—297, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **146** (1938) 739—743.

Auf dieselbe Art und Weise erhielt man auch das Kupfersalz des 1, 2, 4-Trioxyanthrachinons; es ist dunkelviolett gefärbt und in Nitrobenzol ziemlich schwer löslich.

3·875 mg Sbst.: 8·289 mg CO<sub>2</sub>, 0·860 mg H<sub>2</sub>O, 0·557 mg CuO (Asche).

Gef. C 58·34, H 2·47, Cu 11·48.

Es kommt somit diesem Salze die Formel



zu, wofür sich der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Kupfer zu C = 58·58, H = 2·44, Cu = 11·08 errechnet.

Die 2, 6- und 2, 7-Dioxyanthrachinone reagierten auch bei dieser Versuchsanordnung nicht mit Kupfersulfat. Nur das  $\beta$ - (= 2-) Monoxyanthrachinon bildete in schlechter Ausbeute ein normales Kupfersalz, wovon später in anderem Zusammenhange noch gesprochen wird. Dieses Salz ist sehr unbeständig, was sich in seiner auffallend leichten Zersetzlichkeit schon in ganz schwach angesäuertem Wasser zeigt.

Man kann allgemein behaupten, daß durch die Einwirkung von Oxyanthrachinonen in sublimiertem Zustande auf einige Metalle ausschließlich die normalen Salze entstehen. Ebenso bilden sich nur die Normalsalze bei der Einwirkung anorganischer Salzlösungen auf Oxyanthrachinone, die in Wasser aufgeschwemmt, bzw. in Alkohol digeriert sind. Dabei tritt bekanntlich das Metall an die Stelle des Wasserstoffes der  $\alpha_1$ -Hydroxylgruppe. Der Wasserstoff der  $\beta$ -Hydroxylgruppe wird einzig bei dem 2-Monoxyanthrachinon durch Metall ersetzt, wobei jedoch das gebildete normale Salz äußerst unbeständig ist.

Man versuchte nun, Additionsverbindungen von Oxyanthrachinonen mit Kupfersalzen zu gewinnen, um auch an ihnen den Einfluß der Stellung der Hydroxylgruppen bei ihrer Bildung aufzuklären. Zu diesem Zwecke wurden statt anorganischer organische Metallsalze mit Oxyanthrachinonen in Reaktion gebracht. Wenn man die in Wasser aufgeschwemmten Oxyanthrachinone mit Kupferacetat behandelt, ergeben sich jedoch dieselben normalen Salze, wie es bei der Reaktion mit Kupfersulfat der Fall ist, nämlich die schon beschriebenen Normalsalze der 1-, 1, 8-, 1, 5-, 1, 2, 6-, 1, 2, 7- und 1, 2, 5, 8-Oxyanthrachinone. Es werden sogar die ebenfalls schon besprochenen Normalsalze des 1, 4- und des 1, 2, 4-Oxyanthrachinons so gewonnen, ohne daß man sie in Alkohol digerieren muß.

Entsprechend dem in der 2. Mitteilung<sup>3</sup> beschriebenen Verfahren wird dem in siedendem Wasser aufgeschwemmten Oxyanthrachinon an Stelle von Kupfersulfat etwa 0,2 g Kupferacetat zugesetzt und das Gemisch mit 5 bis 10 Tropfen 60%-iger Essigsäure angesäuert. Der Zusatz von Essigsäure ist wichtig, sonst wird das zu gewinnende Oxyanthrachinonsalz mit basischem Kupferacetat verunreinigt, so daß seine Reingewinnung unmöglich gemacht wird. Bei der Darstellung der Kupfersalze des 1,4- und des 1,2,4-Oxyanthrachinons mittels Kupferacetat wird nur 1 Tropfen 10%-iger Essigsäure angewandt, weil die entstehenden Oxyanthrachinonsalze in stärker saurem Wasser schon leicht zersetzlich sind. Aus der allgemein besseren Ausbeute folgt, daß der Prozeß vollkommener verläuft, wenn statt des Kupfersulfates das Kupferacetat auf die in Wasser aufgeschwemmten Oxyanthrachinone einwirkt.

Das 2,6- und das 2,7-Dioxyanthrachinon reagierten dagegen unter diesen Verhältnissen mit Kupferacetat nicht, wie zu erwarten war.

Das 1,2-Dioxyanthrachinon, das durch ein  $\alpha$ - und ein ihm benachbartes  $\beta$ -Hydroxyl gekennzeichnet ist, weist jedoch dem Kupferacetat gegenüber ein eigentümliches Verhalten auf. Durch Einwirkung von Kupfersulfat auf das in Wasser aufgeschwemmte Oxyanthrachinon erhielt man, wenn auch in geringer Ausbeute, ein normales unbeständiges Salz; digerierte man das Oxyanthrachinon in Alkohol, so verlief die Reaktion vollständiger. Ersetzt man nun das Kupfersulfat durch Kupferacetat, so bildet sich mit dem in Wasser aufgeschwemmten 1,2-Dioxyanthrachinon eine Additionsverbindung, wie aus der unten angeführten Acetylbestimmung eindeutig hervorgeht. Die Reaktion verläuft weit vollkommener, wenn das Oxyanthrachinon in Alkohol digeriert ist. Auch die Additionsverbindung des 1,2-Oxyanthrachinons mit Kupferacetat ist Säuren gegenüber sehr unbeständig, wie dies für sein Normalsalz bereits betont wurde.

Bezugnehmend auf die leichter verlaufende Reaktion des 1,2-Dioxyanthrachinons in Alkohol wurden nun auch die anderen Oxyanthrachinone in Alkohol digeriert mit Kupferacetat behandelt. Dabei entstanden aus den 1-, 1,8-, 1,4-, 1,5- und 1,2,5,8-Oxyanthrachinonen wiederum nur die normalen Salze. Dagegen bildeten sich mit den 2,6-, 2,7-, 1,2,6-, 1,2,7- und

<sup>3</sup> loc. cit. S. 368.

1, 2, 4-Oxyanthrachinonen die Additionsverbindungen, und zwar wesentlich leichter, als es bei dem 1, 2-Oxyanthrachinon der Fall war.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wird hier die Lösung von 0.2 g Kupferacetat in 30 g Wasser in eine Extraktionshülse gebracht und diese dann in den siedenden Alkohol getaucht, dem 5 bis 10 Tropfen 10 % -iger Essigsäure zugesetzt waren. Nach einstündigem Sieden werden die entstandenen, in Alkohol auch unlöslichen Additionsverbindungen ebenso weiter behandelt und gereinigt, wie in der 2. Mitteilung<sup>4</sup> für die normalen Salze angegeben wurde.

Die Additionsverbindung des 1, 2-Dioxyanthrachinons mit Kupferacetat bildet violette Flocken und ist nur in Pyridin löslich.

3.460 mg Sbst.: 6.200 mg CO<sub>2</sub>, 0.818 mg H<sub>2</sub>O, 1.060 mg CuO (Asche). — 4.650 mg Sbst.: 1.160 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH (Acetyl best. nach PREGL-SOLTVS).

C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>12</sub> Cu<sub>3</sub>. Ber. C 48.92, H 2.26, Cu 24.30, CH<sub>3</sub>CO 10.96.  
Gef. „ 48.87, „ 2.65, „ 24.47, „ 10.72.

Wegen der bereits erwähnten Unbeständigkeit der gebildeten Additionsverbindung werden nur 1 bis 2 Tropfen 5 % -iger Essigsäure zugegeben.

Die Additionsverbindung des 2, 6-Dioxyanthrachinons ist braun gefärbt und in den angewandten organischen Lösungsmitteln unlöslich.

3.675 mg Sbst.: 6.583 mg CO<sub>2</sub>, 0.853 mg H<sub>2</sub>O, 1.135 mg CuO (Asche). — 4.287 mg Sbst.: 1.079 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH.

Gef. C 48.85, H 2.60, Cu 24.67, CH<sub>3</sub>CO 10.82.

Die Additionsverbindung des 2, 7-Dioxyanthrachinons ist ebenfalls braun gefärbt und in den angewandten organischen Lösungsmitteln unlöslich.

3.891 mg Sbst.: 7.000 mg CO<sub>2</sub>, 0.898 mg H<sub>2</sub>O, 1.191 mg CuO (Asche). — 3.982 mg Sbst.: 1.025 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH.

Gef. C 49.06, H 2.58, Cu 24.45, CH<sub>3</sub>CO 11.06.

Die Zusammensetzung der Additionsverbindungen dieser Dioxyanthrachinone kann man also durch die Formel



wiedergeben.

<sup>4</sup> loc. cit.

Die Additionsverbindung des 1, 2, 6-Trioxyanthrachinons ist violett gefärbt und nur in Pyridin löslich.

3'696 mg Sbst.; 6'361 mg CO<sub>2</sub>, 0'812 mg H<sub>2</sub>O, 1'076 mg CuO (Asche). — 3'752 mg Sbst.: 0'844 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH.

C<sub>33</sub>H<sub>18</sub>O<sub>14</sub>Cu<sub>3</sub>. Ber. C 47'01, H 2'24, Cu 23'35, CH<sub>3</sub>CO 10'53.  
Gef. „ 46'93, „ 2'47, „ 23'35, „ 10'24.

Die Additionsverbindung des 1, 2, 7-Trioxyanthrachinons ist dunkelviolett und löslich in Pyridin.

3'377 mg Sbst.: 5'824 mg CO<sub>2</sub>, 0'710 mg H<sub>2</sub>O, 0'995 mg CuO (Asche). — 6'295 mg Sbst.: 1'430 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH.

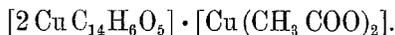
Gef. C 47'04, H 2'35, Cu 23'54, CH<sub>3</sub>CO 9'77.

Die Additionsverbindung des 1, 2, 4-Trioxyanthrachinons ist von violetter Farbe und löslich in Nitrobenzol.

2'877 mg Sbst.: 4'937 mg CO<sub>2</sub>, 0'615 mg H<sub>2</sub>O, 0'833 mg CuO (Asche). — 4'563 mg Sbst.: 1'066 cm<sup>3</sup> n/100 NaOH.

Gef. C 46'80, H 2'39, Cu 23'13, CH<sub>3</sub>CO 10'04.

Der Zusammensetzung der Additionsverbindungen der Trioxyanthrachinone entspricht also die Formel



Alle diese Additionsverbindungen zersetzen sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

Aus diesen Ergebnissen geht eindeutig hervor, daß nur diejenigen Oxyanthrachinone, die eine Hydroxylgruppe in der β-(= 2-) Stellung besitzen, Additionsverbindungen eingehen können, u. zw. in diesem Falle mit Kupferacetat, also mit einem organischen Metallsalz, und wenn sie in Alkohol digeriert sind. Es fällt auf, daß das 2, 6- und das 2, 7-Dioxyanthrachinon, die also ausschließlich β-Hydroxyle haben, diese Additionsverbindungen gerade am leichtesten bilden, während ihre normalen Salze nicht erhalten werden konnten. Diejenigen Oxyanthrachinone, die nur α-Hydroxyle haben, nämlich das 1- und besonders das 1, 8-Oxyanthrachinon, bilden dagegen die normalen Salze am leichtesten geben aber keine Additionsverbindungen. Das 1, 2, 6- und das 1, 2, 7-Trioxyanthrachinon geben mit Kupfersulfat auf jede Weise und mit Acetat nur in wäßriger Aufschwemmung normale Salze, während sie, in Alkohol digeriert, mit Kupferacetat auch Additionsverbindungen bilden.

Man kann annehmen, daß die Beweglichkeit des Wasserstoffes der  $\alpha_1$ -Hydroxylgruppe nicht nur durch das  $\alpha_2$ -Hydroxyl<sup>5</sup>, sondern auch durch  $\beta$ -Hydroxyle mehr oder weniger gehemmt wird, andererseits aber, daß auch die Beweglichkeit des Wasserstoffes des  $\beta$ -Hydroxyles durch die Anwesenheit von  $\alpha$ -Hydroxylgruppen bestimmt wird. Diese gegenseitige Beeinflussung geht am deutlichsten aus dem Verhalten des 1, 2- (=  $\alpha_1, \beta_1$ -) Dioxyanthrachinons hervor: Mit Kupfersulfat bildet es aus wäßriger und aus alkoholischer Lösung in geringer Ausbeute ein dazu äußerst unbeständiges normales Salz, mit Kupferacetat aus Wasser und Alkohol eine gleichfalls unbeständige Additionsverbindung. Bei der Behandlung des in Alkohol digerierten 1, 2, 5, 8-Tetraoxyanthrachinons mit Kupferacetat kommt die fördernde Wirkung der  $\alpha_3$ - (= 5-) und  $\alpha_4$ - (= 8-) Hydroxyle auf die Beweglichkeit des Wasserstoffes der  $\alpha_1$ -Gruppe zur Bildung des normalen Salzes zum Ausdruck. Bei der gleichen Reaktion mit 1, 2, 4-Trioxanthrachinon hemmt die  $\alpha_2$ - (= 4-) Gruppe die Beweglichkeit des Wasserstoffes in  $\alpha_1$ -Stellung und es bildet sich eine Additionsverbindung.

Das  $\beta$ - (= 2-) Monooxyanthrachinon reagierte mit Kupfersulfat überhaupt nicht; mit Kupferacetat gab es, wie oben erwähnt, nur aus alkoholischer Lösung ein äußerst unbeständiges, aber normales Salz in so geringen Mengen, daß es nur qualitativ als solches nachgewiesen werden konnte. Der so träge Wasserstoff der  $\beta$ -Hydroxylgruppe ist also doch, wenn auch nur äußerst schwer, durch Metall zu ersetzen. Seine Beweglichkeit wird aber offensichtlich durch das Vorhandensein einer  $\beta$ -Hydroxylgruppe in 6- oder 7-Stellung stark gefördert, und in solchen Fällen bildet sich eine Additionsverbindung. Es besteht also eine gewisse Analogie in diesem Verhalten der  $\beta$ -Hydroxylgruppen mit demjenigen der Hydroxylgruppen in  $\alpha$ -Stellung, wenn man sich erinnert, daß das  $\alpha_4$ - (= 8-) Hydroxyl die Beweglichkeit des Wasserstoffes der  $\alpha_1$ -Gruppe zur Bildung der normalen Salze begünstigt<sup>6</sup>.

Zum Schlusse sei bemerkt, daß die Reaktionen zur Bildung der normalen Salze immer günstiger verliefen in folgender Reihenfolge der Arbeitsmethoden, die in der Abhandlung beschrieben worden sind:

<sup>5</sup> S. 1. Mitt. loc. cit. S. 296 f.

<sup>6</sup> S. 1. Mitt. loc. cit. S. 296.

1. Einwirkung von Oxyanthrachinonen in sublimiertem Zustande auf Metalle.

2. Einwirkung von Kupfersulfat auf in Wasser aufgeschwemmte Oxyanthrachinone.

3. Einwirkung von Kupfersulfat auf in Alkohol digerierte Oxyanthrachinone.

4. Einwirkung von Kupferacetat auf in Wasser aufgeschwemmte Oxyanthrachinone.

5. Einwirkung von Kupferacetat auf in Alkohol digerierte Oxyanthrachinone.

Additionsverbindungen bildeten sich nur bei der letzten Methode.

### Zusammenfassung.

1. Durch die Einwirkung von Oxyanthrachinonen in sublimiertem Zustande auf metallisches Kupfer bilden sich normale Salze: Am leichtesten bildet sich das Salz des 1,8- ( $=\alpha_1, \alpha_4$ -) Dioxyanthrachinons, weniger leicht dasjenige des 1- ( $=\alpha$ -) Monoxyanthrachinons, in geringen Mengen die Salze der 1,2- ( $=\alpha_1 \beta_1$ -), 1,5- ( $=\alpha_1, \alpha_3$ -), 1,2,3-, 1,2,6-, 1,2,7-, 1,2,5,8- und 1,2,3,5,6,7-Oxyanthrachinone. Es reagierten nicht die 2- ( $=\beta$ -), 2,6-, 2,7-, 1,4- und 1,2,4-Oxyanthrachinone.

2. Durch die Einwirkung von Kupfersulfat auf in Wasser aufgeschwemmte Oxyanthrachinone bilden sich normale Salze: Am leichtesten reagieren das 1,8- und das 1-Oxyanthrachinon; gleichfalls gaben Salze die 1,5-, 1,2,6-, 1,2,7- und 1,2,5,8-Oxyanthrachinone, während das 1,2-Dioxyanthrachinon ein unbeständiges Salz bildet. Es reagierten auch so nicht die 2-, 2,6-, 2,7-, 1,4- und 1,2,4-Oxyanthrachinone.

3. Durch die Einwirkung von Kupfersulfat auf in Alkohol digerierte Oxyanthrachinone bekommt man die unter 2. genannten normalen Salze, außerdem noch diejenigen des 1,4- und des 1,2,4-Oxyanthrachinons, wenn auch unbeständig.

4. Durch die Einwirkung von Kupferacetat auf in Wasser aufgeschwemmte Oxyanthrachinone erhält man die unter 3. genannten normalen Salze mit einziger Ausnahme des 1,2-Dioxyanthrachinons, welches eine sehr unbeständige Additionsverbindung eingeht.

5. Durch die Einwirkung von Kupferacetat auf in Alkohol digerierte Oxyanthrachinone bekam man normale Salze der

1-, 1, 8-, 1, 5-, 1, 2, 5, 8- und 1, 4-Oxyanthrachinone, außerdem ein äußerst unbeständiges Normalsalz des 2-(=β-) Monooxyanthrachinons. Additionsverbindungen wurden erhalten von den 2, 6-, 2, 7-, 1, 2, 6-, 1, 2, 7- und 1, 2, 4-Oxyanthrachinonen, dazu eine sehr unbeständige des 1, 2-Dioxyanthrachinons.

Die normalen Salze bilden sich also in allen angeführten Versuchsanordnungen, wobei das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe in α-Stellung ausschlaggebend ist. Additionsverbindungen bilden sich nur bei der Behandlung der in Alkohol digerierten Oxyanthrachinone mit Kupferacetat, wobei das Vorhandensein eines β-Hydroxyles ausschlaggebend ist.