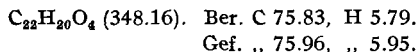


die gelbe Lösungsfarbe beim Erhitzen rasch über grün in blaviolett überging. Zur Vollendung der Oxydation wurde durch die Lösung ein lebhafter Luft-Strom geleitet. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure wurde das abgeschiedene Chinon mehrmals aus Alkohol umgelöst. Dunkelbraune Krystalle, Schmp. 216⁰ (unkorr.).

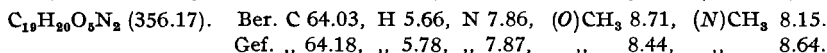
Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 100° über Phosphorpenoxyd getrocknet. Methoxyl-Bestimmung vollständig negativ. 5.450 mg Sbst.: 15.180 mg CO₂, 2.900 mg H₂O.



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.

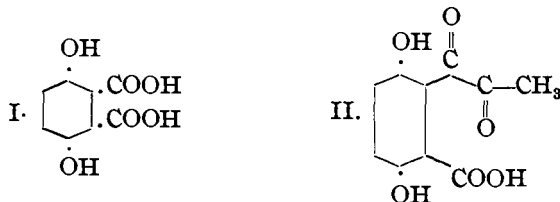
Zur Analyse wurde bei 25° im Hochvakuum über Phosphorpenoxyd getrocknet. 4.640 mg Sbst.: 10.920 mg CO₂, 2.400 mg H₂O. — 3.245 mg Sbst.: 0.226 ccm N (25.5°, 751 mm). — 3.161 mg Sbst.: 2.020 mg AgJ (O—CH₃), 2,210 mg AgJ (N—CH₃).



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.

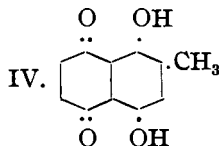
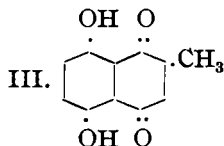


Als wir die Ozon-Einwirkung auf Methyl-naphthazarin, das wir durch Kondensation sowohl von Methyl-hydrochinon mit Maleinsäure-anhydrid als auch von Hydrochinon mit Citraconsäure-anhydrid dargestellt

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

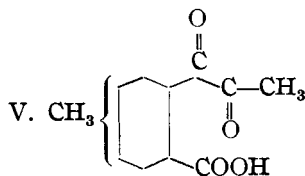
hatten, und auf dessen Diacetat übertragen, ergab sich ein anderer Reaktionsverlauf. Statt der erwarteten 4-Methyl-3.6-dioxy-phthalsäure konnte aus dem Reaktionsprodukt eine aus Wasser in langen, gelben Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmp. 84° (unkorr.) erhalten werden, der auf Grund der Analyse die Formel $C_{10}H_8O_6$ zukommt. Die Verbindung kann als 1-[2'.5'-Dioxy-phenyl]-2-methyl-glyoxal-6'-carbonsäure (II) aufgefaßt werden.

Dieses Ergebnis gestattet einen Rückschluß auf die Konstitution des nach obigen Methoden dargestellten Methyl-naphthazarins, dem die Konstitution eines 7-Methyl-1.4-dioxy-5.8-naphthochinons (III) zukommen müßte. Ein Anhaltspunkt für die Anwesenheit der tautomeren Form, nämlich des 2-Methyl-1.4-dioxy-5.8-naphthochinons, wie wir ihn durch Isolieren von 4-Methyl-3.6-dioxy-phthalsäure gewonnen hätten, liegt beim Ozon-Abbau nicht vor. Durch dieses Ergebnis soll keineswegs die Behauptung aufgestellt werden, daß Methyl-naphthazarin nicht in seiner tautomeren Form (IV) zu reagieren vermag. Tatsächlich gelang es, an Methyl-naphtha-



zarin 2.3-Dimethyl-butadien-(1.3) anzulagern, was nur durch Annahme einer tautomeren Form möglich ist.

Bei der Ozonolyse des heteronuclear disubstituierten Dimethyl-naphthazarins, das wir durch Kondensation von Methyl-hydrochinon mit Citraconsäure-anhydrid dargestellt hatten, erfolgte ein analoger Abbau. Das aus Wasser in gelben Schuppen krystallisierende Abbauprodukt vom Schmp. 165° (unkorr.) hat auf Grund der Analyse die Formel $C_{11}H_{10}O_6$ und kann als 1-[3'-oder -4'-Methyl-2'.5'-dioxy-phenyl]-2-methyl-glyoxal-6'-carbonsäure (V) betrachtet werden.



Diese Ergebnisse zeigen deutlich den Unterschied im Verhalten des Naphthazarins und seiner Homologen bei der Ozonolyse, der darin besteht, daß beim Naphthazarin jedes der beiden unsubstituierten C-Atome an der Chinon-Doppelbindung — vermutlich unter Entstehung eines intermediären Aldehyds — aboxydiert und die nächstfolgende Ketogruppe in Carboxyl verwandelt wird. Trägt jedoch eines der beiden C-Atome an der Chinon-Doppelbindung einen Substituenten, z. B. Methyl, so ist das entstandene Keton gegen einen weiteren Abbau widerstandsfähig. Als wir schließlich Alkannin-methyläther, sowie dessen Diacetat mit Ozon abzubauen versuchten, gelang es uns nicht, die beim Abbau von Triacetyl-shikonin²⁾ erhaltene 3.6-Dioxy-phthalsäure zu isolieren. Als Ursache für diese Abweichung kann die bei der Ozonolyse eintretende Verseifung der in der Seitenkette befindlichen Acetoxygruppe angesehen werden, die ein Aboxydieren

²⁾ R. Majima u. C. Kuroda, Acta phytochim. 1, 61 [1922].

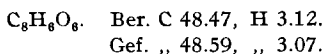
der Seitenkette ermöglicht und infolgedessen Bildung von Dioxy-phthalsäure zur Folge hat. Einem derartigen Reaktions-Verlauf setzt jedoch die stabile Methoxylgruppe des Alkannin-methyläthers Widerstand entgegen, wodurch sich das Ausbleiben der Bildung von 3.6-Dioxy-phthalsäure erklären ließe.

Beschreibung der Versuche.

Abbau von Naphthazarin.

3 g Naphthazarin, dargestellt durch Kondensation von Hydrochinon mit Maleinsäure-anhydrid³⁾, wurden in 40 ccm Eisessig suspendiert und solange unter Kühlung mit Ozon behandelt, bis die Lösung nur mehr blaßgelb war. Die Eisessig-Lösung wurde mit Wasser verdünnt und einige Zeit unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdampfen der Essigsäure im Vakuum hinterblieb ein Öl, das mehrmals unter Zuhilfenahme von Tierkohle umgelöst wurde. Auf diese Weise konnte 3.6-Dioxy-phthalsäure (I) in farblosen Krystallen vom Schmp. 213° (unkorr.) erhalten werden. Ihre Eigenschaften stimmten mit den in der Literatur angeführten⁴⁾ völlig überein.

Zur Analyse wurde bei 20° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. 4.186 mg Sbst.: 7.458 mg CO₂, 1.150 mg H₂O.

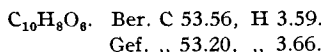


Zu dem gleichen Ergebnis führte die Ozonolyse des Naphthazarin-diacetates.

Abbau von Methyl-naphthazarin.

3 g Methyl-naphthazarin⁵⁾, dargestellt durch Kondensation von Toluhydrochinon mit Maleinsäure-anhydrid oder von Hydrochinon mit Citraconsäure-anhydrid, wurden in 40 ccm Eisessig suspendiert und in gleicher Weise wie oben mit Ozon behandelt. Die gelbgrüne Lösung änderte auch bei weiterem Einleiten von Ozon nicht mehr ihre Farbe. Die Reaktions-Lösung wurde mit Wasser verdünnt, unter Rückfluß gekocht und im Vakuum zur Trockne abgedampft. Der ölige Rückstand wurde wiederholt aus Wasser umgelöst. Aus der mit Tierkohle gereinigten Lösung schied sich eine Substanz in langen, glänzenden, gelben Nadeln vom Schmp. 84° (unkorr.) ab.

Zur Analyse wurde bei 25° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, wobei sie allmählich ihren Glanz verlor und matt wurde. 5.278 mg Sbst.: 10.295 mg CO₂, 1.730 mg H₂O.



Die Ozonolyse beider nach obigen Methoden dargestellten Präparate führte zu identischen Produkten, desgleichen der Abbau ihrer Diacetate. Auch die Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel änderte nichts an diesem Resultat.

³⁾ K. Zahn u. P. Ochwat, A. **462**, 81 [1928].

⁴⁾ Thiele u. Günther, A. **349**, 59 [1906].

⁵⁾ Macbeth, Price u. Winzor, Journ. chem. Soc. London **1935**, 333, 335.

Abbau von Dimethyl-naphthazarin.

3 g heteronuclear disubstituiertes Naphthazarin, dargestellt durch Kondensation von Toluhydrochinon mit Citraconsäure-anhydrid, ergaben bei analoger Behandlung mit Ozon und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes eine in gelben Schuppen krystallisierende Substanz vom Schmp. 165° (unkorr.) (V).

Zur Analyse wurde bei 25° im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. 4.938 mg Sbst.: 9.995 mg CO₂, 1.960 mg H₂O.

C₁₁H₁₀O₆. Ber. C 55.44, H 4.23.
Gef. „ 55.23, „ 4.44.

295. K. Brand und A. Lohmann: Beitrag zur Kenntnis des roten Farbstoffs der Alkannawurzel.

(Eingegangen am 1. Juli 1935.)

Mit dem roten Farbstoff der Wurzel von *Alkanna tinctoria* haben sich in den letzten Jahren H. Raudnitz und Mitarbeiter¹⁾, ferner H. Dieterle und Mitarbeiter²⁾, sowie auch Mangesh V. Betrabet und Gopâl Chandra Chakravarti³⁾ beschäftigt, und vor einigen Wochen erschien eine kurze Mitteilung über das Alkannin von H. Brockmann und H. Roth⁴⁾ in den „Naturwissenschaften“.

In ihrer letzten Arbeit teilen H. Raudnitz und E. Stein⁵⁾ mit, daß ihnen die Darstellung von reinem, in kupferbronzenen, feinen Nadelchen krystallisierendem Alkannin vom Schmp. 109° aus „Alkannin (Indicator pro analysi von E. Merck)“ über eine mit Hilfe von Nickelacetat bereitete dunkelblaue Nickelverbindung gelungen sei. Die als Alkannin angesprochene Verbindung vom Schmp. 109° wurde durch Zerlegen der gereinigten dunkelblauen Nickelverbindung mit methylalkohol. Salzsäure erhalten; sie enthielt nach den Beobachtungen von H. Raudnitz und E. Stein⁵⁾ eine Methoxygruppe. Nach H. Brockmann und H. Roth⁴⁾ hat Alkannin die Formel C₁₆H₁₆O₆, schmilzt bei 149° (148°), ist optisch aktiv und stellt den linksdrehenden Antipoden des rechtsdrehenden Shikonins von R. Majima und C. Kuroda⁶⁾ dar. Sowohl das von Brockmann und Roth, nach uns nicht näher bekanntem Verfahren dargestellte Alkannin, als auch das Shikonin gehen nach den Beobachtungen von Brockmann und Roth beim Behandeln mit methylalkohol. Salzsäure in die optisch inaktive Methoxyverbindung C₁₇H₁₈O₆ vom Schmp. 105° (107°) über. Demnach enthält also Alkannin keine Methoxygruppe, sie wurde ihm vielmehr beim Behandeln des Alkanna-Farbstoffs mit methylalkohol. Salzsäure zugeführt.

Wir⁷⁾ haben schon vor mehreren Jahren sowohl aus der Alkannawurzel, als auch aus Merckschem Alkannin (Indicator pro analysi) mit Hilfe von

¹⁾ B. **64**, 1835 [1931], **65**, 159 [1932], **67**, 1955 [1934].

²⁾ B. **64**, 2086 [1931].

³⁾ C. **1933**, II 3136.

⁴⁾ Naturwiss. **23**, 246 [1935]; s. a. Angew. Chem. **48**, 328 [1935].

⁵⁾ B. **67**, 1955 [1934].

⁶⁾ Acta phytochim. (Tokyo) **1**, 43 [1922]; C. **1922**, III 677.

⁷⁾ Sitz.-Ber. Ges. Beförder. d. Naturwiss. Marburg **65**, 146 [1930]; A. Lohmann, Dissertat., Marburg 1932.