

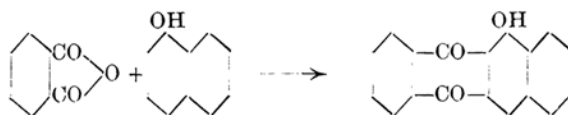
## DEHYDRATE WIRKUNG VON JAPANISCHER SÄUREERDE IN ANTHRACHINONREIHE.

Von Munenari TANAKA und Susumu WATANABE

Eingegangen am 10. Oktober 1928.

Ausgegeben am 28. November 1928.

Ueber die dehydrate Wirkung von Alumina und Silica wurde zuerst von Meilhe<sup>(1)</sup> und seinen Mitarbeitern in 1918 veröffentlicht und ähnliche Arbeiten sind mit Japanischessäureerde von H. Inoue<sup>(2)</sup> und K. Ono<sup>(3)</sup> gemacht worden. Wir haben diese Methode über Anthrachinonderivate angewandt und fanden: Die dehydrate Wirkung von Erde ist nicht so stark wie bei Aluminiumchlorid<sup>(4)</sup>, doch kann Hydrochinon leicht mit Phtalsäureanhydrid mittelst Erde bei 260° kondensiert werden. Brauchen wir aber Brentzkatechin statt Hydrochinon, bekommen wir eine ganz geringe Menge von Hystazarin und Alizarin. Bei Anwendung von Pyrogallol auf diese Weise erhalten wir kein Anthrachinonderivat, sondern Triphenylmethanfarbstoff, nämlich Gallein (bei Aluminiumchlorid resultiert Anthragallol) und schliesslich bekommt man aus  $\alpha$ -Naphtol auf diese Weise,  $\alpha$ -Oxynaphtacenchinon<sup>(5)</sup>, dagegen nicht aus  $\beta$ -Naphtol.



Bei dem oben angegebenen Beispiel können wir folgendes feststellen: Die Hydroxylgruppe in der *p*-Stelle (oder  $\alpha$ -Stelle) hat verwandschaft mit der Carbonylgruppe, d. h.  $\alpha$ -Oxyanthrachinon das tautomere *o*-chinoid<sup>(6)</sup> Form besitzt.

### Experimentaler Teil (bearbeitet von S. Watanabe).

1. **Chinizarin (1-4-Dioxyanthrachinon).** Wir erhitzen 20 gr. Phtalsäureanhydrid und 10 gr. Japanische-säureerde (wasserfrei) gut gemischt und treiben die Temperatur auf 350°, 10 gr. Hydrochinon und ein Gemisch von Phtalsäureanhydrid und Erde (10 gr.) wird wechselweise bei 260–270° unter gutem Rühren hinzugefügt. Die Mischung wird nun so lange auf 260° erhitzt, bis eine Probe sich in verdünnter Natronlauge mit violetter

(1) Mailhe und Goden, *Compt. rend.*, **160** (1918), 467 u. 564.

(2) H. Inoue, diese Zeitschr., **1** (1926), 157, 177, 197, 219.

(3) K. Ono, diese Zeitschr., **1** (1926), 248.

(4) D.R.P. 289345.

(5) Deicher u. Weizman, *Ber.*, **36** (1903), 547 u. 719.

(6) M. Tanaka, *Proc. Imp. Acad.*, **3** (1927), 83; C. Graebe, „Chinone“, S. 405.

Farbe löst. Nach dem Erkalten wird die Schmelze zerkleinert, mit Wasser gekocht, filtriert und getrocknet. Der Rückstand wird mit siedendem Alkohol extrahiert. Beim Erkalten scheidet sich das Chinizarin als schöne orange Blätterchen aus. Smpt., 194°.

Analyse: 16.40 mg. Subst. gaben 42.10 mg.  $\text{CO}_2$  und 4.55 mg.  $\text{H}_2\text{O}$ . (Gefunden: C=69.9; H=3.19. Berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ : C=70.0; H=3.33%).

2. **Hystazarin und Alizarin.** Erhitzt man, wie in Beispiel 1 angegeben, 30 gr. Phtalsäureanhydrid, 10 gr. Brentzkatechin und 20 gr. Erde, so erhält man ein Gemisch von Hystazarin und Alizarin. Beide werden bekannter Weise mit Toluol getrennt. Hystazarin zersetzt bei über 310°. Alizarin Schmilzt bei 289°.

3.  **$\alpha$ -Oxynaphtacenchinon.** 20 gr. Phtalsäureanhydrid, 5 gr.  $\alpha$ -Naphtol werden mit 10 gr. Erde innig verrieben, das Gemisch unter gutem Rühren schnell bei 250–260° erhitzt, bis eine Probe sich in alkoholischem Kali schön kirschrot löst. Nach dem Erkalten wird die Schmelze pulverisiert und mit siedendem Alkohol extrahiert um unverändertes Rohmaterial zu entfernen. Der Rückstand wird aus Nitrobenzol extrahiert, wobei sich  $\alpha$ -Oxynaphtacenchinon als schön gelbe Nadeln, welche bei 303° schmelzen, ausscheidet. Zur Analyse aus Nitrobenzol umkristallisiertes Oxynaphtacenchinon wurde nochmals aus Toluol umkristallisiert und bei 110° getrocknet.

Analyse: 7.01 mg. Subst. gaben 20.10 mg.  $\text{CO}_2$  und 2.20 mg.  $\text{H}_2\text{O}$ . (Gefunden: C=78.4; H=3.49. Berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_3$ : C=78.8; H=3.65%).

$\alpha$ -Monoxynaphtacenchinon ist in heissem Nitrobenzol oder Toluol leicht löslich, schwerer in Alkohol oder Eisessig. In konzentriertem Alkali ist es unlöslich, in alkoholischem Kali löst es sich schön kirschrot, in Schwefelsäure mit schön karminroter Farbe.

Sept. 24, 1928.

Zentrallaboratorium, Dairen.

---