

119. Peter P. T. Sah, Wilhelm Brüll und Herbert Holzen: Notiz über eine einfache und praktische Reaktionsfolge für die Darstellung von 2-Methyl-1.4-naphthochinon aus Naphthalin.

[Aus d. Department of Chemistry d. Fu Jen University, Peking, China.]

(Eingegangen am 31. Mai 1940.)

Nach eingehenden Untersuchungen über die Möglichkeit, aus einfachen Verbindungen das 2-Methyl-1.4-naphthochinon zu synthetisieren, — eine Verbindung, von der erst kürzlich nachgewiesen wurde, daß sie stark anti-hämorrhagisch, somit vitamin-K-aktiv ist¹⁾, — haben wir die anschließend beschriebene Reaktionsfolge als sehr einfach und praktisch gefunden.

Naphthalin wurde nach der Methode von Witt²⁾ zu β -Naphthalin-sulfonsäure sulfuriert. Das trockne Natriumsalz der Sulfonsäure bildete, mit trockenem Kaliumferrocyanid in einem Kupferbehälter unter vermindertem Druck erhitzt, das β -Naphthonitril³⁾, das überdestillierte. Das Nitril gab nach der Hydrolyse mit alkoholischer Natron- oder Kalilauge das Natrium- bzw. Kaliumsalz der β -Naphthalincarbonsäure, welches nach dem Ansäuern mit Salzsäure die freie β -Naphthalincarbonsäure lieferte⁴⁾. Nach dem Umlösen der Säure aus verd. Äthylalkohol wurde mit Bariumhydroxyd ihr Bariumsalz dargestellt. Das trockne Bariumsalz wurde mit Bariumformiat gemischt, innigst zusammengerieben und die Mischung in einem Kupferbehälter unter vermindertem Druck erhitzt, wobei der β -Naphthaldehyd in einer Ausbeute von 50—60% im Destillat erhalten wurde⁵⁾. Der Aldehyd gab nach der Reduktion nach Clemmensen⁶⁾ 2-Methyl-naphthalin, das als Pikrat (gelbe Nadeln aus Äthylalkohol, Schmp. 115—116°), identifiziert wurde. Der freie Kohlenwasserstoff wurde in bekannter Reaktion zu 2-Methyl-1.4-naphthochinon⁷⁾ oxydiert. Aus verd. Methylalkohol umgelöst, bildete es gelbe prismatische Nadeln, die bei 105—106° schmolzen. Durch reduzierende Acetylierung entstand leicht das 2-Methyl-1.4-naphthohydrochinon-diacetat; diese Verbindung stellte nach dem Umlösen aus Petroläther weiße Prismen dar, die bei 112—113° schmolzen.

¹⁾ Ansbacher u. Fernholz, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1924 [1939]; **62**, 155 [1940]; Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2559 [1939]; Almquist u. Klose, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1923 [1939]; Journ. biol. Chem. **130**, 787 [1939]; Thayer u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1932, 2563 [1939]; Tischer u. Sampson, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 2563 [1939].

²⁾ Witt, B. **48**, 751—753 [1915]; J. C. Cain, „The Manufacture of Intermediate-Products for Dyes“, MacMillan & Co., London [1918], S. 167.

³⁾ Derrick u. O. Kamm, Journ. Amer. chem. Soc. **38**, 408 [1916].

⁴⁾ H. M. Chen u. P. P. T. Sah, Journ. Chin. chem. Soc. **4**, 62—68 [1936]; P. P. T. Sah, Journ. Chin. Chem. Soc. **5**, 100—106 [1937]; P. P. T. Sah, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **58**, 454 [1939].

⁵⁾ Vergl. Battershall, A. **168**, 116 [1873]; Behrend u. Ludewig, A. **379**, 352 [1911] (Destillation von Ca-Formiat mit Ca- β -Naphthoat).

⁶⁾ B. **46**, 1840 [1913].

⁷⁾ Fries u. Lohmann, B. **54**, 2918 [1921]; Anderson u. Newmann, Journ. biol. Chem. **103**, 406 [1933]; Smith u. Webster, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 662 [1937]; Fieser u. Mitarbb., Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 3218 [1939].