

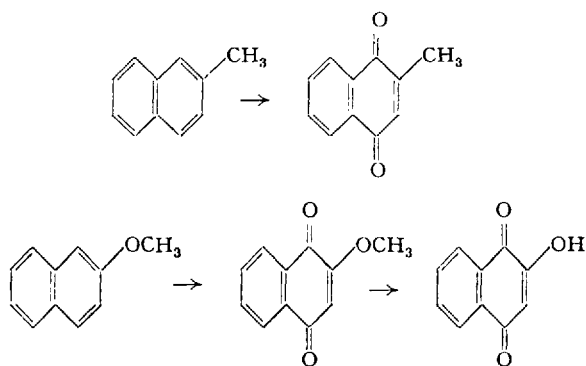
Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

Nouveaux procédés de synthèse de la 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone

Pour effectuer la synthèse de la 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone FIESER a préconisé deux procédés plus ou moins compliqués¹.

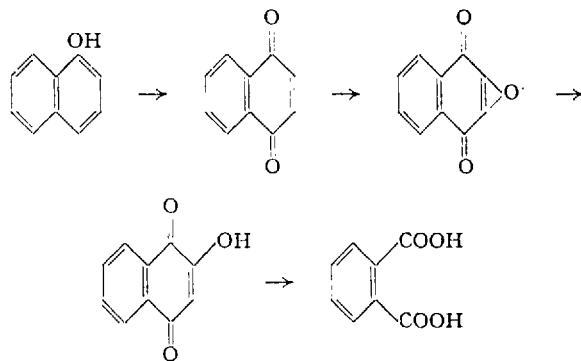
En vue de rechercher une méthode encore plus simple, nous sommes tout d'abord partis du fait que le groupement méthoxy (OCH₃) oriente très souvent les réactions dans le même sens que le méthyle (CH₃). Sachant qu'il est possible d'oxyder le 2-méthyl-naphtalène en 2-méthyl-1,4-naphtoquinone-1,4², nous avons pensé qu'un mécanisme analogue devait permettre la transformation de la néroline en 2-méthoxy-1,4-naphtoquinone, substance facile à déméthyliser et à transformer en 2-oxy-1,4-naphtoquinone.



L'emploi d'anhydride chromique, ou encore de tétracétate de plomb, en milieu acétique, nous a permis effectivement d'isoler la 2-méthoxy-1,4-naphtoquinone. Malheureusement, les rendements en corps cherché sont relativement faibles et des recherches supplémentaires sont encore nécessaires pour transformer ces modes d'oxydation en méthodes de préparation utilisables dans la pratique.

Généralisant alors aux naphthols une technique d'oxydation qui avait déjà permis à BRECHT et ROGERS³ d'obtenir des oxyquinones en partant d'acides phénoliques monocycliques, nous avons traité le β -naphtol par de l'eau oxygénée à 30% en milieu alcalin. Le résultat a été négatif; par contre l' α -naphtol, traité dans les mêmes conditions, nous a fourni des rendements acceptables en 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone. Au cours de cette oxydation, il est nécessaire d'éliminer le sel de sodium de la 2-hydroxy-1,4-naphtoquinone au fur et à mesure de sa formation, car l'action prolongée de H₂O₂ peut aboutir à une rupture de cycle avec formation de quantités plus ou moins importantes d'acide phthalique.

Pour cette dégradation oxydative nous proposons le schéma suivant:



Partie expérimentale

2-méthoxy-1,4-naphtoquinone: C₁₁H₈O₃

a) *Par oxydation chromique.* A une solution glacée de 40 g d'acide chromique dans 75 cm³ d'acide acétique à 80%, ajouter lentement, en agitant, une solution de 13 g de néroline dans 100 cm³ d'acide acétique. Abandonner le mélange à la température ordinaire pendant 4 jours, en agitant de temps en temps, puis ajouter un grand volume d'eau; épuiser la solution verdâtre avec très peu d'éther, dans une ampoule à décantation. Après quelques heures, des cristaux vert-jaunes apparaissent à la surface de séparation du liquide aqueux et de l'éther. Essorés, ces cristaux fondent à 183° et après sublimation donnent naissance à de belles aiguilles jaune-citron. F: 183,5°.

C calculé 70,2%	H calculé 4,25%
C trouvé 69,9%	H trouvé 4,12%

Par mélange de ces cristaux avec un échantillon authentique de 2-méthoxy-1,4-naphtoquinone préparé selon FIESER, le point de fusion n'est pas abaissé.

b) *Par oxydation de la néroline à l'aide du tétracétate de plomb.* 1,58 g de néroline (1/100 de molécule), dissous dans 10 cm³ d'acide acétique, sont additionnés d'une solution acétique de tétracétate de plomb capable de libérer au total 0,03 atomes d'oxygène. Le mélange est abandonné à la température du laboratoire jusqu'à disparition quasi totale de son pouvoir oxydant vis-à-vis de l'iodure de potassium (durée 4 jours environ). A ce moment, le contenu du ballon est versé dans un excès d'eau et le précipité formé est repris par l'éther; la solution étherée est lavée à l'eau. Après avoir chassé le solvant, le résidu est soumis à la sublimation. Cristaux jaunes identiques à ceux obtenus au cours de l'oxydation chromique. F. 183,5°

Rendement: quelques centigrammes seulement.

2-hydroxy-1,4-naphtoquinone (lawsone)

Dissoudre 40 g de soude dans 80 cm³ d'eau, puis ajouter 14,4 g d' α -naphtol (0,1 molécule). Refroidir la solution obtenue et ajouter goutte à goutte 40 cm³ d'eau oxygénée à 130 volumes. Il apparaît au début un précipité blanc et la température du mélange peut atteindre 50°. Quand l'addition de H₂O₂ est terminée, continuer le chauffage au bain-marie à 50°, en agitant continuellement. Le sel de sodium de la lawsone, peu soluble dans la soude, apparaît au bout d'un certain temps, sous forme d'un précipité rouge caractéristique, qui peut être séparé par centrifugation. La solution surnageante est additionnée de 10 g de soude en pastilles et de 10 cm³ d'eau oxygénée. Il se forme ainsi, à 50° et après 12 heures de réaction, une nouvelle quantité de sel sodique. La solution est alors acidifiée avec de l'acide sulfurique dilué et épuisée à l'éther. Le liquide étheré abandonne le reste de la lawsone à une solution de bicarbonate de sodium d'où le produit cherché peut être séparé par acidification. Les eaux-mères concentrées à sec abandonnent un résidu d'acide phthalique recristallisable dans le benzène bouillant (F. 225-230°).

¹ L. FIESER, Org. Synthesis 21, 56 (1948); Amer. Soc. 70, 3165 (1949).

² V. VESELY et J. KAPP, Rec. chim. Trav. Pays-Bas 44, 370 (1925).

³ E.A. BRECHT et C.H. ROGERS, J. Amer. Pharm. Ass. 29, 178 (1940).

Pour purifier la lawsone contenue dans les culots de centrifugation, ces derniers sont dissous dans de l'eau. La solution est acidifiée par HCl et le précipité repris par de l'eau bicarbonatée à chaud. Après filtration, lavage à l'éther et réacidification, il se sépare 6 g de lawsone. F. 188°. Une sublimation sous vide permet d'obtenir des cristaux jaunes, F. 194°, identiques en tous points à la 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone préparée selon FIESER.

D. MOLHO et C. MENTZER

Laboratoire de chimie biologique de la Faculté des sciences, Lyon, le 1^{er} octobre 1949.

Zusammenfassung

Zur Darstellung von 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Lawson) kann man 2-Methoxynaphthalin direkt mit Chromsäureanhydrid oder Bleitetracetat in essigsaurer Lösung oxydieren. Das so erhaltene 2-Methoxy-1,4-naphthochinon kann leicht (nach FIESER) zum 2-Hydroxy-1,4-naphthochinon entmethyliert werden. Leider sind die Ausbeuten dieser Verfahren gering. Eine bessere und praktischere Methode zur Darstellung dieser Verbindung besteht in der Einwirkung von Wasserstoff-superoxyd auf α -Naphthol in wässriger, alkalischer Lösung. Dabei fällt das Natriumsalz des Lawsons als unlöslicher Niederschlag aus, und das Lawson kann auf diese Weise in reinem Zustand erhalten werden.

Über den Feinbau der Zellulose

Seit längerer Zeit wird die Zellulose zur Ergründung ihrer Depolymerisation und Feinstruktur von SVEDBERG und Mitarbeitern systematisch untersucht. Entsprechende zusammenfassende Darstellungen hat SVEDBERG laufend in Vorträgen gegeben¹.

Die Polymolekularität von nitrirten depolymerisierten Zellulosen untersuchte RÄNBY² eingehend mit Hilfe von fraktionierten Fällungen, kombiniert mit ultrazentrifugalen, osmotischen, viskosimetrischen und Diffusionsmessungen. Die hieraus resultierenden Frequenzkurven von technischen Zellulosen (Sulfit- und Sulfatzellstoff) und Baumwolle zeigten neben dem Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) von 1000–3000 kleinere Maxima bei einem DP von 70–100 und ungefähr 200.

Bei Depolymerisationsversuchen mit verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze, wie sie auch NICKERSON und HABRLE³ ausführten, kann festgestellt werden, daß nach einem anfänglich raschen Abbau der weitaus größte Anteil einen DP von ungefähr 100 Glukoseeinheiten (was einer Moleküllänge von ca. 500 Å entspricht) aufweist (Abb. 1). Neben dieser Hauptkomponente ergeben die Frequenzkurven ein kleineres Maximum bei einem DP von ungefähr 200. Nach längeren Hydrolysezeiten wird lediglich der Anteil mit größerem Molekulargewicht zugunsten der Hauptkomponente verringert.

Die Vermutung lag nahe, daß dieses Ergebnis in Zusammenhang mit den strukturellen Regelmäßigkeiten in der Zellulosewand steht und bei der angewandten

partiellen Hydrolyse die Mizellen (= gittermäßig geordnete Bezirke)¹ freigelegt werden, welche schon vor vielen Jahren SCHERRER³ sowie HERZOG und JANCKE⁴ auf Grund röntgenographischer Untersuchungen postulierten⁵. Die später von HENGSTENBERG und MARK⁶,

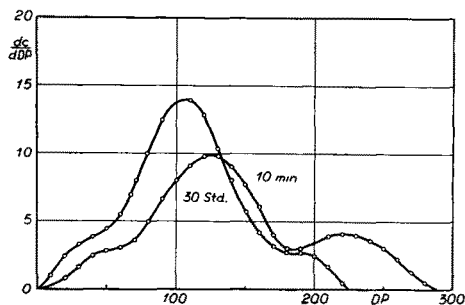


Abb. 1. Frequenzkurven von Baumwolle, 10 Min. und 30 Stdn. mit 2,5 n Schwefelsäure hydrolysiert (Ultrazentrifugierung der fraktionierten Nitrate).

ferner von KRATKY, SEKORA und TREER⁷ röntgenographisch ermittelten Dimensionen der geordneten Bezirke, ergaben eine Dicke von ca. 60 Å und eine Länge von 600 Å als untere Grenze.

Die Vermutung, wonach die Mizellen der Zellulose isolierbar sind, konnte in der Folge durch elektronenoptische und röntgenographische Untersuchungen bestätigt werden.

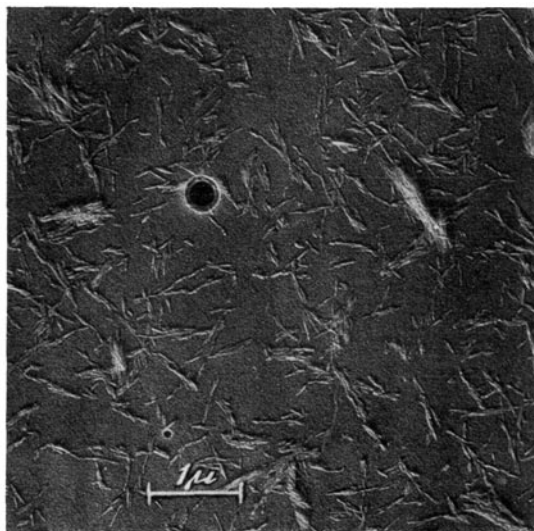


Abb. 2. Hydrolysierte Holzzellulose (12 Stdn. mit 2,5 n Schwefelsäure), präpariert auf anoxydierter Berylliummembran, beschattet mit Goldmanganin.

¹ T. SVEDBERG, Svensk Papperstidning 45, 444 (1942); Cellulosechemie 21, 57 (1943); J. Phys. Coll. Chem. 51, 1 (1947); Svensk Papperstidning 52, 157 (1949).

² Referiert von P. O. KINELL und B. G. RÄNBY in: *Advances in Colloid Science*, Vol. III, im Druck (New York).

³ R. F. NICKERSON und J. A. HABRLE, Ind. Eng. Chem. 39, 1507 (1947).

¹ Wir wollen uns an die von FREY-WYSSLING² eingeführte Definition halten, wonach die geordneten Gitterbezirke in einem submikroskopischen Gelgerüst, wie es bei der Zellulose vorliegt, nicht als «Kristallite», sondern «Mizellen» bezeichnet werden.

² A. FREY-WYSSLING, *Protoplasma* 25, 261 (1936).

³ P. SCHERRER, in: R. ZSIGMONDYS *Lehrbuch der Kolloidchemie* (Leipzig 1920), S. 387.

⁴ R. O. HERZOG und W. JANCKE, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 2162 (1920).

⁵ Auch R. F. NICKERSON und J. A. HABRLE i. c. haben angenommen, daß der von ihnen bei hydrolytischer Spaltung gefundene Grenzpolymerisationsgrad von 280 Glukoseeinheiten den Längen der Mizellen in der Faser entsprechen.

⁶ J. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Krist. 69, 271 (1928).

⁷ O. KRATKY, A. SEKORA und R. TREER, Z. Elektrochem. 48, 587 (1942).