

262. Friedrich Weygand und Karl Schröder: Über die Oxydation von α -Tetralonen mit Selendioxyd; 3-Methyl-naphthochinon-(1.2).

[Aus d. Kaiser Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1941.)

Im Jahre 1932 wurde das Selendioxyd als spezifisches Oxydationsmittel in die wissenschaftlichen Laboratorien eingeführt¹⁾ 2), nachdem bereits in einem Patent der I. G. Farbenindustrie A.-G.³⁾ bekanntgegeben worden war, daß die Selenige Säure ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel für solche Methyl- bzw. Methylgruppen ist, die an aromatische Ringsysteme gebunden sind. H. L. Riley⁴⁾ und Mitarbeiter erkannten, daß alle aktivierten Methyl- oder Methylgruppen von SeO_2 oxydiert werden. Einige charakteristische Beispiele seien angeführt: 2-Methyl-benzanthron \rightarrow Benzanthron-2-aldehyd⁵⁾; Aceton \rightarrow Methylglyoxal¹⁾ 4); α -Pinen \rightarrow Myrtenal²⁾ 2a); Malonester \rightarrow Mesoxalsäureester⁵⁾; Heptin-(1) \rightarrow 3-Oxy-heptin-(1)⁶⁾; α -Chinaldin \rightarrow Chinolin-aldehyd-(2)⁷⁾ 8) und Chinaldin-carbonsäure-(2)⁸⁾; 2-Methyl-chinoxalin \rightarrow Chinoxalin-aldehyd-(2)⁹⁾ und Chinoxalin-carbonsäure-(2)⁹⁾; Benzo-aza-hydrinden \rightarrow Benzo-aza-hydrindon¹⁰⁾. Auch Dehydrierungen wurden beobachtet, z. B.: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ¹¹⁾; Piperiton \rightarrow Thymol¹²⁾; β -Cyclocitral \rightarrow Safranal¹³⁾; 1.2.3.4-Tetrahydro-acridin \rightarrow Acridin¹⁰⁾; Acetyl-oleanolsäure-methylester \rightarrow Acetyl-dehydrooleanolsäure-methylester¹⁴⁾.

Auf Grund der angeführten Dehydrierungsreaktionen untersuchten wir die Einwirkung von SeO_2 auf 3-Methyl-tetralon-(1) (I), wobei wir das 3-Methyl-naphthol-(1) (VI) zu erhalten hofften. Als Hauptprodukt isolierten wir jedoch zunächst nur das 2-Oxy-3-methyl-naphthochinon-(1.4), das sogen. Phthiocol¹⁵⁾. Zur Deutung dieses unerwarteten Ergebnisses¹⁶⁾ wurden weitere Versuche unternommen, aus denen hervorging, daß als isolierbares Zwischenprodukt eine rote Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_2$ auftritt, die

¹⁾ H. L. Riley, J. F. Morley u. N. A. Ch. Friend, Journ. chem. Soc. London **1932**, 1875.

²⁾ E. Schwenk u. E. Borgwardt, B. **65**, 1601 [1932].

^{2a)} G. Dupont, W. Zacharewicz u. R. Dulou, Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sciences **198**, 1699, [1934]. ³⁾ Engl. Pat. 347743 (C. **1931** II, 2931).

⁴⁾ M. Henze u. R. Müller, Ztschr. physiol. Chem. **214**, 281 [1933]; G. Hahn u. O. Schales, B. **67**, 1816 [1934].

⁵⁾ S. Astin, A. C. C. Newmann u. H. L. Riley, Journ. chem. Soc. London **1933**, 391; R. Müller, B. **66**, 1668 [1933].

⁶⁾ R. Truchet, Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sciences **196**, 706 [1933].

⁷⁾ L. Monti, Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. [6] **18**, 505 [1933].

⁸⁾ M. Henze, B. **67**, 750 [1934].

⁹⁾ W. Borsche u. W. Doeller, A. **537**, 41 [1938].

¹⁰⁾ W. Borsche u. H. Hartmann, B. **73**, 839 [1940].

¹¹⁾ K. F. Armstrong u. R. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1934**, 1650.

¹²⁾ E. Schwenk u. E. Borgwardt, Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1185 [1934].

¹³⁾ R. Kuhn u. G. Wendt, B. **69**, 1549 [1936].

¹⁴⁾ L. Ruzicka u. Mitarb., Helv. chim. Acta **22**, 788 [1939].

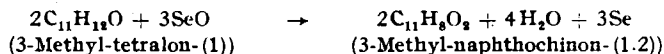
¹⁵⁾ a) R. J. Anderson u. M. J. Newmann, Journ. biol. Chem. **101**, 773 [1933].

b) A. J. Anderson u. M. J. Newmann, Journ. biol. Chem. **103**, 197 [1933].

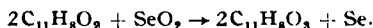
¹⁶⁾ Auf Grund dieser vor 2 Jahren gemachten Beobachtung untersuchte K. Wallenfels (B. **74**, 1428 [1941]) die Einwirkung von SeO_2 auf 5-Oxy-6.7-dimethoxy-3-äthyl-tetralon-(1), ohne allerdings in diesem Falle kryst. Reaktionsprodukte isolieren zu können.

als 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) (IV) erkannt wurde. Dieses wird unter günstig gewählten Bedingungen als Hauptprodukt erhalten, jedoch entstehen stets das 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) und das Phthiocol nebeneinander, da das erstere von SeO_2 weiter zu Phthiocol oxydiert wird, wovon wir uns in einem besonderen Versuch überzeugten.

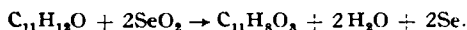
Es liegt somit der seltene Fall vor, daß durch Selendioxyd eine Dehydrierung und eine Einführung von Sauerstoff stattfindet¹⁷⁾:



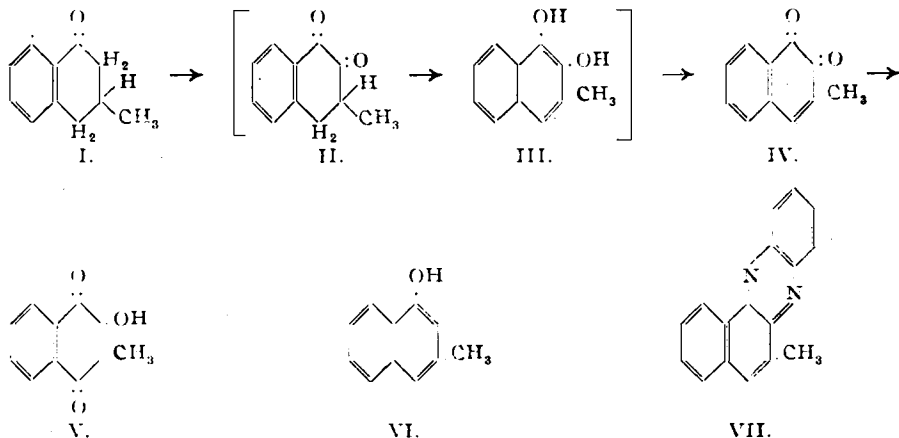
Der weitere Übergang von 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) in das Phthiocol ist eine einfache Oxydation:



Somit findet die Bildung des Phthiocols nach der Gleichung statt:



Man darf annehmen, daß in Übereinstimmung mit der eingangs zitierten, allgemeinen Reaktionsweise das Selendioxyd im 3-Methyl-tetralon-(1) zunächst die durch die benachbarte CO-Gruppe aktivierte $>\text{CH}_2$ -Gruppe der 2-Stellung zu $>\text{CO}$ oxydiert (II). Daraufhin wird Isomerisierung zum 3-Methyl-naphthohydrochinon (III) eintreten, das von der Selenigen Säure über das 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) (IV) in das 2-Oxy-3-methyl-naphthochinon-(1.4) (V) verwandelt wird.



Über das 3-Methyl-naphthol-(1) (VI), das wir durch Dehydrierung von 3-Methyl-tetralon-(1) mit Pt-Kohle bei 230° darstellten, führt die beschriebene Umwandlung von I in IV und V nicht, da bei den entsprechend angestellten Oxydationsversuchen von VI mit SeO_2 weder IV noch V isoliert werden konnte.

Daß das isolierte rote Zwischenprodukt das 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) darstellt, ergibt sich aus den folgenden Beobachtungen: Wie schon erwähnt wurde, kann es durch Oxydation mit SeO_2 in das 3-Methyl-2-oxy-naphthochinon-(1.4) übergeführt werden. Die gleiche Umwandlung gelingt durch

¹⁷⁾ Vergl. 1-Methyl-cyclohexanon \rightarrow 1-Methyl-cyclohexendion (Godchot u. Cauquil, Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sciences **202**, 326 [1936]).

Schütteln der bicarbonathaltigen wäßrig-alkoholischen Lösung oder der Lösung in verd. Natronlauge mit Sauerstoff. Wie das Naphthochinon-(1.2) kondensiert es sich mit *o*-Phenylendiamin zu einem Naphthophenazin, dem 5-Methyl-naphthophenazin (VII) (Schmp. 139—141°). Das 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) wird wie das Naphthochinon-(1.2) durch Schweflige Säure in wäßrigem Alkohol schnell entfärbt. Sein Reduktions-Oxydations-Potential ist $E_0 = +0.542$ V, also etwa gleich hoch wie das von 3.7-Dimethyl-naphthochinon-(1.2)¹⁸⁾. Bei der reduzierenden Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub in Gegenwart von etwas Pyridin (nach Fieser¹⁹⁾) bildet sich das farblose Dihydrodiacetat (Schmp. 152°).

Das 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) ist im Gegensatz zum Stammkörper, dem β -Naphthochinon, eine recht beständige Verbindung. Es schmilzt ohne Zersetzung bei 122—122.5° (Kofler). Aus Alkohol krystallisiert es in ziegelroten Stäbchen (Prismen), aus Benzin (70—80°) in orange Blättchen (flachen Nadeln). Die reinsten Präparate erhält man bei Durchführung der Oxydation von 3-Methyl-tetralon-(1) bei 20—30°. Aber auch die in siedenden Lösungsmitteln gewonnenen Präparate können durch Sublimation im Hochvakuum leicht gereinigt werden. Es soll noch geprüft werden, ob das 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) Vitamin-K-Wirksamkeit besitzt.

Die Art des verwendeten Lösungsmittels übt einen beträchtlichen Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit von 3-Methyl-tetralon durch SeO_2 aus. So nimmt in der Reihe der wasserfreien Alkohole: Methanol, Äthanol, *n*-Propylalkohol, *iso*-Propylalkohol, die Reaktionsgeschwindigkeit zu. In *n*-Butylalkohol ist sie jedoch kleiner als in *iso*-Propylalkohol (vergl. die Tafel). In den gleichen, aber 20% Wasser enthaltenden Alkoholen (mit Ausnahme des *n*-Butylalkohols geprüft, der sich nicht mit so viel Wasser mischt) erhöht sich die Geschwindigkeit gegenüber den wasserfreien Alkoholen abermals (Tafel). Auch in wäßr. Essigsäure (20% Wassergehalt) geht anscheinend die Oxydation von 3-Methyl-tetralon-(1) schneller vor sich als in Eisessig (Versuch bei 25°; ein Teil des SeO_2 war allerdings im Eisessig ungelöst). Über ähnliche Einflüsse des Lösungsmittels auf die Oxydationsgeschwindigkeit von

Tafel.

Lösungsmittel	Ausbeuten in % d. Theorie					
	wasserfrei			mit 20% Wassergehalt		
	3-Methyl-naphthochinon-(1.2)	Phthio-col	Summe	3-Methyl-naphthochinon-(1.2)	Phthio-col	Summe
Methanol	Spur	0.43	0.43	4.75	7.43	12.18
Äthanol.....	7.1	1.52	8.62	23.0	9.03	32.08
<i>n</i> -Propylalkohol	16.0	1.39	17.39	21.6	9.72	31.32
<i>iso</i> -Propylalkohol	25.8	2.05	27.85	27.4	8.95	36.35
<i>n</i> -Butylalkohol	21.2	1.60	22.80	—	—	—

Je 1.6 g 3-Methyl-tetralon-(1) mit 3.3 g SeO_2 in 20 ccm Lösungsmittel 24 Std. bei 30° (vergl. Versuchsteil).

¹⁸⁾ L. F. Fieser u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. **57**, 491 [1935].

¹⁹⁾ L. F. Fieser u. Mitarb., Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 3216 [1939].

Aceton, Methyläthylketon und Methylpropylketon mit SeO_2 als Oxydationsmittel berichteten bereits N. N. Melnikow und M. J. Rokitzkaja²⁰⁾.

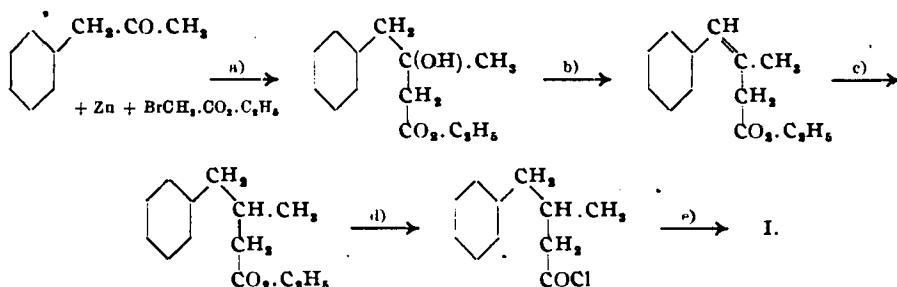
Bei der Einwirkung von SeO_2 auf α -Tetralon wurde bisher weder β -Naphthochinon noch 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) isoliert, wie man hätte erwarten sollen. Statt dessen wurden ein bicarbonatunlöslicher Körper und eine in Bicarbonat lösliche Substanz erhalten, die vermutlich beide der Dinaphthyl-Reihe angehören und die gelegentlich genauer untersucht werden sollen.

Das 2-Methyl-naphthochinon-(1.4) und das 2-Acetyl-naphthol-(1) wurden von SeO_2 in siedendem 80-proz. Alkohol (Reaktionsdauer 2 Stdn.) nicht verändert.

Beschreibung der Versuche.

1) 3-Methyl-tetralon-(1)²¹⁾²²⁾.

Die Darstellung dieser Verbindung folgte im Prinzip dem von W. E. Jones und G. R. Ramage²²⁾ angegebenen Weg. In Einzelheiten arbeiteten wir anders, weshalb wir die einzelnen Stufen beschreiben.



a) Kondensation von Benzyl-methyl-keton mit Bromessigester und Zink nach Réformatski: In einen 2-l-Kolben gab man 104 g Benzyl-methyl-keton, 155 g Bromessigester, 62 g Zink-Blech und 560 ccm wasserfreies Benzol. Mit freier Flamme wurde vorsichtig erhitzt, bis die Umsetzung begann. Wenn die Reaktion zu heftig zu werden drohte, wurde zur Mäßigung kurz in Eiswasser getaucht. Nachdem nur noch mäßiges Sieden zu beobachten war, wurde $\frac{3}{4}$ Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde unter Schütteln in 200 ccm eiskalte 15-proz. Schwefelsäure eingegossen. Man wusch die Benzolschicht mit Wasser und zog die wäbr. Lösungen wieder mit Benzol aus. Die vereinigten Benzollösungen wurden mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde im Vak. destilliert. Es wurden neben wenigen Tropfen Vorlauf 136 g β -Oxy- β -benzyl-buttersäure-äthylester, Sdp.₁₄ 162—164°, erhalten.

b) Chlorierung und Salzsäureabspaltung: Unter Kühlung in einem Wasserbad von 20° wurden 125 g Phosphorpentachlorid anteilweise zu den vorher erhaltenen 136 g Ester gegeben, die sich in einem Claisen-Kolben befanden. Nachdem die Hauptreaktion vorbei war, wobei sich der Kolbeninhalt auf etwa 30° erwärmte, wurde im Ölbad langsam auf 120° erhitzt und $\frac{1}{2}$ Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abdestillieren des Phos-

²⁰⁾ C. 1940 I, 2143.

²¹⁾ J. v. Braun u. A. Stuckenschmidt, B. 56, 1728 [1923].

²²⁾ W. E. Jones u. G. R. Ramage, Journ. chem. Soc. London 1938, 1853.

phoroxychlorids wurde der Rückstand einer fraktionierten Vak.-Destillation unterworfen. Bei 140—150° (Hauptmenge 144—148°) unter 14 mm ging der ungesättigte Ester über. Er wurde nochmals im Vak. bei derselben Temperatur in einer Schliffapparatur destilliert. Ausb. 109 g.

c) Katalytische Hydrierung: 98.5 g Ester wurden in 1 l Methanol bei 20° mit Palladiumkohle und Wasserstoff geschüttelt. Es wurden 10.4 l Wasserstoff aufgenommen (berechnet 10.8 l). Nach dem Verdampfen des Methanols lag ein heller, öliges Rückstand vor, der ohne Reinigung der Verseifung unterworfen wurde.

d) Verseifung und Darstellung des Säurechlorids: Der in der vorigen Stufe erhaltene β -Benzyl-buttersäure-ester wurde in 125 ccm Methanol gelöst. Nach Zugabe von 125 g KOH in 125 ccm Wasser wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Salzsäure angesäuert, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und scharf mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels lagen 85 g ungereinigte Säure vor. Diese wurde mit 85 g Thionylchlorid vermischt und langsam im Ölbad auf 100° erwärmt. Die Temperatur wurde $\frac{1}{2}$ Stde. bei 100° gehalten. Nach dem Abdestillieren der leicht flüchtigen Bestandteile ging das Säurechlorid bei 130—145° (Hauptmenge bei 132—134°) unter 15 mm über. Ausb. 68 g.

e) Ringschluß zum 3-Methyl-tetralon-(1): Die erhaltenen 68 g Säurechlorid wurden in 200 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Dann wurden schnell 50 g gepulvertes Aluminiumchlorid zugefügt. Die Temperatur stieg unter Kühlung im Eisbad auf 30°. Nach Beendigung der Hauptreaktion wurde bis zum Sieden des Schwefelkohlenstoffs erwärmt, abkühlen gelassen, auf Eis + verd. Salzsäure gegeben, in Schwefelkohlenstoff aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet.

Nach dem Abdestillieren wurde im Vak. fraktioniert destilliert. Vorlauf bis 130°/14 mm nur wenige Tropfen, Hauptfraktion 130—140°, davon Hauptmenge 132—136°/14 mm. Ausb. 47.5 g.

Es wurden also aus 104 g Benzyl-methyl-keton 47.5 g 3-Methyl-tetralon-(1) erhalten, die Gesamtausbeute ist jedoch noch um 10% höher, da bei Stufe c (katalytische Hydrierung) nur 90% der in Stufe b erhaltenen Menge an ungesättigtem Ester hydriert worden waren.

Das Dinitrophenylhydrazon des 3-Methyl-tetralons-(1) wurde in Eisessig dargestellt und aus Eisessig umkrystallisiert. Es schmolz bei 241° (Lit. 242°²²).

5.789 mg Sbst.: 12.745 mg CO₂, 2.585 mg H₂O.

Ber. C 59.99, H 4.74. Gef. C 60.04, H 5.00.

2) 2-Oxy-3-methyl-naphthochinon-(1.4) aus 3-Methyl-tetralon-(1).

3.2 g 3-Methyl-tetralon-(1) und 6.7 g Selendioxyd wurden in 20 ccm 80-proz. wäßr. Alkohol $5\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die bei Beginn des Erhitzens sofort einsetzende Selenausscheidung verstärkte sich fortlaufend, und schließlich lag das Selen größtenteils in Klumpen ausgeschieden vor. Beim Abkühlen der heiß filtrierte Lösung schied sich ein gelber Stoff aus, nach dem Trocknen 2.1 g. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wurden 1.6 g 2-Oxy-3-methyl-naphthochinon-(1.2) (Phthiocol) in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 173—174° erhalten. Aus den Mutter-

laugen isolierte man noch 0.1 g Phthiocol. Ausbeute an reiner Substanz 45% d. Theorie.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen wurde in absol. Alkohol etwa die gleiche Ausbeute an Phthiocol erhalten.

3.705 mg Sbst.: 9.530 mg CO₂, 1.430 mg H₂O.

C₁₁H₈O₃ (188.12). Ber. C 70.23, H 4.28. Gef. C 70.15, H 4.32.

2-Acetoxy-3-methyl-naphthochinon-(1.4): Aus dem erhaltenen 2-Oxy-3-methyl-naphthochinon-(1.4) durch Acetylieren mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat. Schmp. 103—104° (Lit. ^{15b}) 101—102°).

3) 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) und 2-Oxy-3-methyl-naphthochinon-(1.4) aus 3-Methyl-tetralon-(1).

1.6 g 3-Methyl-tetralon-(1) und 3.4 g Selendioxyd wurden in 10 ccm absol. Alkohol 30 Min. auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Man filtrierte heiß vom ausgeschiedenen Selen ab und wusch mit 10 ccm absol. Alkohol nach. Die orangefarbene Lösung versetzte man mit 100 ccm Äther und zog mit halbgesättigter Bicarbonatlösung aus. Die dabei erhaltene rote, sodaalkalische Lösung säuerte man mit 18-proz. Salzsäure an. Das auskrystallisierende Phthiocol saugte man nach einigem Stehenlassen im Eisschrank ab. Es wurden 0.80 g vom Schmp. 171—172° erhalten.

Die mit Bicarbonat ausgezogene äther. Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers lag ein orangefarbener, z. Tl. krystallisierender Rückstand vor, der in Benzin (70—80°) heiß gelöst wurde. Beim Stehenlassen im Eisschrank krystallisierten 0.58 g 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) aus. Schmp. 86—95°. Durch Sublimation im Hochvakuum stieg der Schmelzpunkt auf 120—121°, und durch anschließendes Umkrystallisieren aus Ligroin erhöhte er sich nur noch unbedeutend auf 122—122.5° (Kofler).

Führte man den Versuch unter gleichen Bedingungen, jedoch statt in absol. Alkohol in 80-proz. Alkohol durch, so erhielt man 0.280 g Phthiocol und nur 0.25 g 3-Methyl-naphthochinon-(1.2).

Das 3-Methyl-naphthochinon krystallisiert aus absol. Alkohol in ziegelroten Nadeln, aus Benzin wird es in orangefarbenen Blättchen erhalten. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit olivgrüner Farbe, in 2-n. Natronlauge geht es orangerot in Lösung.

Läßt man eine unter dem Mikroskop geschmolzene Substanzprobe erkalten, so findet man beim erneuten Erhitzen den Schmelzpunkt der in Blättchen auskrystallisierten Substanz bei 116°, dann setzt aber wieder Krystallisation ein, und zwar nunmehr in Rechtecken. Einen zweiten Schmelzpunkt beobachtet man bei 122—122.5°. Die Umwandlung der Blättchen in die Rechtecke findet manchmal auch schon vor dem Schmelzen bei 116° teilweise statt (Beobachtungen von Hrn. H. Beinert).

Die Messung des Redoxpotentials wurde von Hrn. W. Möhle durchgeführt. Er fand bei $p_H = 1.24$: $E = +0.471$ V (2.3 mg in 50-proz. Alkohol; 0.1-n. an HCl und 0.2-n. an LiCl; mit Pd-H₂ reduziert und mit *p*-Benzochinon oxydierend titriert). $E_0 = 0.470 + (1.24 \times 0.0581) = +0.524$ V.

3.865 mg Sbst.: 10.855 mg CO₂, 1.615 mg H₂O.

C₁₁H₈O₂ (172.12). Ber. C 76.75, H 4.65. Gef. C 76.60, H 4.68.

4) 2-Oxy-3-methyl-naphthochinon-(1.4) aus 3-Methyl-naphthochinon-(1.2).

a) Durch Oxydation mit Selendioxyd: 0.4 g Selendioxyd wurden in 1 ccm Wasser heiß gelöst. Dann fügte man 4 ccm absol. Alkohol und 0.3 g 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) hinzu. Nach 3-stdg. Erhitzen unter Rückfluß filtrierte man noch heiß vom ausgeschiedenen Selen ab, versetzte das Filtrat mit Äther und zog das gebildete Phthiocol mit halbgesättigter Bicarbonatlösung aus. Die Bicarbonatlösung säuerte man mit 18-proz. Salzsäure an. Es wurden 0.190 g Phthiocol erhalten. Schmp. 172—173°. Aus der äther. Lösung konnten noch geringe Mengen an Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

b) Durch Oxydation mit Sauerstoff in alkalischer Lösung: 0.1 g 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) wurde in 20 ccm absol. Alkohol + 30 ccm Wasser + 10 ccm gesättigter Bicarbonatlösung bei 25° 48 Stdn. unter Sauerstoff geschüttelt. Die Lösung nahm allmählich eine tiefrote Färbung an. Dann wurde angesäuert und das gebildete Phthiocol mit Bicarbonat ausgezogen. Durch Ansäuern wurde es ausgefällt. Man erhielt 0.40 g vom Schmp. 171—172°. Die äther. Lösung enthielt noch unverändertes Ausgangsmaterial.

5) 3-Methyl-naphthochinon-(1.2)-dihydrodiacetat.

0.2 g 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) wurden in 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst. Nach Zugabe von 2 g Zinkstaub und einigen Tropfen Pyridin setzte die reduzierende Acetylierung ein. Es wurde in Eiswasser gekühlt. Man filtrierte, wusch mit Essigsäure heiß nach und versetzte mit Wasser. Nach längerem Stehenlassen im Eisschrank wurde das ausgeschiedene Dihydrodiacetat abgesaugt und nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator 2-mal aus Benzin (70—80°) umkristallisiert. Schmp. 152°.

3.940 mg Sbst.: 10.115 mg CO₂, 1.930 mg H₂O. — 3.845 mg Sbst.: 9.855 mg CO₂, 1.960 mg H₂O.

C₁₅H₁₄O₄ (258.26). Ber. C 69.75, H 5.46. Gef. C 70.02, 69.90, H 5.43, 5.70.

6) Vergleich der Oxydationsgeschwindigkeit von 3-Methyl-tetralon-(1) durch SeO₂ in verschiedenen Lösungsmitteln.

Je 3.3 g Selendioxyd wurden in den in der Tafel angegebenen Lösungsmitteln heiß gelöst. Nach dem Abkühlen setzte man je 1.6 g 3-Methyl-tetralon-(1) zu und schüttelte 24 Stdn. im Thermostaten bei 30°. Dann verdünnte man mit Äther, filtrierte vom ausgeschiedenen Selen ab und schüttelte die äther. Lösung mit Wasser 2-mal aus. Die Waschwässer zog man mit Äther aus. Den vereinigten äther. Lösungen entzog man das gebildete Phthiocol mit Bicarbonat. Durch Ansäuern der Bicarbonatlösungen, Ausäthern und Ausziehen der äther. Lösungen mit wenig 2-n. Natronlauge und Ansäuern der alkal. Lösungen mit konz. Salzsäure erreichte man es, daß das Phthiocol aus möglichst wenig Lösungsmittel auskristallisierte. Nach längerem Stehenlassen im Eisschrank wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeuten an Phthiocol vergl. die Tafel.

Die äther., das 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) enthaltenden Lösungen wurden mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach

dem Verdampfen des Äthers im Vak. wurden die orangefarbenen Rückstände mit wenig Benzin versetzt. Nachdem die Kölbchen über Nacht im Eisschrank gestanden hatten, wurde das auskrystallisierte 3-Methyl-naphthochinon-(1.2) abgesaugt, im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen. Ausbeuten vergl. die Tafel.

7) 5-Methyl-*ang.* naphthophenazin.

0.1 g 3-Methyl-naphthochinon-(1) und 0.1 g *o*-Phenylendiamin wurden in 3 ccm Eisessig langsam bis zum Sieden erwärmt. Die Farbe der zunächst orangefarbenen Lösung hellte sich dabei auf. Nach dem Erkalten wurde das auskrystallisierte Produkt abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Büschelig vereinigte Nadeln. Schmp. 139—141°.

3.900 mg Stbst.: 11.915 mg CO₂, 1.725 mg H₂O.

C₁₇H₁₃N₂ (244.28). Ber. C 83.58, H 4.94. Gef. C 83.32, H 4.95.

Der Fä. E. Merck, Darmstadt, danken wir für die Darstellung einer größeren Menge 3-Methyl-tetralon-(1).

263. Ernst Späth und Karl Eiter: Über die Konstitution des Peucenins (IV. Mitteil. über natürliche Chromone*).

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 13. November 1941.)

Die Meisterwurz, welche die Rhizome von *Peucedanum Ostruthium* Koch. vorstellt, ist besonders reich an verschiedenartigen Cumarinen, deren Struktur wir vor einigen Jahren ermittelt haben. Ein Hauptbestandteil der phenolischen Inhaltsstoffe dieser Droge ist das Ostruthin, das in roher Form durch Behandeln des Ätherauszugs der Meisterwurz mit verd. Kalilauge und Ansäuern der alkalischen Lösung leicht erhalten werden kann. Bei dem Versuch, diese Phenolfraction auf die Anwesenheit einheitlicher Stoffe zu überprüfen, stießen wir auf eine neuartige Verbindung, deren Darstellung, Eigenschaften und Konstitutionsermittlung wir in der vorliegenden Arbeit beschreiben.

Zur Darstellung dieses Stoffes wird durch den Ätherauszug der Meisterwurz 2-proz. Kaliumcarbonatlösung durchtropfen gelassen, um den Hauptteil der Säuren zu entfernen, und hierauf mit 2-proz. KOH die Gesamtheit der phenolischen Verbindungen abgetrennt. Die letzteren werden mit verdünnter Salzsäure abgeschieden, mit Äther aufgenommen und mit 0.5-proz. wäßriger Kalilauge fraktioniert ausgeschüttelt. Bei der Destillation der einzelnen Auszüge im Hochvakuum geht bei 170° (Luftbad) ein leicht krystallinisch erstarrendes Öl über, aus dem eine einheitliche Verbindung erhalten werden konnte. Insgesamt wurden etwas mehr als 0.4 g aus 1.5 kg Meisterwurz gewonnen.

Die neue Verbindung, die wir im Hinblick auf ihre Gewinnung aus einer *Peucedanum*-Art mit dem Namen Peucenin bezeichnen wollen, bildet weiße, sich weich anfühlende, glänzende Krystalle, die im Vakuumröhrchen bei 212° schmelzen. Diese Verbindung ist, wie die übrigen als Fischgifte bekannten

*) Orientierende Versuche über das Peucenin, die aber nicht weit gediehen waren, wurden in den Dissertationen von L. Ensfellner und J. Lintner, die unter der Leitung von E. Späth durchgeführt worden waren, beschrieben.