

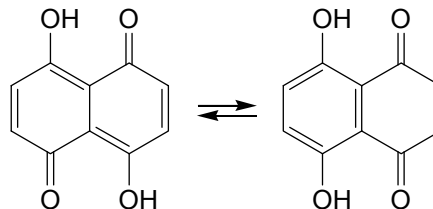
Naphthazarin

Naphthazarin; Dioxynaphtochinon; 1,4-Dioxynaphtochinon; 5,8-Dihydroxy-1,4-naphtochinon;
C.I. 57010; DHNQ; NAZA; Alizarinschwarz WR; naphthazarin; 5,8-dihydroxy-1,4-naphtoquinone;
naphthazarone; 5,8-dihydroxynaphtoquinone; 5,8-dihydroxy-1,4-naphtalenedione; naphthalizarin;

CAS-Nr. [475-38-7], [64706-54-3]

$C_{10}H_6O_4$

$M = 190,15 \text{ g/mol}$



Dunkelrote Kristalle mit grünem metallischem Glanz.

Farbstoff.

Xi: reizend



Gefahrenhinweise H315-H319-H335 // R: 22-36/38

Gesundheitsschädlich beim Verschlucken. Reizt die Augen und die Haut.

Sicherheitsratschläge P261-P280-P305+P351+P338-P304+P340-P405-P501a // S: 24/25-26

Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

Bei Berührung mit den Augen gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.

Lagerklasse VCI 10-13 : Sonstige Flüssigkeiten und Feststoffe.

Lagerung: Dicht verschlossen, trocken, kühl.

Entsorgung 3

Chemisch relativ unreaktive flüssige organische Reagenzien: Sammelbehälter **A**

Feste Rückstände: Sammelbehälter **C**

Eigenschaften

C: 63,16%; H: 3,18%; O: 33,66%.

Dunkelrote monokline Kristalle (Nadeln) mit grünem Glanz oder rotbraunes Pulver. Stabil an Luft.

Dichte bei 20°C: $1,529^{(2)} \text{ g/cm}^3$; Schmelzp. 228–232°C (Zersetzung).

Verdampft bei 240°C und bildet gelbe Dämpfe. Sublimierbar unter teilweiser Zersetzung.

Wenig löslich in heißem Wasser. Löslichkeit in Wasser bei 20°C: $< \sim 0,5 \text{ g/100 g H}_2\text{O}$ (estimated);

pK_1 8,2; pK_2 10,2 . Farbumschlag der wässrigen Lösung von rot ($\text{pH} < 6,9$) nach blau ($\text{pH} > 8,9$).

Wenig löslich in Ether. Löslich in Alkohol, 1,4-Dioxan, Benzol, Dichlormethan, Chloroform, Eisessig, Dimethylformamid. Die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur stark zu. Die Lösungen sind blutrot.

Absorptionsmaxima von Naphthazarin in 50%igem Alkohol:

600 nm bei $\text{pH} > 11,2$; 555 nm bei $\text{pH} \sim 8,1$; 505 nm bei $\text{pH} < 7,4$ [17]

Absorptionsmaxima in Ethanol: (λ_m ; ϵ) : (268 nm; 10000), (516 nm; 6310), (556 nm; 3162).

Polymorph mit drei Erscheinungsformen: Naphthazarin A, Naphthazarin B und Naphthazarin C.

Vorkommen: In der Rinde des chilenischen Radal-Baumes (*Lomatia hirsuta* (Lam.) Diels) aus der Familie der Silberbaumgewächse (Proteaceae) und den Fruchtschalen der Walnuss „Onigurmi“ (*Juglans mandshurica maxim* var. *Sieboldiana* Makin), einer ostasiatischen Baumart aus der Familie der Walnussgewächse (Juglandaceae).

Verwendung

Zur Analyse. In der Mikroskopie zur Färbung von Präparaten. Für Haarfärbemittel. Fischgift.

Referenzen

[1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38]

Chemische Reaktionen und Verwendung von Naphthazarin

Naphthazarin ist löslich in alkalischer wässriger Lösung als tiefblaues Dianion. Es wird in alkalischer Lösung durch Sauerstoff aus der Luft allmählich zu Naphthopurpurin [13379-22-1] oxidiert. [39]

Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

Reagiert in wässrigem Ethanol mit Thiosemicarbazid zu Naphthazarin-monothiosemicarbazon (Ausbeute 27%), $C_{11}H_9O_3N_3S$, einem schwarzvioletten Feststoff mit Schmelztp. 160°C unter Zersetzung. [40]

Kann mit Blei(IV)-acetat in Eisessig zu 1,4,5,8-Naphthodichinon [23077-93-2] dehydriert werden. [41]

Wird durch Salpetersäure oxidiert und zu Oxalsäure abgebaut. [15]

Naphthazarin wird durch Natriumhypochlorit oxidiert. [42]

Naphthazarin wird durch Zinn(II)-chlorid in Salzsäure reduziert zu 2,3-Dihydronaphthazarin [4988-51-6] $C_{10}H_8O_4$, welches als kristalliner Feststoff an Luft einigermaßen beständig ist. Durch katalytische Hydrierung mit Natriumdithionit [7775-14-6] $Na_2S_2O_4$ oder Zink wird Naphthazarin zu 1,4,5,8-Tetrahydroxynaphthalin [5690-27-7] $C_{10}H_8O_4$ reduziert, das gegen Sauerstoff aus der Luft sehr empfindlich ist und in alkalischer Lösung unter Blaufärbung rasch zum Naphthazarin-Dianion oxidiert wird. 1,4,5,8-Tetrahydroxynaphthalin wird durch Erhitzen mit Essigsäure in 2,3-Dihydronaphthazarin umgewandelt. [1], [15] S.73, [43], [44], [45], [46], [47], [48]

Naphthazarin bildet polymere Metall-Chelat-Komplexe mit Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Be(II) und anderen zweiwertigen Ionen. Es kann als Komplexierungsreagenz zur photometrischen Bestimmung von Co(II), Cu(II), Fe(III), Ni(II), Pd(II), Pt(II) verwendet werden. [49], [50], [51], [52], [53], [54], [55]

Bildet mit Ba^{2+} , Ca^{2+} und Pb^{2+} blaue Niederschläge.

Mit Al^{3+} entsteht ein karminroter und mit Fe^{3+} einen blaugrauer unlöslicher Farbkomplex.

Naphthazarin bildet Komplexe mit Elementen der Seltenen Erden. [56]

Spektrophotometrische Bestimmung von Ni(II)

In 50% v/v Ethanol/Wasser mit 0,1 mol/L Ammoniumacetat und 1,5% w/v Natriumdodecylsulfat bildet das Reagenz einen mehrkernigen Nickel-Naphthazarin-Komplex mit dem Molverhältnis 4:6. Die Grenzkonzentration der Methode liegt bei etwa 1 ppm Ni. (?)

Nachweis von Beryllium mit Naphthazarin

Reagenz: 30 Tropfen einer 0,03%igen alkoholischen Naphthazarin-Lösung werden vor Gebrauch mit 5 Tropfen 10%iger Ethylendiamin-Lösung gemischt.

Ausführung: Das Reagenz wird beim Verdünnen mit Wasser rein blau. Durch Zusatz von Berylliumsalzen färbt es sich rotviolett. Es wird mit einer Blindprobe bei Seitenlicht verglichen. Bei schwächerer Konzentration erfolgt der Vergleich in schmalen Reagenzgläsern, die axial gegen eine weiße Unterlage betrachtet werden.

Erfassungsgrenze: 1,2 μg Be

Störungen: Geringe Mengen Eisen stören nicht. Eisen im Überschuss ergibt eine gelbbraune Färbung.

Anmerkung: Die Gegenwart von Beryllium ist erst dann mit Sicherheit angezeigt, wenn nach dem Farbumschlag auch ein rotvioletter Niederschlag auftritt. [57], [58], [59], [60], [61]

Nachweis von Magnesium mit Naphthazarin

5 mL Probelösung werden mit 5 Tropfen Naphthazarin-Lösung (0,03% in Ethanol 95%) versetzt und tropfenweise 10%ige Natronlauge hinzugefügt bis zum Farbumschlag. Entweder sofort oder beim Erwärmen bildet sich ein kornblumenblauer Niederschlag. Es wird mit einer Blindprobe verglichen.

Erfassungsgrenze: 0,05 mg Mg.

Mikronachweis von Magnesium mit Naphthazarin

Ein Tropfen der Probelösung wird auf dem Objektträger mit einem Tropfen Reagenzlösung versetzt und schwach erwärmt; die Reagenzlösung wird zuvor durch Mischen von 5 mL Naphthazarinlösung (0,03% Naphthazarin in Alkohol) und 1 mL Ethylendiamin-Lösung (4% in Wasser) frisch hergestellt. Bei Anwesenheit von mindestens 0,35 µg Magnesium bildet sich eine blaue Färbung, welche mit der Färbung einer Blindprobe verglichen wird. *Grenzkonzentration:* 15 ppm.

[62], [63]

Nachweis von Aluminium mit Naphthazarin

Wird eine Aluminium enthaltende Lösung mit Naphthazarinlösung (0,03% in Alkohol) versetzt und mit Ammoniak alkalisch gemacht, so entsteht ein violetter Niederschlag.

Erfassungsgrenze: 50 µg Aluminium neben der 50-fachen Menge an Zink.

Störungen: Mit Magnesiumsalzen ist der Niederschlag kornblumenblau gefärbt. [64]

Nachweis von Aluminium mit Alkannatinktur

Alkannatinktur wird hergestellt durch Extraktion von 1 Tl. pulverisierter Alkannawurzel mit 4 Tl. 95%igem Alkohol. Sie ist blutrot und enthält u.a. etwa 0,05% Alkannin [517-88-4] C₁₆H₁₆O₅; ein Naphthazarin-Derivat. Mit Wasser verdünnte Alkannatinktur ist gelbrot gefärbt und zeigt Absorptionsmaxima bei 524 nm, 564 nm, 545 nm und 489 nm. Auf Zugabe von Ammoniak ändert sich die Farbe der Lösung nach Blau und die Absorptionsmaxima verschieben sich zu 643 nm und 595 nm. Ein Tropfen Ammoniumcarbonatlösung (1:10000) gibt der Alkannaprobe eine violette Farbe. [65], [66], [67], [68],

Wird eine Aluminium enthaltende Lösung mit Alkannatinktur versetzt und mit Ammoniak alkalisch gemacht, so entsteht eine purpurrote Abscheidung, welche rasch aufsteigt und an der Oberfläche eine zusammenhängende Schicht bildet, während die Lösung farblos wird. Das Volumen der Schicht entspricht mit einer Genauigkeit von etwa 10% dem Aluminiumgehalt. [69], [70], [71]

Ein auf Aluminium zu prüfender Niederschlag wird auf dem Filter mit verdünnter Schwefelsäure (1 mol/L; ~9% H₂SO₄) gelöst und 5 mL des Filtrates in einem Reagenzglas mit 5 Tropfen Alkannatinktur gemischt. Die rubinrot gefärbte Lösung wird tropfenweise unter Schütteln mit Ammoniakwasser (10%) versetzt bis zum Farbumschlag von rot nach blau (~2 mL). Zudem werden 2 mL Ammoniakwasser im Überschuss hinzugefügt und 5 Minuten stehen gelassen. Bei Anwesenheit von Aluminium bildet sich an der Oberfläche eine purpurrote Schicht, deren Dicke für eine halbquantitative Abschätzung des Aluminiumgehaltes ausgewertet werden kann.

Erfassungsgrenze: 0,1 mg Al lassen sich auf diese Weise leicht nachweisen.

Störungen: In Gegenwart von Ni(II)-Ionen ist die Abscheidung blauviolett bis tiefblau.

Beryllium-, Magnesium-, Eisen-, Kupfer-, Zinn-, Zink-, Quecksilber- und Uran-Ionen im Überschuss stören; sie bilden ebenfalls Farblacke mit Alkannin.

Textilfärbung

Naphthazarin war der erste „echte“ (d.h. dauerhafte) synthetische schwarze Farbstoff. Es wurde unter der Bezeichnung „Alizarinschwarz WR“ (Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen) als Ersatz für Blauholz angeboten. Naphthazarin bildet mit Chrom(III)-hydroxid [1308-14-1] $\text{Cr}(\text{OH})_3$ einen säurebeständigen unlöslichen Farbkomplex und auf chromgebeizter Wolle oder Baumwolle einen schwarzen „Farblack“. Die Naphthazarin-Disulfit-Additionsverbindung, welche durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von Natriumdisulfit [7681-57-4] $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ auf Naphthazarin bei 50–70°C hergestellt werden kann, ist in Wasser mit gelbbrauner Farbe löslich und wurde als „Alizarinschwarz S“ im Zeugdruck verwendet. [43], [72]

Naphthazarin-Färbung (Mikroskopie, Histologie)

Naphthazarinlösung: 0,25 g Naphthazarin und 5 g Aluminiumchlorid in 100 mL destilliertem Wasser 5–10 Minuten kochen. Nach dem Abkühlen filtrieren und etwas Thymol [89-83-8] $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ oder Formol (Formaldehyd-Lösung) zusetzen. Nach 8 Tagen nochmals filtrieren. Die Lösung ist haltbar.

Arbeitsablauf: 1.) Schnitte in dest. Wasser spülen; 2.) Naphthazarinlösung 1 Stunde bis 1 Tag (überfärbt kaum); 3.) Auswaschen mit dest. Wasser; 4.) Entwässern, Xylol, Einschlussharz.

Ergebnis: Sehr reine und scharfe blaue Kernfärbung, bei längerer Färbezeit wird auch das Cytoplasma schwach angefärbt, Knorpel bleibt meist ungefärbt.

Bemerkung: Entkalktes Material wird durch Naphthazarin schlecht gefärbt.

[73], [74], [75]

Naphthazarin-Schnellfärbung (Mikroskopie, Histologie)

Naphthazarinlösung konzentriert: 2,5 g Naphthazarin und 5 g Aluminiumsulfat in 100 g dest. Wasser 10 Minuten kochen, erkalten lassen und nach 6 Stunden filtrieren. Das Filtrat eine Woche stehen lassen, nochmals filtrieren und verdünnen mit derselben Menge einer Lösung von 5 g Aluminiumsulfat in 100 g dest. Wasser. Die Farbe mit etwas Thymol [89-83-8] $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ versetzen.

Anwendung: Der Färbevorgang dauert bei Normaltemperatur für Gefrierschnitte 5–10 Minuten, für Paraffinschnitte bis zu 30 Minuten. Weiterführung über dest. Wasser, Ethanolreihe, Isopropylalkohol, Xylol und Einschlussharz (Kanadabalsam, Caedax, Malinol, DePeX®, Euparal® o.ä.). [76]

Domagk-Färbung mit Naphthazarin-Azophloxin (Mikroskopie, Histologie)

Azophloxinlösung: 0,1%ige Lösung von Azophloxin [3734-67-6] $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ in dest. Wasser.

Naphthazarin-Azophloxin-Lösung: Vor Gebrauch 3 Teile Naphthazarinlösung (0,25%; s. Naphthazarin-Färbung) mit 1 Teil Azophloxinlösung vermischen und filtrieren.

Arbeitsablauf:

- 1) Schnitte in dest. Wasser spülen.
- 2) Naphthazarin-Azophloxin-Lösung: Gefrierschnitte (10–15 min.), Paraffinschnitte (20–30 min.).
- 3) Auswaschen in dest. Wasser.
- 4) Durch die Alkoholreihe entwässern, Xylol, Einschlussharz.

Ergebnis: Sehr lichtechte Doppelfärbung; Kerne blau, cytoplasmatische Bestandteile rosa bis rot.

Referenzen

[77], [78], [79], [80], [81], [82], [83], [84]

Derivate von Naphthazarin

Vorbemerkung: Naphthazarin-Derivate finden sich in den Wurzeln verschiedener Arten der Raublattgewächse (Boraginaceae) als lipophile rote Pigmente, die mit Petrolether oder n-Hexan extrahiert und isoliert werden können.

Alkannin; (–)-Alkannin; Alkanin; Anchusin; Anchusasäure; Alkannarot; C.I. 75530;
(S)-5,8-dihydroxy-2-(1-hydroxy-4-methyl-3-pentenyl)-1,4-naphthalenedione;
(–)-5,8-dihydroxy-2-(1-hydroxy-4-methyl-3-pentenyl)-1,4-naphthoquinone;
CI 75530; anchusa acid; anchusin; alkanna red; alkanet extract; C.I. Natural Red 20;
CAS-Nr.[517-88-4]; C₁₆H₁₆O₅ M = 288,30 g/mol; C: 66,66%; H: 5,59%; O: 27,75%

Bräunlich rote, grünlich metallisch schimmernde Kristalle (Prismen).

Schmelzpt. 140°C. Sublimiert im Vakuum bei 140–150°C. Löslich

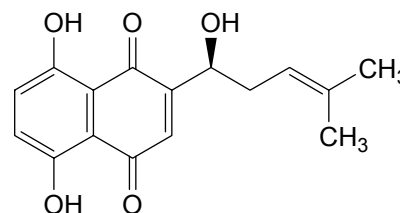
in organischen Lösungsmitteln, schwerlöslich in Wasser.

Gepufferte wässrige Lösungen sind rot bei pH 6,1;

violett bei pH 8,8 und blau bei pH 10,0.

Vorkommen: In den Wurzeln der Färbenden Ochsenzunge (Schminkwurz; Blutwurz; *Alkanna tinctoria* TAUSCH oder *Anchusa tinctoria* L., Boraginaceae).

Verwendung: Roter Farbstoff für Kosmetik und Lebensmittel. Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Beryllium. [85], [86], [87], [88], [89], [90], [91], [92], [93], [94], [95], [96], [97], [98], [99], [100]

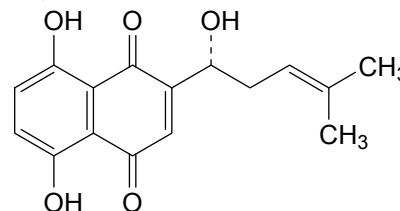


Shikonin; (+)-Shikonin; Isoarnebin 4; NSC 252844; C.I. 75535;
5,8-dihydroxy-2-[(1R)-1-hydroxy-4-methyl-3-penten-1-yl]-1,4-naphthalenedione;
5,8-dihydroxy-2-(1-hydroxy-4-methylpent-3-enyl)naphthalene-1,4-dione;
CAS-Nr.[517-89-5]; C₁₆H₁₆O₅ M = 288,30 g/mol;

Rotbraunes kristallines Pulver. Löslich in Methanol (1 g/L).

Vorkommen: In „Shikon“ (japanisch), den Wurzeln von *Lithospermum erythrorhizon* Sieb. et Zucc. (engl. red-root gromwell) aus der Familie der Raublattgewächse (Boraginaceae), welche in Japan, China und Korea heimisch ist.

[101], [102], [103]

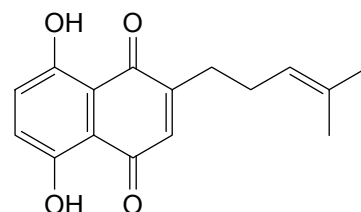


Shikalkin; (±)-Shikalkin; (±)-Alkannin; (±)-Shikonin;
(±)-5,8-Dihydroxy-2-(1-hydroxy-4-methyl-3-pentenyl)-1,4-naphthoquinone;
CAS-Nr.[54952-43-1]; C₁₆H₁₆O₅ M = 288,30 g/mol;

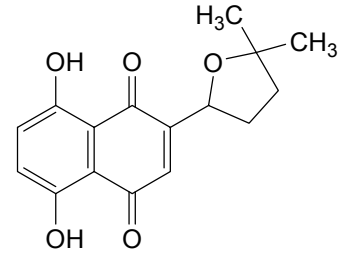
(±)-Form (Racemat) der Enantiomere Alkannin und Shikonin. Rotbraunes Pulver. Schmelzpt. 148°C.

Löslich in Methanol. Shikonin und Alkannin werden durch Lewis-Säuren in Cycloalkannin umgewandelt und zersetzen sich leicht während der Extraktion. [104], [105], [106], [107], [108], [109], [110]

Deoxyshikonin; Deoxyalkannin; Arnebin-7; NSC 179184;
5,8-dihydroxy-2-(4-methyl-3-pentenyl)-1,4-naphthalenedione;
CAS-Nr.[43043-74-9]; C₁₆H₁₆O₄; M = 272,30 g/mol;
Dichte: 1,26 g/cm³; Schmelzpt. 94–95°C;
Praktisch unlöslich in Wasser.



Cycloalkannin; Cycloshikonin (?); Tectorigenin; NSC 301457;
Naphthazarin-dimethyl-hydrofuran hdfd;
2-(5,5-dimethyloxolan-2-yl)-5,8-dihydroxynaphthalene-1,4-dione;
6-(5,5-dimethyltetrahydro-2-furanyl)-5,8-dihydroxynaphthoquinone;
2-(5,5-Dimethyltetrahydro-2-furanyl)-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon;
CAS-Nr.[64981-70-0], [77386-93-7], [80186-90-9]; $C_{16}H_{16}O_5$;
 $M = 288,30$ g/mol; Rotbraune Kristalle. Dichte: $1,377$ g/cm³;

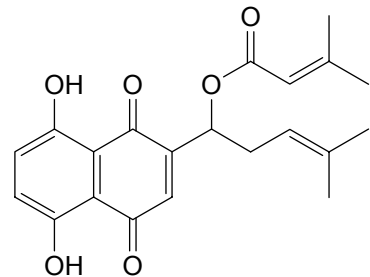


Entsteht aus Alkannin oder Shikonin durch Umlagerung.

Synthese: Durch Reaktion von Naphthazarin mit 2,3-Dihydro-2,2-dimethylfuran [3750-41-2] $C_6H_{10}O$ in Eisessig in Gegenwart von Bortrifluorid-Ethylether-Komplex [109-63-7] $BF_3 \cdot OEt_2$.

[111]

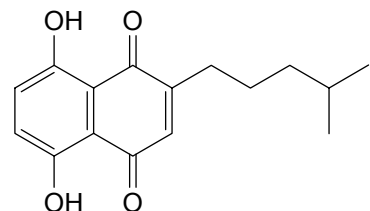
Arnebin; Arnebin-1; β, β -Dimethylacrylalkannin; 3-Methylcrotonoylalkannin;
[1-(5,8-dihydroxy-1,4-dioxonaphth-2-yl)-4-methylpent-3-enyl]-3-methylbut-2-enoate;
CAS-Nr.[5162-01-6]; $C_{21}H_{22}O_6$; $M = 379,40$ g/mol;



Vorkommen: In „Ratanjot“ (indisch), den Wurzeln der in Afghanistan heimischen Pflanze *Arnebia nobilis* Reichb.f. (Boraginaceae).

[112], [113]

Alkannan;
C.I. 75520;
CAS-Nr.[517-90-8]; $C_{16}H_{18}O_4$; $M = 274,31$ g/mol;
Rote Kristalle (Nadeln, Blättchen). Schmelztp. $98-99^\circ C$.
Löslich in Benzol, Methanol.

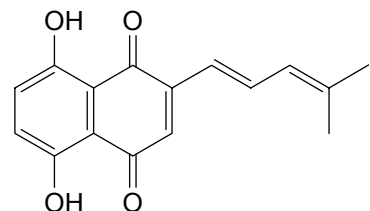


Vorkommen: *Lithospermum erythrorhizon*.

Wurzeln von *Alkanna tinctoria* Tausch. (Boraginaceae).

[114], [115]

Anhydroalkannin;
5,8-Dihydroxy-2-(4-methyl-1,3-pentadienyl)-1,4-naphthochinon;
5,8-dihydroxy-2-[(1E)-4-methylpenta-1,3-dien-1-yl]-1,4-dihydronaphthalene-1,4-dione;
CAS-Nr.[52387-13-0]; $C_{16}H_{14}O_4$; $M = 270,28$ g/mol;



Entsteht beim Erwärmen von Alkannin mit einer 10%igen Lösung von Chlorwasserstoff in Methanol oder mit 2N NaOH-Lösung.

Vorkommen: *Lithospermum erythrorhizon* und *Arnebia euchroma*.

[116], [117]

Methylnaphthazarin; 2-Methylnaphthazarin; Ramenton;

5,8-dihydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone;

5,8-dihydroxy-2-methylnaphthalene-1,4-dione;

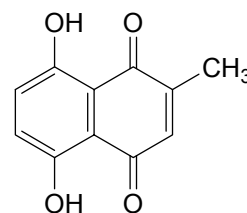
CAS-Nr.[14554-09-7], [51888-35-8]; $C_{11}H_8O_4$; $M = 204,18$ g/mol;

Bronze-grüne Kristalle (Blättchen). Dichte: $1,486$ g/cm³. Schmelzp. $174-175^\circ\text{C}$.

Leicht zersetzlich (?).

Synthese: Durch Kondensation von Methylhydrochinon mit Maleinsäureanhydrid oder von Hydrochinon mit Citraconsäureanhydrid.

Vorkommen: In den ganzen Pflanzen von *Drosera intermedia* Hayne, *Drosera anglica* Huds., *Drosera rotundifolia* L. (Droseraceae). [118], [119]



Naphthopurpurin; 2,5,8-Trihydroxy-1,4-naphthochinon;

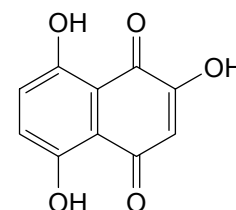
2,5,8-trihydroxy-1,4-naphthalenedione; 2-hydroxanaphthazarin;

CAS-Nr.[13379-22-1]; $C_{10}H_6O_5$; $M = 206,15$ g/mol;

Violette Kristalle (Blättchen). Schmelzp. $200-210^\circ\text{C}$ (Sublimation).

Entsteht aus Naphthazarin in alkalischer Lösung durch Oxidation mit Luft oder durch Oxidation von Naphthazarin mit MnO_2 in H_2SO_4 .

[13], [120], [121], [122], [123], [124], [125], [126]

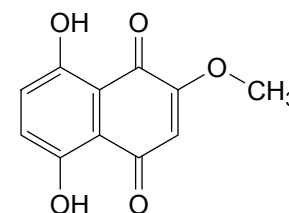


Naphthopurpurinmethylether;

2-Methoxy-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon;

2-methoxy-5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone;

CAS-Nr.[14918-66-2]; $C_{11}H_8O_5$; $M = 220,18$ g/mol;



2,3-Dimethylnaphthazarin; 5,8-Dihydroxy-2,3-dimethyl-1,4-naphthochinon;

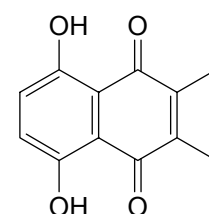
5,8-dihydroxy-2,3-dimethyl-1,4-naphthoquinone;

CAS-Nr.[21418-10-0]; $C_{12}H_{10}O_4$; $M = 218,21$ g/mol;

Braunrote monokline Kristalle (Blättchen). Dichte: $1,47$ g/cm³.

Schmelzp. 174°C .

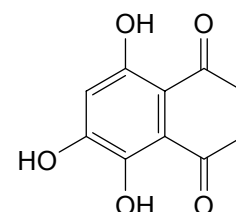
[114], [127], [128]



5,6,8-Trihydroxy-1,4-naphthochinon;

5,6,8-trihydroxy-1,4-naphthoquinone; 5,6,8-trihydroxy-1,4-naphthalenedione;

CAS-Nr.[475-40-1]; $C_{10}H_6O_5$; $M = 206,15$ g/mol;



Hydroxydroseron; 8-Hydroxydroseron; 2-Methyl-3-hydroxynaphthazarin;
hydroxydroserone; 8-hydroxydroserone; 3-methyl-2,5,8-trihydroxy-1,4-naphthoquinone;
5,6,8-trihydroxy-7-methylnaphthalene-1,4-dione;

CAS-Nr.[31039-66-4]; $C_{11}H_8O_5$; $M = 220,18$ g/mol;

Dunkelrotbraune Kristalle (Nadeln, Blättchen).

Dichte: g/cm^3 ; Schmelzp. 192–192°C.

Löslich in Ethanol, Chloroform, Eisessig,

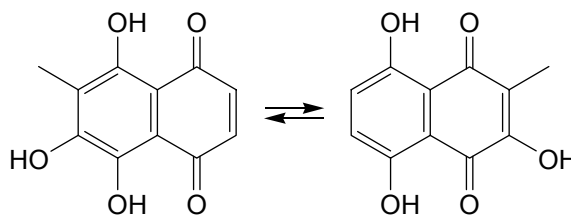
Natronlauge.

Absorptionsmaxima einer Lösung in Ethanol:

$\{\lambda_{max}(nm) | \log \epsilon\}$: {239(sh) | 4,27}; {255(sh) | 3,95};

{298 | 3,92}; {488 | 3,83}; {518(sh) | 3,71}

Vorkommen: In den Wurzelknollen von *Drosera whittakeri* Planch, *Drosera erythrorhiza* Lindl, *Drosera gigantea* Lindl und anderen fleischfressenden Pflanzen aus der Familie der Sonnentaugewächse (Droseraceae). [129], [130], [131], [132]



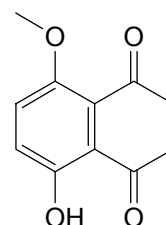
8-Methoxynaphthazarin; *o*-Methylnaphthazarin;

5-Hydroxy-8-methoxy-1,4-naphthochinon;

5-hydroxy-8-methoxynaphthalene-1,4-dione;

CAS-Nr.[21418-04-2]; $C_{11}H_8O_4$; $M = 204,18$ g/mol;

Rote Kristalle. Dichte: $1,408$ g/cm³;



[133], [134]

5,8-Dimethoxynaphthazarin; 5,8-Dimethoxy-1,4-naphthochinon; 5,8-Di-*o*-methylnaphthazarin;

5,8-dimethoxy-1,4-naphthoquinone; 5,8-dimethoxynaphthalene-1,4-dione;

CAS-Nr.[15013-16-8]; $C_{12}H_{10}O_4$; $M = 218,21$ g/mol;

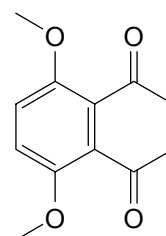
Rote (?) Kristalle. Dichte: $1,279$ g/cm³; Schmelzp. 155–157°C.

Löslich in Petrolether.

Entsteht aus Naphthazarin durch Methylierung mit Methyl-*p*-toluolsulfonat in Na_2CO_3 -Lösung mit einer Ausbeute von 44% Ausbeute oder bei der Oxidation von 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin mit Cer(IV)-ammoniumnitrat. Wird durch Acetanhydrid [108-24-7] acetyliert zu Naphthazarindicetat [14569-45-0].

Aus 5,8-Dimethoxynaphthazarin entsteht durch Reduktion und Methylierung mit Natriumdithionit und Dimethylsulfat wieder 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin.

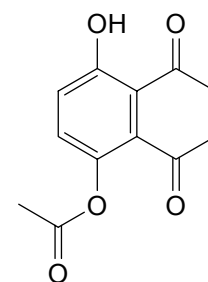
[135]



5-Acetoxy-8-hydroxy-1,4-naphthochinon;

5-acetoxy-8-hydroxy-1,4-naphthoquinone;

CAS-Nr.[14597-06-9]; $C_{12}H_8O_5$; $M = 232,19$ g/mol;



Naphthazarindiacetat; 5,8-Bis(acetoxy)-1,4-naphthochinon;

5,8-bis(acetyloxy)-1,4-naphthalenedione (9Cl);

5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone diacetate (8Cl);

CAS-Nr.[14569-45-0]; $C_{14}H_{10}O_6$; $M = 274,23$ g/mol;

Goldgelbe Kristalle. Dichte: $1,386$ g/cm³; Schmelzpt. 194°C .

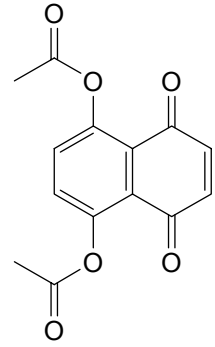
Löslich in Chloroform, Methanol.

Synthese: 1) Acetylierung von Naphthazarin mit Acetanhydrid [108-24-7];

2) Oxidation von 5,8-Diacetoxy-1,4-dihydronaphthalin [58851-76-6] mit CrO_3 ;

3) Oxidation von 1,5-Dihydroxynaphthalin oder 5,8-Dihydroxy-1-tetralon mit Silberoxid (Ag_2O), Mangandioxid (MnO_2).

[136], [137]



1,4,5,8-Naphthodichinon; Naphthalin-1,4,5,8-tetron;

1,4,5,8-naphthodiquinone; naphthalene-1,4,5,8-tetrone; 1,4,5,8-naphthalenetetrone;

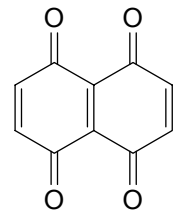
1,4,5,8-tetraoxonaphthalene; 1,4,5,8-naphthalenediquinone;

CAS-Nr.[23077-93-2]; $C_{10}H_4O_4$; $M = 188,14$ g/mol;

Schwach gefärbte Kristalle. Dichte: g/cm³;

Reaktionsfähig. Wird leicht reduziert zu Naphthazarin.

Mit konz. Schwefelsäure ...



2,3-Dihydronaphthazarin; Leukonaphthazarin; *leuko*-Naphthazarin;

5,8-dihydroxy-2,3-dihydronaphthalene-1,4-dione; leuconaphthazarin;

CAS-Nr.[4988-51-6]; $C_{10}H_8O_4$; $M = 192,17$ g/mol;

Hellgrüne Kristalle (Prismen). Schmelzpt. $148-151^\circ\text{C}$.

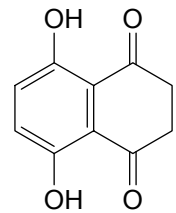
Löslich in Ethanol, Chloroform.

Entsteht aus Naphthazarin durch Reduktion mit SnCl_2 in Salzsäure.

Reagiert mit Dimethylsulfat [77-78-1] $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$ mit einer Ausbeute von 92% zu

1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin [10075-68-0] $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$.

[138], [15], [43]



Mompain; 2,7-Dihydroxynaphthazarin;

4,5,7,8-tetrahydroxynaphthalene-1,2-dione;

CAS-Nr.[2473-16-7]; $C_{10}H_6O_6$; $M = 222,15$ g/mol;

Purpurrote Kristalle (Blättchen).

Schmelzpt. $> 300^\circ\text{C}$ (Zers). Sublimiert bei 200°C .

Die wässrige Lösung ist orange im sauren, rot im neutralen und dunkelviolet in alkalischen.

Die alkalische Lösung wird durch

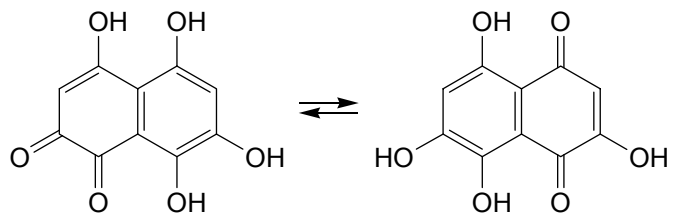
Natriumdithionit entfärbt.

Gibt mit Fe(III) -chlorid eine dunkelgrüne Färbung, mit Magnesiumacetat eine rotviolette Färbung und mit Blei(II)-acetat blauviolette Niederschläge.

Mompain entsteht bei der Oxidation von Naphthazarin mit Mangan(IV)-oxid in konz. H_2SO_4 .

Vorkommen: Im Myzel des Pilzes „Violette Schneckenbasidie“ (Violetter Wurzeltöter; engl. violet root rot fungus; lat. *Helicobasidium longisporum* oder *Helicobasidium mompa*), einem Pflanzenpathogen.

[139], [140]



Echinochrom A; Echinochrom;

2-Ethyl-3,6,7-trihydroxynaphthazarin; 2-Ethyl-3,5,6,7,8-pentahydroxy-1,4-naphthochinon;
echinochrome A; 2-ethyl-3,5,6,7,8-pentahydroxy-1,4-naphthalenedione;

6-ethyl-2,3,5,7,8-pentahydroxy-1,4-naphthoquinone;

6-ethyl-1,4,5,7,8-pentahydroxynaphthalene-2,3-dione;

CAS-Nr.[517-82-8]; C₁₂H₁₀O₇; M = 266,20 g/mol;

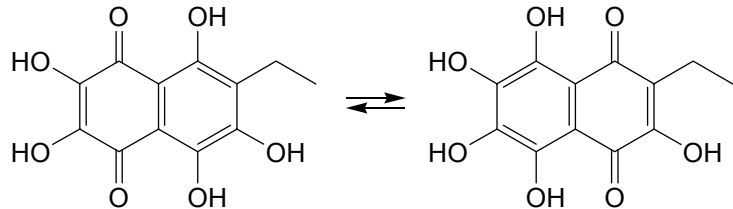
Dunkelrote bis rotbraune Kristalle

(Nadeln) oder dunkelrotes Pulver.

Schmelzp. 223°C.

Roter Farbstoff. Unlöslich in Wasser.

Bildet Komplexe mit Eisen.



Vorkommen: In den Schalen und Eiern der Seeigel (*Arbacia lixula*).

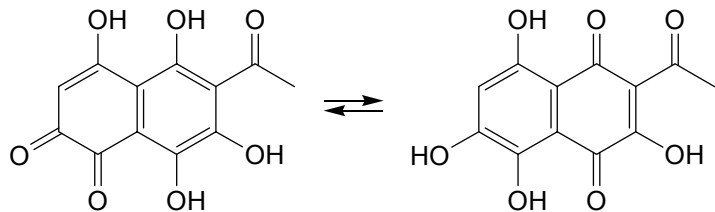
[141], [142], [143], [144], [145], [146], [147], [148], [149]

Spinochrom A; Spinochrom; 2-Acetyl-3,5,6,8-tetrahydroxy-1,4-naphthochinon;

spinochrome A; 2-acetyl-3,5,6,8-tetrahydroxy-1,4-naphthalenedione;

6-acetyl-4,5,7,8-tetrahydroxynaphthalene-1,2-dione;

CAS-Nr.[3718-80-7]; C₁₂H₈O₇; M = 264,19 g/mol;



[150]

Lomazarin;

5,8-dihydroxy-2-(1-hydroxyethyl)-3,6,7-trimethoxy-1,4-naphthalenedione (9 Cl);

5,8-dihydroxy-2-(1-hydroxyethyl)-3,6,7-trimethoxy-1,4-naphthoquinone (8 Cl);

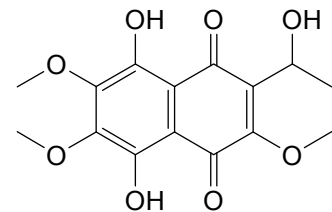
CAS-Nr.[28186-31-4]; C₁₅H₁₆O₈; M = 324,28 g/mol;

Dunkelrote Kristalle (Nadeln). Dichte: g/cm³; Schmelzp. 100–101°C.

Löslich in Ethanol.

λ_{max} = 273, 310, 460 (sh), 484, 511 nm; log ε = 4,38; 3,87; 3,82; 3,86; 3,72

Vorkommen: In den Wurzeln der Pflanze *Lomandra hastilis* R.Br. aus der Familie der Spargelgewächse (Asparagaceae), die im Südwesten von Australien heimisch ist. [151]



Javanicin;

5,8-dihydroxy-6-methoxy-2-methyl-3-(2-oxopropyl)-1,4-naphthalenedione;

3-acetonyl-5,8-dihydroxy-6-methoxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone;

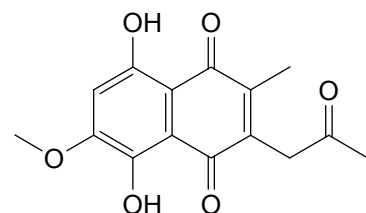
CAS-Nr.[476-45-9]; C₁₅H₁₄O₆; M = 290,27 g/mol;

Rote Kristalle mit kupferähnlichem Glanz. Dichte: g/cm³.

Thermische Zersetzung bei 208°C. Löslich in Ethanol.

Substanz mit antibiotischer Wirkung.

Vorkommen: Im Schimmelpilz *Fusarium javanicum*.



[152], [153], [154], [155], [156], [157], [158], [159]

Fusarubin; Oxyjavanicin;

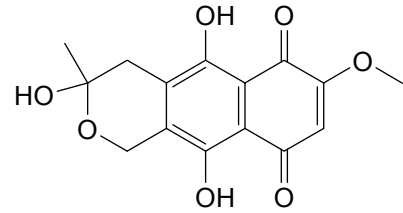
3,5,10-Trihydroxy-7-methoxy-3-methyl-3,4-dihydro-1H-benzo[g]isochromen-6,9-dion;
3,4-dihydro-3,6,9-trihydroxy-7-methoxy-3-methyl-1H-naphtho(2,3-c)pyran-5,10-dione (9Cl);
3,4-dihydro-3,5,10-trihydroxy-7-methoxy-3-methyl-1H-naphtho[2,3-c]pyran-6,9-dione;
3-acetylonyl-5,8-dihydroxy-2-(hydroxymethyl)-6-methoxy-1,4-naphthoquinone (8Cl);
CAS-Nr.[1702-77-8]; C₁₅H₁₄O₇; M = 306,27 g/mol;

Rote Kristalle (Prismen). Thermische Zersetzung bei 218°C.

Löslich in Eisessig, Tetrahydrofuran, Aceton, Dioxan, Pyridin, Benzol.
Wenig löslich in klarem Chloroform, kaltem Alkohol, Ether. Praktisch unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Cyclohexan, kaltem Benzin.

Löslich in verd. NaOH mit violetter Farbe; unlöslich in Bicarbonat-Lsg.

Vorkommen: Im Schimmelpilz *Fusarium solani*, der u.a. die Trockenfäule bei Kartoffeln verursacht und Mykotoxine (Schimmelpilzgift) erzeugt.



[154], [157], [160]

5,8-Diacetoxy-1,4-dihydronaphthalin; 1,4-Diacetoxy-5,8-dihydro-naphthalin;

(4-acetyloxy-5,8-dihydronaphthalen-1-yl)acetate;

CAS-Nr.[58851-76-6]; C₁₄H₁₄O₄; M = 246,26 g/mol;

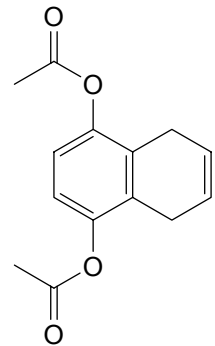
Dichte: 1,202 g/cm³;

Brechungsindex: 1,55

Wird durch Einwirkung von CrO₃ zu Naphthazarindiacetat [14569-45-0] oxidiert.

Synthese: Aus 5,8-Dihydroxy-1,4-dihydronaphthalin [3090-45-7] C₁₀H₁₀O₂ durch Acetylierung mit Acetanhydrid [108-24-7].

[161], [162], [163]



2,3-Dichlornaphthazarin; 2,3-Dichlor-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon;

2,3-dichloro-5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone;

2,3-dichloro-5,8-dihydroxy-1,4-naphthalenedione;

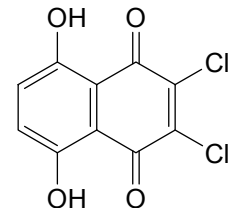
CAS-Nr.[14918-69-5]; C₁₀H₄Cl₂O₄; M = 259,04 g/mol;

Dunkelrote Kristalle oder dunkelrotes kristallines Pulver.

Dichte: 1,836 g/cm³. Schmelzp. 198–199°C.

Löslich in Petrolether.

[164]



2,3-Dibromnaphthazarin; 2,3-Dibrom-5,8-dihydroxy-1,4-naphthochinon;

2,3-dibromo-5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone;

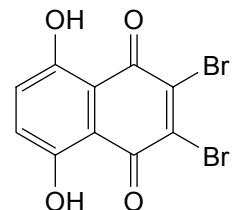
2,3-dibromo-5,8-dihydroxy-1,4-naphthalenedione;

CAS-Nr.[51847-26-8]; C₁₀H₄Br₂O₄; M = 347,94 g/mol;

Rote Kristalle (Blättchen) oder dunkelrotes kristallines Pulver.

Schmelzp. 219–220°C (258°C ?).

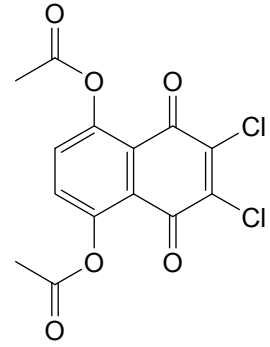
Löslich in Petrolether, Eisessig. Wenig löslich in Ethanol, Diethylether.



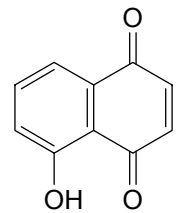
[165], [166], [167]

2,3-Dichlornaphthazarindiacetat;

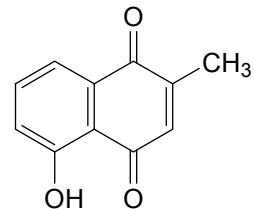
5,8-Diacetoxy-2,3-dichlor-1,4-naphthochinon; DDN;
2,3-dichloro-naphthazarin diacetate;
5,8-diacetyloxy-2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone;
5,8-bis(acetyloxy)-2,3-dichloro-1,4-naphthalenedione;
CAS-Nr.[118006-14-7]; C₁₄H₈Cl₂O₆; M = 343,12 g/mol;
Schmelzpt. 235–236°C.



Juglon; 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon; C.I. 75500; Nucin; Regianin;
juglone; 5-hydroxy-1,4-naphthalenedione; 5-hydroxy-1,4-naphthoquinone; C.I. Natural Brown 7;
CAS-Nr.[481-39-0]; C₁₀H₆O₃; M = 174,15 g/mol;
Orangegelbe Kristalle (Nadeln) oder kristallines Pulver. Dichte: 1,47 g/cm³.
Schmelzpt. 161–163°C. Sublimiert. Mit Wasserdampf flüchtig. Wenig löslich in Wasser, löslich in wässrigen Alkalilaugen; die Lösungen sind purpurrot [168].
Löslich in Alkohol, Dioxan, Ether, Eisessig. Leicht löslich in Chloroform.
Absorptionsmaximum in Ethanol: 422 nm. Färbt die Haut braun.
Giftig beim Verschlucken, reizend.
Vorkommen: In den grünen Fruchtschalen und Blättern der Walnüsse (*Juglans regia* L.).
Verwendung: Haarfärbemittel.
[169], [170], [171], [172], [173], [174], [175], [176], [177], [178]

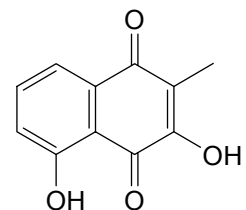


Plumbagin; 5-Hydroxy-2-methyl-1,4-naphthochinon;
5-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone; 5-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthalenedione;
CAS-Nr.[481-42-5]; C₁₁H₈O₃; M = 188,18 g/mol;
Orangegelbe Kristalle (Nadeln). Dichte: 1,354 g/cm³. Schmelzpt. 78–79 °C.
Sublimiert. Mit Wasserdampf flüchtig. Wenig löslich in Wasser,
löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig;
Absorptionsmaximum in Ethanol: 418 nm. Plumbagin zeigt bakterizide,
fungizide und tuberkulostatische Wirkung. *Giftig beim Verschlucken, ätzend.*



Vorkommen: Das Plumbagin-Hexaketid im Kraut des Sonnentaus (*Drosera rotundifolia*, Droseraceae) und in den Wurzeln und Blättern der Bleiwurz-Arten (Plumbaginaceae; z.B. *Plumbago europaea* L.) und Diospyros-Arten (Ebenaceae). [179], [180], [181], [182], [183], [184], [185], [186], [187]

Droseron; 2-Methyl-3,5-dihydroxy-1,4-naphthochinon;
droserone; 2-methyl-3,5-dihydroxy-1,4-naphthoquinone; 3,5-dihydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone;
4,8-dihydroxy-3-methylnaphthalene-1,2-dione;
CAS-Nr.[478-40-0]; C₁₁H₈O₄; M = 204,18 g/mol;
Gelbe Kristalle (Nadeln). Dichte: g/cm³. Schmelzpt. 178°C.
Schwerlöslich in Wasser. Löslich in Ethanol.
Vorkommen: In den Wurzelknollen von *Drosera Whittakeri* (Droseraceae), einer fleischfressenden Pflanze aus der Gattung Sonnentau (*Drosera*), die im Südwesten von Australien heimisch ist.
[188]



5-Hydroxy-8-amino-1,4-naphthochinon; 8-Aminojuglon;

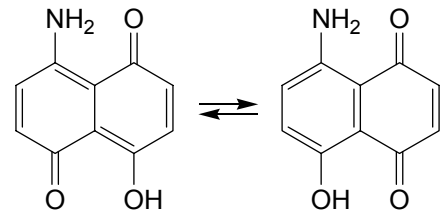
5-hydroxy-8-amino-1,4-naphthoquinone; 5-amino-8-hydroxynaphthalene-1,4-dione;

CAS-Nr.[68217-36-7]; C₁₀H₇NO₃; M = 189,17 g/mol;

C: 63,49%; H: 3,73%; N: 7,41%; O: 25,37%

Rotbraune Kristalle.

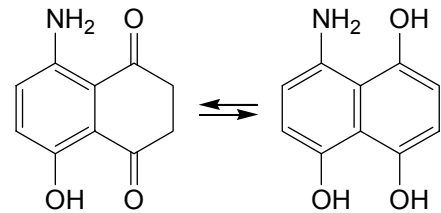
Wird durch Zinn und HCl zu Aminotrihydroxynaphthalin reduziert (?). (-> Diehl, Merz 1878)



8-Amino-1,4,5-trihydroxynaphthalin;

8-Amino-2,3-dihydronaphthazarin;

CAS-Nr.[?]; C₁₀H₉NO₃; M = 191,18 g/mol;



Naphthoxidin; 4,8-Diamino-1,5-naphthochinon; 5-Hydroxy-8-Amino-1,4-naphthochinonimin;
naphthoxidine; 4,8-diamino-1,5-naphthoquinone; 5-Hydroxy-8-amino-1,4-naphthoquinone-imine;
Naphthazarin-Zwischenprodukt; Aminooxynaphthochinonimid; naphthazarin intermediate;

CAS-Nr. [6259-68-3], [27823-83-2]; C₁₀H₈N₂O₂; M = 188,18 g/mol;

C: 63,82%; H: 4,29%; N: 14,89%; O: 17,00%

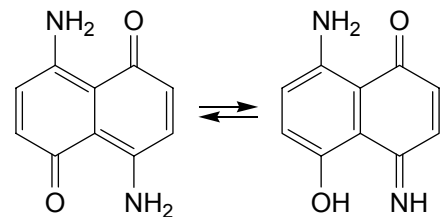
Blaue, violett glänzende Kristalle (Nadeln). Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und konz. Schwefelsäure, löslich in Methanol und Eisessig. Bildet mit Zink eine in H₂SO₄ unlösliche Verbindung. Bildet ein in Wasser schwerlösliches Natriumsalz (blaue Nadeln). Wird beim Erwärmen in verdünnter saurer Lösung unter Ammoniakabspaltung in Naphthazarin umgewandelt.

Zinn(II)-chlorid in Salzsäure reduziert zu farblosem 1,5-Dihydroxy-4,8-diaminonaphthalin [?] C₁₀H₁₀N₂O₂, das in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff unter Blaufärbung wieder zu Naphthoxidin oxidiert wird.

Herstellung: Durch Reaktion von 1,5-Dinitronaphthalin mit Oleum und Schwefel oder Zink.

Verwendung: Zwischenprodukt bei der Synthese von Naphthazarin.

[189], [190], [191], [192], [193], [194], [322] S. 23–24, [195], [196], [197]



1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin;

1,4,5,8-tetramethoxynaphthalene;

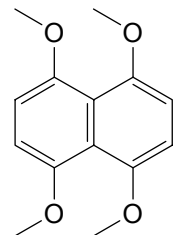
CAS-Nr.[10075-68-0]; C₁₄H₁₆O₄; M = 248,27 g/mol;

Farblose Kristalle. Schmelztp. 166–167°C.

Löslich in Chloroform.

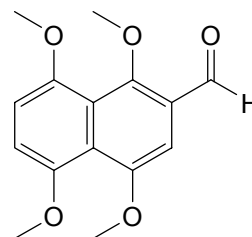
Verwendung: Wichtiger Ausgangsstoff zur Synthese von Naphthazarin-Derivaten.

[198], [199], [200]



2-Formyl-1,4,5,8-tetramethoxynaphthalin;

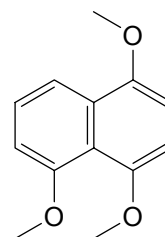
1,4,5,8-tetramethoxy-2-naphthalenecarboxaldehyde;
CAS-Nr.[88818-28-4]; C₁₅H₁₆O₅; M = 276,28 g/mol;
Gelbe Kristalle. Schmelzpt. 124–125°C.



Verwendung: Vorprodukt zur Synthese von Naphthazarin-Derivaten.
[201], [202]

1,4,5-Trimethoxynaphthalin;

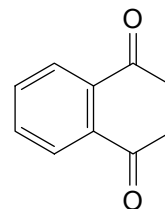
1,4,5-trimethoxynaphthalene;
CAS-Nr.[64636-39-1]; C₁₃H₁₄O₃; M = 218,25 g/mol;



Vorprodukt zur Synthese von Naphthazarin mit ~80% Ausbeute.

1,4-Naphthochinon; α-Naphthochinon;

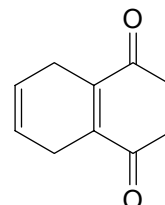
1,4-naphthoquinone; 1,4-naphthalenedione; 1,4-dihydro-1,4-diketonaphthalene;
CAS-Nr.[130-15-4]; C₁₀H₆O₂; M = 158,16 g/mol;
Gelbe trikline Kristalle (Nadeln) mit charakteristischem Geruch. *Giftig!*
Dichte: 1,422 g/cm³; Schmelzpt. 128°C; Sublimiert ab 100°C. Leicht flüchtig mit
Wasserdampf. Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in Petrolether. Leicht
löslich in heißem Alkohol, Ether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff,
Eisessig. Löslich in Alkalihydroxid-Lösungen mit rotbrauner Farbe.



Synthese: Durch Oxidation von Naphthalin mit Chromtrioxid [1333-82-0] CrO₃ bzw. Chromsäure [7738-94-5] H₂CrO₄ oder durch Gasphasenoxidation von Naphthalin mit Luft an einem Kontakt aus Vanadiumpentoxid, Kaliumsulfat, Kaliumpyrosulfat und Siliciumdioxid bei 250–450°C und 1–8 bar. [203], [204], [205], [206], [177], [207], [208]

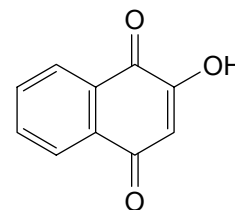
5,8-Dihydro-1,4-naphthochinon;

5,8-Dihydronaphthalin-1,4-dion;
CAS-Nr.[6295-28-9]; C₁₀H₈O₂; M = 160,17 g/mol;
Wird mit Acetanhydrid [108-24-7] acetyliert zu
5,8-Diacetoxy-1,4-dihydronaphthalin [58851-76-6]. [209]



Synthese: Aus 1,4-Benzochinon [106-51-4] C₆H₄O₂ und 1,3-Butadien [106-99-0] mit einer Ausbeute von ~ 89%. [210] [211], [212]

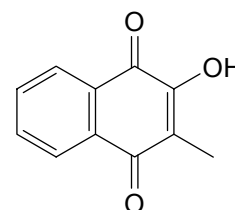
Lawson; 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon; Isojuglon; C.I. 75480;
lawsone; henna; naphthalenic acid; isojuglone;
2-hydroxy-1,4-naphthoquinone; 2-hydroxy-1,4-naphthalenedione;
CAS-Nr.[83-72-7]; $C_{10}H_6O_3$; $M = 174,15$ g/mol;
Gelber geruchloser Feststoff. Thermische Zersetzung ab 195°C.
Schwer löslich in Wasser. Löslich in Eisessig.



Vorkommen: In den Blättern des Hennastrauches (*Lawsonia inermis* L. und *Lawsonia alba* Lam., Lythraceae).

Verwendung: Lawson ist der färbende Bestandteil von Henna, das bereits in der Antike als Farbstoff für medizinische und kosmetische Zwecke verwendet und aus den Blättern des in Afrika und Indien kultivierten Hennastrauches (*Lawsonia alba* Lam.) gewonnen wurde. Das Pigment lässt sich aus den Blättern leicht mit wässriger Natriumcarbonatlösung extrahieren. [213], [214], [215], [216]

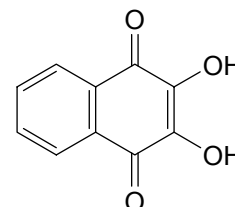
Phthiocol; 2-Hydroxy-3-methyl-1,4-naphthochinon;
2-hydroxy-3-methyl-1,4-naphthalenedione;
2-hydroxy-3-methyl-1,4-naphthoquinone;
CAS-Nr.[483-55-6]; $C_{11}H_8O_3$; $M = 188,18$ g/mol;
Gelbe Kristalle (Prismen) oder gelbes Pulver. Dichte: g/cm³;
Schmelzpt. 173–174°C. Sublimiert. Mit Wasserdampf flüchtig.
Wenig löslich in Wasser. Löslich in Alkohol, Ether, Aceton u.a organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Petrolether. Bildet tiefrote wasserlösliche Salze.



Vorkommen: Antibiotische Substanz produziert von *Mycobacterium tuberculosis* (Tuberkel-Bazillus).
[217], [218], [219], [220], [221], [222], [223], [224]

Isonaphthazarin;

2,3-Dihydroxynaphthochinon; 2,3-Dihydroxy-1,4-naphthochinon;
2,3-dihydroxy-1,4-naphthoquinone; 2,3-dihydroxy-1,4-naphthalenedione;
2,3-dihydroxy-[1,4]naphthoquinone; 2,3-dihydroxy-1,4-naphthosemiquinone;
CAS-Nr.[605-37-8]; $C_{10}H_6O_4$; $M = 190,15$ g/mol;
Rote Kristalle. Schmelzpt. 282°C. Löslich in Eisessig.



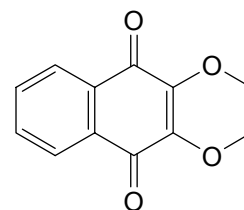
[225], [226], [227], [228]

2,3-Dimethoxy-1,4-naphthochinon;

2,3-dimethoxy-1,4-naphthoquinone; DMNQ;
CAS-Nr.[6956-96-3]; $C_{12}H_{10}O_4$; $M = 218,21$ g/mol;

Löslich in DMSO zu 25 mM.

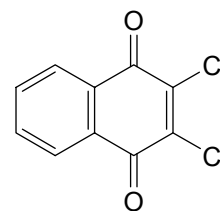
Lagerung: Trocken bei -20°C.



Physiologische Eigenschaften: Zellmembran-durchdringendes, nicht alkylierendes, zu Redoxzyklen befähigtes Chinon (engl. redox cycling agent). Verursacht Superoxid-Produktion und induziert Zellvermehrung und Zelltod *in vitro*. Activ *in vivo* und *in vitro*.

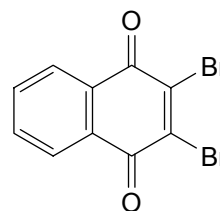
2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon;

2,3-dichloro-1,4-naphthoquinone; Dichlone;
CAS-Nr.[117-80-6]; $C_{10}H_4Cl_2O_2$; $M = 227,04$ g/mol;
Gelbe Kristalle (Nadeln) oder gelbes Pulver. Schmelzp. 193 °C.
Unlöslich in Wasser, löslich in Ether, Aceton, Benzol, Xylol.
Verwendung: Algizid, Fungizid.
R: 22-36/38



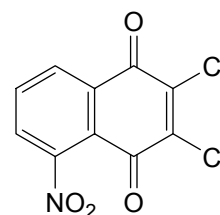
2,3-Dibrom-1,4-naphthochinon;

2,3-dibromo-1,4-naphthoquinone;
CAS-Nr.[13243-65-7]; $C_{10}H_4Br_2O_2$; $M = 315,95$ g/mol;
Schmelzp. 218–222 °C.



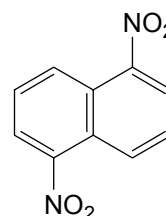
2,3-Dichlor-5-nitro-1,4-naphthochinon;

2,3-dichloro-5-nitro-1,4-naphthoquinone;
CAS-Nr.[22360-86-7]; $C_{10}H_3Cl_2NO_4$; $M = 272,04$ g/mol;



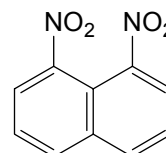
1,5-Dinitronaphthalin;

CAS-Nr.[605-71-0]; $C_{10}H_6N_2O_4$; $M = 218,17$ g/mol
Farblose bis graugelbe Kristalle (Nadeln). Schmp. 215–216°C.
Schwerlöslich in Wasser, Ethanol, Benzol, Eisessig. Löslich in Chloroform,
Aceton. Löslichkeit in Aceton: 0,59% bei 19°C, 2,3% bei 56°C.



1,8-Dinitronaphthalin;

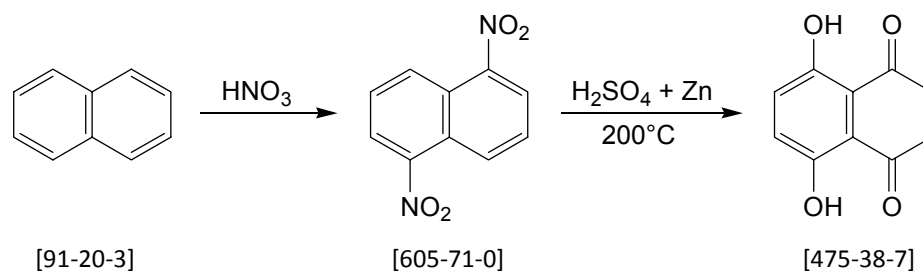
CAS-Nr.[602-38-0]; $C_{10}H_6N_2O_4$; $M = 218,17$ g/mol
Farblose bis graugelbe Kristalle. Schmp. 170–172°C.
Schwerlöslich in Wasser, Ethanol, Benzol. Löslich in Eisessig, Dichlormethan,
Chloroform, Aceton. Löslichkeit in Aceton: 6,6% bei 19°C, 16% bei 56°C.



Referenzen

[229], [230], [231], [232], [233], [234], [235], [236], [237], [238], [239], [240], [241], [242], [243], [244],
[245], [246], [247], [248], [249], [250], [251], [252], [253], [254], [255], [256], [257], [258], [259], [260],
[261], [262], [263], [264], [265], [266], [267], [268], [269], [270], [271], [272], [273], [274], [275], [276],
[277], [278]

Synthese 1 von Naphthazarin



Aus Dinitronaphthalin C₁₀H₆N₂O₄ (Isomerengemisch aus 1,5-Dinitronaphthalin [605-71-0] und 1,8-Dinitronaphthalin [602-38-0]) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200°C und Eintragen von Zinkstücken in die erhitzte Lösung (Roussin 1861). Anstatt Zink können Eisen, Zinn, Schwefel oder Kohle verwendet werden. Das Naphthazarin entsteht überwiegend aus dem 1,5-Dinitronaphthalin, aber aus 1,8-Dinitronaphthalin entsteht beim Erhitzen mit Schwefelsäure geringerer Stärke und gewisser reduzierender Zusätze ebenfalls Naphthazarin [279].

Ausführung / Arbeitsvorschrift

1.) Dinitronaphthalin (Isomerengemisch aus 1,5-Dinitronaphthalin und 1,8-Dinitronaphthalin)

30 g Naphthalin [91-20-3] C₁₀H₈ werden in kleinen Portionen allmählich und unter beständigem Umrühren in ein Gemisch von Salpetersäure [7697-37-2] (65% HNO₃; Dichte 1,40 g/cm³) und Schwefelsäure [7664-93-9] (96% H₂SO₄; Dichte 1,84 g/cm³) eingetragen (Abzug). Die Temperatur darf sich dabei nicht so weit erhöhen, dass rote Dämpfe entwickelt werden. Das Ganze erstarrt beim Erkalten zu einem Kristallbrei. Die Säure wird abgesaugt, das Produkt mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet.

2.) Naphthazarin

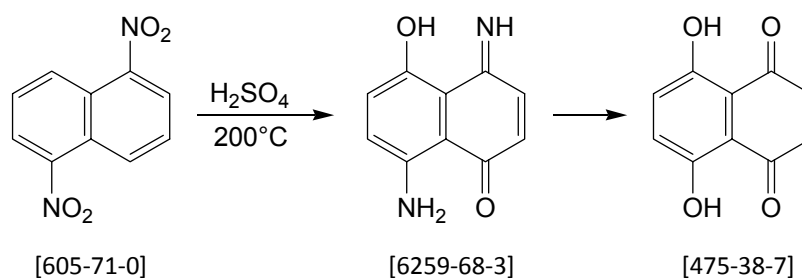
Ein Gemisch von 40 g Dinitronaphthalin und 400 g konz. Schwefelsäure (96%) wird in einer 2 Liter fassenden Porzellanschale auf dem Sandbad erhitzt. Beim Erwärmen löst sich das Dinitronaphthalin vollständig in der Schwefelsäure. Wenn die Temperatur etwa 200°C erreicht hat, wird portionenweise Zink (Körner, Ø 3–8 mm) eingetragen, wobei Schwefeldioxid entwickelt wird. Wird zu viel Zink auf einmal eingetragen und eine Temperaturerhöhung über 205°C nicht sorgfältig verhindert, dann kann die Reaktion sehr energisch werden, wobei das Reaktionsgemisch aufkocht und eine Menge Schwefelsäuredämpfe freigesetzt werden; die Ausbeute an Naphthazarin wird dadurch vermindert. Nach etwa 20 Minuten ist die Reaktion beendet und es entsteht eine rotviolette Färbung, wenn eine Probe der Reaktionsmischung in kaltes Wasser getropft wird. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mit dem 8-fachen Volumen Wasser verdünnt, die rotviolette Flüssigkeit zum Kochen gebracht und heiß filtriert. Beim Erkalten bildet sich ein Niederschlag von Naphthazarin, als roter Belag an den Gefäßwänden oder als Suspension in der Flüssigkeit. Es wird 2 Tagen stehen gelassen und dann der Niederschlag abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100°C getrocknet. Das rohe Naphthazarin wird durch Umkristallisation aus konz. Essigsäure gereinigt.

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[280], [281], [282], [283], [284], [285], [286], [287], [288]

Synthese 2 von Naphthazarin



Aus 1,5-Dinitronaphthalin [605-71-0] $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$ durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (96%) auf $200\text{--}300^\circ\text{C}$. Bei 200°C beträgt die Reaktionszeit bis zur vollständigen Umwandlung etwa 1 Stunde.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

1.1.) Dinitronaphthalin (Synthese Version A)

Naphthalin [91-20-3] C_{10}H_8 wird langsam zu einer Nitriersäure (22% HNO_3 + 58% H_2SO_4 + 20% H_2O) bei 40°C zugegeben und die Temperatur während 4 h auf 80°C erhöht. Dabei entstehen 40% 1,5-Dinitronaphthalin und 60% 1,8-Dinitronaphthalin. Das 1,5-Dinitronaphthalin kann mit Toluol extrahiert werden, der unlösliche Rückstand besteht zu 99% aus 1,8-Dinitronaphthalin. Nach Verdampfen des Toluols wird der Verdampfungsrückstand mit einem stark polaren Lösungsmittel (z.B. Sulfolan) extrahiert, wobei 99% reines 1,5-Dinitronaphthalin zurückbleibt. Die Isomere können auch durch fraktionierte Kristallisation (z.B. aus Dichlorethylen) getrennt werden. [289], [290]

1.2.) Dinitronaphthalin (Synthese Version B) (Roussin, 1861)

1 Tl. Naphthalin wird allmählich in kleinen Portionen und unter beständigem Umrühren in 3 bis 4 Tl. HNO_3 (98–100%) eingetragen. Die Temperatur darf sich dabei nicht so weit erhöhen, dass rote Dämpfe entwickelt werden. Das Ganze erstarrt beim Erkalten zu einem Kristallbrei. Es wird abtropfen gelassen, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

2.) Naphthazarin

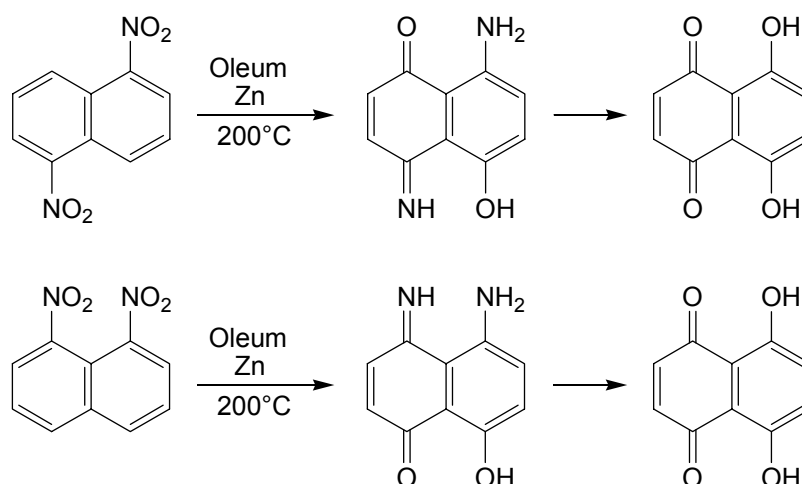
Dinitronaphthalin wird mit Schwefelsäure bei 200°C bis zur völligen Umwandlung behandelt, wobei größere Mengen SO_2 sowie kleinere Mengen Kohlenmonoxid und Stickstoff freigesetzt werden. Die erhaltene schwefelsaure Lösung wird in Wasser eingetragen und der dunkle unlösliche Rückstand von der blauviolettten Lösung abfiltriert. Das Filtrat wird zum Kochen erhitzt, wobei Ammoniak abgespalten wird (Bildung von Ammoniumsulfat) und die Farbe in rot übergeht. Bei Erkalten fällt Naphthazarin aus.

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[291], [292], [293], [294], [295], [296], [297], [298], [299], [300], [301], [302]

Synthese 3 von Naphthazarin



Aus Dinitronaphthalin (Isomerengemisch aus 1,5-Dinitronaphthalin [605-71-0] $C_{10}H_6N_2O_4$ und 1,8-Dinitronaphthalin [602-38-0] $C_{10}H_6N_2O_4$) durch Erhitzen mit Oleum auf 200°C in Gegenwart von Zink oder Schwefel (S_2O_3). Als Zwischenprodukt entsteht 1-Amino-4-hydroxy-5,8-naphthochinonimid, welches sich als Sulfat beim Eintragen in kaltes Wasser mit blauer Farbe löst.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

Ein Gemisch von 400 g konz. Schwefelsäure und 40 g rauchender Schwefelsäure wird in einer 2 Liter fassenden Porzellanschale auf offenem Feuer schnell auf 200°C erhitzt und 40 g Dinitronaphthalin eingetragen. Dann wird die Flamme sehr verkleinert und portionenweise insgesamt 5–10 g Zink-Körner (\varnothing 3-8 mm) so zugesetzt, dass die Temperatur, welche bei jedem Zinkzusatz steigt, sich nie über 205°C erhebt oder durch Kühlung unter 195°C sinkt. Ein heftiges Aufbrausen begleitet die Reaktion. Mit einem Glasstab werden regelmäßig kleine Proben entnommen, die mit etwas Wasser aufgekocht und dann schnell filtriert und abgekühlt werden. Wenn sich die Proben schön rot färben und beim Erkalten schleimige rote Flocken abscheiden, dann ist die Reaktion beendet. Wird zu kurze Zeit erhitzt, so scheidet die rote Lösung keine Flocken aus. Wird zu lange oder zu stark erhitzt, so ist die Menge des in kochendem Wasser löslichen Produktes bedeutend vermindert. Gewöhnlich ist die Reaktion in 15 Minuten beendet. Das Reaktionsgemisch wird mit 1,6 L Wasser verdünnt, aufgekocht und heiß filtriert. Der Filtrationsrückstand ist eine größere Menge schwarzer Substanz, die beim wiederholten Auskochen noch weiteren Farbstoff liefert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen der Farbstoff aus und bildet eine an der Gefäßwand haftende Gallerte, die mikroskopisch aus fadenförmigen roten Nadeln besteht. Das Rohprodukt wird gut ausgewaschen und getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Alkohol und ergibt grünbraun glänzende Nadeln.

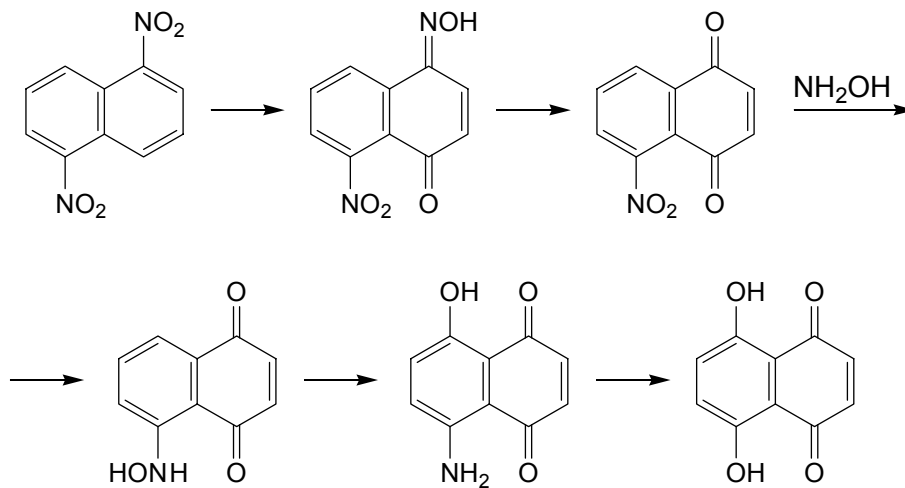
Anmerkung: Das Naphthazarin-Zwischenprodukt lässt sich wie folgt isolieren: 8 Tl Naphthazarin-Schmelze mit 24 Tl. Einwasser mischen und filtrieren. Das Filtrat mit 1 Tl. Zinkchlorid-Lösung (37%; Dichte: $1,38 \text{ g/cm}^3$) fällen, abfiltrieren und mit Salzwasser waschen. Das erhaltene unbeständige Zinksalz geht beim Erwärmen mit Wasser in das freie Zwischenprodukt über. Alternativ lässt sich das Naphthazarin-Zwischenprodukt aus der Naphthazarin-Schmelze auch über die Leukoverbindung durch Reduktion abscheiden. Es bildet dunkelviolet glänzende, in Wasser schwer, in konz. Schwefelsäure gelbrot, in verdünnter rein blau lösliche Kristalle. [190], [191]

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[303], [304], [305], [306], [307]

Synthese 4 von Naphthazarin



Aus 1,5-Dinitronaphthalin oder 1,8-Dinitronaphthalin durch Reaktion mit Oleum bei 40–50°C.

Das Zwischenprodukt bei der Reaktion von 1,8-Dinitronaphthalin mit Oleum bei 40–50°C ist (?):
5-Nitro-4-nitroso-1-naphthol; 1-Nitro-8-nitroso-5-hydroxynaphthalin; 4,5-Nitrosinitro-1-naphthol;
[?]; C₁₀H₆N₂O₄; M = 218,17 g/mol [330]

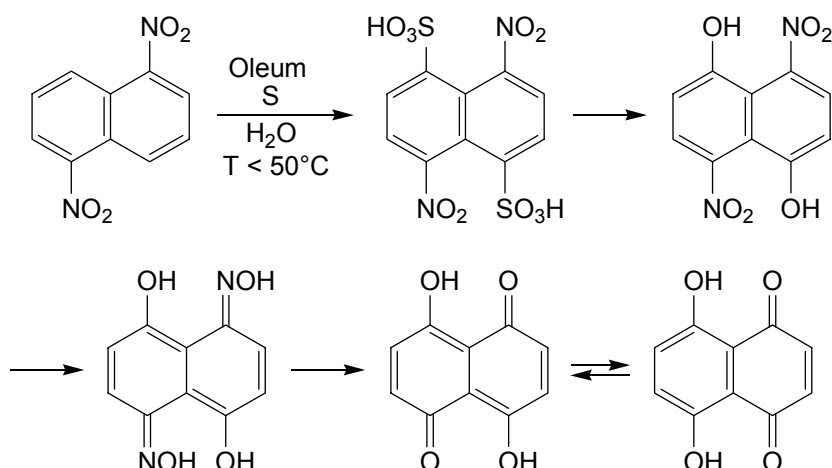
Ausführung / Arbeitsvorschrift

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[12], [294], [308], [309], [310], [311], [312], [313], [314], [315]

Synthese 5 von Naphthazarin



Aus 1,5-Dinitronaphthalin [605-71-0] C₁₀H₆N₂O₄ durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure und Schwefel. Als Zwischenprodukt entsteht 5-Hydroxy-8-amino-1,4-naphthochinon [68217-36-7].

Ausführung / Arbeitsvorschrift Version A

Eine Lösung von 25 g Schwefel in 680 g (355 mL) Oleum (20% freies SO₃) wird zu einer gut gerührten Suspension von 50 g 1,5-Dinitronaphthalin in 460 g (250 mL) konz. Schwefelsäure (96%) getropft (ca. 3 Tropfen pro Sekunde), während die Temperatur unter 60°C gehalten wird. Nach vollständiger Zugabe wird noch kurzzeitig (max. 5 Minuten) (?) auf 60°C erwärmt, um eine vollständige Reaktion zu erreichen. Wenn sich ein Tropfen der Reaktionsmischung vollständig in Wasser mit blauer Farbe löst, wird erkalten gelassen. Das braune Reaktionsgemisch wird langsam unter starkem Rühren in 2 L Eiswasser eingetragen. Die entstandene blaue Lösung wird filtriert und das Filtrat zum Kochen erhitzt. Infolge der Bildung von Naphthazarin schlägt die Farbe der Lösung von blau nach rotviolett um. Beim Erkalten scheidet sich ein Naphthazarin enthaltendes Rohprodukt ab. Es wird abfiltriert, neutral gewaschen und bei 100°C getrocknet.

Anmerkung: 680 g Oleum mit 20% freiem SO₃ lassen sich herstellen durch Mischen von 537,7 g (275,4 mL) Oleum mit 30% freiem SO₃ und 142,3 g (77,4 mL) konz. Schwefelsäure (96%).

Ausführung / Arbeitsvorschrift Version B

20 g 1,5-Dinitronaphthalin werden in 400 g Schwefelsäure (96%) eingerührt. Unter Kühlung, so dass die Temperatur 40°C keinesfalls übersteigt, wird eine Lösung von 7 g Schwefel in 120 g 65%igem Oleum [8014-95-7] (Lösung von Schwefelsesquioxid S₂O₃) zugegeben. Die Kältemischung wird hierauf entfernt und bei Raumtemperatur weitergeführt, bis sich eine Probe in Wasser vollständig und blau löst, was nach ca. 30 Minuten der Fall ist. Das braune Reaktionsgemisch wird unter Rühren in 500 g Eiswasser gegossen. Die entstandene blaue Lösung, die das Zwischenprodukt gelöst enthält, wird filtriert und das Filtrat zum Kochen erhitzt. Infolge der Bildung von Naphthazarin schlägt die Farbe der Lösung von blau nach rotviolett um. Beim Erkalten scheidet sich ein Naphthazarin enthaltendes Rohprodukt ab. Es wird abfiltriert, neutral gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Aus dem Rohprodukt wird das Naphthazarin heraussublimiert. Die Sublimation erfolgt zweckmäßig im Vakuum in zwei ineinander gestellten Saugröhren bei einer Ölbadtemperatur von 170–180°C. Die innere der beiden Saugröhren ist stark angeätzt, da sonst das Sublimat bei der kleinsten Berührung in das Rohprodukt zurückfällt. Ausbeute: 10,3 g Naphthazarin (59% d. Th.)

Referenzen

[316], [317], [318], [39], [319], [320], [321], [322], [323], [324], [325], [326], [327]

Synthese 6 von Naphthazarin

?

Aus 1,8-Dinitronaphthalin [602-38-0] $C_{10}H_6N_2O_4$ durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Anilin.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

In 200 g konz. Schwefelsäure (96%) wird portionenweise unter Rühren ein Gemisch von 10 g 1,8-Dinitronaphthalin und 10 g Anilin eingetragen. Das Gemisch wird auf 125–130°C erwärmt und bei dieser Temperatur 10 Stunden gehalten. Danach hat das Reaktionsgemisch eine violette Farbe angenommen und eine Probe desselben löst sich praktisch vollständig in Wasser. Es wird abgekühlt und in 1 l Eiswasser gegossen. Die entstandene violette Lösung wird filtriert. Das Filtrat wird zum Kochen erhitzt und wieder abgekühlt, worauf sich stark verunreinigtes Naphthazarin abscheidet. Es wird abfiltriert, neutral gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Aus dem Rohprodukt wird durch Sublimation reines Naphthazarin erhalten.

Ausbeute: 1,45 g rohes Naphthazarin bzw. 0,92 g sublimiertes reines Naphthazarin (11,5% d. Th.)

Anmerkung: Wird 1,5-Dinitronaphthalin anstatt 1,8-Dinitronaphthalin bei sonst gleichen Bedingungen verwendet, so beträgt die Ausbeute 22%. Wird ein Isomerengemisch aus 40% 1,5-Dinitronaphthalin und 60% 1,8-Dinitronaphthalin verwendet, so ist eine Ausbeute von etwa 15,7% zu erwarten.

Referenzen

[328], [322] (S. 19–20)

Synthese 7 von Naphthazarin

?

Aus 1,8-Dinitronaphthalin [602-38-0] $C_{10}H_6N_2O_4$ durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Zinn.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 10 g 1,8-Dinitronaphthalin in 200 g konz. Schwefelsäure (96%) wird auf 125°C erhitzt und bei dieser Temperatur 10 g granuliertes Zinn in Portionen eingetragen. Die Temperatur wird noch 10 Stunden bei 125°C gehalten. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in 1 l Eiswasser gegossen und die entstandene violette Lösung filtriert. Das Filtrat wird zum Kochen erhitzt, worauf sich beim Abkühlen stark verunreinigtes Naphthazarin abscheidet. Es wird abfiltriert, neutral gewaschen und der Niederschlag im Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet.

Das Rohprodukt kann durch Sublimation gereinigt werden.

Ausbeute: 1,14 g rohes Naphthazarin bzw. 0,72 g sublimiertes Naphthazarin (8,3% d. Th.).

Ausbeute mit 1,5-Dinitronaphthalin?

Referenzen

[322] (S. 20), [329], [330], [331]

Synthese 8 von Naphthazarin

?

Aus 1,8-Dinitronaphthalin [602-38-0] $C_{10}H_6N_2O_4$ durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff.
Man leitet unter Erhitzen in die Lösung von Dinitronaphthalin in konz. Schwefelsäure entweder Schwefelwasserstoff ein oder fügt Sulfide hinzu.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[332], [333], [334], [335]

Synthese 9 von Naphthazarin

?

Aus 1,8-Dinitronaphthalin [602-38-0] $C_{10}H_6N_2O_4$ durch Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung mit Diaphragma. Der Elektrolyt im Kathodenraum enthält das Naphthazarin-Zwischenprodukt.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

1 Tl. 1,8-Dinitronaphthalin wird in 20 Tl. konz. Schwefelsäure (96%; Dichte: $1,84 \text{ g/cm}^3$) gelöst und bei 130°C elektrolysiert. Die Lösung des Dinitronaphthalins in Schwefelsäure, in welcher sich die Kathode (Graphit ?) befindet, ist von der Schwefelsäure, welche die Anode (Platin ?) umgibt, durch ein geeignetes Diaphragma (Mikroporöses Polymer ?) getrennt. Die Stromdichte beträgt 150 mA/cm^2 . Sobald kein unverändertes Dinitronaphthalin mehr vorhanden ist, wird der Strom abgeschaltet. Der Elektrolyt aus dem Kathodenraum wird abgekühlt, in Eiswasser eingerührt und von unlöslichen Bestandteilen abfiltriert. Das Filtrat, welches das Naphthazarin-Zwischenprodukt enthält, wird 1 h zum Kochen erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich reines Naphthazarin aus, welches abfiltriert und gewaschen wird.

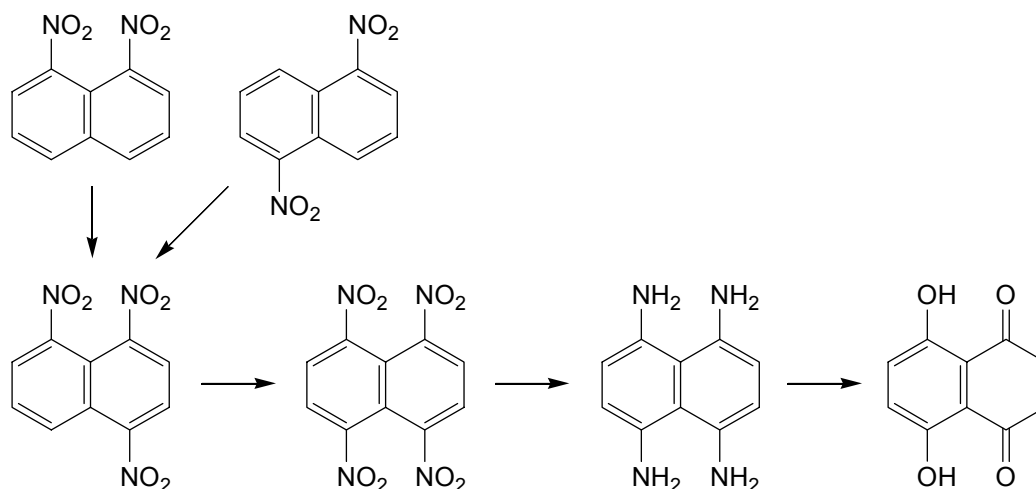
Wird anstatt reinem 1,8-Dinitronaphthalin ein Isomerengemisch aus 1,5-Dinitronaphthalin und 1,8-Dinitronaphthalin unter den gleichen Bedingungen verwendet, so wird ein Gemisch von Zwischenprodukten erhalten, welches sich ebenso leicht in Naphthazarin umwandeln lässt. Es ist demnach bei diesem Verfahren nicht erforderlich, die beiden Isomeren des Dinitronaphthalins zu trennen.

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[336], [337]

Synthese 10 von Naphthazarin



Aus Naphthalin [91-20-3] $C_{10}H_8$ durch Nitrierung zu 1,5-Dinitronaphthalin [605-71-0] $C_{10}H_6N_2O_4$ und 1,8-Dinitronaphthalin [602-38-0] $C_{10}H_6N_2O_4$, weitere Nitrierung über 1,4,5-Trinitronaphthalin [2243-95-0] $C_{10}H_5N_3O_6$ zu 1,4,5,8-Tetranitronaphthalin [4793-98-0] $C_{10}H_4N_4O_8$. Als Nebenprodukte entstehen über 1,3,5-Trinitronaphthalin [2243-94-9] und 1,3,8-Trinitronaphthalin [2364-46-7] andere Tetranitronaphthaline, welche nicht zu Naphthazarin umgesetzt werden; höhere Temperaturen der Nitriersäure ergeben höhere Ausbeuten an 1,4,5,8-Tetranitronaphthalin. Zudem werden bei der Nitrierung große Mengen Stickoxide freigesetzt und 3-Nitrophthalsäure [603-11-2] $C_8H_5NO_6$ sowie 3,6-Dinitrophthalsäure [2300-16-5] $C_8H_4N_2O_8$ gebildet.

Das 1,4,5,8-Tetranitronaphthalin wird mit Zinn(II)-chlorid [10025-69-1] $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ in konz. Salzsäure [7647-01-0] reduziert zu 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin [2187-88-4] $C_{10}H_{12}N_4$ und dieses nachfolgend in wässriger Lösung über Aminodiiminonaphthol (?) zu Naphthazarin oxidiert.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

1.) *Dinitronaphthalin (Isomergemisch aus 1,5-Dinitronaphthalin und 1,8-Dinitronaphthalin)*

2.) *1,4,5,8-Tetranitronaphthalin [4793-98-0] $C_{10}H_4N_4O_8$*

Ein 4-L-Kolben wird mit 450 g Salpetersäure (98–100%) und 550 g Schwefelsäure (96%) beschickt und insgesamt 100 g 1,5-Dinitronaphthalin langsam (portionenweise) zugegeben. Zu Beginn wird vorsichtig erwärmt, bis die Reaktion (Schäumen) eintritt, und vor jeder weiteren Zugabe gewartet, bis keine roten Dämpfe mehr auftreten. Anfangs löst sich das 1,5-Dinitronaphthalin, später scheiden sich farblose Nadeln ab. Das Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen und der entstandene Niederschlag abgesaugt; er besteht aus 1,4,5,8-Tetranitronaphthalin (~35%), 1,3,5,8-Tetranitronaphthalin [2217-58-5] $C_{10}H_4N_4O_8$ (~35%) und 3,6-Dinitrophthalsäure [2300-16-5] $C_8H_4N_2O_8$ (~30%). Nach dem Trocknen bei 100°C wird der Niederschlag mit Aceton übergossen, das sich dabei rasch dunkel färbt, und öfters umgeschüttelt. Danach wird abfiltriert und mit Aceton gewaschen, bis die Lösung farblos abläuft. Der Filtrationsrückstand ist 1,4,5,8-Tetranitronaphthalin, das 1,3,5,8-Tetranitronaphthalin ist in Lösung. Das 1,4,5,8-Tetranitronaphthalin bildet eine weiße, sandartige, kristalline Masse, welche in Aceton, Alkohol, Chloroform und Eisessig kaum löslich ist. Es lässt sich aus heißer rauchender Salpetersäure (98–100%; Dichte 1,52 g/cm³) umkristallisieren und bildet glasige Prismen (Schmp. 340–345°C; Zers.).

3.) *Naphthazarin*

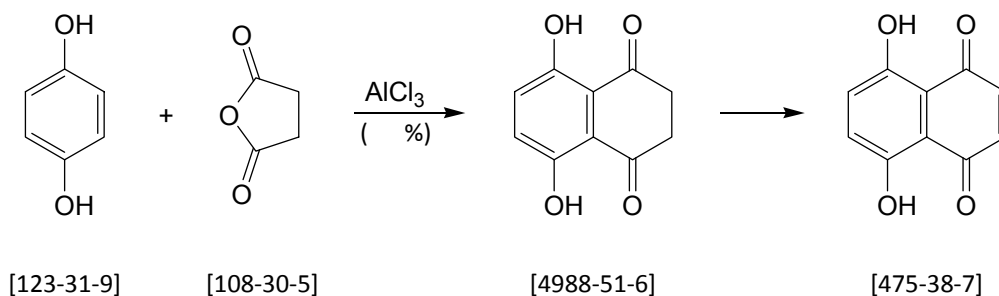
Das frisch gefällte (feinkristalline) 1,4,5,8-Tetranitronaphthalin wird mit gekörntem Zinn (4–5 Tl.) gemischt und mit rauchender Salzsäure (37%) (ca. 20 Tl.) übergossen. Die Temperatur steigt allmählich auf etwa 90°C an und es scheidet sich 1,4,5,8-Tetraaminonaphthalin als Zinn-Doppelsalz kristallin ab. Dieses Zinn-Doppelsalz, das aus Salzsäure umkristallisiert werden kann, zersetzt sich schon beim Lösen in Wasser, indem die Lösung eine intensive blaue Farbe annimmt. Werden 2 g des Zinn-Doppelsalzes in 40 mL Wasser gelöst, 40 mL 10%ige Natronlauge zugegeben und eine Zeit gekocht, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung bronzeglänzende tafelige Kristalle aus, die sich in Alkohol und Wasser mit rotvioletter Farbe lösen. Durch Salzsäure wird die alkoholische Lösung unter Abscheidung eines blauen, feinkörnigen Niederschlages gefällt. Derselbe ist chlorhaltig und löst sich mit kornblumenblauer Farbe in Wasser. Wahrscheinlich liegt hier ein Amidodiimidonaphthol bzw. dessen Hydrochlorid vor (?). Die blaue wässrige Lösung des Salzes lässt sich ohne Veränderung kochen, wird aber diese Lösung mit Salzsäure angesäuert, so schlägt beim Erhitzen die Farbe allmählich in violett und rot um und lässt dann bei genügender Konzentration während des Erkaltes rotbraune Flocken von Naphthazarin ausfallen.

Ausbeute: 50–60 % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[338], [339], [340], [341], [227], [342], [12], [13], [343], [344]

Synthese 11 von Naphthazarin



Friedel-Crafts-Reaktion von Hydrochinon [123-31-9] $C_6H_6O_2$ mit Bernsteinsäureanhydrid [108-30-5].

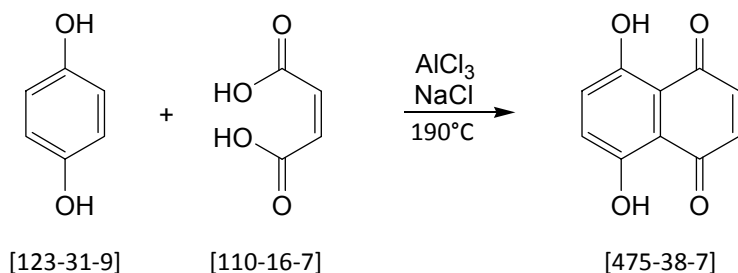
Ausführung / Arbeitsvorschrift

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[15] S. 88, [345]

Synthese 12 von Naphthazarin



Reaktion von Hydrochinon [123-31-9] $C_6H_6O_2$ mit Maleinsäure [110-16-7] $C_4H_4O_4$ in einer $AlCl_3$ -NaCl-Schmelze (68:32 mol%) bei 180–200°C. Die Ausbeute beträgt 30% d. Th.

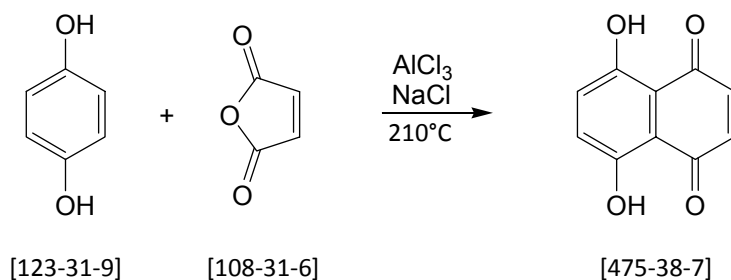
Ausführung / Arbeitsvorschrift

Eine Mischung aus wasserfreiem Aluminiumchlorid (10 g) und Natriumchlorid (2 g) wird in einem Becherglas (100 mL) bis zum Schmelzen erhitzt und mit einem Glasstab gerührt. Bei 140 °C (Thermometer) wird ein inniges Gemisch (verreiben) aus 1 g Hydrochinon und 1 g Maleinsäure portionenweise hinzu gegeben. Danach wird die Temperatur auf 180°C erhöht und 2 Minuten bei 180–200°C gehalten. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird zerstoßen, in Eis-Salzsäure eingetragen und zum Kochen erhitzt, um den gebildeten Aluminium-Naphthazarin-Komplex zu zersetzen. Das ausgeschiedene rohe Naphthazarin wird abfiltriert, getrocknet und mit Toluol extrahiert. Die weitere Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Petrolether. *Ausbeute*: 30% der Theorie. *Anmerkung*: Bei größeren Mengen muss das organische Material portionenweise zugefügt werden, um übermäßiges Schäumen zu vermeiden.

Referenzen

[346]

Synthese 13 von Naphthazarin



Friedel-Crafts-Acylierung von Hydrochinon [123-31-9] $C_6H_6O_2$ mit Maleinsäureanhydrid [108-31-6] $C_4H_2O_3$ in einer Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze (52:48 mol% $AlCl_3$: $NaCl$ / $200^\circ C$ / 2 min).

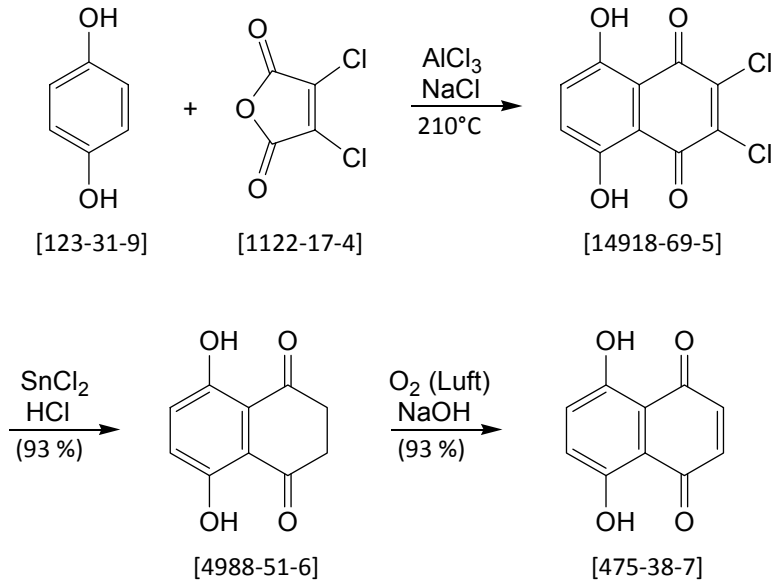
Ausführung / Arbeitsvorschrift

10 g Maleinsäureanhydrid [108-31-6] und 11 g Hydrochinon [123-31-9] verreiben und portionenweise unter Rühren in eine Schmelze von 100 g wasserfreiem Aluminiumchlorid [7727-15-3] $AlCl_3$ und 20 g Natriumchlorid [7647-14-5] $NaCl$ bei $180^\circ C$ eintragen. Nachfolgend das Reaktionsgemisch stärker erhitzen auf $200\text{--}220^\circ C$ und 1 Stunde bei dieser Temperatur halten; die Schmelze schäumt, färbt sich blau-rot und verfestigt sich. Die feste Masse erkalten lassen, zu Pulver zerstossen und mit Wasser kochen. Salzsäure (37%) hinzufügen, bis die purpurrote Farbe (Aluminium-Naphthazarin-Komplex) nach braun umschlägt infolge von ausgeschiedenem Naphthazarin. Das rohe Naphthazarin absaugen, trocknen und mit Benzol extrahieren. Die Benzol-Lösung mit verdünnter Natronlauge (7,5%; 2 mol/L) extrahieren. Die wässrige Phase mit Salzsäure ansäuern, bis die blaue Färbung verschwindet und sich Naphthazarin als rotbrauner Niederschlag abscheidet. Den Niederschlag abfiltrieren, mit Wasser waschen, im Vakuum-Exsikkator trocknen und aus Heptan (Petroleumbenzin) umkristallisieren. Ausbeute: ca. 2 g Naphthazarin (11% der Theorie).

Referenzen

[15] S. 81, [347], [348], [349]

Synthese 14 von Naphthazarin



Friedel-Crafts-Acylierung von Hydrochinon [123-31-9] $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ mit 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid [1122-17-4] $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$ in einer Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze (AlCl_3 : NaCl 69:31 mol%; $200\text{--}220^\circ\text{C}$; 20 min.) ergibt 2,3-Dichlornaphthazarin [14918-69-5], welches nachfolgend durch reduktive Dehalogenierung in zwei Schritten zu Naphthazarin umgesetzt wird.

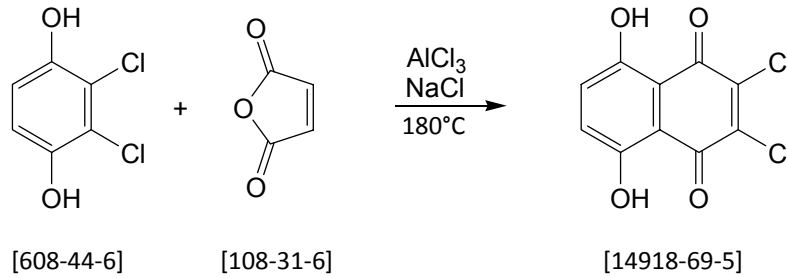
Ausführung / Arbeitsvorschrift

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[350], [351]

Synthese 15 von Naphthazarin



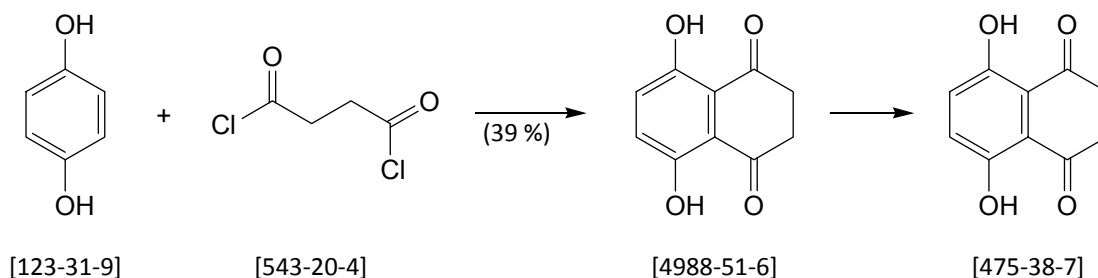
Friedel-Crafts-Acylierung von 2,3-Dichlorhydrochinon [608-44-6] $C_6H_4Cl_2O_2$ mit Maleinsäureanhydrid [108-31-6] $C_4H_2O_3$ in einer $AlCl_3$ -NaCl-Schmelze (69:31 mol% $AlCl_3$: NaCl / $180^\circ C$ / 10 min) ergibt 2,3-Dichlornaphthazarin [14918-69-5] $C_{10}H_4Cl_2O_4$, welches einer reduktiven Dehalogenierung unterworfen wird. Das entstandene 2,3-Dihydronaphthazarin [4988-51-6] $C_{10}H_8O_4$ wird anschließend oxidiert zu Naphthazarin.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

Referenzen

[118]

Synthese 16 von Naphthazarin



Reaktion von Hydrochinon [123-31-9] $C_6H_6O_2$ mit Bernsteinsäuredichlorid [543-20-4] $C_4H_4Cl_2O_2$.

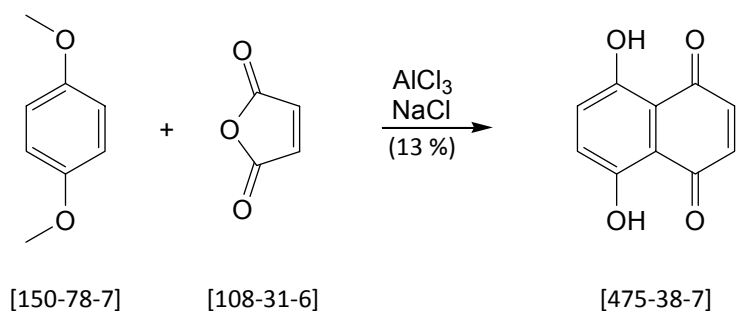
Ausführung / Arbeitsvorschrift

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[352], [353]

Synthese 17 von Naphthazarin



Friedel-Crafts-Reaktion von 1,4-Dimethoxybenzol [150-78-7] mit Maleinsäureanhydrid [108-31-6] in einer Aluminiumchlorid-Natriumchlorid-Schmelze (69:31 mol% $AlCl_3$: $NaCl$ Schmelze; 200°C/2 min).

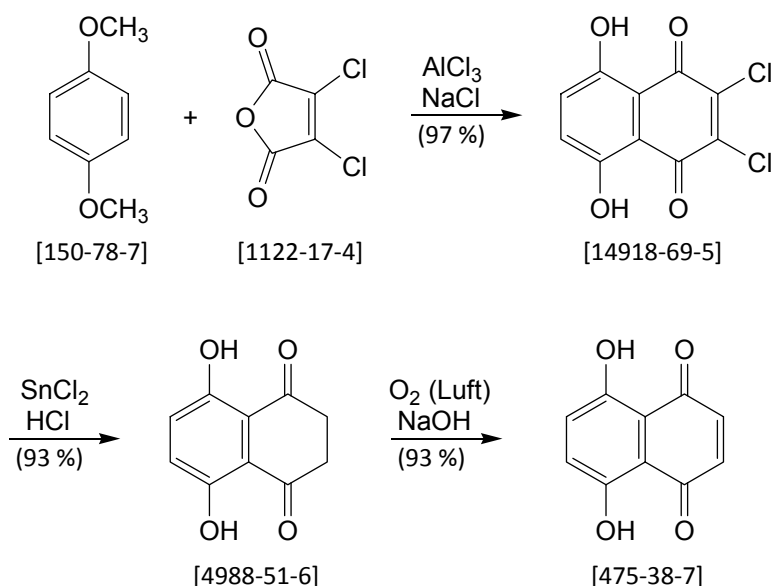
Ausführung / Arbeitsvorschrift

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[114]

Synthese 18 von Naphthazarin



Durch Friedel-Crafts-Reaktion von 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid [1122-17-4] $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{O}_3$ mit Hydrochinondimethylether (1,4-Dimethoxybenzol) [150-78-7] $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ entsteht 2,3-Dichlornaphthazarin [14918-69-5], welches durch reduktive Dehalogenierung mit Zinn(II)-chlorid [10025-69-1] in Salzsäure zu 2,3-Dihydronaphthazarin [4988-51-6] reduziert wird. Letzteres wird in alkalischer Lösung mit Luftsauerstoff zu Naphthazarin oxidiert. Die Ausbeute beträgt 66%.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

1.) 2,3-Dichlornaphthazarin [14918-69-5] $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$

2,3 g 1,4-Dimethoxybenzol [150-78-7] und 5,5 g Dichlormaleinsäureanhydrid [1122-17-4] werden verrieben und in kleinen Portionen in eine Schmelze von 20 g AlCl_3 und 4 g NaCl eingetragen. Nachfolgend wird die Temperatur etwa 2 Minuten auf 170–175°C gesteigert und dann die dunkelrote Schmelze abgekühlt. Die erstarrte Masse wird zerkleinert und in einem Gemisch aus 200 mL Wasser und 15 mL konz. Salzsäure hydrolysiert. Nach ca. 8 Stunden wird das Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Umkristallisation aus Petrolether (Sdp. 90–120°C) ergibt 4,2 g (97% d. Th.) 2,3-Dichlornaphthazarin als dunkelrote Kristalle (Schmp. 198–199°C).

2.) 2,3-Dihydronaphthazarin [4988-51-6] $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$

Eine Mischung aus 4,0 g 2,3-Dichloronaphthazarin, 24 g SnCl_2 und 1 L verd. HCl (4 mol/L; 14,6%) wird 30 Minuten (5 Std. ?) unter Rückfluss gekocht. Die grüne Lösung wird filtriert, abgekühlt und mit Dichlormethan oder Chloroform extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und abgedampft. Der grüne Rückstand (4,24 g) liefert aus Ethanol kristallisiert 2,16 g (73% d. Th.) 2,3-Dihydronaphthazarin als hellgrüne Kristalle.

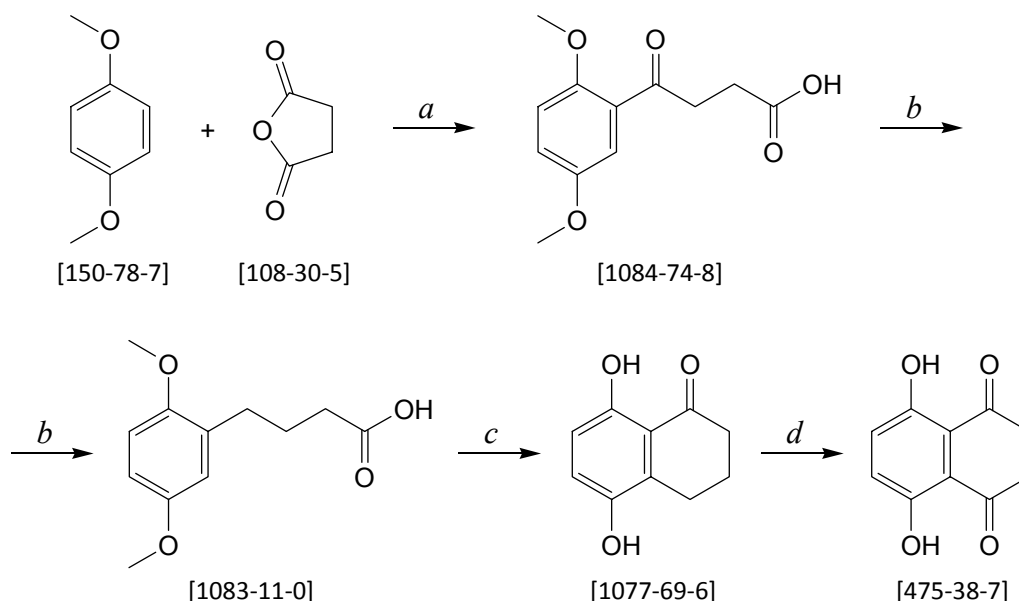
3.) Naphthazarin [475-38-7] $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4$

2,0 g Dihydronaphthazarin werden in 1000 mL 5M NaOH -Lösung gelöst und etwa 2 Stunden erhitzt. Danach wird auf 0°C abgekühlt, mit konz. Salzsäure angesäuert und die tiefblaue Mischung mit Dichlormethan (2 x 500 mL) extrahiert. Der Extrakt wird mit MgSO_4 getrocknet und abgedampft. Kristallisation des Rückstandes aus Dichlormethan liefert 1,36 g Naphthazarin (68% d. Th.) als dunkelrote Kristalle.

Referenzen

[165], [326], [354], [355], [356],

Synthese 19 von Naphthazarin



- a) AlCl_3 , Nitrobenzol [98-95-3] $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
b) Triethylsilan [617-86-7] $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Si}$ in Trifluoressigsäure [76-05-1] $\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$
c) HBr [10035-10-6] 48%, 4 h Reflux, 77%
d) MnO_2 , Dioxan-Wasser (3:1), Reflux

Friedel-Crafts-Acylierung von 1,4-Dimethoxybenzol [150-78-7] $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ mit Bernsteinsäureanhydrid [108-30-5] $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ und Aluminiumchlorid [7446-70-0] AlCl_3 in Nitrobenzol [98-95-3] $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ergibt 3-(2,5-Dimethoxyphenyl)-4-oxobutansäure [1084-74-8] $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ mit einer Ausbeute von %.

Im zweiten Schritt wird mit Triethylsilan [617-86-7] $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{Si}$ in Trifluoressigsäure [76-05-1] $\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$ reduziert zu 4-(2,5-Dimethoxyphenyl)buttersäure [1083-11-0] $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ und Letztere im dritten Schritt mit Bromwasserstoffsäure [10035-10-6] HBr 48% durch 4 Stunden Kochen unter Rückfluss zuerst demethyliert und dann zyklisiert zu 5,8-Dihydroxy-1-tetralon [1077-69-6] $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ in 77% Ausbeute.

Das Tetralon wird im vierten Schritt mit Mangan(IV)-oxid [1313-13-9] MnO_2 in Dioxan-Wasser (3:1) gekocht und liefert über 2,3-Dihydronaphthazarin [4988-51-6] $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ als Zwischenprodukt Naphthazarin in 47% Ausbeute und als Nebenprodukt und Juglon in 26% Ausbeute.

Naphthazarin und Juglon können mittels Chromatographie getrennt werden.

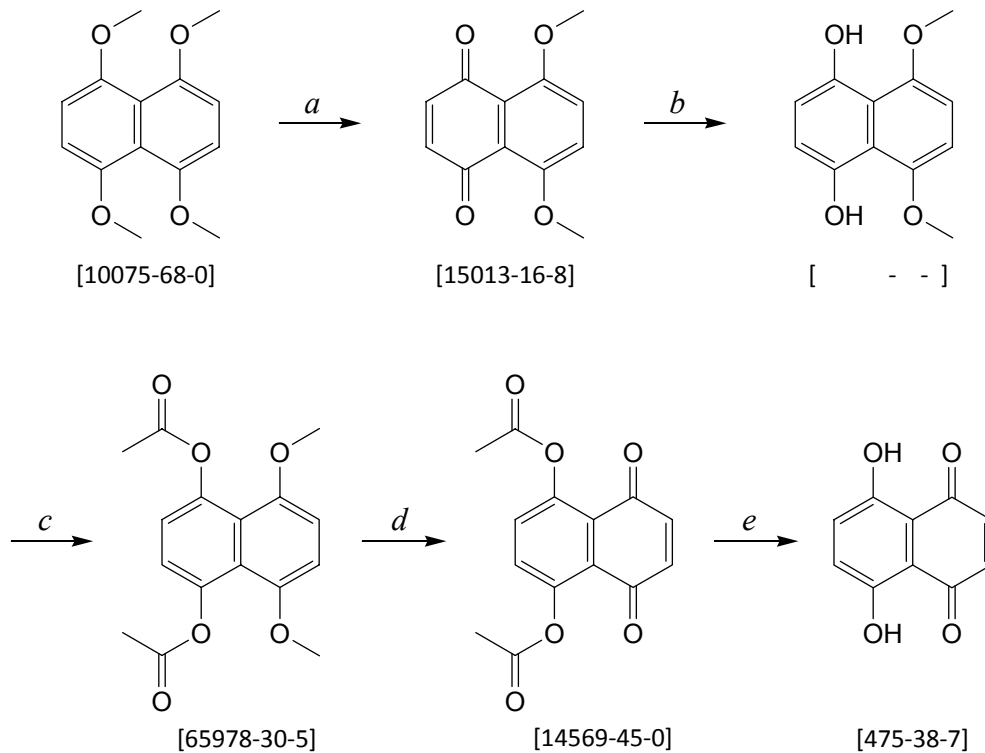
Ausführung / Arbeitsvorschrift

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[352], [357], [358], [359], [360], [361]

Synthese 20 von Naphthazarin



- a) CAN, H₂O–MeCN, 0°C, 40 min, 97%
b) Na₂S₂O₄, H₂O–CHCl₃, RT
c) Ac₂O, Py, RT, 3 h, 91% (2 Schritte)
d) CAN, H₂O–MeCN, 0°C, 1 h, 88%
e) K₂CO₃, MeOH, 50 °C, 1 h, 83%

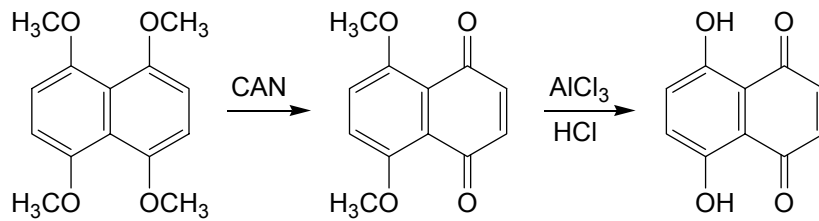
Das Ausgangsprodukt 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin [10075-68-0] C₁₄H₁₆O₄ wird im ersten Schritt mit Cerammoniumnitrat zu 5,8-Dimethoxynaphthazarin [15013-16-8] C₁₂H₁₀O₄ oxidiert, welches im zweiten Schritt mit Natriumdithionit [7775-14-6] Na₂O₄S₂ zu 1,4-Dimethoxy-5,8-dihydroxynaphthalin [- - -] C₁₂H₁₂O₄ reduziert wird. Letzteres wird im dritten Schritt mit Essigsäureanhydrid [108-24-7] zu 1,4-Diacetoxy-5,8-dimethoxynaphthalin [65978-30-5] acetyliert, welches im vierten Schritt mit Cerammoniumnitrat zu 5,8-Diacetoxy-1,4-naphthochinon [14569-45-0] oxidiert und dann im fünften Schritt zu Naphthazarin hydrolysiert. Die Gesamtausbeute beträgt 87%.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen
[362], [363]

Synthese 21 von Naphthazarin



Aus 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin [10075-68-0] durch Oxidation mit Ammoniumcer(IV)-nitrat und Demethylierung mit Aluminiumchlorid und HCl.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[364], [365], [366], [367], [368], [369], [370], [371], [372], [373]

Synthese 22 von Naphthazarin

?

Demethylierung von 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin [10075-68-0] $C_{14}H_{16}O_4$ mit Bortribromid [10294-34-5] BBr_3 in Dichlormethan gibt Naphthazarin mit einer Gesamtausbeute von %.

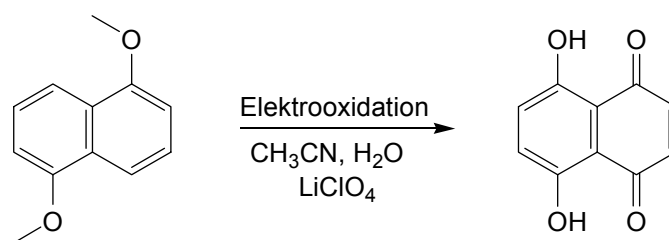
Ausführung / Arbeitsvorschrift

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[374], [375]

Synthese 23 von Naphthazarin



Durch elektrochemische Oxidation von 1,5-Dimethoxynaphthalin [10075-63-5] C₁₂H₁₂O₂ mit einer Ausbeute von 54% oder von 1,4,5-Trimethoxynaphthalin [64636-39-1] C₁₃H₁₄O₃ mit 78% Ausbeute oder von 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin [10075-68-0] C₁₄H₁₆O₄ mit einer Ausbeute von 96 %.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

Elektrolysezelle mit zwei Platinelektroden und Sinterglasplatte (Glasfritte) als Diaphragma.

Kalomelektrode (SCE) als Referenzelektrode.

Elektrolyt: 10% wässriges Acetonitril (90 % Acetonitril [75-05-8] C₂H₃N + 10 % H₂O ?) mit 0,15 mol/L (ca. 16 g/L) Lithiumperchlorat [7791-03-9] LiClO₄.

Substratkonzentration: 0,01 mol/L (ca. 2,5 g/L) (?) 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin.

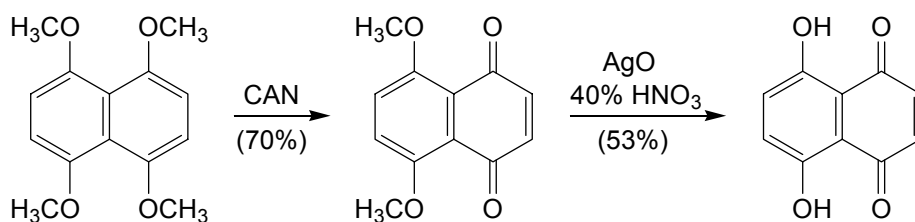
Nach der Elektrolyse (ca. 2·10E5 A·s/mol Substrat) das Lösungsmittel unter Vakuum abdampfen. Rückstand mit Ethylacetat und Wasser extrahieren. Die organische Schicht mehrmals mit Wasser waschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat trocknen. Lösungsmittel abdampfen.

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[376]

Synthese 24 von Naphthazarin



Durch Oxidation von 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin [10075-68-0] mit Ammoniumcer(IV)-nitrat (CAN) [16774-21-3] (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ zu 5,8-Dimethoxynaphthazarin [15013-16-8] C₁₂H₁₀O₄ und nachfolgende Demethylierung mit Silber(II)-oxid [1301-96-8] AgO in HNO₃.

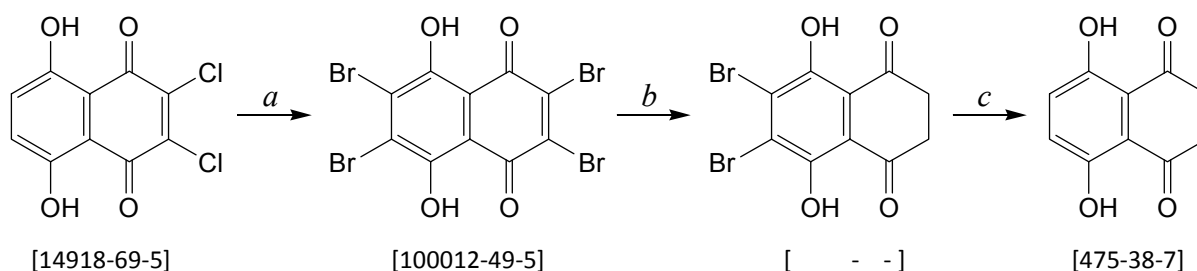
Ausführung / Arbeitsvorschrift

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[377], [375]

Synthese 25 von Naphthazarin



Aus 2,3-Dichlornaphthazarin [14918-69-5] über 2,3,6,7-Tetrabromnaphthazarin [100012-49-5]
 $C_{10}H_2Br_4O_4$ mit einer Gesamtausbeute von über 66%.

- a) Br_2 , HOAc, 100°C, 10 h, > 80%
b) Fe (Pulver), HOAc, 100°C, 40 min, Rückfluss, > 83%
c) [O] (Oxidation mit Luft unter basischen Bedingungen)

Ausführung / Arbeitsvorschrift Version A

1.) 2,3,6,7-Tetrabromnaphthazarin [100012-49-5] $C_{10}H_2Br_4O_4$

Eine Lösung von 10 g 2,3-Dichlornaphthazarin in 250 mL Eisessig wird unter Rückfluss tropfenweise mit 50 mL Brom versetzt und die entstandene Lösung 10 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur scheidet sich ein Feststoff aus, welcher abfiltriert und aus Benzol umkristallisiert wird. Die Ausbeute beträgt mehr als 80%.

2.) Naphthazarin [475-38-7] $C_{10}H_6O_4$

16 g 2,3,6,7-Tetrabromnaphthazarin und 16 g Eisen (gepulvert) werden in 1000 mL (?) Eisessig 40 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird mit NaOH-Lösung (5% in Wasser) versetzt bis zu schwach basischen Bedingungen (pH 8–9) und an Luft verrieben (15–60 Minuten), bis sich die Mischung durch Oxidation tiefblau färbt (Prüfung mit TLC und Hexan-Aceton als Laufmittel). Das oxidierte Reaktionsgemisch wird mit Salzsäure (10 %) angesäuert zu pH 4–5. Der Niederschlag wird abfiltriert und durch Umkristallisation aus Diethylether gereinigt. Ausbeute: 83 % d. Th.

Ausführung / Arbeitsvorschrift Version B

Naphthazarin aus 2,3-Dichlornaphthazarin durch Reduktive Dehalogenierung mit Eisen in Eisessig

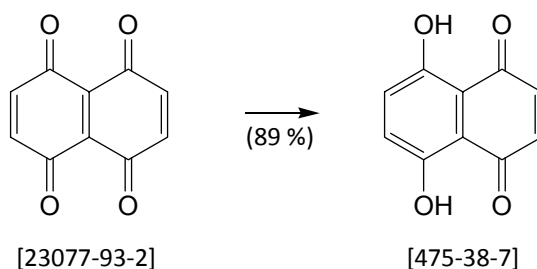
13 g 2,3-Dichlornaphthazarin und 28 g Eisen (gepulvert) werden in 1,5 L Eisessig 50 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum abgedampft. Der Rückstand wird mit NaOH-Lösung (5% in Wasser) versetzt bis zu schwach basischen Bedingungen (pH 8–9) und an Luft verrieben (15–60 Minuten), bis sich die Mischung durch Oxidation tiefblau färbt (Prüfung mit TLC und Hexan-Aceton als Laufmittel). Das oxidierte Reaktionsgemisch wird mit Salzsäure (10 %) angesäuert zu pH 4–5. Der Niederschlag wird abfiltriert und durch Umkristallisation aus Diethylether gereinigt. Ausbeute: 60% d. Th.

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[378], [379]

Synthese 26 von Naphthazarin



Reduktion von 1,4,5,8-Naphthodichinon [23077-93-2] $C_{10}H_4O_4$ mit einer Ausbeute von ~89%.

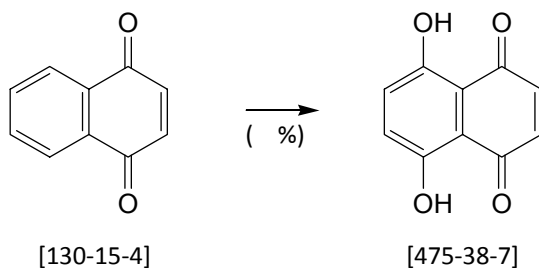
Ausführung / Arbeitsvorschrift

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[380]

Synthese 27 von Naphthazarin



Aus 1,4-Naphthochinon [130-15-4] $C_{10}H_6O_2$ mit einer Ausbeute von % (?).

Ausführung / Arbeitsvorschrift

Kann 1,4-Naphthochinon zu 4A,5,8,8a-Tetrahydro-[1,4]-naphthochinon [6271-40-5] $C_{10}H_{10}O_2$ und 5,8-Dihydro-1,4-dihydroxynaphthalin [3090-45-7] $C_{10}H_{10}O_2$ reduziert werden, welches nachfolgend acetyliert und mit CrO_3 zu Naphthazarindiacetat umgesetzt werden kann?

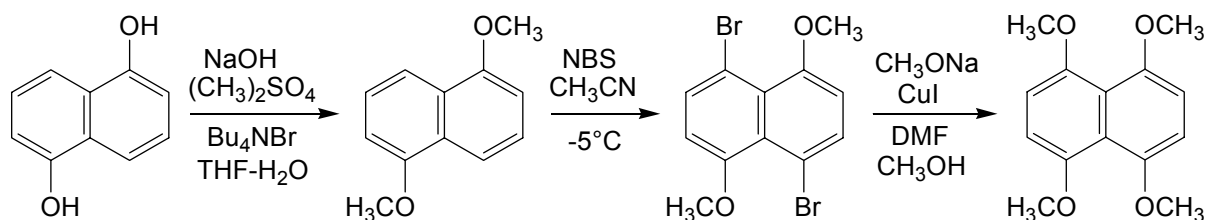
5,8-Dihydronaphthalin-1,4-dion [6295-28-9] $C_{10}H_8O_2$ lässt sich in 5,8-Dihydronaphthalin-1,4-diol [3090-45-7] $C_{10}H_{10}O_2$ und 1,4-Naphthochinon [130-15-4] $C_{10}H_6O_2$ überführen.

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[381]

Synthese 28 von 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin



Aus 1,5-Dihydroxynaphthalin durch Methylierung mit Dimethylsulfat, Bromierung mit N-Bromsuccinimid und Methoxylierung mit Natriummethylat.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

1.) 1,5-Dimethoxynaphthalin [10075-63-5] C₁₂H₁₂O₂

In einem Rundkolben (2 L) wird eine Lösung von 1,5-Dihydroxynaphthalin [83-56-7] C₁₂H₁₂O₂ (60 g) in Tetrahydrofuran (THF) [109-99-9] C₄H₈O-Wasser (2:1) (750 mL) vorgelegt und unter Argon ein Gemisch aus Natriumdithionit [7775-14-6] Na₂O₄S₂ (5 g), Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) [1643-19-2] C₁₆H₃₆BrN (8 g) und Natriumhydroxid [1310-73-2] NaOH (36 g) portionenweise hinzu gegeben. Das Reaktionsgemisch färbt sich dunkelbraun. Nachfolgend wird Dimethylsulfat [77-78-1] C₂H₆O₄S (71,5 mL) hinzu getropft und durch Kühlung die Temperatur unter 30°C gehalten. Nach 4 Stunden weiterem Rühren bei Raumtemperatur hat sich das Reaktionsgemisch in eine wässrige und eine organische Schicht getrennt. Der Feststoff wird mit einem Saugfilter abgetrennt und mehrmals je 30 Minuten mit dest. Wasser gewaschen.

Ausbeute: 69 g (98% d. Th.) gelber Feststoff, Schmelzp. 183–185°C.

2.) 1,5-Dibrom-4,8-dimethoxynaphthalin [88818-38-6] C₁₂H₁₀Br₂O₂

Eine Lösung von N-Bromsuccinimid (NBS) [128-08-5] C₄H₄BrNO₂ (104 g) in Acetonitril [75-05-8] C₂H₃N (870 mL) wird unter Argon tropfenweise in eine Suspension von 1,5-Dimethoxynaphthalin [10075-63-5] C₁₂H₁₂O₂ (50 g) in Acetonitril (795 mL) eingerührt, während durch Kühlung im Salz-Eisbad die Temperatur unter -5°C gehalten wird. Nach 3 Stunden weiterem Rühren bei Raumtemperatur unter Argon ist das Produkt ausgefällt. Es wird mit dem Saugfilter abgetrennt, mit Acetonitril (4 x 200 mL) und dann mit Methanol [67-56-1] CH₃OH gewaschen.

Ausbeute: 40 g (92% d. Th.) gelblich weißes Pulver, Schmelzp. 185–187°C.

3.) 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin [10075-68-0] C₁₄H₁₆O₄

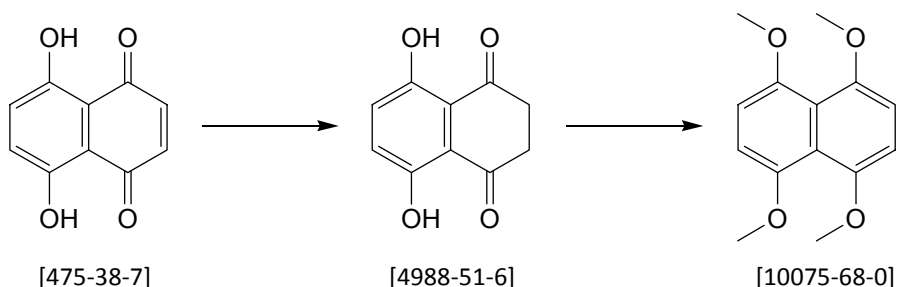
In einem 4L-Kolben wird unter Argon ein Gemisch von 1,5-Dibrom-4,8-dimethoxynaphthalin [88818-38-6] C₁₂H₁₀Br₂O₂ (38 g), Natriummethylat [124-41-4] CH₃ONa (21 g), Kupfer(I)-iodid [7681-65-4] CuI (73 g), N,N-Dimethylformamid [68-12-2] C₃H₇NO (1300 mL) und Methanol [67-56-1] CH₃OH (1300 mL) 30 Stunden unter Rückfluss gekocht. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in Eiswasser gegossen und der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das getrocknete Produkt wird mit Chloroform [67-66-3] CHCl₃ (40 mL/g) extrahiert und dabei zum Kochen erhitzt. Die entstandene Lösung wird filtriert, mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und aufkonzentriert. Der Rückstand wird chromatographiert mit einer Silicagel-Trennsäule und Dichlormethan/Ethylacetat (1:1) als Elutionsmittel. Die Fraktionen werden aus Ligroin (Petroleumbenzin) umkristallisiert.

Ausbeute: 19 g (71% d. Th.) farblose Kristalle, Schmelzp. 166–167°C.

Referenzen

[382], [383]

Synthese 29 von 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin



Aus Naphthazarin [475-38-7] $C_{10}H_6O_4$ durch reduktive Methylierung.
Als Zwischenprodukt entsteht 2,3-Dihydronaphthazarin [4988-51-6] $C_{10}H_8O_4$, das mit Dimethylsulfat [77-78-1] $C_2H_4O_6S$ in Gegenwart eines Phasentransfer-Katalysators methyliert wird zu 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin [10075-68-0] $C_{14}H_{16}O_4$. Ausbeute: 90 %.

Alternativ: Methylierung mit Methyljodid [74-88-4] CH_3I :

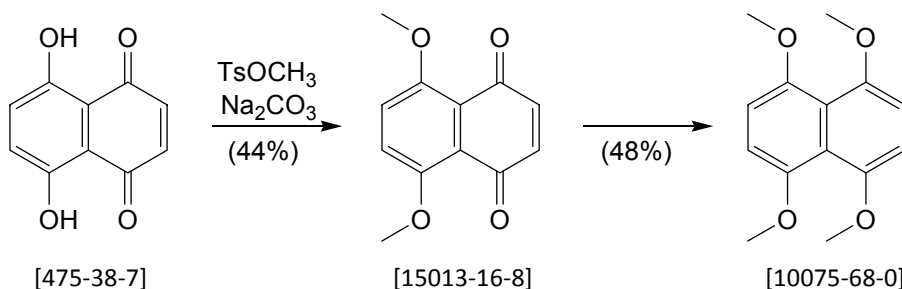
- 1) $Na_2S_2O_4$, nBu_4NBr , THF/ H_2O (1:1), 0,5 h
- 2) CH_3I , Cs_2CO_3 , $Na_2S_2O_4$ (cat.), H_2 , DMF, 60°C, 2 h, 92%

Ausführung / Arbeitsvorschrift

Referenzen

[384]

Synthese 30 von 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin



Methylierung von Naphthazarin mit Methyl-p-toluolsulfonat (TsOCH₃) [80-48-8] $CH_3C_6H_4SO_3CH_3$ gibt 5,8-Dimethoxy-1,4-naphthochinon [15013-16-8] $C_{12}H_{10}O_4$. Reduktion des Chinons und Methylierung werden zugleich durchgeführt mit Natriumdithionit und Dimethylsulfat [77-78-1] $C_2H_4O_6S$ und ergeben 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin [10075-68-0] $C_{14}H_{16}O_4$.

Der Ether wird auch direkt dargestellt ohne Isolierung des Chinons mit einer Ausbeute von etwa 44%.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

Referenzen

[385]

Synthese 31 von 2-Formyl-1,4,5,8-tetramethoxynaphthalin

?

Aus 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin [10075-68-0] durch Formylierung nach Vielsmeier-Haack.

Ausführung / Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 1,4,5,8-Tetramethoxynaphthalin [10075-68-0] $C_{14}H_{16}O_4$ (15 g) in Chloroform [67-66-3] $CHCl_3$ (125 mL) wird zu einer Mischung von Phosphorylchlorid [10025-87-3] Cl_3OP (48 mL) und N,N-Dimethylformamid [68-12-2] C_3H_7NO (25 mL) gegeben und 6 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nachfolgend wird das Reaktionsgemisch mit Eiswasser zersetzt, 30 Minuten gerührt und dann mit Chloroform extrahiert. Die Lösung in Chloroform wird mit Salzwasser gewaschen und über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird verdampft und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert. Anhaftende Reste von N,N-Dimethylformamid können durch Chromatographie an Silicagel mit Dichlormethan/Ethylacetat (1:1) als Eluent entfernt werden.
Ausbeute: 10 g (67% d. Th.) gelbe Kristalle, Schmelzp. 124–125°C.

Referenzen

[382], [384], [386]

Reinigung von Naphthazarin

Umkristallisation aus organischen Lösungsmitteln oder Sublimation im Vakuum (5–15 mbar).

Durchführung

a) Umkristallisation aus Ethanol

b) Umkristallisation aus Hexan und nachfolgende Sublimation im Vakuum bei 5–10 mbar.

c) Umkristallisation aus Eisessig.

d) Umkristallisation aus Benzol.

Aus technischem Naphthazarin, das durch Einwirkung von Oleum auf 1,5-Dinitronaphthalin hergestellt worden ist, lässt sich reines Naphthazarin gewinnen durch Ausziehen des Rohproduktes (im Extraktionsapparat) mit Benzol. Der schwarze unlösliche Rückstand (50%) enthält große Mengen von 1,5-Dinitronaphthalin (Schmp. 213°C). Das Naphthazarin kristallisiert beim Abdampfen des Benzols in schönen Nadeln aus. [340]

Nebenprodukte der bekannten Synthesemethoden für Naphthazarin:

- 1) 5,8-dihydroxy-1,3-dimethylnaphtho[2,3-c]furan-4,9-quinone
- 2) 2-bromomethylnaphthazarin diacetat

[161]

Ausbeute: % der Theorie Reinheit:

Referenzen

[387], [388]

Prüfung von Naphthazarin

Identität

1,5-Dinitronaphthalin

Juglon

Naphthopurpurin

Gehaltsbestimmung

Referenzen

[389], [390], [391]

Typische Spezifikationen für Naphthazarin

Gehalt (HPLC)	min. 98 %
Identität	IR-Spektrum entspricht
Schmelzpunkt	225–230 °C
Sublimationsrückstand	< 1 %
In Ethanol unlösliche Anteile	max. %
Wassergehalt (Karl Fischer Titration)	< 1 %

Referenzen von Naphthazarin

1. Elsevier's Encyclopaedia of Organic Chemistry, Series III, Vol. 12B, (Ed.: F. Radt), pp. 3184–3188.
2. Jürgen Falbe, Manfred Regitz (1996–1999). Römpp Lexikon Chemie, 10. Aufl., Band 4: M – Pk, S. 2807. Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York.
3. John Buckingham (1996). Dictionary of Organic Compounds, Sixth Edition, Volume 5, Mes – ?, M-0-00455 – ? . Chapman & Hall, London - Glasgow.
4. The Handbook of Chemistry and Physics (Ed.: D.R. Lide) (2009). CRC Handbook of Chemistry and Physics, CD Rom (90th Edition-2010 Version). Boca Raton, FL: Taylor and Francis. pp. 8-112–8-117
5. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Vierte Auflage, Band 8 (Hrsg.: Bernhard Prager, Paul Jacobson, Paul Schmidt, Dora Stern), S. 412–413. Verlag von Julius Springer, Berlin.
6. Fritz Ullmann (Hrsg.) (1928). Enzyklopädie der technischen Chemie, Zweite Auflage, Erster Band: Abasin – Ausdehnung, S. 212. Urban & Schwarzenberg, Berlin – Wien.
7. Walter H. Brunner (1966). Naphthazarin Hair Dyeing Composition and Method. U.S. Pat. 3,251,744 (to Clairol Inc., New York)
8. Harry Raudnitz, Fritz Behrens (1935). Über den Ozon-Abbau von Naphthazarin und Naphthazarin-Homologen. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft Abteilung B 68(8): 1484–1487. doi: 10.1002/cber.19350680813
9. Harry Raudnitz (1929). Über 5,8-Dioxy- α -anthrapyridinchinone. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 62(3): 509–513. doi: 10.1002/cber.19290620310
10. Theodor Zincke, Max Schmidt (1895). Ueber Naphtazarin. Justus Liebigs Annalen der Chemie 286(1): 27–57. doi: 10.1002/jlac.18952860103
11. Edward Schunck, Leon Marchlewski (1894). Zur Kenntniss des Naphtazarins und über die Bildung der Naphtocyaninsäure. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Berlin) 27(3): 3462–3465. doi: 10.1002/cber.189402703166
12. Otto Dimroth, Fritz Ruck (1926). Die Konstitution des Naphtazarins. Justus Liebigs Annalen der Chemie 446(1): 123–131, 126. doi: 10.1002/jlac.19264460109
13. Otto Dimroth, Hans Roos (1927). Das Naphtazarin und das 5,6-Dioxy-1,4-Naphtochinon. Justus Liebigs Annalen der Chemie 456(1): 177–192. doi: 10.1002/jlac.19274560111
14. Paul Pfeiffer, Johannes Oberlin, Bernhard Segall (1927). Zur Kenntnis des Naphthazarins. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 60(1): 111–115. doi: 10.1002/cber.19270600116
15. Karl Zahn, Paul Ochwat (1928). Zur Konstitution und Reaktionsweise mehrkerniger Polyoxy-chinone. Über Naphtazarin und Chinizarin. Justus Liebigs Annalen der Chemie 462(1): 72-97. doi: 10.1002/jlac.19284620105
16. Frank Hibbert, Karen J. Spiers (1987). Properties of hydrogen bonds in 5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone and 1,4-dihydroxy-9,10-anthaquinone; reaction with bases in aqueous solution. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1987(11): 1617–1620. doi: 10.1039/P29870001617
17. Kamal A. Idriss, Mageda M. S. Saleh (1993). Acid-Base Characteristics of Naphthazarin and Solution Equilibria of Yttrium(III) Chelates. Monatshefte für Chemie 124: 1089–1098. doi: 10.1007/BF00810016
18. Sham Sarup Sawhney, Man Mohan S. Jassal, Pradeep Kumar Joshi, M. Amin Mir (2014). Naphthazarin as an Acid-Base Indicator. International Journal of Current Chemical Sciences 3(1): 4–5. doi:
19. Julio Palacios, Rafael Salvia (1934). Estructura cristalina de la naftazarina. Anales de la Sociedad Española de Física y Química (Madrid) 32(309): 49–52.

20. Max T. Rogers (1947). The Magnetic Anisotropy of Coronene, Naphthazarin, and Other Crystals. *Journal of the American Chemical Society* 69(6): 1506–1508. doi: 10.1021/ja01198a073
21. Claudine Billy (1955). Structure de la naphthazarine (5.8-dihydroxy 1.4-naphthoquinone). *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 240: 887–889.
22. Odd Borgen (1956). A Preliminary X-Ray Investigation of Naphthazarin. *Acta Chemica Scandinavica* 10: 867–886. doi: 10.3891/acta.chem.scand.10_0867
23. Hideo Watase, Kenji Osaki, Isamu Nitta (1957). Crystal Structure of a Monoclinic Form of Naphthazarin. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 30(5): 532–536. doi: 10.1246/bcsj.30.532
24. Claudine Pascard-Billy (1962). Structure de la Forme C de la Naphthazarine. *Acta Crystallographica* 15(6): 519–528. doi: 10.1107/S0365110X62001358
25. M. Carmen Carreño, José Luis García Ruano, Antonio Urbano (1994). Tautomeric equilibrium of naphthazarin thioderivatives. *Tetrahedron* 50(17): 5013–5020. doi:
26. Vassilios P. Papageorgiou, Andreana N. Assimopoulou, Elias A. Couladouros, David Hepworth, Kyriacos Costa Nicolaou (1999). Chemie und Biologie von Alkannin, Shikonin und verwandten Naphthazarin-Naturstoffen. *Angewandte Chemie* 111(3): 280-311. doi: (1999). The Chemistry and Biology of Alkannin, Shikonin, and Related Naphthazarin Natural Products. *Angewandte Chemie International Edition* 38: 270–300.
27. Jennifer M. Finefield, David H. Sherman, Martin Kreitman, Robert M. Williams (2012). Enantiomere Naturstoffe: Vorkommen und Biogenese. *Angewandte Chemie* 124(20): 4886–4920. doi: 10.1002/ange.201107204
28. Peter D. Cradwick, David Hall (1971). A Further Investigation of the Crystal Structures of Naphthazarin. *Acta Crystallographica Section B* 27(10): 1990–1997. doi: 10.1107/S0567740871005223
29. Jose R. De la Vega, Jan H. Busch, J. Herman Schauble, Kathryn L. Kunze, Brian E. Haggert (1982). Symmetry and Tunneling in the Intramolecular Proton Exchange in Naphthazarin, Methylnaphthazarin, and Dimethylnaphthazarins. *Journal of the American Chemical Society* 104(12): 3295–3299. doi: 10.1021/ja00376a007
30. Masaaki Kobayashi, Yoshihiro Terui, Kazuo Tori, Naoki Tsuji (1976). Carbon-13 NMR spectra of juglone, naphthazarin and their derivatives. *Tetrahedron Letters* 17(8): 619–620. doi: 10.1016/S0040-4039(00)77927-5
31. Wen-I Shiau, Eileen N. Duesler, Iain C. Paul, David Y. Curtin, William G. Blann, Colin A. Fyfe (1980). Investigation of Crystalline Naphthazarin B by ¹³C NMR Spectroscopy Using “Magic Angle” Spinning Techniques and by X-ray Diffraction: Evidence for a Dynamic Disordered Structure. *Journal of the American Chemical Society* 102(13): 4546–4548. doi: 10.1021/ja00533a954
32. F.H. Herbstein, M. Kapon, G.M. Reisner, M.S. Lehman, R.B. Kress, R.B. Wilson, W.-I Shiau, E.N. Duesler, I.C. Paul, D.Y. Curtin (1985). Polymorphism of Naphthazarin and its Relation to Solid-State Proton Transfer. Neutron and X-Ray Diffraction Studies of Naphthazarin C. *Proceedings of the Royal Society of London A* 399(1817): 295–319. doi: 10.1098/rspa.1985.0059
33. Joel Bernstein (2002). Polymorphism in Molecular Crystals, p. 49. *IUCr Monographs on Crystallography* 14. Clarendon Oxford University Press, Oxford. ISBN: 978-0-19-850605-8
34. Dipak K. Palit, Tulsi Mukherjee, Jai P. Mittal (1986). Photophysics and laser flash photolysis of hydroxyquinones. Studies on juglone and naphthazarin. *Journal of the Indian Chemical Society* 63(1): 35–42. doi:
35. Silke Bratan, Frank Strobusch (1980). The structure of naphthazarin in solution: Molecule with Spectroscopic Properties depending on the Tunneling Rates of Protons in Intramolecular Hydrogen Bonds. *Journal of Molecular Structure* 61(2): 409–414. doi: 10.1016/0022-2860(80)85170-2
36. Tadashi Sugawara, Isao Takasu (1999). Tautomerism in the Solid State. In: D. Bethell (Ed.) (1999). *Advances in Physical Organic Chemistry*, Volume 32, pp. 230–231. Academic Press, London, UK.

37. Horst L.K. Schmand, Peter Boldt (1975). Synthesis of a 1,5-Naphthoquinone.
Journal of the American Chemical Society 97(2): 447–448. doi: 10.1021/ja00835a052
38. Hans Brockmann, Axel Zeeck (1968).
Zur Tautomerie des Actinorhodins und 2.2'-Binaphthazarins.
Chemische Berichte 101(12): 4221–4229. doi: 10.1002/cber.19681011222
39. Louis Frederick Fieser (1928). The Tautomerism of Hydroxy Quinones.
Journal of the American Chemical Society 50(2): 439–465. doi: 10.1021/ja01389a033
40. Thomas S. Gardner, F.A. Smith, E. Wenis, John Lee (1952).
The Chemotherapy of Tuberculosis. III. Thiosemicarbazide Derivatives.
Journal of the American Chemical Society 74(8): 2106–2107. doi: 10.1021/ja01128a509
41. Setsuo Yoshino, Kenji Hayakawa, Ken Kanematsu (1981). Reagent Design and Study of
p-Benzoquinone Derivatives. The Site-Selective Cycloaddition Reaction of Diquinones and
Photochemical Cage Formation of the Adducts. *Journal of Organic Chemistry* 46(19): 3841–3846.
doi: 10.1021/jo00332a016
42. D.R.P. 101372 (1897). (BASF). {Das in Lösung vorhandene Zwischenprodukt oxidieren}.
In: Paul Friedlaender (1904). *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter
Industriezweige, Sechster Teil 1900–1902, S. 319.* Verlag von Julius Springer, Berlin.
43. D.B. Bruce, Ronald Hunter Thomson (1952).
Aromatic Keto-enols. Part II. Some New 2:3-Dihydro-1:4-naphthaquinones and -anthraquinones.
Journal of the Chemical Society (Resumed) 1952(): 2759–2766. doi: 10.1039/JR9520002759
44. Myrna S. Pearson, Barbara J. Jensky, Francis X. Greer, Janice P. Hagstrom, Nancy M. Wells (1978).
Substituent Effects in the Keto-Enol Tautomerism of Fused 1,4-Naphthalenediols.
The Journal of Organic Chemistry 43(24): 4617–4622. doi: 10.1021/jo00418a017
45. D.R.P. 129074 ().
In: Paul Friedlaender (1904). *Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter
Industriezweige, Sechster Teil 1900–1902, S. 441.* Verlag von Julius Springer, Berlin.
46. Alvin Sawyer Wheeler, Charles Scott Venable (1913). The Reduction of Naphtazarine.
Journal of the Elisha Mitchell Scientific Society 29: 99–104.
47. Alvin Sawyer Wheeler, Victor Clyde Edwards (1916).
A New Case of Tautomerism: 1,4,5,6-Tetrahydroxynaphthalene.
The Journal of the American Chemical Society 38(2): 387–393. doi: 10.1021/ja02259a024
48. Aladar Skita, W. Rohrmann (1930). Über die Kernhydrierung mehrkerniger Chinone,
III. Mitteil.: Phenanthrenchinon, 1,4-Naphthochinon und 1,4-Anthrachinon.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 63(6): 1473–1484.
doi: 10.1002/cber.19300630627
49. Rudolph S. Bottei, Paul L. Gerace (1961). Preparation and Thermal Stabilities of some Metal
Chelate Polymers of Naphthazarin. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* 23(3–4): 245–251.
doi: 10.1016/0022-1902(61)80251-0
50. Cortlandt G. Pierpont, Lynn C. Francesconi, David N. Hendrickson (1978).
Magnetic Exchange Interactions in Binuclear Transition-Metal Complexes. 18. Dianions of
5,8-Dihydroxy-1,4-naphthoquinone, 1,4-Dihydroxy-9,10-anthraquinone, and
1,5-Dihydroxy-9,10-anthraquinone as Bridging Ligands in Copper(II) and Nickel(II) Complexes.
Inorganic Chemistry 17(12): 3470–3477. doi: 10.1021/ic50190a031
51. Constantinos A. Tspis, Michael P. Sigalas, Vasilios P. Papageorgiou, Maria N. Bakola-
Christianopoulou (1983). Investigation of the possible pathways for magnetic exchange
interactions in homobinuclear chelates of naphthazarin.
Canadian Journal of Chemistry 61(7): 1500–1504. doi: 10.1139/v83-261
52. Sham Sarup Sawhney, Man Mohan S. Jassal, Pradeep Kumar Joshi, M. Amin Mir (2014).
Structural and Crystallographical Studies on the Polymetallic Chelates of Naphthazarin
with Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II).
American Journal of Pharmtech Research 4(2): 517–523. doi:

-
53. Rasamee Chaisuksant, W. Palkawong-na-ayuthaya, Kate Grudpan (2000). Spectrophotometric determination of copper in alloys using naphthazarin. *Talanta* 53(3): 579–585. doi: 10.1016/S0039-9140(00)00534-8
 54. Sérgio Luís Costa Ferreira (1988). Spectrophotometric determination of nickel in copper-based alloy with 2-(2-thiazolylazo)-p-cresol. *Talanta* 35(6): 485–486. doi: 10.1016/0039-9140(88)80112-7
 55. Rasamee Chaisuksant, Lertnapa Pattanarat, Kate Grudpan (2008). Naphthazarin modified carbon paste electrode for determination of copper(II). *Microchimica Acta* 162(1): 181–188. doi: 10.1007/s00604-007-0879-8
 56. Therald Moeller, Melvin Tecotzky (1955). Observations on the Rare Earths. LXV. Naphthazarin Complexes of Certain Rare Earth Metal Ions. *Journal of the American Chemical Society* 77(9): 2649–2650. doi: 10.1021/ja01614a096
 57. Helmut Hartmann (1955). Beryllium. In: W. Fresenius, G. Jander (Hrsg.) (1955). *Handbuch der Analytischen Chemie, Zweiter Teil – Qualitative Nachweisverfahren, Band II – Elemente der zweiten Gruppe*, S. 6, 17. Springer-Verlag OHG, Berlin – Göttingen - Heidelberg. ISBN: 978-3-662-23568-3
 58. Jan Václav Dubský, Emil Krametz (1936). Mikronachweis von Beryllium mit Alkannin und Naphthazarin. *Mikrochemie* 20(1): 57–58. doi: 10.1007/BF02740161
 59. Jan Václav Dubský, Alois Langer, Erwin Wagner (1937). Ketiminverbindungen, die beim Mikronachweis von Magnesium und Beryllium entstehen. *Mikrochemie* 22(1): 108–116.
 60. Arthur Louis Underwood, William F. Neuman (1949). Color Reaction of Beryllium with Alkannin and Naphthazarin. *Spectrophotometric Studies. Analytical Chemistry* 21(11): 1348–1352. doi: 10.1021/ac60035a012
 61. Arthur Louis Underwood, Taft Yutaka Toribara, William F. Neuman (1950). Beryllium Complexes with Naphthazarin and Alkannin. *Journal of the American Chemical Society* 72(12): 5597–5602. doi: 10.1021/ja01168a066
 62. Jan Václav Dubský, Erwin Wagner (1935). Mikronachweis des Magnesiums und Aluminiums mit Alkannin und Naphtazarin. *Mikrochemie* 17(1): 186–190. doi: 10.1007/BF02740132
 63. Fritz Eisenlohr (1920). Eine Nachweis-Reaktion des Magnesiums. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Berlin) Abteilung B* 53(8): 1476–1477. doi: 10.1002/cber.19200530826
 64. Gustav Jantsch (1944). Aluminium, 8. Weitere Nachweisverfahren, f) Naphthazarin. In: Remigius Fresenius, Gerhart Jander (Hrsg.) (1944). *Handbuch der Analytischen Chemie, Zweiter Teil: Quantitative Nachweisverfahren, Band III: Elemente der Dritten Gruppe*, S. 42. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH.
 65. Johann Jacob Heinrich von Weiß (1794). Ueber ein neues, sehr empfindliches Reagens, zur Entdeckung der im Wasser oder einer andern Flüssigkeit, aufgelösten Laugensalze. *Journal der Physik (D. Friedrich Albrecht Carl Gren)* 8(1): 24–27.
 66. Franz von Lepel (1880). Der Alkannafarbstoff, ein neues Reagens auf Magnesiumsalze. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 13(1): 763–766. doi: 10.1002/cber.188001301213
 67. Hermann Wilhelm Vogel (1889). *Practische Spectralanalyse irdischer Stoffe, Zweite Auflage*, I. Theil : Qualitative Spectralanalyse, S. 197–200. Verlag von Robert Oppenheim, Berlin.
 68. Hans Spandau (1944). Caesium – Nachweis im Absorptionsspektrum von Alkannatinktur. In: Remigius Fresenius, Gerhart Jander (Hrsg.) (1944). *Handbuch der Analytischen Chemie, Zweiter Teil – Qualitative Nachweisverfahren, Band 1a – Elemente der Ersten Hauptgruppe (einschl. Ammonium)*, S. 189. Springer-Verlag OHG, Berlin. ISBN: 978-3-642-88897-7
 69. Howard Wihnot Estill, Robert L. Nugent (1926). A New Confirmatory Test for Aluminium. *Journal of the American Chemical Society* 48(1): 168–169. doi: 10.1021/ja01412a502

-
70. Jaroslav Formánek (1900). Nachweis der Metallsalze mittelst der Absorptionsspectralanalyse unter Verwendung von Alkana. Zeitschrift für analytische Chemie 39(7): 409–434, 416. doi: 10.1007/BF01334965
 71. Joseph P. Remington, Horatio C. Wood Jr., Samuel P. Sadtler, Charles H. LaWall, Henry Kramer, John F. Anderson (1918). The Dispensatory of the United States, Twentieth Edition, Part II, p. 1235. J. B. Lippincott Company, Philadelphia and London.
 72. D.R.P. 41518 (1877). (BASF). {Naphthazarin und Natriumdisulfit} In: Paul Friedlaender (1888). Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, Erster Theil 1877–1887, S. 570. Verlag von Julius Springer, Berlin.
 73. Dieter Krauter (1961). Mikroskopie im Alltag, 3. Auflage, S. 113. Franckh'sche Verlagshandlung, W. Keller & Co., Stuttgart.
 74. Benno Romeis (1948). Mikroskopische Technik, 15. Auflage, §738. R. Oldenbourg Verlag, München.
 75. Siegfried Becher (1921). Untersuchungen über Echtfärbung der Zellkerne mit künstlichen Beizenfarbstoffen und die Theorie des histologischen Färbeprozesses mit gelösten Lacken. Verlag von Gebrüder Bornträger, Berlin. – 318 Seiten
 76. Georg B. Gruber (1949). Zur Frage des Haematoxylinersatzes, insbesondere über Holunderbeerensaft als histologisches Färbemittel. Mikroskopie – Zentralblatt für Mikroskopische Forschung und Methodik 4: 187–188.
 77. Hans Beyer, Wolfgang Walter (1984). Lehrbuch der Organischen Chemie, 20. Auflage, S. 596–598. S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
 78. Richard Möhlau, Volkmar Klopfer (1899). Ueber die Condensation von Benzhydrolen mit Parachinonen und parachinoiden Verbindungen. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 32(2): 2146–2159, 2152. doi: 10.1002/cber.189903202134
 79. Morio Akiyama, Hiroshi Mizutani (1969). Electrical Conductivity of Naphthazarin Metal Complexes. Journal of the Physical Society of Japan 26(5): 1128–1130. doi: 10.1143/JPSJ.26.1128
 80. Klaus Hunger (Editor) (2003). Industrial Dyes – Chemistry, Properties, Applications. Chapter 3.12: Naphthoquinone and Benzoquinone Dyes, pp. 329–338, 330. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. – 648 pages. ISBN: 978-352730426-4
 81. Donald W. Cameron, Geoffrey Ian Feutrill, Peter G. McKay (1982). Regiospecific synthesis of quinizarin and naphthazarin derivatives by cycloaddition. Australian Journal of Chemistry 35(10): 2095–2109. doi: 10.1071/CH9822095
 82. Ladislao Brüll, P. Girotti (1936). . Annali di Chimica applicata (Roma) 26() : 19– . (?)
 83. Dušan Hadži, Norman Sheppard (1954). Infra-red absorption spectra and the hydrogen bonding of some chelated hydroquinones. Transactions of the Faraday Society 50: 911–918. doi: 10.1039/TF9545000911
 84. Myron S. Whelen (1959). Metal-Organic Compounds. Advances in Chemistry Series, vol. 23, p. 83. Americal Chemical Society.
 85. The Merck Index. M. J. O'Neil (Ed.) (2006). Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals (12th edition). Merck Research Laboratories. Whitehouse Station, NJ. Monograph number: 253.
 86. Beilstein 8 H 412, 8 III 3600.
 87. Pierre-Joseph Pelletier (1832). Recherches sur la Composition élémentaire de plusieurs Principes immédiats des Végétaux. Annales de chimie et de physique [2] 51: 182–200, 191. ~ (1833). Untersuchungen über die elementare Zusammensetzung mehrerer näheren Bestandtheile der Vegetabilien. Annalen der Pharmacie (Brandes, Geiger, Liebig) 6(1): 21–34, 27.
 88. Robert Hegnauer (1989). Chemotaxonomie der Pflanzen – Eine Übersicht über die Verbreitung und die systematische Bedeutung der Pflanzenstoffe, Band 8 – Nachträge zu Band 3 und Band 4 (Acanthaceae bis Lythraceae). Springer Basel AG.
 89. Carl Liebermann, M. Römer (1887). Ueber Alkannin. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Berlin) 20(2): 2428–2431. doi: 10.1002/cber.18870200265

-
90. Gertrud Pulitzer (1915).
Über die Verbreitung des Alkannins bei den Borragineen und sein Auftreten in der Pflanze.
Österreichische Botanische Zeitschrift 65(7): 177–190. doi:
91. Harry Raudnitz, Lola Redlich, Fritz Fiedler (1931). Zur Konstitution des Alkannins.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Berlin) Abteilung B 64(7): 1835–1841.
doi: 10.1002/cber.19310640747
92. Hugo Dieterle, Alfred^(?) Salomon, Eberhardt Nosseck (1931). Zur Konstitution des Alkannins.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Berlin) Abteilung B 64(8): 2086–2090.
doi: 10.1002/cber.19310640834
93. Harry Raudnitz (1932). Zur Konstitution des Alkannins.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Berlin) Abteilung B 65(2): 159–160.
doi: 10.1002/cber.19320650208
94. Harry Raudnitz, Erwin Stein (1934). Über das Alkannin (III. Mitteil.).
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Berlin) Abteilung B 67(12): 1955–1959.
doi: 10.1002/cber.19340671202
95. Arakawa, Nakagaki (1961). {Absolute Konfiguration von Alkannin} .
Chemistry & Industry (London) 1961: 947– . doi:
96. Rubing Wang, Shanshan Zhou, Hudagula Jiang, Xiaogang Zheng, Wen Zhou, Shaoshun Li (2012).
An Efficient Multigram Synthesis of Alkannin and Shikonin.
European Journal of Organic Chemistry 2012(7): 1373–1379. doi: 10.1002/ejoc.201101505
97. Rudolph Böttger (1869). Ueber ein neues, ausserordentlich empfindliches Reagens auf Alkalien,
insbesondere auf Ammoniak. Journal für praktische Chemie 107(1): 46–47.
doi: 10.1002/prac.18691070106
98. Friedrich L. Hahn, Hans Wolf, Gustav Jäger (1924).
Ein hochempfindlicher Farbnachweis für Magnesium. (Vorläufige Mitteilung).
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 57(8): 1394–1396.
doi: 10.1002/cber.19240570833
99. L. Majlathova (1971). Fütterungsversuch mit Alkannin an Mäusen.
Die Nahrung 15(5): 505–508. doi:
100. Rasamee Chaisuksant, Anastasios Voulgaropoulos, Antonios S. Mellidis,
Vassilios P. Papageorgiou (1993).
Voltammetric Determination of Total Alkannin Using a Glassy Carbon Electrode.
Analyst 118(): 179–182. doi: 10.1039/AN9931800179
101. Riko Majima, Chika Kuroda (1922). {Isolation of Shikonin}.
Acta Phytochemistry 1: 43–65. (?)
102. Hans Brockmann, Hubert Roth (1935). Über spiegelbildliche Naturfarbstoffe.
Die Naturwissenschaften 23(15): 246–246. doi: 10.1007/BF01493897
103. Hans Brockmann, Hubert Roth, Heinrich Trischmann (1936).
Die Konstitution des Alkannins, Shikonins und Alkannans.
Justus Liebig's Annalen der Chemie 521(1): 1–47. doi: 10.1002/jlac.19365210102
104. Akira Terada, Yasuhiro Tanoue, Akira Hatada, Hiroshi Sakamoto (1983).
Total synthesis of shikalkin [(±)-shikonin]. Journal of the Chemical Society, Chemical
Communications 1983(18): 987–988. doi: 10.1039/C39830000987
105. Vyacheslav L. Novikov, N.N. Balaneva, Alexander M. Moiseenkov, Georgy B. Elyakov (1993).
Synthesis of Shikalkin and Certain Related Compounds.
Russian Chemical Bulletin 41(8): 1485–1494. doi: 10.1007/BF00864352
Translated from: Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya, No. 8, pp. 1901–1910 (1992).
106. Kyriacos Costa Nicolaou, David Hepworth (1998).
Kurze und effiziente Totalsynthesen von Alkannin und Shikonin.
Angewandte Chemie 110(6): 864–866. doi: 10.1002/(SICI)1521-3757(19980316)110:6<864::AID

-
107. Ju-Cheun Kim, Jae-Chul Jung, Oee-Sook Park (2000).
Formal Total Synthesis of Alkannin and Shikonin.
Synthetic Communications 30(6): 1023–1033. doi: 10.1080/00397910008087120
108. Apostolos Spyros, Andreana N. Assimopoulou, Vassilios P. Papageorgiou (2005).
Structure determination of oligomeric alkannin and shikonin derivatives.
Biomedical Chromatography 19: 498–505. doi: 10.1002/bmc.470
109. Sigeru Torii, Kouji Akiyama, Hidetoshi Yamashita, Tsutomu Inokuchi (1995). Synthesis of dl-Shikonin by Vanadium(II)-Assisted Cross-Coupling and Electrooxidation of Aromatic Nucleus.
Bulletin of the Chemical Society of Japan 68(10): 2917–2922. doi: 10.1246/bcsj.68.2917
110. Ernest Harry Rodd, Samuel Coffey (Ed.) (1978). Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Second Edition, Volume III – Aromatic Compounds, Part G, p. 238. Elsevier Sci. Publ., Amsterdam.
111. Yasuhiro Tanoue, Akira Terada, Hiroshige Taniguchi, Tadashi Okuma, Hiroshi Kaai, Mihoko Anan, Yasuyuki Kakara, Mika Doi, Shin-ichi Morishita (1993). A Novel Synthesis of Naphthazarin and Juglone Derivatives by Reaction of Naphthazarin and Juglone with Cyclic Enol Ethers.
Bulletin of the Chemical Society of Japan 66(12): 3712–3715. doi: 10.1246/bcsj.66.3712
112. Satyabrata Mohapatra, Nishant Manglani, Dilmel Krishnan, Ilavarasu Arumugam, Madhavan Vijayakumar, Uddagiri V. Babu (2014). A Simple and Rapid Estimation of Major Bioactive Arnebin-1 from the Natural Dye Plant, *Arnebia nobilis* Reichb. f.
Journal of Planar Chromatography (Budapest) 27(4): 251–254. doi: 10.1556/JPC.27.2014.4.3
113. Anjali Arora, M.L. Gulrajani, Deepti Gupta (2009).
Identification and characterization of Ratanjot (*Arnebia nobilis* Reichb.f.).
Natural Product Radiance 8(2): 142–145.
114. Hans Brockmann, Karl Müller (1939).
Über die Synthese des Alkannans und anderer Alkyl-naphthazarine.
Justus Liebigs Annalen der Chemie 540(1): 51–72. doi: 10.1002/jlac.19395400107
115. Karl Müller (1938). Über die Synthese des Alkannans und anderer Naphthazarinfarbstoffe.
Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen.
116. John Buckingham (Ed.) (1993). Dictionary of Natural Products, Volume 3, D-02361....
Taylor & Francis – 8584 pages.
117. K. Kyogoku, H. Terayama, Y. Tachi, T. Suzuki, M. Komatsu (1973). Constituents of shikon. I. Structure of three new shikonin derivatives and isolation an anhydroalkannin.
Shoyakugaku Zasshi 27: 24–30.
118. Hans Waldmann, Hubert Poppe (1937). Synthese von *ana*-Chinonen.
Justus Liebig's Annalen der Chemie 527(1): 190–194. doi: 10.1002/jlac.19375270115
119. Peter D. Cradwick, David Hall, Murray K. Wood (1977).
Molekular-Packing Analysis of Some Naphthaquinone and Anthraquinone Structures.
The Crystal Structure of 2-Methyl-5,8-dihydroxy-1,4-naphthaquinone.
Acta Crystallographica B 33(8): 2380–2384. doi: 10.1107/S0567740877008565
120. George-F. Jaubert (1899). La naphthopurpurine, un produit d'oxydation de la naphthazarine.
Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 129: 684–686.
121. D.R.P. 167641 (1906). (Bayer).
{Naphthopurpurin durch Einleiten von Luft in alkalische Naphthazarinlösung}
In: Paul Friedlaender (1908). Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, Achter Teil 1905–1907, S. 378. Verlag von Julius Springer, Berlin.
122. Ursula Müller, Franz Lingens (1988).
Degradation of 1,4-Naphthoquinones by *Pseudomonas putida*.
Biological Chemistry Hoppe-Seyler 369(2): 1031–1044. doi: 10.1515/bchm3.1988.369.2.1031
123. Alain Bekaert, Jean Andrieux, Michel Plat (1986).
Nouvelles methodes de synthese de la naphthopurpurine (trihydroxy-2,5,8 naphthoquinone-1,4).
New methods of synthesizing naphthopurpurin (2,5,8-trihydroxy-1,4-naphthoquinone).
Bulletin de la Société Chimique de France 1986(2): 314–316. doi:

-
124. Louis Frederick Fieser (1937).
The Addition of Dienes to Halogenated and Hydroxylated Naphthoquinones.
Journal of the American Chemical Society 59(6): 1016–1021. doi: 10.1021/ja01285a017
125. Louis Frederick Fieser, Russell H. Brown (1949).
Synthesis of Naphthoquinones for Studies of the Inhibition of Enzyme Systems.
Journal of the American Chemical Society 71(11): 3609–3614. doi: 10.1021/ja01179a009
126. Joseph William Henry Lugg, Alexander Killen Macbeth, Frank Lovelock Winzor (1936).
The Colouring Matters of *Drosera Whittakeri*. Part IV.
The Reduction Potentials of Some Naphthaquinones.
Journal of the Chemical Society (Resumed) 1936: 1457–1462. doi: 10.1039/JR9360001457
127. José-Gonzalo Rodríguez, Pilar Smith-Verdier, Feliciano Florencio, Severino García-Blanco (1984).
Crystal and molecular structure of 2,3-dimethylnaphthazarin: A charge-transfer complex.
Journal of Molecular Structure 112(1–2): 101–109. doi: 10.1016/0022-2860(84)80247-1
128. Jean Dessolin, Christophe Biot, Elisabeth Davioud-Charvet (2001). Bromination Studies of the
2,3-Dimethylnaphthazarin Core Allowing Easy Access to Naphthazarin Derivatives.
The Journal of Organic Chemistry 66(16): 5616–5619. doi: 10.1021/jo010137n
129. Chika Kuroda (1939). The New Synthesis of Hydroxydroserone (The Pigment of *Drosera Whittakeri*), Phthiocol (The Pigment of Human Tubercle Bacillus), and Naphthopurpurin; and the Studies of the related Compounds.
Proceedings of the Imperial Academy (Japan) 15(7): 226–229. doi: 10.2183/pjab1912.15.226
130. Alexander Killen Macbeth, James Robert Price, Frank Lovelock Winzor (1935).
The Colouring Matters of *Drosera Whittakeri*. Part I.
The Absorption Spectra and Colour Reactions of Hydroxy-naphthaquinones.
Journal of the Chemical Society (Resumed) 1935: 325–333, 1982 (Errata).
doi: 10.1039/JR9350000325
131. Frank Lovelock Winzor (1935).
The Colouring Matters of *Drosera Whittakeri*. Part III. The Synthesis of Hydroxydroserone.
Journal of the Chemical Society (Resumed) 1935: 336–338. doi: 10.1039/JR9350000336
132. Alan Beavis Beck, Alexander Killen Macbeth, Frank Lovelock Winzor (1934). The Absorption Spectra of Hydroxy-naphthaquinones and of the Colouring Matter of *Drosera whittakeri*.
Australian Journal of Experimental Biology and Medical Science 12(4): 203–212.
doi: 10.1038/icb.1934.25
133. Paul Friedländer (1908). Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige – An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichs-Patente dargestellt. Achter Teil 1905 – 1907, S. 379.
Verlag von Julius Springer, Berlin.
134. Hans Brockmann, Eckard Wimmer (1963).
Synthese von Descarbomethoxy- η -iso-pyrromycinon und anderen Hydroxytetracenchinonen.
Chemische Berichte 96(9): 2399–2409. doi: 10.1002/cber.19630960918
135. Thomas H. Smith, Helen Y. Wu (1982).
Quinone Chemistry. Synthesis of a Masked Naphthazarin Synthon.
Journal of Organic Chemistry 47(10): 1974–1976. doi: 10.1021/jo00349a033
136. Jill E. Gready, Kazumi Hata, Sever Sternhell, Charles W. Tansey (1990).
N.M.R.-Study of Bond Orders in *o*- and *p*-Quinone.
Australian Journal of Chemistry 43(3): 593–600. doi: 10.1071/CH9900593
137. Kenneth D. Paull, Robert K.Y. Zee-Cheng, C.C. Cheng (1976).
Some Substituted Naphthazarins as Potential Anticancer Agents.
Journal of Medicinal Chemistry 19(2): 337–339. doi: 10.1021/jm00224a029
138. John Hamilton Bowie, Donald W. Cameron, Dudley Howard Williams (1965).
Studies in Mass Spectrometry. I. Mass Spectra of Substituted Naphthoquinones.
Journal of the American Chemical Society 87(22): 5094–5099. doi: 10.1021/ja00950a020

139. Shinsaku Natori, Yuko Inouye (née Kumada), Hidejiro Nishikawa (1967).
The Structures of Mompain and Deoxyhelicobasidin and the Biosynthesis of Helicobasidin,
Quinonoid Metabolites of *Helicobasidium mompa* TANAKA. *Chem. Pharm. Bull.* 15(4): 380–390.
140. Galina V. Malinovskaya, Alla Ya. Tchizhova, Victor Ph. Anufriev (1999).
The chemistry of naphthazarin derivatives. 4. A simple preparative synthesis of mompain.
Russian Chemical Bulletin 48(5): 1010–1011. doi: 10.1007/BF02494659
141. Richard Kuhn, Kurt Wallenfels (1942). Dehydro-echinochrom. *Berichte der Deutschen
Chemischen Gesellschaft (Berlin) Abteilung B* 75(4): 407–413. doi: 10.1002/cber.19420750417
142. Kurt Wallenfels, Adeline Gauhe (1943). Synthese von Echinochrom A. *Berichte der Deutschen
Chemischen Gesellschaft (Berlin) Abteilung B* 76(4): 325–327. doi: 10.1002/cber.19430760403
143. Albert Tyler (1939). Crystalline Echinochrome and Spinochrome: Their Failure to Stimulate the
Respiration of Eggs and of Sperm of *Strongylocentrotus*. *Proceedings of the National Academy of
Sciences of the United States of America* 25(10): 523–528.
144. Charles Alexander MacMunn (1885). On the Chromatology of the Blood of Some Invertebrates.
Quarterly Journal of Microscopical Science (London), New Series, 25(100): 469–490.
145. Jesse Francis McClendon (1912). Echinochrome, A Red Substance in Sea Urchins.
The Journal of Biological Chemistry 11(4): 435–441. doi:
146. Eric G. Ball (1936). Studies on Oxidation-Reduction XXII. Lapachol, Lomatiol, and Related
Compounds. *The Journal of Biological Chemistry* 114(3): 649–655. doi:
147. Edgar Lederer, Rachel Glaser (1938). Sur l'échinochrome et le spinochrome.
Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 207: 454–456.
doi:
148. Richard Kuhn, Kurt Wallenfels (1939). Über die chemische Natur des Stoffes, den die Eier des
Seeigels (*Arbacia pustulosa*) absondern, um die Spermatozoen anzulocken.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft Abteilung B 72(7): 1409–1413.
doi: 10.1002/cber.19390720716
149. Eduardo Pena-Cabrera, Lanny S. Liebeskind (2002).
Squaric Acid Ester-Based Total Synthesis of Echinochrome A.
The Journal of Organic Chemistry 67(5): 1689–1691. doi: 10.1021/jo016034m
150. Ishwar Singh, Richard E. Moore, Clifford W.J. Chang, Paul J. Scheuer (1965).
The Synthesis of Spinochromes A, C, D, and E.
Journal of the American Chemical Society 87(17): 4023–4024. doi: 10.1021/ja01095a070
151. D.N. Pelageev, M.N. Panchenko, N.D. Pokhilo, V.A. Denisenko, V.F. Anufriev (2008).
Synthesis of Lomazarin and Norlomazarin, Pigments from *Lomandra hastilis*.
Chemistry of Natural Compounds 44(6): 719–723.
Translated from: *Khimiya Prirodnykh Soedinenii*, No. 6, pp. 581–584, November-December, 2008.
152. Henry R.V. Arnstein, Arthur Herbert Cook (1947). Production of Antibiotics by Fungi. Part III.
Javanicin. An Antibacterial Pigment from *Fusarium javanicum*.
Journal of the Chemical Society (Resumed) 1947: 1021–1028. doi: 10.1039/JR9470001021.
153. Henry R.V. Arnstein, Arthur Herbert Cook, Margaret S. Lacey (1946).
An Antibacterial Pigment from *Fusarium javanicum*.
Nature 157(3985): 333–334. doi: 10.1038/157333b0
154. Hans W. Ruelius, Adeline Gauhe (1950).
Über Fusarubin, einem Naphthochinonfarbstoff aus Fusarien.
Justus Liebigs Annalen der Chemie 569(1): 38–59. doi: 10.1002/jlac.19505690106.
155. Birch, Donovan (1954). . {Structure of Javanicin}.
Chemistry & Industry (London) 1954: 1047– .
156. Whalley (1958). . {Structure of Javanicin}.
Chemistry & Industry 1958: 131– .

-
157. Emil Hardegger, Kurt Steiner, Erich Widmer (1964). Welkstoffe und Antibiotika. 32. Mitteilung. Synthese von Javanicin-5,8-dimethyläther und Konstitution von Javanicin und Fusarubin. *Helvetica Chimica Acta* 47(7): 2027–2030. doi: 10.1002/hlca.19640470742.
158. Daniel Bergeron, Brigitte Caron, Paul Brassard (1993). An Expeditious Synthesis of Javanicin. *The Journal of Organic Chemistry* 58(2): 509–511. doi: 10.1021/jo00054a042
159. David Cyril Phelps, Stanley J. Nemeč, Robert A. Baker, Richard Mansell (1990). Immunoassay for Naphthazarin Phytotoxins Produced by *Fusarium solani*. *Phytopathology* 80(3): 298–302. doi: 10.1094/Phyto-80-298
160. Yasuhiro Tanoue, Akira Terada, Toshiyuki Tsuboi, Takayuki Hayashida, Otohiko Tsuge (1987). Synthesis of 5,8-Dihydroxy-2-methoxy-1,4-naphthoquinone Derivatives. A Major Naphthoquinone Moiety of Some of Naphthoquinone Antibiotics. {Efficient total synthesis of fusarubin}. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 60(8): 2927–2930. doi: 10.1246/bcsj.60.2927
161. Leslie A. Cort, P.A.B. Rodriguez (1967). Some derivatives of naphthazarin and 2-methylnaphthazarin. *Journal of the Chemical Society (London), Section C, Organic Chemistry, Part I* 1967: 949–952. doi: 10.1039/J39670000949
162. S. Alvarado, Francisco Fariña, J.L. Martín (1970). Transacylation in Diacetates of Naphthazarins. *Tetrahedron Letters* 11(38): 3377–3380. doi: 10.1016/S0040-4039(01)98481-3
163. I.G. Farbenindustrie. Patent: DE 521621.
Verfahren zur Darstellung von Tetrahydronaphthochinonen.
Fortschritte der Teerfarbenindustrie und verwandter Industriezweige, Band 17, S. 692.
164. Beilstein 8, IV, 2948
165. Richard Huot, Paul Brassard (1974). Friedel-Crafts Condensations with Maleic Anhydrides. III. The Synthesis of Polyhydroxylated Naphthoquinones. *Canadian Journal of Chemistry* 52(5): 838–842. doi: 10.1139/v74-132.
166. Alvin Sawyer Wheeler, Victor Clyde Edwards (1917). Bromohydroxynaphthoquinones. *The Journal of the American Chemical Society* 39(11): 2460–2469, 2467. doi: 10.1021/ja02256a025
167. Alvin Sawyer Wheeler, Boyce Galloway Carson (1927). Hydroxynaphthoquinone Studies. VII. The Bromination of Naphthazarin. *The Journal of the American Chemical Society* 49(11): 2825–2829. doi: 10.1021/ja01410a027
168. Sham Sarup Sawhney, B.M.L. Bhatia (1980).
Journal of the Indian Chemical Society 57(4): 438– .
169. August Bernthsen (1884). Ueber das Juglon. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 17(3): 1945–1947. doi: 10.1002/cber.18840170279
170. Franz Mylius (1884). Ueber das α - und β -Hydrojuglon. Vorläufige Mittheilung. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 17(3): 2411–2414. doi: 10.1002/cber.188401702157
171. August Bernthsen, August Semper (1885). Ueber das Juglon. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 18(1): 203–213. doi: 10.1002/cber.18850180137
172. Franz Mylius (1885). Ueber das Oxyjuglon. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 18(1): 463–481. doi: 10.1002/cber.188501801102
173. Franz Mylius (1885). Ueber die Beziehung des α - zum β -Hydrojuglon. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 18(2): 2567–2571. doi: 10.1002/cber.188501802154

-
174. August Bernthsen, August Semper (1886). Ueber das Juglon.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 19(1): 164–170.
doi: 10.1002/cber.18860190146
175. August Bernthsen, August Semper (1887). Ueber die Constitution des Juglons und seine
Synthese aus Naphtalin. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 20(1): 934–941, 938.
doi: 10.1002/cber.188702001213
176. Richard Willstätter, Alvin Sawyer Wheeler (1914). Über die Isomerie der Hydro-juglone.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 47(3): 2796–2801, 2798.
doi: 10.1002/cber.19140470371
177. Hans-Joachim Teuber, Norbert Götz (1954).
Reaktionen mit Nitrosodisulfonat, V. Mittel.: Über die Bildung von Naphtochinonen.
Chemische Berichte 87(9): 1236–1251. doi: 10.1002/cber.19540870908
178. Christoph Grundmann (1977). A New Synthesis of Juglone.
Synthesis 1977(9): 644–645. doi: 10.1055/s-1977-24517
179. J. Dulong d' Astafort (1828). Du plumbagin, ou matière âcre de la racine de dentelaire
européenne. Journal de pharmacie et des sciences accessoires (Paris) 14: 441–457.
180. Hendrik Wefers Bettink (1889). Sur l'ophioxyline.
Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 8(10): 319–322. doi: 10.1002/recl.18890081003
~ Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie in Nederland, 2de Reeks, 21e Jaargang (1888).
181. Amaresh Chandra Roy, Sikhibhushan Dutt (1928). Constitution of the active principle of Chita. I.
Journal of the Indian Chemical Society (Calcutta) 5(): 419–424. ISSN: 0019-4522.
~ Chemisches Zentralblatt 1929, II, (21), S. 2256
182. Louis Frederick Fieser, James T. Dunn (1936). Synthesis of Plumbagin.
Journal of the American Chemical Society 58(4): 572–575. doi: 10.1021/ja01295a010
183. Raymond Greayer Cooke, Henry Dowd, Leonard James Webb (1952).
Naphthoquinones from *Diospyros hebecarpa*. Letters to Nature.
Nature 169: 974–974. doi: 10.1038/169974a0
184. Raymond Greayer Cooke, Henry Dowd (1952).
Colouring Matters of Australian Plants. II. Naphthoquinones from *Diospyros Hebecarpa* a. Cunn.
Australian Journal of Scientific Research A 5: 760–767. doi:
185. Akitami Ichihara, Makoto Ubukata, Sadao Sakamura (1980).
Synthesis of Plumbagin by the Retro-Diels-Alder Reaction.
Agricultural and Biological Chemistry (Japan) 44(1): 211–213.
186. Gotthard Wurm, Uwe Geres, Hans Schmidt (1981). Untersuchungen an 1,4-Naphthochinonen,
3. Mitt. Rationelle Synthesen des Plumbagins und seiner Homologen.
Archiv der Pharmazie 314(10): 861–867. doi: 10.1002/ardp.19813141010
187. Hans Möhrle, Hubertus Folttmann (1988). Ein weiterer Zugang zum Plumbagin.
Archiv der Pharmazie 321(5): 259–261. doi: 10.1002/ardp.19883210504
188. Joseph William Henry Lugg, Alexander Killen Macbeth, Frank Lovelock Winzor (1937).
The colouring matter of *Drosera whittakeri*. Part V. The constitution of droserone.
Journal of the Chemical Society (Resumed) 1937: 1597–1600. doi: 10.1039/JR9370001597
189. Myron S. Whelen (1941). Process for the Preparation of Naphthazarin Intermediate.
U.S. Pat. 2238959 (E.I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware).
190. D.R.P. 111683 (1900). (Lucius & Brüning). {Zwischenprodukt mit ZnCl₂ abscheiden als Zinksalz}
Friedlaender Band 6, S. 444
191. D.R.P. 101371 (1897). (BASF).
{Zwischenprodukt mit SnCl₂ reduzieren -> Diaminodioxynaphthalin}
Friedlaender Band 5, S. 317

192. D.R.P. 101372 (1897). (BASF).
{Das in Lösung vorhandene Zwischenprodukt oxidieren -> Oxidationsprodukt}
Friedlaender Band 5, S. 319
193. D.R.P. 108551 (1897). (BASF).
{Diaminodioxynaphthalin in alkalischer Lösung oxidieren mit Luft}
Friedlaender Band 5, S. 318
194. K.Y. Chu (1977). . Ph. D. Thesis, University of Leeds.
195. Horst L.K. Schmand, Hartmut Kratzin, Peter Boldt (1976). Chinonsynthesen, VI. Synthese eines 1,5-Naphthochinons; zur Struktur des Naphthazarins und zur Stabilität von Chinonen. Justus Liebigs Annalen der Chemie 1976(9): 1560–1576. doi: 10.1002/jlac.197619760905
196. Paul Friedlaender (1901). Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige – An der Hand der systematisch geordneten und mit kritischen Anmerkungen versehenen Deutschen Reichs-Patente dargestellt. Fünfter Theil 1897–1900, S. 242. Verlag von Julius Springer, Berlin.
197. Gerald O. Dudek, Stanley M. Bloom (1971). Tautomerism in 1,5-Dianilino-4,8-naphthoquinones. The Journal of Organic Chemistry 36(1): 235–237. doi: 10.1021/jo00800a061
198. Hidejiro Nishikawa (1962). Biochemistry of Filamentous Fungi. XIII. Metabolites of *Helicobasidium mompa* TANAKA. Part I. Isolation of Crystalline Constituents. Agricultural and Biological Chemistry (Tokyo) 26(10): 696–698. doi:
199. Motoji Kawasaki, Fuyuhiko Matsuda, Shiro Terashima (1986). Total syntheses of (+)-nogarene and (+)-7,8-dihydronogarene. Tetrahedron Letters 27(19): 2145–2148. doi:
200. Ying Guo, Si-Zhe Ji, Cheng Chen, Hong-Wei Liu, Jian-Hong Zhao, Yu-Lin Zheng, Ya-Fei Ji (2014). A ligand-free, powerful, and practical method for methoxylation of unactivated arylbromides by use of the CuCl/HCOOMe/MeONa/MeOH system. Research on Chemical Intermediates 41(11): 8651–8664. doi: 10.1007/s11164-014-1917-x
201. Elias A. Couladouros, Alexandros T. Strongilos, Vassilios P. Papageorgiou, Zoi F. Plyta (2002). A New Efficient Route for Multigram Asymmetric Synthesis of Alkannin and Shikonin. Chemistry – A European Journal 8(8): 1795–1803. doi: 10.1002/chin.200235231
doi: 10.1002/1521-3765(20020415)8:8<1795::AID-CHEM1795>3.0.CO;2-V
202. Yasuhiro Tanoue, Akira Terada, Kazuhiko Torisu, Hiroshige Taniguchi (1989). Monosubstituted Tetramethoxynaphthalenes. Bulletin of the Chemical Society of Japan 62(4): 1211–1214. doi: 10.1246/bcsj.62.1211
203. Ernest Alexander Braude, John S. Fawcett (1953). 1,4-NAPHTHOQUINONE. In: Organic Syntheses, Vol. 33, p. 50; Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, p. 698 (1963).
204. Arthur Israel Vogel (1957). A Text-Book of Practical Organic Chemistry – Including Qualitative Organic Analysis, Third Edition, p. 746. Longman Group Limited, London.
205. Johann Grohlig, Rudolf Wagner (2005). Naphthoquinones. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
206. Henri Ulrich, Reinhard Richter (1977). Die para-Chinone der Benzol- und Naphthalin-Reihe. In: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Vierte Auflage (Hrsg. Eugen Müller, Christoph Grundmann), Band VII/3a, Chinone, Teil I, S. 832. Georg Thieme Verlag, Stuttgart
207. George A. Kraus, Junwon Kim (2002). Direct Synthesis of 5-Substituted Naphthoquinones. The Journal of Organic Chemistry 67(7): 2358–2360. doi: 10.1021/jo010647h
208. Melvin D. Rozeboom, Inga Mai Tegmo-Larsson, Kendall Newcomb Houk (1981). Frontier Molecular Orbital Theory of Substituent Effects on Regioselectivities of Nucleophilic Additions and Cycloadditions to Benzoquinones and Naphthoquinones. The Journal of Organic Chemistry 46(11): 2338–2345. doi: 10.1021/jo00324a026

209. Otto Diels, Kurt Alder (1929). Synthesen in der hydroaromatischen Reihe, VI. Mitteilung, Kurt Alder und Gerhard Stein: Über partiell hydrierte Naphtho- und Anthrachinone mit Wasserstoff in γ - bzw. δ -Stellung. (Mitbearbeitet von Paul Pries und Hans Winkler).
Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft 62(8): 2337–2372, 2357.
doi: 10.1002/cber.19290620872
210. Kimio Hamamura, Chiaki Seki, Masayuki Konishi (1995).
Preparation Process of Naphthoquinone Derivative and Intermediate for the Preparation thereof.
United States Patent 5,412,124 (Eisai Chemical Co., Ltd., Ibaraki, Japan)
211. Kunio Okahara, Kiku Murata (1942).
Synthesis of 2-Methyl-1,4-naphthoquinone with Diene-synthesis (in Japanese).
Nippon Kagaku Kaishi (Tokyo) 63(10): 1354–1360.
~ (1942). Journal of the Chemical Society of Japan 63(10): 1354–1360
212. Gasirat Tririya, Murray Zanger (2004). Synthesis of Anthracyclinone Precursor:
5,12-Dihydroxy-1,3,4-trihydronaphthacene-2,6,11-quinone.
Synthetic Communications 34(17): 3047–3059. doi: 10.1081/SCC-200028508
213. Abdul^(?) Latif (1959). Isolation of a vitamin-K-activity compound from the leaves of
Lawsonia sp. Chemical composition of the air-dried leaves.
The Indian Journal of Agricultural Sciences 29(23): 147–150. doi:
214. Louis Frederick Fieser (1948).
Naphthoquinone Antimalarials. III. Diene Synthesis of 1,4-Naphthoquinones.
Journal of the American Chemical Society 70(10): 3165–3174. doi: 10.1021/ja01190a003
215. Amolak Chand Jain, Thiruvenkata Rajendra Seshadri (1952).
A New Synthesis of Menaphthone and Lawsone. Proceedings of the Indian Academy of
Sciences – Section A 35(5): 233–241. doi: 10.1007/BF03172502
216. Bernd Eistert, Robert Müller (1959). Reaktionen von α -Dicarbonylverbindungen und Chinonen
mit Diazoalkanen, III. Hydroxy-naphthochinone aus Triketo-indan und Diazoalkanen.
Chemische Berichte 92(9): 2071–2074. doi: 10.1002/cber.19590920917
217. Rudolph John Anderson, Melvin S. Newman (1933). The Chemistry of the Lipids of Tubercle
Bacilli. XXXIV. Isolation of a Pigment and of Anisic Acid from the Aceton-soluble Fat of the Human
Tubercle Bacillus. The Journal of Biological Chemistry 101(3): 773–779. doi:
218. Rudolph John Anderson, Melvin S. Newman (1933). The Chemistry of the Lipids of Tubercle
Bacilli. XXXV. The Constitution of Phthiocol, the Pigment Isolated from Human Tubercle Bacillus.
The Journal of Biological Chemistry 103(1): 197–201. doi:
219. Rudolph John Anderson, Melvin S. Newman (1933). The Chemistry of the Lipids of Tubercle
Bacilli. XXXVII. The Synthesis of Phthiocol, the Pigment of the Human Tubercle Bacillus.
The Journal of Biological Chemistry 103(2): 405–412. doi:
220. Louis Frederick Fieser (1940). Convenient Procedures for the Preparation of Antihemorrhagic
Compounds. The Journal of Biological Chemistry 133(2): 391–396. doi:
221. D. Stanley Tarbell, George P. Scott, Alexander D. Kemp (1950).
4,5-Benzotropolone and Related Compounds.
Journal of the American Chemical Society 72(1): 379–382. doi: 10.1021/ja01157a102
222. Harold Burton, Percy F.G. Praill (1952).
Acylation Reactions Catalysed by Strong Acids. Part VI. A Comparison of Zinc Chloride and
Perchloric Acid as Catalysts for the Thiele Acetylation of Quinones.
Journal of the Chemical Society (Resumed) 1952: 755–759. doi: 10.1039/JR9520000755
223. Hans-Jörg Kallmayer (1974). Synthese und Eigenschaften alkylierter Aminonaphthochinone.
Archiv der Pharmazie 307(10): 806–814. doi: 10.1002/ardp.19743071014
224. Kazuhiro Maruyama, Seiichi Arakawa (1977). Photochemistry of Epoxyquinones. 1.
Photochemical Reactions of 2-Alkyl-2,3-epoxy-2,3-dihydro-1,4-naphthoquinones with Hydrogen
Donors. The Journal of Organic Chemistry 42(24): 3793–3799. doi: 10.1021/jo00444a002

-
225. Friedrich Weygand (1942). Eine neue Isonaphthazarin-Synthese. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft Abteilung B* 75(5): 625–626. doi: 10.1002/cber.19420750530
226. Friedrich Weygand, Kurt Vogelbach, Konrad Zimmermann (1947). Synthesen von 2.3-Dioxy-naphthochinonen aus substituierten *o*-Phthalaldehyden und Glyoxal. *Chemische Berichte* 80(5): 391–401. doi: 10.1002/cber.19470800504
227. Theodor Diehl, Victor Merz (1878). Ueber Derivate des α -Naphthochinons. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 11(2): 1314–1325, 1322. doi: 10.1002/cber.18780110212
228. Theodor Zincke, Anton Ossenbeck (1899). Ueber Isonaphthazarin, Tetraoxynaphthalin und Tetraketohydronaphthalin. *Justus Liebig's Annalen der Chemie* 307(1): 1–28, 11. doi: 10.1002/jlac.18993070102
229. Elias A. Couladouros, Alexandros T. Strongilos (2006). Naphtho-1,4-quinones. In: *Science of Synthesis: Houben-Weyl Methods of Molecular Transformations – 5th ed., Category 4: Compounds with Two Carbon-Heteroatom-Bonds: Vol: 28: Quinones and Heteroatom Analogues* (edited by Axel G. Griesbeck et al.), 28.3 Product Class 3, p. 217–219. Georg Thieme Verlag, Stuttgart. ISBN: 978-3-13-118791-8; doi: 10.1055/sos-SD-028-00226
230. Jian Gang ZHANG, Qun LU, Wen Hu DUAN, Jun Cao CAI (2005). New asymmetric synthesis of alkannin and shikonin. *Chinese Chemical Letters* 16(4): 465–467. doi:
231. Sandra Breyer (2010). Synthese, Funktionalisierung und Wirkoptimierung natürlicher Chinone. Dissertation, Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth.
232. Ronald Hunter Thomson (1971). *Naturally Occuring Quinones, Second Edition, Chapter 4, Naphthoquinones*, pp. 198–367. Academic Press Inc., London. ISBN: 0-12-689650-X
233. Ronald Hunter Thomson (1987). *Naturally Occuring Quinones III*. Chapman & Hall, London.
234. Valery P. Glazunov, Alla Ya. Tchizhova, M.I. Shuvalova, Victor Ph. Anufriev (2001). Chemistry of naphthazarin derivatives 7. Determination of structure of substituted 2,6(7)-dihydroxynaphthazarins by UV and IR spectroscopy. *Russian Chemical Bulletin, International Edition* 50(1): 88–94. doi: 10.1023/A: 1009581319518
235. Valery P. Glazunov, Alla Ya. Yakubovskaya, Nataly D. Pokhilo, N.V. Bochinskaya, Victor Ph. Anufriev (2003). Chemistry of naphthazarin derivatives. 9. Direct observation of prototropic tautomerism of (poly)hydroxynaphthazarins by IR spectroscopy. *Russian Chemical Bulletin C/C of Izvestiia-Akademiia Nauk Seriia Khimicheskaiia* 52(1): 198–207.
236. Alla Ya. Yakubovskaya, Nataly D. Pokhilo, Valery P. Glazunov, Victor Ph. Anufriev, Georgy B. Elyakov (2004). Chemistry of naphthazarin derivatives 12. Synthesis and investigation of prototropic tautomerism of 3-(alk-1-enyl)-2-hydroxynaphthazarins. *Russian Chemical Bulletin International Edition* 53(11): 2626–2633. doi: 10.1007/s11172-005-0164-0
237. Stefan Bräse, Arantxa Encinas, Julia Keck, Carl F. Nising (2009). Chemistry and Biology of Mycotoxins and Related Fungal Metabolites. *Chemical Reviews* 109(9): 3903–3990. doi: 10.1021/cr050001f
238. Kurt Brass, Richard Pfluger, Kurt Honsberg (1936). Über Tetraoxy-dibenzo-thianthrendichinon; mit einem Beitrag zur Chemie des Naphthazarins. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Berlin) Abteilung B* 69(1): 80–87. doi: 10.1002/cber.19360690114
239. Gulseren Pekin, Markus Ganzera, Serdar Senol, Erdal Bedir, Kemal Sami Korkmaz, Hermann Stuppner (2007). Determination of Naphthazarin Derivatives in Endemic Turkish *Alkanna* Species by Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography. *Planta Medica* 73(3): 267–272. doi: 10.1055/s-2007-967110
240. İsmail Hakki Akgün, Markus Ganzera, Canan Sevimli, Serdar Senol, Kemal Sami Korkmaz, Erdal Bedir (2009). Determination of naphthazarin derivatives in seventeen Turkish *Alkanna* species by RP-HPLC using UV and MS for detection. *Chromatographia* 70: 963–967. doi:
241. Raymond Greayer Cooke, Alexander Killen Macbeth, Frank Lovelock Winzor (1939). Absorption Spectra of Some Naturally-occurring Naphthaquinones and their Derivatives. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1939(5): 878–884. doi: 10.1039/JR9390000878

-
242. Hans Brockmann, Hartwig Greve, Axel Zeeck (1971).
peri- π -Acyloxywanderung bei Acyloxy-Naphthochinonen-(1.4) durch Diazomethan-Addition.
Tetrahedron Letters 12(22): 1929–1933. doi: 10.1016/S0040-4039(01)96745-0
243. Bernard Iwao Shiratori (1966). {Redox potentials of naphthazarin derivatives}.
Thesis, University of Hawaii.
244. The Merck Index. M. J. O'Neil (Ed.) (2006). Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals
(12th edition). Merck Research Laboratories. Whitehouse Station, NJ.
Monograph number: 253; 5282; 7697;
245. Richard E. Moore, Harjit Singh, Clifford W.J. Chang, Paul J. Scheuer (1966). Sodium borohydride
reduction of spinochrome A. Removal of phenolic hydroxyls in the naphthazarin system.
The Journal of Organic Chemistry 31(11): 3638–3645. doi: 10.1021/jo01349a039
246. Victor Ph. Anufriev, Vyacheslav L. Novikov, Galina V. Malinovskaya, Valery P. Glazunov (1997).
A convenient method for the selective alkylation of /2-OH groups of 2(3)-hydroxyjuglones and
hydroxynaphthazarins. Synthetic Communications 27(1): 119–126. doi:
247. Nataly D. Pokhilo, V.A. Denisenko, Victor F. Anufriev (2014). Chemistry of Naphthazarin
Derivatives. Transesterification Selectivity of Naphthazarin Methoxy Derivatives.
Russian Journal of Organic Chemistry 50(5): 647–653. doi: 10.1134/S1070428014050054
~ Zhurnal Organicheskoi Khimii 50(5): 661–667.
248. Carlos Sieiro, Angela Sanchez, Pilar Prados (1982). Electron Spin Resonance and Visible-U.V.
spectroscopic Study of the Charge-Transfer Complexes between Chloronaphthazarin Derivatives
and DMSO. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy 38(12): 1329–1332.
doi: 10.1016/0584-8539(82)80134-7
249. Ernest Merian (1959). Chemie der Aminonaphthochinone.
Chimia 13(6): 181–212. doi:
250. Peter Pan Tieh Sah, Wilhelm Brüll, Herbert Holzen (1940). Notiz über eine einfache und
praktische Reaktionsfolge für die Darstellung von 2-Methyl-1,4-naphthochinon aus Naphthalin.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft Abteilung B 73(7): 762–762.
doi: 10.1002/cber.19400730708
251. Stanley M. Bloom, Gerald O. Dudek (1970).
Spectroscopic study of keto-enol equilibria – XII: Reduced amino-naphthoquinones.
Tetrahedron 26(6): 1267–1274. doi: 10.1016/S0040-4020(01)92996-5
252. Hans Bosshard, Werner Bossard (1967).
Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Naphthoxidinreihe. DE 1234893 B (Geigy AG)
253. Saul Patai (Ed.) (1974). The Chemistry of the Quinonoid Compounds, Part 1 and Part 2.
John Wiley & Sons Ltd., New York.
254. Saul Patai, Zvi Rappoport (Eds.) (1988). The Chemistry of the Quinonoid Compounds, Volume 2,
Part 1 and Part 2. John Wiley & Sons Ltd., New York.
255. Houben-Weyl, Vol. 7 (3a).
256. Mario F. Sartori (1963). Heterocyclic Quinones from 2,3-Dichloro-1,4-naphthoquinone.
Chemical Reviews 63(3): 279–296. doi: 10.1021/cr60223a005
257. Ian^(?) Baxter, Bruce^(?) A. Davies (1971). Synthesis of Heterocyclic Quinones.
Quarterly Review of the Chemical Society (London) 25(2): 239–263. doi: 10.1039/QR9712500239
258. Bal Dattatraya Tilak (1971). Naphthoquinonoid Dyes and Pigments.
In: Krishnasami Venkataraman (Ed.). The Chemistry of Synthetic Dyes, Volume V, pp. 1–57.
Academic Press, Inc., New York and London.
259. Stanley Morton Bloom, M. Green, E. Martin Idelson, Myron^(?) S. Simon (1978).
The Dye Developer in the Polaroid Color Photographic Process.
In: Krishnasami Venkataraman (Ed.). The Chemistry of Synthetic Dyes, Volume VIII, pp. 331–387.
Academic Press, Inc., New York and London.

-
260. John Griffiths (2006). Benzoquinone and Naphthoquinone Dyes. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
261. Hager (5.) I, 701; 4. 175 ff.
262. NIIR Board of Consultants & Engineers (2005).
The Complete Book on Natural Dyes & Pigments, p. 329–330.
Asia Pacific Business Press Inc., Kamla Nager, Delhi (India).
263. Kee Chang Huang (1999). The Pharmacology of Chinese Herbs, Second Edition, p. 423–425.
CRC Press LLC, Boca Raton - London - New York - Washington D.C. ISBN: 978-0-849316654
264. Weici Tang, Gerhard Eisenbrand (2013). Chinese Drugs of Plant Origin – Chemistry, Pharmacology, and Use in Traditional and Modern Medicine, p. 613–619.
Springer-Verlag, Berlin etc. – 1056 pages. ISBN: 978-3-642-73741-1
265. B. Singh, P.M. Sahu, S.C. Jain, S. Singh (2004). Estimation of naphthaquinones from *Arnebia hispidissima* (Lehm.) DC. *in vivo*. I. anti-inflammatory screening.
Phytotherapy Research 18(2): 154–159. doi: 10.1002/ptr.1385
266. Römpp – Lexikon Chemie (Hrsg. J. Falbe, M.Regitz), 10. Auflage.
Georg Thieme Verlag, Stuttgart – New York (1997).
267. Hans Musso, Ilse Seeger (1960). Über Wasserstoffbrücken, III.
Über die OH-Banden im IR-Spektrum von Hydroxy-naphthochinonen.
Chemische Berichte 93(4): 796–802. doi: 10.1002/cber.19600930408
268. John Buckingham (Editor) (1996). Dictionary of Organic Compounds, Sixth edition,
Volume Eight, pp. . Chapman and Hall, London. ISBN: 978-0-41254-090-5
269. Melchior Fehlmann, Alfred Niggli (1965). Die Struktur des Blattfarbstoffes Cordeauxia-Chinon.
Helvetica Chimica Acta 48(2): 305–308. doi: 10.1002/hlca.19650480207
270. Katja Dockendorff (2003). Naturstoffe aus Färbe- und Heilpflanzen.
Dissertation; Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth.
271. Vassilios P. Papageorgiou (1980).
Naturally Occuring Isohexenylnaphthazarin Pigments: A New Class of Drugs.
Planta medica – Journal of Medicinal Plant Research 38(3): 193–203. doi:
272. Vassilios P. Papageorgiou (1978).
Wound healing properties of naphthaquinone pigments from *Alkanna tinctoria*.
Experientia 34(): 1499–1501. doi: 10.1007/BF01932375
273. Hiroshi Tanaka, Takeo Yoshioka, Yasutaka Shimauchi, Akihiro Yoshimoto, Tomoyuki Ishikura,
Hiroshi Naganawa, Tomio Takeuchi, Hamao Umezawa (1984).
Regio-specific Total Synthesis of (±)-2-Hydroxyaklavinone.
Tetrahedron Letters 25(31): 3351–3354. doi: 10.1016/S0040-4039(01)81382-4
274. David S. Larsen, Richard J. Stoodley (1990). An Enantioselective Synthesis of (+)-Bostrycin
Leading to a Revision of the Absolute Configuration of its Natural Antipode.
Tetrahedron 46(13–14): 4711–4732. doi: 10.1016/S0040-4020(01)85591-5
275. Christopher J. Burns, Melvyn Gill, Simon Saubern (1991). Pigments of Fungi. XXI
Synthesis of (±)-6-Demethoxyaustrocortirubin.
Australian Journal of Chemistry 44(10): 1427–1445. doi: 10.1071/CH9911427
276. Christopher J. Burns, Melvyn Gill (1991). Pigments of Fungi. XXII
Synthesis of (±)-Austrocortirubin and Related Tetrahydroanthraquinones.
Australian Journal of Chemistry 44(10): 1447–1458. doi: 10.1071/CH9911447
277. Vyacheslav L. Novikov, Nadezhda N. Balanyova, Alexander M. Moiseenkov, Georgy B. Elyakov
(1992).
Bulletin of the Russian Academy of sciences, Division of Chemical Science 46(): 4711–4732.
~ (1992). Izvestia Akademii nauk, Serii khimicheskaja ...

278. Victor Ph. Anufriev, Sergey G. Polonik, Nataly D. Pokhilo, Nadezhda N. Balanyova (2003). Chemistry of naphthazarin derivatives. 11. Trisubstituted hydroquinone derivatives in the preparative synthesis of naphthazarins. Russian Chemical Bulletin 52(10): 2247–2250. doi: 10.1023/B:RUCB.0000011886.03785.bd
279. Fritz Mayer (1924). Chemie der organischen Farbstoffe, Zweite Auflage, S. 173. Verlag von Julius Springer, Berlin.
280. François-Zacharie Roussin (1861). Dérivés colorés de la binitronaphtaline; extrait d'une. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 52: 967–969.
~ (1861). Ueber die gefärbten Abkömmlinge des Binitronaphtalins. Polytechnisches Journal (Dingler) 160: 448–449.
~ (1861). On the Artificial Production of Alizarine. The Chemical News (Crookes) 3(78): 329–330.
281. Matthew Carey Lea (1861). On the Production of new Coloring Matters by Decomposition of Nitronaphtaline and Dinitronaphtaline. The American Journal of Science and Arts (Silliman), Second Series, 32(95): 211–213. doi: 10.2475/ajs.s2-32.95.211
282. Auguste Laurent (1835). Sur la Nitronaphtalase, la Nitronaphtalèse et la Naphtalase. Annales de Chimie et de Physique, Ser. 2, 59: 376–397, 381–383.
283. Louis Troost (1861). Répertoires de chimie appliquée 3: 796– . (?)
Bulletin de la Société Chimique de Paris 4: 74– .
Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie (Hermann Kopp, Heinrich Will) – Für 1861, S. 644.
284. François-Zacharie Roussin (1861). Alizarine artificielle. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 52: 1033–1036.
~ (1861). Künstliche Darstellung des Alizarins. Polytechnisches Journal (Dingler) 160: 450–452.
285. François-Zacharie Roussin (1861). Dérivés colorés de la naphaline. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 52: 1177–1178.
286. François-Zacharie Roussin (1861). Nitronaphtaline. Naphtylamine et ses dérivés colorés. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 52: 796–798.
287. Eugène-Théodore^(?) Jacquemin (1861). Note sur la réduction de la binitronaphtaline par l'acide sulfurique et le zinc. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 52: 1180–1182.
288. Charles R.C. Tichborne (1861). . Chem. New 97: 197– . (?)
289. Gerald Booth (2005). Nitro Compounds, Aromatic. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
290. Heinz-Ulrich Blank, Friedrich Duerholz, Guido Skipka (1976). Dinitronaphtaline. DE 2517437 (Bayer AG, Leverkusen)
291. Paul Friedländer (1899). Ueber die Umlagerung von 1.8- und 1.5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosnaphtole. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 32(3): 3528–3532, 3531. doi: 10.1002/cber.189903203132
292. Jean-François Persoz (1861). Faits pour servir à l'histoire de la naphtaline. Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences 52: 1178–1180.
293. Ludwig Darmstädter, Hermann Wichelhaus (1869). IV. Ueber Abkömmlinge des Naphtalins. Annalen der Chemie und Pharmacie (Wöhler, Liebig, Kopp) 152(3): 298–311, 301. doi: 10.1002/jlac.18691520305
294. António Augusto de Aguiar, Alexander G. Bayer (1871). Zur Geschichte des Naphtazarins. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 4(1): 251–253. doi: 10.1002/cber.18710040190
295. Ludwig Darmstädter, Hermann Wichelhaus (1868). Ueber das Dinitronaphtalin. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1(1): 274–275. doi: 10.1002/cber.186800101125

-
296. António Augusto de Aguiar, Alexander G. Bayer (1871).
Zur Geschichte des Naphtazarins. Zweite Mittheilung.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 4(1): 438–441. doi: 10.1002/cber.187100401147
297. António Augusto de Aguiar (1869). Ueber Dinitronaphtalin.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 2(1): 220–221.
doi: 10.1002/cber.186900201105
298. António Augusto de Aguiar (1872). Ueber Nitronaphtaline. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 5(1): 370–376. doi: 10.1002/cber.187200501110
299. Rudolf Nietzki (1906). Chemie der organischen Farbstoffe, 5. Auflage, S. 96–98.
Verlag von Julius Springer, Berlin.
300. Charles Gassmann (1896). Zur Kenntniss des Peridinitronaphtalins. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 29(2): 1243–1246, 1244. doi: 10.1002/cber.18960290216
301. Paul Pascal (1920).
Bulletin de la Société chimique de France, 4e serie, Mém. 27: 388–390.
302. Herbert Henry Hodgson, John Walker (1933).
Preparation of Pure 1:5- and 1:8-Dinitronaphthalene and of 5-Nitro-1-naphthylamine.
Journal of the Chemical Society (Resumed) 1933(): 1346–1348. doi: 10.1039/JR9330001346
303. Carl Liebermann (1870). Ueber Naphtazarin.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 3(2): 905–907. doi: 10.1002/cber.18700030271
304. Carl Liebermann (1872). Ueber Naphtazarin.
Annalen der Chemie und Pharmacie 162(3): 328–336, 330. doi: 10.1002/jlac.18721620213
305. Rudolf Bauer, Heinrich Wieland (1918). Reduktion und Hydrierung organischer Verbindungen, S. 247–249. Verlag von Otto Spamer, Leipzig.
306. D.R.P. 102552 ().
In: Paul Friedlaender (1904). Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, Sechster Teil 1900–1902, S. 320. Verlag von Julius Springer, Berlin.
307. Myron S. Whelen (1942). Process of Purifying 1-Nitro-Anthraquinone.
U.S. Pat. 2302729 A. (to E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Delaware).
308. Otto Lange (1912). Die Schwefelfarbstoffe – ihre Herstellung und Verwendung, S. 137.
Verlag von Otto Spamer, Leipzig.
309. Paul Friedlaender (1895). Ueber eine Reaction der α -Nitronaphtalin-3.8-disulfosäure.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 28(2): 1535–1537.
doi: 10.1002/cber.18950280268
310. Carl Graebe (1899).
Ueber Umlagerung von 1.8- und von 1.5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosnaphtole.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 32(3): 2876–2880.
doi: 10.1002/cber.18990320347
311. Paul Friedlaender (1899).
Ueber die Umlagerung von 1.8- und 1.5-Dinitronaphtalin in Nitronitrosnaphtole.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 32(3): 3528–3532.
doi: 10.1002/cber.189903203132
312. D.R.P. 82574 (1895) (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld).
Verfahren zur Darstellung beizenähnlicher Farbstoffe aus $\alpha_1\alpha_3$ -Dinitronaphtalin mittelst konc. Schwefelsäure und Borsäure. In: Paul Friedlaender (1899). Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, Vierter Theil 1894–1897, S. 347.
313. D.R.P. 84892 (1895) (A. Oesinger & Co. in Strassburg i.E.).
Verfahren zur Darstellung des Naphtazarins. In: Paul Friedlaender (1899). Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, Vierter Theil 1894–1897, S. 347.

-
314. D.R.P. 90414 (1896) (Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.). Verfahren zur Darstellung eines in Alkalien mit gelber Farbe löslichen Körpers aus $\alpha_1\alpha_4$ -Dinitronaphtalin. In: Paul Friedlaender (1899). Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, Viertes Theil 1894–1897, S. 342–343.
315. D.R.P. 91391 (1897) (Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.). Verfahren zur Darstellung eines in Alkalien mit gelber Farbe löslichen Körpers aus $\alpha_1\alpha_3$ -Dinitronaphtalin. In: Paul Friedlaender (1899). Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, Viertes Theil 1894–1897, S. 343–344.
316. Christian Schiel (2002). Photochemische Acylierung von Chinonen und ihre solartechnische Anwendung, Kapitel 4.1.3.1 Darstellung von Chinonen, S. 30–33. Dissertation, Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld.
317. D.R.P. 71386 (Bayer). In: Paul Friedlaender (1896). Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, Drittes Theil 1890–1894, S. 271. Verlag von Julius Springer, Berlin.
318. Gaetano Charrier, Giulio Tocco (1923). *Gazzetta Chimica Italiana* 53: 431–436.
319. D.R.P. 102070 (). In: Paul Friedlaender (1901). Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, Fünftes Theil 1897–1900, S. 501.
320. David X. Klein (1939). Process for the Preparation of Naphthazarin Intermediate. U.S. Pat. 2,238,938 A (to E.I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del.)
321. Constantin Neudecker (1930). Über die Constitution des Naphtazarinzwischenprodukts. Inaugural-Dissertation ... der Bayer. Julius-Maximilians Universität Würzburg zur Erlangung der Doktorwürde – 40 Seiten. Referent: Otto Dimroth.
322. Walter Stockar (1942). Zur Darstellung des Naphthazarins und seiner Kondensationsprodukte mit aromatischen Aminen. Promotionsarbeit, ETH-Zürich, S. 15–24, 35, 36. Schulthess & Co., Zürich.
323. Hans Eduard Fierz-David, Walter Stockar (1943). Zur Kenntnis des Naphthazarins. *Helvetica Chimica Acta* 26(1): 92–98. doi: 10.1002/hlca.19430260114
324. Richard Möhlau, Hans Theodor Bucherer (1926). *Farbenchemisches Praktikum, Zugleich Einführung in die Farbenchemie und Färbereitechnik*, 3. Auflage, S. 233. Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin - Leipzig.
325. Galotti, Galimberti (1933). *Annali di Chimica applicata (Roma)* 22: 600
326. Johann Grolig, Rudolf Wagner (2005). Naphthoquinones. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7th Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
327. D.B. Andrews et al. (1948). FIAT Final Report No. 1313: German Dyestuffs and Dyestuff Intermediates Including Manufacturing Processes, Plant Design, and Research Data. Vol. 2: Dyestuff Processes and Engineering Data, p. 208. Joint Intelligence Objectives Agency, Washington.
328. D.R.P. 76922 (1894) (Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.). Verfahren zur Darstellung von Naphtazarin aus $\alpha_1\alpha_4$ -Dinitronaphtalin. In: Paul Friedlaender (1899). Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige, Viertes Theil 1894–1897, S. 344–345. Verlag von Julius Springer, Berlin.
329. Paul Friedländer, L. Silberstein (1902). Über Oxyderivate des Naphtochinons. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* 23(6): 513–533, 518. doi: 10.1007/BF01525050
330. Carl Graebe (1904). III. Ueber die Umwandlung der Nitronaphtaline in Nitrosoderivate des Naphtols. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 335(1–2): 139–144. doi: 10.1002/jlac.19043350105

331. Carl Graebe, Adam Oeser (1904). IV. Ueber 4,5- und 4,8-Nitrosnitro-1-naphtol.
Justus Liebigs Annalen der Chemie 335(1–2): 145–156. doi: 10.1002/jlac.19043350106
332. D.R.P. 77330 (1894) (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld).
Verfahren zur Darstellung von Naphtazarin.
In: Paul Friedlaender (1899). Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter
Industriezweige, Vierter Theil 1894–1897, S. 346. Verlag von Julius Springer, Berlin.
333. D.R.P. 114264 ().
In: Paul Friedlaender (1904). Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter
Industriezweige, Sechster Teil 1900–1902, S. 439. Verlag von Julius Springer, Berlin.
334. D.R.P. 134705 ().
In: Paul Friedlaender (1904). Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter
Industriezweige, Sechster Teil 1900–1902, S. 439–440. Verlag von Julius Springer, Berlin.
335. D.R.P. 138105 ().
In: Paul Friedlaender (1904). Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter
Industriezweige, Sechster Teil 1900–1902, S. 441. Verlag von Julius Springer, Berlin.
336. D.R.P. 79406 (1894) (Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh.).
Verfahren zur Darstellung von Naphtazarin aus $\alpha_1\alpha_4$ -Dinitronaphtalin.
In: Paul Friedlaender (1899). Fortschritte der Theerfarbenfabrikation und verwandter
Industriezweige, Vierter Theil 1894–1897, S. 345–346. Verlag von Julius Springer, Berlin.
337. Otto Lange (1912). Die Schwefelfarbstoffe – ihre Herstellung und Verwendung, S. 137.
Verlag von Otto Spamer, Leipzig.
338. Wilhelm Will (1895). Ueber Nitroverbindungen des Naphtalins.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 28(1): 367–379.
doi: 10.1002/cber.18950280189
339. Wilhelm Will (1895). Naphtazarin aus δ -Tetranitronaphtalin (1.2.5.8).
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 28(2): 2234–2235.
doi: 10.1002/cber.189502802201
340. Carl Liebermann (1895). Ueber Naphtazarin.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 28(2): 1455–1458.
doi: 10.1002/cber.18950280248
341. Theodor Diehl, Victor Merz (1878). Ueber die Naphtopikrinsäure und einige Derivate derselben.
Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 11(2): 1661–1667.
doi: 10.1002/cber.187801102114
342. Robert Sponagel (1942). Untersuchungen über die Nitrierung des Naphthalins.
Promotionsarbeit, ETH-Zürich, S. 82–85.
343. Joseph Chatt, W. Palmer Wynne (1943). 1:3:5:7-Tetranitronaphthalene and the Isomeric
Tetranitro-derivatives obtained from 2:6-Dinitronaphthalene by Nitration.
Journal of the Chemical Society (Resumed) 1943: 33–36. doi: 10.1039/JR9430000033
344. Herbert Henry Hodgson, Edward R. Ward (1947). A Theoretical Discussion of
Further Substitution in Disubstituted Naphthalenes. Part III – The Further Nitration of the
Dinitro-naphthalenes. Journal of the Society of Dyers and Colourists 63(5): 141–144.
doi: 10.1111/j.1478-4408.1947.tb02462.x
345. D.R.P. 454762 (). (I. G. Farbenindustrie)
346. D.B. Bruce, A.J.S. Sorrie, R.H. Thomson (1953).
Reactions in Fused Aluminium Chloride – Sodium Chloride.
Journal of the Chemical Society (Resumed) 1953: 2403–2406. doi: 10.1039/JR9530002403
347. Chika Kuroda, Mizu Wada (1938). The Studies on the Constitution of Shikonin. Part II.
Synthesis of Alkyl Derivates of Naphthazarin, Naphthopurpurin and Their Related Compounds.
Scientific Papers of the Institute of Physical and Chemical Research (Tokyo) 34: 1740–1761.

348. Taft Yutaka Toribara, Arthur Louis Underwood (1949).
Preparation of Alkannin and Naphthazarin for Use as Reagents for Beryllium.
Analytical Chemistry 21(11): 1352–1356. doi: 10.1021/ac60035a013
349. George^(?) Baddeley, S.M. Makar, (Miss) Mary^(?) G. Ivinson (1953).
Interaction of β -Aroylacrylic Acids and Aluminium Chloride.
Journal of the Chemical Society (Resumed) 1953: 3969–3971. doi: 10.1039/JR9530003969
350. Hans Waldmann, Ernst Ulsperger (1950).
Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf mehrkernige Polyoxychinone.
Chemische Berichte 83(2): 178–181. doi: 10.1002/cber.19500830212
351. Hans Waldmann, Hermine Mathiowetz (1930). Über Halogenchinizarine.
Journal für praktische Chemie 126(10): 250–256. doi: 10.1002/prac.19301260119
352. Giovanni Sartori, Franca Bigi, Gino Goffredi, Raimondo Maggi, Roberto Portioli, Giuseppe Casnati (1993). A Direct Route for the Regioselective Synthesis of Hydroxylated Aromatic Cycloalkanediones. *Journal of Chemical Research* 8: 2061–2079. doi:
353. Giovanni Sartori, Raimondo Maggi (2010).
Advances in Friedel-Crafts Acylation Reactions – Catalytic and Green Processes.
CRC Press – Taylor & Francis Group, Boca Raton – 216 Pages. ISBN: 978-1-420067927
354. John R. Lewis, John Paul (1977). A Convenient Synthesis of Naphthazarin and Naphthopurpurin.
Zeitschrift für Naturforschung B 32(12): 1473–1475. doi: 10.1515/znb-1977-1220
355. Parkash C. Arora, Paul Brassard (1967). Synthesis of some disubstituted naphthazarins.
Canadian Journal of Chemistry 45(1): 67–73. doi: 10.1139/V67-012
356. D.B. Bruce, Ronald Hunter Thomson (1955). Quinones. Part V. The Chemistry of Naphthazarin.
Journal of the Chemical Society (Resumed) 1955(4): 1089–1096. doi: 10.1039/JR9550001089
357. Jabbar Khalafy, J. Malcolm Bruce (2002). Oxidative dehydrogenation of 1-tetralones:
Synthesis of juglone, naphthazarin, and α -hydroxyanthraquinones.
Journal of Science, Islamic Republic of Iran 13(2): 131–139. doi:
358. H. Lloyd Jones, Robert A. Osteryoung (1975).
Organic Reactions in Molten Tetrachloroaluminate Solvents.
In: J. Braunstein, Gleb Mamantov, G.P. Smith (Editors) (1975).
Advances in Molten Salt Chemistry, Volume 3, Chapter 3, pp. 136–149. Plenum Press, New York.
359. James A. Moore, Michael Rahm (1961).
The Synthesis of 6-Hydroxy-1,3,4,5-tetrahydrobenz[cd] indole.
The Journal of Organic Chemistry 26(4): 1109–1111. doi: 10.1021/jo01063a033
360. P.J. Beraudiat, J. Coillard, C. Mentzer (1952).
Bulletin de la Société Chimique de France (1952), 64
361. Charles T. West, Stephen J. Donnelly, Dale A. Kooistra, Michael P. Dole (1973).
Silane Reductions in Acidic Media. II. Reductions of Aryl Aldehydes and Ketones by Trialkylsilanes in Trifluoroacetic Acid. A Selective Method for Converting the Carbonyl Group to Methylene.
The Journal of Organic Chemistry 38(15): 2675–2681. doi: 10.1021/jo00955a022
362. Ying Peng, Wen Zhou, Min Zhang, Cheng-dong Wang, Qian Chen, Sheng-jie Jiang, Shao-shun Li (2011). A convenient and efficient synthesis of naphthazarin.
Journal of Chemical Research 35(1): 24–25. doi: 10.3184/174751911X12964930076669
363. Atta-ur-Rahman (1994). Studies in Natural Products Chemistry, Volume 14, Stereoselective Synthesis (Part I), pp. 58–64. Elsevier, Amsterdam.
364. Francisco Fariña, Manuel Lora-Tamayo, C. Suarez (1959).
A New Method for the Preparation of Naphthazarins.
Tetrahedron Letters 1(19): 9–13. doi: 10.1016/S0040-4039(01)99471-7
365. Francisco Fariña, Manuel Lora-Tamayo, C. Suarez (1963).
Aplicacion de la sintesis dienica a la obtencion de naftazarinas. (?).
Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química (Madrid) Ser. B 59(3): 167–178.
Chemical Abstracts 59: 9921 (1963)

366. Ananthakrishnan Sankaranarayanan, Sampatraj B. Chandalia (2006).
Process Development of the Synthesis of 3,4,5-Trimethoxytoluene.
Organic Process Research & Development 10(3): 487–492. doi: 10.1021/op0502248
367. William Henry Bentley, Rona Robinson, Charles Weizmann (1907).
3-Hydroxyphthalic and 3-Methoxyphthalic Acids and their Derivatives.
Journal of the Chemical Society Transactions 91(5): 104–112, 107. doi: 10.1039/CT9079100104
368. Yongchun Pan, Zhonghua Peng (2000).
A convenient synthesis approach to 1,5-diiodonaphthalene derivatives.
Tetrahedron Letters 41(23): 4537–4540. doi: 10.1016/S0040-4039(00)00700-0
369. M. Carmen Carreño, José Luis García Ruano, Gema Sanz, Miguel A. Toledo, Antonio Urbano (1995). N-Bromosuccinimide in Acetonitrile: A Mild and Regiospecific Nuclear Brominating Reagent for Methoxybenzenes and Naphthalenes.
The Journal of Organic Chemistry 60(16): 5328–5331. doi: 10.1021/jo00121a064
370. A.H. Carter, E. Race, Frederick Maurice Rowe (1942). The Bromination of 1:5-Dihydroxy- and 1:5-Diacetoxy-naphthalene, 5-Methoxy-1-naphthol, and 1:5-Dimethoxynaphthalene.
Journal of the Chemical Society (Resumed) 1942: 236–239. doi: 10.1039/JR9420000236
371. Arnold Zweig, Arthur H. Maurer, Bernard George Roberts (1967). Oxidation, Reduction, and Electrochemiluminescence of Donor-Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.
The Journal of Organic Chemistry 32(5): 1322–1329. doi: 10.1021/jo01280a009
372. Alexander McKillop, Barrie D. Howarth, Ryszard J. Kobylecki (1974). A Simple and Inexpensive Procedure for the Preparation of Phloroglucinol and Phloroglucinol Trimethyl Ether.
Synthetic Communications 4(1): 35–43. doi: 10.1080/00397917408062052
373. Ai-Hong Zhao, De-Feng Xu, Zhuo Wen, Zhen Rao, Shao-Shun Li (2007).
A convenient synthesis of 2-Formyl-1,8:4,5-bis(methylenedioxy)naphthalene.
Journal of Chemical Research 2007(11): 647–648. doi: 10.3184/030823407X266216
374. Akira Terada, Yasuhiro Tanoue, Akira Hatada, Hiroshi Sakamoto (1987).
Synthesis of Shikalkin (\pm Shikonin) and Related Compounds.
Bulletin of the Chemical Society of Japan 60(1): 205-213. doi: 10.1246/bcsj.60.205
375. Yasuhiro Tanoue, Akira Terada (1988). The 2- or 6-(α -Hydroxyalkyl- and α -Oxoalkyl)-5,8-dimethoxy-1,4-naphthoquinones from the Oxidative Demethylation of 2-(α -Hydroxyalkyl- and α -Oxoalkyl)-1,4,5,8-tetramethoxynaphthalenes with Cerium(IV) Ammonium Nitrate, and the Further Demethylations to Naphthazarins.
Bulletin of the Chemical Society of Japan 61(6): 2039-2045. doi: 10.1246/bcsj.61.2039
376. Ileana Menegazzo, Giancarlo Sandona, Stefano Moro, V. Sheeba, Giuseppe Zagotto (2000).
A versatile synthesis of the 1,4-dihydroxynaphthoquinone nucleus.
Tetrahedron Letters 41(34): 6631–6634. doi: 10.1016/S0040-4039(00)01041-8
377. Peyton Jacob III, Patrick S. Callery, Alexander T. Shulgin, Neal Castagnoli Jr. (1976).
A Convenient Synthesis of Quinones from Hydroquinone Dimethyl Ethers. Oxidative Demethylation with Ceric Ammonium Nitrate.
The Journal of Organic Chemistry 41(22): 3627–3629. doi: 10.1021/jo00884a035
378. Barbara Horowska, Zofia Mazerska, Andrzej Ledochowski, Gloria Cristalli, Palmarisa Franchetti, Sante Martelli (1988).
Synthesis and cytotoxic activity of aziridinyl-1,4-naphthoquinones and naphthazarins.
European Journal of Medicinal Chemistry 23(1): 91–96. doi: 10.1016/0223-5234(88)90173-0
379. Victor Ph. Anufriev, Galina V. Malinovskaya, Vyacheslav L. Novikov, Nadezhda N. Balanyova, Sergey G. Polonik (1998). The Reductive Dehalogenation of Halo-Substituted Naphthazarins and Quinizarins as a Simple Route to Parent Compounds.
Synthetic Communications 28(12): 2149–2157. doi: 10.1080/00397919808007029

380. Kenji Hayakawa, Mariko Aso, Ken Kanematsu (1985).
Site-selective Diels-Alder reactions of 1,4,5,8-naphthodiquinones with anthracenes and successively with cyclopentadiene: electronic effects vs. steric effects.
Journal of Organic Chemistry 50(12): 2036–2040. doi: 10.1021/jo00212a006
381. ?
382. Rubing Wang, Xiaogang Zheng, Wen Zhou, Ying Peng, Mengyuan Zhu, Shaoshun Li (2010).
An efficient synthesis of 2-formyl-1,4,5,8-tetramethoxynaphthalene.
Journal of Chemical Research 34(9): 520–521. doi: 10.3184/030823410X12843836823191
383. Reginald G.R. Bacon, S.C. Rennison (1969). Metal Ions and Complexes in Organic Reactions.
Part IX. Copper(I)-catalysed Conversion of Aryl Halides into Alkyl Aryl Ethers.
Journal of the Chemical Society C 1969(2): 312–315. doi: 10.1039/J39690000312
384. Defeng Xu, Pengjian Guan, Shaoshun Li (2006).
A Convenient Synthesis of 2-Formyl-1,4,5,8-tetramethoxynaphthalene.
Journal of Chemical Research 2006(12): 779–780. doi: 10.3184/030823406780199677
385. ?
386. Ian M. Godfrey, Melvyn V. Sargent, John A. Elix (1974).
Preparation of Methoxyphenols by Baeyer-Villiger Oxidation of Methoxybenzaldehydes.
Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, 1974: 1353–1354.
doi: 10.1039/P19740001353
387. Wilfred L.F. Armarego, Christina Li Lin Chai (2009). Purification of Laboratory Chemicals, Sixth Edition, p. 312. Butterworth-Heinemann Elsevier Science, USA.
388. Daniel Huppert, Vladimir E. Bondybey, Peter M. Rentzepis (1985). Single Excited Vibrational Level Lifetimes and Energy Dissipation Channels of Large Molecules in Inert Matrices.
The Journal of Physical Chemistry 89(26): 5811–5815. doi: 10.1021/j100272a047
389. Alan Townshend, D.T. Burns, G.G. Buibault, Ryszard Lobinski, Z. Marczenko, E.J. Newman, H. Onishi (Eds.) (1993). Dictionary of Analytical Reagents, p. . Chapman & Hall, London, UK.
ISBN-10: 0412351501 ; ISBN-13: 978-0412351501
390. Kuang Lu Cheng, Keihei Ueno, Toshiaki Imamura (1992).
CRC Handbook of Organic Analytical Reagents, 2nd Edition, p. ? . CRC Press, Boca Raton.
391. Hagers Handbuch der Pharmaceutischen Praxis: Stoffe ???, Band ?, herausgegeben von Franz von Bruchhausen, Hermann Hager, Siegfried Ebel, Eberhard Hackenthal, Ulrike Holzgrabe