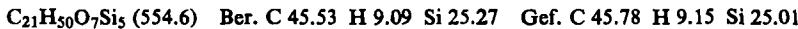


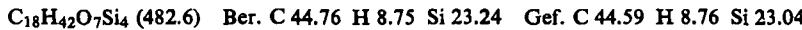
Sirup in *Formamid* gelöst und mit *Trimethylchlorsilan* zur Reaktion gebracht. Ausb. 81% d. Th. Sdp._{0.01} 114–116°, $[\alpha]_D^{20}$: +65° ($c = 3.98$; in Benzol); $d_{20} 1.0394$, $n_D^{20} 1.4484$.



g) *Pentakis-trimethylsilyl-D-galakturonsäure (VII)* entsteht mit *Trimethylchlorsilan* sowohl aus α - als auch aus β -*D-Galakturonsäure*. Ausb. 76% d. Th.; Sdp._{0.001} 112–114°; $[\alpha]_D^{20}$: +10.5° ($c = 3.68$; in Benzol); $d_{20} 0.9735$, $n_D^{20} 1.4388$.



h) *Tetrakis-trimethylsilyl-D-galakturonsäure* wurde entsprechend nach d) gewonnen. Anschließend konnte sie destilliert werden. Sdp._{0.03} 109–116°, $[\alpha]_D^{20}$: +8.5° ($c = 4.74$; in Benzol); $n_D^{20} 1.4402$.



i) Den Methylester zu h) erhielt man durch Umsetzung mit *Diazomethan*. Sdp._{0.06} 101 bis 105°, $[\alpha]_D^{20}$: –12.5° ($c = 2.16$; in Benzol); $d_{20} 1.0273$, $n_D^{20} 1.4392$.



Analytisches

Die Siliciumbestimmungen wurden mit Hilfe der Wurzschnitt-Bombe durchgeführt⁵⁾.

Die Prüfung der Hydrolysebeständigkeit wurde folgendermaßen ausgeführt: In einem Kölben mit aufgesetzter Claisen-Brücke und Tropftrichter wird 1 g Substanz mit 50 ccm Hydrolyseagens zum Sieden erhitzt. Mit dem abdestillierten Wasser geht auch das bei der Hydrolyse gebildete Trimethylsilanol und Hexamethyldisiloxan über (Sdp. 100° bzw. 100.5°). Das abdestillierte Wasser wird aus dem Tropftrichter laufend ersetzt. Sobald nur noch reines Wasser überdestilliert (erkennbar am Klar- und Geruchloswerden des Destillates) und im Kolben nur mehr eine Phase vorhanden ist, gilt die Hydrolyse als beendet.

5) B. WURZSCHMITT und W. ZIMMERMANN, Fortschr. chem. Forsch. 1, 485 [1950].

HEINZ CASSEBAUM und HORST HOFFEREK

α -Aminosäure-Dehydrogenasewirkung und Autoxydation 4- und 5-substituierter β -Naphthochinone¹⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 29. Januar 1959)

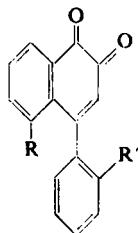
Die Synthese einiger 4- und 5-substituierter β -Naphthochinone wird beschrieben. Über ihre Dehydrogenasewirkung und Autoxydation wird diskutiert.

Frühere Untersuchungen²⁾ über Beziehungen zwischen Konstitution, Redoxpotential, Dehydrogenasewirkung und Autoxydation 4-arylsesubstituierter β -Naphtho-

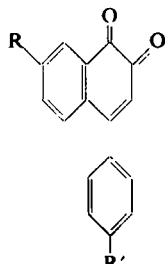
1) Nähere theoret. und experimentelle Einzelheiten vgl. H. HOFFEREK, Dipl. Arbeit Universität Halle (Saale) 1958.

2) H. CASSEBAUM, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 62, 426 [1958].

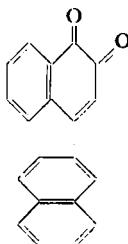
chinone ließen die Vermutung aufkommen, daß die Coplanarität einen Einfluß auf die Autoxydation und evtl. auch auf die Dehydrogenasewirkung besitzt³⁾. Auch die Ursachen für die katalyt. Inaktivität von I waren zu untersuchen. Zur weiteren Klärung wurden deshalb die Chinone II—VII synthetisiert. II, III, V-VII und 5-Methoxy-naphthochinon-(1.2) waren bisher unbekannt.



- I: R = R' = OCH₃
 II: R = OCH₃; R' = H
 III: R = H; R' = OCH₃
 X: R = H; R' = CH₃

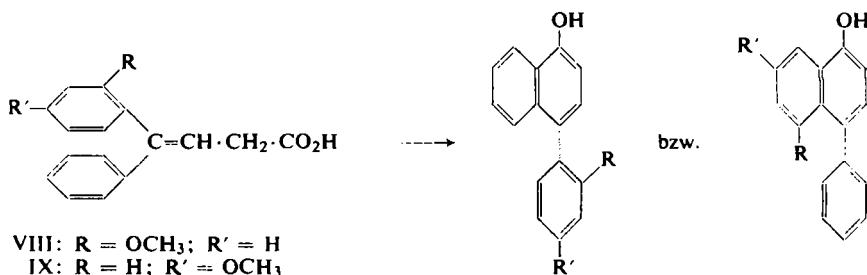


- IV: R = R' = OCH₃
 V: R = OCH₃; R' = H
 VI: R = H; R' = OCH₃



VII

Aus Phenyl-[*o*-methoxy-phenyl]-acetaldehyd⁴⁾ wird durch Döbner-Kondensation γ -Phenyl- γ -[*o*-methoxy-phenyl]-vinylessigsäure (VIII) bereitet^{5,6)}. Die γ -Phenyl- γ -[*p*-methoxy-phenyl]-vinylessigsäure (IX) entsteht bei der Decarboxylierung der entsprechenden Itaconsäure⁷⁾. VIII und IX lassen sich nach BORSCHE⁶⁾ zu einem Gemisch der beiden jeweils möglichen 4-Aryl-naphthole cyclisieren. Die durch Oxydation mit Kaliumnitrosodisulfonat⁵⁾ daraus gebildeten 4-Aryl-naphthochinon-(1.2)-Gemische ließen sich durch fraktionierte Kristallisation trennen. Die Einheitlichkeit wurde papierchromatographisch bewiesen⁸⁾.



- VIII: R = OCH₃; R' = H
 IX: R = H; R' = OCH₃

Das UV-Spektrum von II (Abbild. 1) läßt sich gut aus den Spektren von 4-Phenyl-naphthochinon-(1.2) und 5-Methoxy-naphthochinon-(1.2) zusammensetzen. Über-

- ³⁾ Vgl. W. LANGENBECK, Tetrahedron 3, 185 [1958].
⁴⁾ R. STÖRMER und FR. FRICK, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 23 [1924].
⁵⁾ H. CASSEBAUM, Chem. Ber. 90, 339, 1537, 2876 [1957]; 91, 246 [1958].
⁶⁾ W. BORSCHE, Liebigs Ann. Chem. 526, 1 [1936].
⁷⁾ W. S. JOHNSON und M. W. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 72, 511 [1950].
⁸⁾ Vgl. H. W. WANZLICK, M. LEHMANN-HORCHLER und ST. MOHRMANN, Chem. Ber. 90, 2521 [1957].

einstimmend mit der weit stärkeren sterischen Mesomeriebehinderung schmiegt sich das Spektrum von I eng an diejenigen von 5-Methoxy-naphthochinon-(1.2) und Anisol an. — Das Spektrum von III (Abbild. 1) folgt aus den Spektren von Anisol und

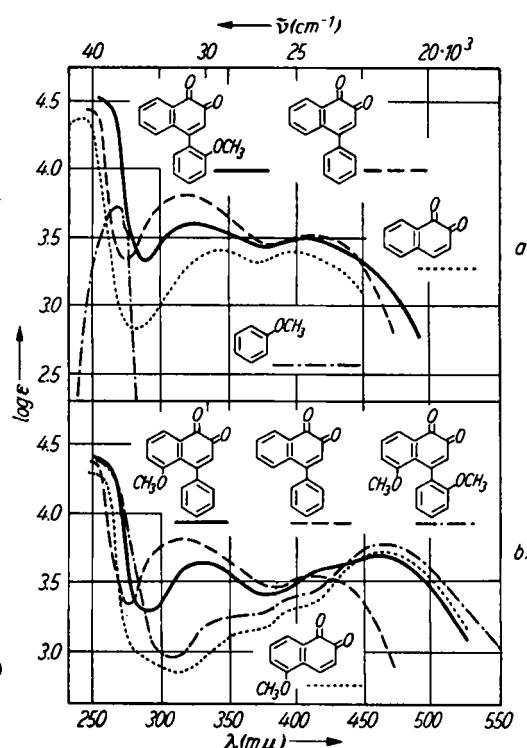
Tab. 1. Farbe und Schmelzpunkte der synthetisierten Chinone

Chinon	Farbe	Schmp. °C
Naphthochinon-(1.2)	orange	115—120 (Zers.)
4-Phenyl-naphthochinon-(1.2)	orange	121—122
III	orange	121—122
VI	orange	129—131
5-Methoxy-naphthochinon-(1.2)	rot	188—190 (Zers.)
II	rot	159
I	rot	163—164
7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)	dunkelrot	165 (Zers.)
V	dunkelrot	195—196
IV	dunkelrot	197—198

Abbild. 1

UV-Spektren in Chloroform von

- a) 4-[*o*-Methoxy-phenyl]-naphthochinon-(1.2) (III) (—), 4-Phenyl-naphthochinon-(1.2) (— — —), Naphthochinon-(1.2) (· · · · ·), Anisol (— · — · —)
- b) 5-Methoxy-4-phenyl-naphthochinon-(1.2) (II) (—), 4-Phenyl-naphthochinon-(1.2) (— — —), 5-Methoxy-4-[*o*-methoxy-phenyl]-naphthochinon-(1.2) (I) (— · — · —), 5-Methoxy-naphthochinon-(1.2) (· · · · ·)



Naphthochinon-(1.2), zeigt aber auch mit demjenigen des 4-Phenyl-naphthochinons-(1.2) eine gewisse Ähnlichkeit. Das Spektrum von V (Abbild. 2) ist gut aus den Spek-

tren von 7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)⁵⁾ und 4-Phenyl-naphthochinon-(1.2) zusammensetbar. Ein recht starker Anteil coplanarer Resonanzstrukturen ist besonders etwa im 390- $\text{m}\mu$ -Bereich des Spektrums von IV (Abbild. 2) zu erkennen. Ähnliche coplanare Strukturen zeigt auch das Spektrum von VI (Abbild. 2) im Bereich von ca. 330–570 $\text{m}\mu$ an. Von 220–330 $\text{m}\mu$ lässt sich aber auch das Spektrum von VI aus denen des Naphthochinons-(1.2) und des Anisols zusammensetzen. Die Chinone besitzen also auch nach den UV-Spektren die ihnen in Tab. 1 zugeordnete Struktur.

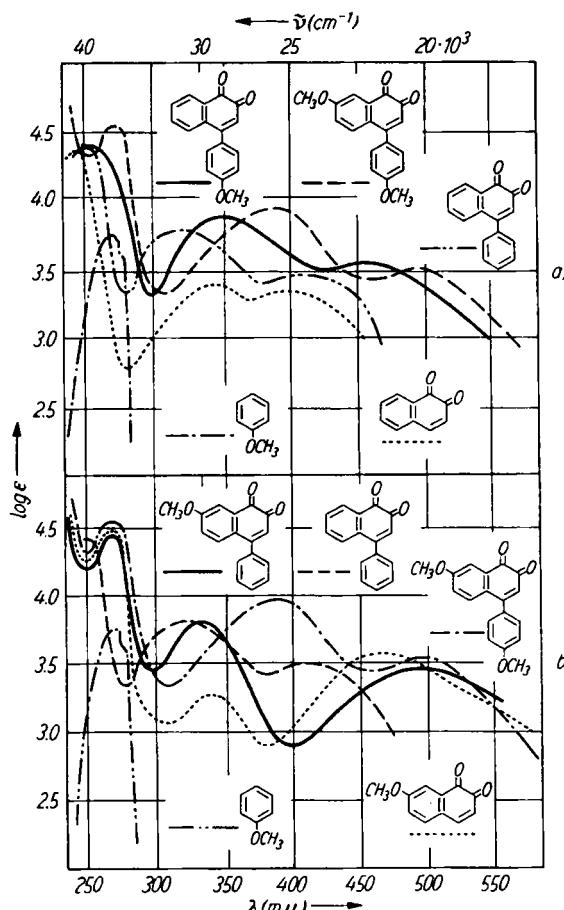


Abbildung. 2
UV-Spektren in Chloroform
von
a) 4-[*p*-Methoxy-phenyl]-
naphthochinon-(1.2)
(VI) (—),
7-Methoxy-4-[*p*-methoxy-
phenyl]-naphthochinon-(1.2)
(IV) (---),
4-Phenyl-naphthochinon-(1.2)
(· · · · ·),
Naphthochinon-(1.2) (· · · · ·),
Anisol (·····)

b) 7-Methoxy-4-phenyl-
naphthochinon-(1.2)
(V) (—),
4-Phenyl-naphthochinon-(1.2)
(---),
7-Methoxy-4-[*p*-methoxy-
phenyl]-naphthochinon-(1.2)
(IV) (--- · · · · ·),
7-Methoxy-naphthochinon-(1.2)
(· · · · ·),
Anisol (·····)

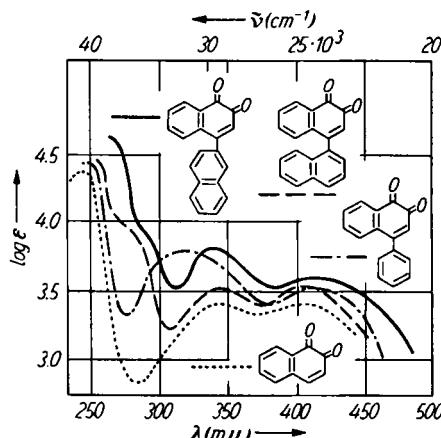
VII wurde analog dem 4-[α -Naphthyl]-naphthochinon-(1.2) aus 4-Brom-1-methoxy-naphthalin und β -Tetralon dargestellt⁵⁾. Auch sein UV-Spektrum (Abbild. 3) lässt sich, wenn auch nicht ganz so gut wie beim 4-[α -Naphthyl]-naphthochinon-(1.2)⁵⁾ aus den Spektren von β -Naphthochinon und Naphthalin zusammensetzen.

Die Synthese von X mißlang¹⁾. Die aus 4-Brom-1-methoxy-naphthalin bereitete Grignard-Verbindung reagierte nicht mit *o*-Methyl-cyclohexanon, und die Nitrierung von 4-[*o*-Tolyl]-naphthalin führte nicht zu kristallinen Produkten¹⁾.

Aus 2-Nitroso-5-methoxy-naphthol-(1)⁹⁾ kann durch Reduktion und anschließende Oxydation das 5-Methoxy-naphthochinon-(1.2) erhalten werden. Bei vergeblichen Versuchen zur Synthese dieses Chinons aus 6-Methoxy-tetralon-(1)⁵⁾ wurde durch dessen Dehydrierung mit Schwefel 6-Methoxy-naphthol-(1) bereitet.

5-Methyl-naphthochinon-(1.2) ist aus 6-Hydroxy-1-methyl-naphthalin, das durch Ätherspaltung des entsprechenden Methyläthers¹⁰⁾ synthetisiert wurde, in guter Ausbeute zugänglich. — Isopropylmagnesiumbromid läßt sich, wahrscheinlich infolge sterischer Hinderung, nicht glatt mit 6-Methoxy-tetralon-(1) umsetzen^{10a)}

Abbild. 3
UV-Spektren in Chloroform
von 4-[β -Naphthyl]-
naphthochinon-(1.2) (VII) (—),
4-[α -Naphthyl]-
naphthochinon-(1.2) (---),
4-Phenyl-
naphthochinon-(1.2) (- - -),
Naphthochinon-(1.2) (.....)



In Tab. 2 sind Redoxpotential und Dehydrogenasewirkung der Chinone angegeben. Sie liegen bei allen 4-Aryl-naphthochinonen-(1.2) mit Ausnahme von I in der gleichen Größenordnung. Es ist in diesem Zusammenhang auffällig, daß von allen geprüften 4-Aryl-naphthochinon-(1.2) nur I sehr fest gebundenes Hydratwasser enthält^{2,5).}

Die Autoxydation der 4-Aryl-naphthochinone-(1.2) gab keine reproduzierbaren Meßwerte. Sie schwankte zwischen 0 und 200 ccm Sauerstoffverbrauch. Da eine Spur von Kupfer(II)-Ionen den Sauerstoffverbrauch ohne Aminosäuren stark erhöht, nehmen wir an, daß das Schwanken der Autoxydationswerte auf eine schwer reproduzierbare Spurenkatalyse zurückzuführen ist. Der Grad der Coplanarität oder die Einführung negativierender Substituenten in den als Substituent fungierenden Arylkern²⁾ sind nach den bisher vorliegenden Messungen also ohne Einfluß auf die Zersetzung des Katalysators.

Die Aminochinonbildung in 5-substituierten β -Naphthochinonen ist nach einer polarographischen Verfolgung der Reaktion infolge der sterischen Hinderung bei 5-Methyl- und 5-Phenyl-naphthochinon-(1.2) weit langsamer als bei 5-Methoxy-naphthochinon-(1.2)¹¹⁾. Umgekehrt ist die Dehydrogenasewirkung von 5-Methyl-naphthochinon-(1.2) und 5-Phenyl-naphthochinon-(1.2) weit größer als bei 5-Methoxy-

⁹⁾ O. FISCHER und C. BAUER, J. prakt. Chem. [2] 94, 17 [1916]; H. E. FIERZ-DAVID, L. BLANGEY und W. v. KRAINICHELD, Helv. chim. Acta 30, 832 [1947].

¹⁰⁾ G. HABERLAND, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1380 [1936].

^{10a)} Vgl. K. RAO und S. DEV, J. Indian chem. Soc. 34, 255 [1957].

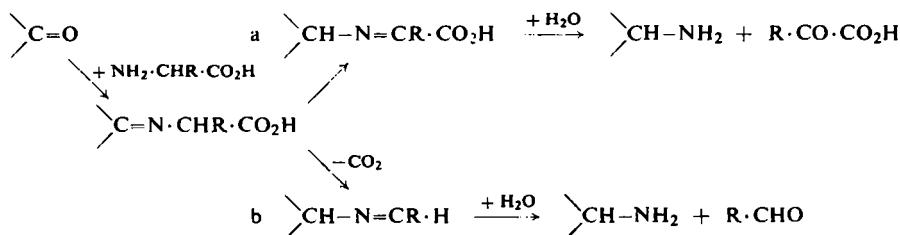
naphthochinon-(1.2). Dieses Ergebnis war nach unseren früheren Arbeiten zu erwarten²⁾.

Tab. 2. Dehydrogenasewirkung, Autoxydation und Redoxpotential von β -Naphthochinonen

Katalysator	Sauerstoffverbrauch				Redox-potential*) (in V)
	mit Alanin nach 1 Stde. cmm	nach 4 Stdn. cmm	ohne Alanin nach 1 Stde. cmm	nach 4 Stdn. cmm	
4-Phenyl-naphthochinon-(1.2)	237	635	0 - 162	15 - 206	0.603
4-[ρ -Methoxy-phenyl]-naphthochinon-(1.2) (III)	231	676	0 - 25	0 - 108	0.580
4-[p -Methoxy-phenyl]-naphthochinon-(1.2) (VI)	221	632	3 - 27	67 - 101	0.580
5-Methoxy-4-phenyl-naphthochinon-(1.2) (II)	223	593	2 - 24 46**) 259**)	57 - 152 146**) 259**)	0.590
7-Methoxy-4-phenyl-naphthochinon-(1.2) (V)	200	561	0 - 4 4**) 146**) 259**)	0 - 70 146**) 259**)	0.580
5-Methoxy-4-[ρ -methoxy-phenyl]-naphthochinon-(1.2) (I)	0 - 15	0 - 60	0 - 11	0 - 34	0.580
7-Methoxy-4-[p -methoxy-phenyl]-naphthochinon-(1.2) (IV)	196	631	0 - 14	36 - 42	0.560
4-[α -Naphthyl]-naphthochinon-(1.2)	204	598	5 - 54	36 - 150	0.570
4-[β -Naphthyl]-naphthochinon-(1.2) (VII)	222	587	18 - 32	82 - 99	0.570
5-Methoxy-naphthochinon-(1.2)	90	168	46	95	0.58
5-Methyl-naphthochinon-(1.2)	240	535	110	212	0.57
5-Phenyl-naphthochinon-(1.2)	226	453	62	139	0.60

*) Die Redoxpotentiale wurden polarographisch²⁾ bestimmt. **) Mit einer Spur CuCl₂.

Es wurde bisher noch nicht geklärt, ob der Abbau der α -Aminosäuren durch α -Chinone oder Isatine in wäßrigem acetatgepuffertem Pyridin auf dem Wege a oder b erfolgt²⁾:



Da sich die Decarboxylierung sehr wahrscheinlich nach dem Mechanismus



vollzieht¹¹⁾, kann der Weg b durch Verestern oder Amidieren ausgeschaltet werden. Aus Tab. 3 ist zu ersehen, daß Glycinester und Glycylpeptide mit etwa der gleichen Geschwindigkeit wie Glycin selbst abgebaut werden. Im Gegensatz dazu wird Alaninester weit schlechter als Alanin selbst dehydriert. Über ähnliche Resultate mit anderen Chinonen unter anderen Meßbedingungen wurde schon von anderen Autoren berichtet^{12, 13)}. Der Abbau der Aminosäuren kann also unter den Meßbedingungen sowohl auf dem Wege a wie auch auf dem Wege b erfolgen. Das Verhältnis, in dem Ketosäuren und Aldehyd entstehen, ist bei Alanin und Glycin sehr unterschiedlich. Daß diese Ergebnisse höchstens teilweise durch Verseifung der Ester zu erklären sind, zeigen Versuche von JAMES¹³⁾ sowie BARRENSCHEEN¹⁴⁾; während aus den Reaktionsprodukten von *o*-Chinonen mit Glycin eine merkliche Menge Glyoxalsäure erhalten werden konnte, entstand aus Alanin unter den gleichen Bedingungen Brenztraubensäure nur in sehr geringen Ausbeuten. Weiterhin entsteht nach KISCH^{12b)} beim Abbau von Peptiden mit *o*-Chinonen nur NH₃ und kein CO₂.

Herrn Professor Dr. W. LANGENBECK danken wir für sein wohlwollendes Interesse an der vorstehenden Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

o-Jod-anisol: Es wurde analog dem *m*-Jod-anisol¹⁵⁾ aus *o-Anisidin* in einer Ausb. von 70–75 % d. Th. erhalten; fast farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₅ 107–110°.

*o-Methoxy-diphenylacetaldehyd*⁴⁾: Eine aus 234 g *o-Jod-anisol* (oder einer äquiv. Menge *o-Brom-anisol*), 24.3 g Magnesium und 600 ccm Äther bereitete Grignard-Lösung läßt man langsam unter Rühren in eine Lösung von 68 g *Benzoylcarbinol* (Schmp. 85–86°) in 600 ccm Äther eintropfen. Nach üblichem Zersetzen mit konzentrierter NH₄Cl-Lösung wird der Äther abdestilliert. Über Nacht kristallisiert das *o-Methoxy-a,a-diphenyl-äthylenglykol* (aus Wasser farblose Nadeln, Schmp. 96°) aus. Es wird auf dem Tonteller abgepreßt (53 g = 43.4 % d. Th.).

53 g des rohen Glykols werden mit 800 ccm frisch bereiteter 2.5*n* NaHSO₃-Lösung eine Stde. unter Rückfluß gekocht. Die beim Abkühlen im Eis/Kochsalz-Bad ausfallende Hydrogensulfitverbindung des Aldehyds wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Sie wird durch einstündiges Erwärmen mit 20-proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad zersetzt. Nach dem Ausäthern und Trocknen der Ätherschicht mit CaCl₂ wird der Aldehyd durch Destillation isoliert. Ausb. 24 g eines zähflüssigen, angenehm riechenden Öls, Sdp.₁₆ 198–200° (Ausb. 48 % d. Th., bez. auf das Glykol, und 21.2 % d. Th., bez. auf Benzoylcarbinol).

*γ -Phenyl- γ -[*o*-methoxy-phenyl]-vinylessigsäure (VIII)*: Aus 24 g *o-Methoxy-diphenylacetaldehyd* wurden durch Kondensation mit *Malonsäure*, wie bereits für Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-acetaldehyd⁵⁾ beschrieben ist, 16 g (56.3 % d. Th.) rohe Säure in farblosen, krist. Flocken erhalten. Eine Reinigung über den Methylester war nicht nötig. Nach Umkristallisieren aus 50-proz. Äthanol Schmp. 150–152°.

¹¹⁾ J. HINE, Physical organic Chemistry, McGraw-Hill Book Company, Inc. New York 1956.

¹²⁾ a) B. KISCH und Mitarbb., Biochem. Z. **244**, 440 [1932]; **250**, 135 [1932]; **252**, 380 [1932].
b) B. KISCH und K. SCHUWIRTH, Biochem. Z. **257**, 89 [1933].

¹³⁾ W. O. JAMES, E. A. H. ROBERTS, H. BEEVERS und P. C. DE KOCK, Biochem. J. **43**, 626 [1948]; H. BEEVERS und W. O. JAMES, Biochem. J. **43**, 636 [1948].

¹⁴⁾ H. K. BARRENSCHEEN und W. DANZER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **220**, 57 [1933].

¹⁵⁾ H. CASSEBAUM, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges., im Druck.

4-[o-Methoxy-phenyl]-naphthochinon-(1.2) (III) und 5-Methoxy-4-phenyl-naphthochinon-(1.2) (II): 9.4 g (0.035 Mol) **VIII** werden mit Acetanhydrid und Natriumacetat analog den Angaben von BORSCHE⁶⁾ cyclisiert. Nach Abdestillieren des Acetanhydrids i. Vak. wird der halbfeste Rückstand mit 400 ccm 1 n NaOH 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird abgesaugt (Filterrückstand A) und aus dem Filtrat mit verd. Salzsäure unter Eiskühlung das Naphthol gefällt. Es wird jetzt fünfmal mit Äther ausgeschüttelt und die äther. Lösung mit 7-proz. Natriumcarbonatlösung von der nicht umgesetzten Säure befreit. Durch Abdampfen des mit CaCl₂ getrockneten Äthers werden 1.5 g des harzigen Naphthols B erhalten.

Der Rückstand A wird 4 Stdn. mit 5-proz. Natronlauge gekocht. Nach dem Absaugen werden aus dem Filtrat, wie oben beschrieben, 4.5 g des harzigen Naphthols C erhalten. Die getrennte Weiterverarbeitung der Naphthole B und C hat sich für die Trennung des Chinon-Gemisches als vorteilhaft erwiesen.

Eine filtrierte Lösung von 1.5 g Naphthol B in 333 ccm Aceton setzt man in üblicher Weise⁵⁾ mit einer Lösung von 3.4 g Kaliumnitrosodisulfonat in 333 ccm Wasser und 55.7 ccm m/6 KH₂PO₄-Lösung um. Nach 1 stdg. Stehenlassen in einer Schale wird das ausgeschiedene, schon relativ reine II (dunkelrote Nadeln) abgesaugt. Nach weiterem 1 tägigem Aufbewahren in einer offenen Schale wird dann die zweite Fraktion isoliert. Die nach mehrtagigem Stehenlassen oder durch Ausfällen mit Wasser gewonnene dritte Fraktion stellt schon relativ reines III (orangegegelbe kleine Nadeln) dar. Die einzelnen Fraktionen werden gesondert in 100 bis 200 ccm heißem Aceton gelöst und nach Versetzen mit dem gleichen Vol. Wasser noch zweimal wie oben fraktioniert, wobei Zwischenfraktionen jeweils in geeigneter Weise vereinigt werden. In der Hauptmenge wird so aus Naphthol B das Chinon III gewonnen.

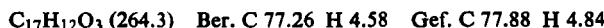
Das Naphthol C wird in gleicher Weise behandelt. Hier fällt als Hauptmenge II an.

Aus 6 g Rohnaphthol werden so insgesamt 4.8 g Chinon-Gemisch und daraus 1.8 g reines, krist. III und 2.1 g reines, krist. II erhalten.

4-[o-Methoxy-phenyl]-naphthochinon-(1.2) (III) kristallisiert aus währ. Aceton oder währ. Äthanol in orangegelben Nadeln vom Schmp. 121–122°.



5-Methoxy-4-phenyl-naphthochinon-(1.2) (II) kristallisiert aus währ. Aceton in großen, breiten, dunkelroten Nadeln, Schmp. 159°. Misch-Schmp. mit III zeigt Depression von 30–40°.



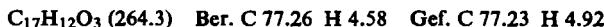
Beide Chinone bilden in Eisessig⁵⁾ charakteristische, in gelben Nadeln kristallisierende Phenazine.

γ-Phenyl-γ-[p-methoxy-phenyl]-vinylessigsäure (IX): 7.5 g der kürzlich schon von BADDAR und Mitarbb.¹⁶⁾ beschriebenen entsprechenden harzigen Itaconsäure werden mit 190 ccm eines Gemisches von 140 ccm Eisessig, 20 ccm konz. Salzsäure und 150 ccm Wasser 2 Stdn. in einer N₂-Atmosphäre erhitzt (Ölbadtemperatur 140°). Danach gießt man in eine Mischung von Eis und einem Überschuß an Natriumcarbonat (180–200 g). Nach Ausschütteln mit Äther wird mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung extrahiert. Die Auszüge werden kurz mit Äther ausgeschüttelt und schließlich mit Salzsäure angesäuert. IX scheidet sich als helles Harz ab, das meist erst nach langer Zeit erstarrt (Schmp. ca. 80°). Ausb. 4.5–5.0 g.

4-[p-Methoxy-phenyl]-naphthochinon-(1.2) (VI) und 7-Methoxy-4-phenyl-naphthochinon-(1.2) (V): Die Chinone werden analog II und III aus der vorstehenden Säure IX erhalten.

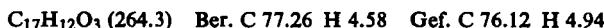
¹⁶⁾ F. G. BADDAR, L. S. EL ASSAL und V. B. BAGHOS, J. chem. Soc. [London] 1958, 986; vgl. L. H. KLEMM und TH. LARGMANN, J. Amer. chem. Soc. 76, 1688 [1954].

Eine Vortrennung durch besondere Verseifungsbedingungen ist hier nicht notwendig. Aus dem Aceton/Wasser-Gemisch scheidet sich nach der Oxydation mit Kaliumnitrosodisulfonat in etwa 30–40 Min. *V* in schönen roten Nadeln oder dunkelroten Plättchen aus. Es wird in üblicher Weise durch fraktionierte Kristallisation aus wäsr. Aceton gereinigt. Ausb. 26–33% d. Th. Schmp. 195–196°.



In Eisessig bildet es ein in gelben Nadeln kristallisierendes Phenazin vom Schmp. 188–190°.

4-[p-Methoxy-phenyl]-naphthochinon-(1.2) (VI) scheidet sich nach der Abtrennung von *V* aus den Filtraten als mikrokrist. Pulver aus. Es kristallisiert aus 50-proz. wäsr. Äthanol in orangegelben Plättchen oder Nadeln. Ausb. 13–20% d. Th. Schmp. 129–131°.



In Eisessig bildet es ein in gelben Nadeln kristallisierendes Phenazin vom Schmp. 153–155°.

Die Einheitlichkeit der Chinone II, III und V, VI wurde mit Hilfe der aufsteigenden Papierchromatographie unter Benutzung von Literaturangaben⁸⁾ bewiesen.

5-Methoxy-naphthochinon-(1.2): 1 g pulverisiertes *2-Nitroso-5-methoxy-naphthal-(1)*⁹⁾ (Schmp. 160–162°, Zers.) wird mit 40 ccm Äthanol unter Rückfluß gekocht. Nach 5 Min. gibt man eine Lösung von 4.5 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 5 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Wasser in die heiße Lösung, kocht 12 Min. unter Rückfluß, fügt etwa 4 kleine Spatelspitzen pulverisierte Aktiv-Kohle zu, kocht nochmals auf und saugt ab. Aus dem Filtrat (ca. 46 ccm) destilliert man 35 ccm Flüssigkeit und setzt dann 10 ccm konz. Salzsäure zu. Nach dem Absaugen wird das fast farblose Hydrochlorid in 5 ccm Wasser heiß gelöst, mit Aktiv-Kohle aufgekocht und filtriert. Dem fast farblosen Filtrat setzt man 5 ccm konz. Salzsäure zu und stellt anschließend in Eis. Es kristallisiert 1 g (90.1% d. Th.) reines, farbloses *1-Hydroxy-5-methoxy-naphthylamin-(2)-hydrochlorid* aus.

1 g des Hydrochlorids wird unter schwachem Erwärmen einige Minuten mit 30 ccm Wasser geschüttelt. Dann fügt man vorsichtig 1.5 ccm konz. Schwefelsäure zu und erhitzt schließlich zum Sieden. Die heiße Lösung wird sofort in eine filtrierte Lösung von 1.15 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 14.5 ccm Wasser gegossen und kräftig durchgeschüttelt. Nach 5 Min. wird das rote, krist. Chinon abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 200 mg. Aus Äthanol schöne rote Nadeln vom Schmp. 188–190° (Zers.).



Phenazin des 5-Methoxy-naphthochinons-(1.2): 50 mg des Chinons und 35 mg *o-Phenylen-diamin*, in 50 ccm absol. Äthanol gelöst, werden 10 Min. unter Rückfluß gekocht. Danach destilliert man i. Vak. den Alkohol ab, löst in 10 ccm Eisessig und kocht nochmals 10 Min. unter Rückfluß. Der Eisessig wird dann i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation abgedampft. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und das gelbbraune Phenazin aus Äthanol umkristallisiert; gelbe Nadeln, Schmp. 172–174°.

4-Methoxy-binaphthyl-(1.2'): Eine aus 37.5 g *4-Brom-1-methoxy-naphthalin* bereitete Grignard-Lösung wird, wie bereits für α -Tetralon in der Literatur⁵⁾ beschrieben, mit 50 g β -Tetralon (aus 80 g Nerolin wurden 50 g β -Tetralon erhalten¹⁷⁾) umgesetzt. Ausb. 12 g (Sdp. 250 bis 300°/12–15 Torr). Aus Eisessig oder Äthanol kristallisieren 9.6 g farblose Plättchen vom Schmp. 133–134°.

Aus 8.6 g der Dihydro-Verbindung werden durch Dehydrieren mit Schwefel⁵⁾ 7.5 g *4-Methoxy-binaphthyl-(1.2')* (Sdp. bis 305°/ 15–20 Torr) erhalten. Aus Eisessig kristallisieren 5.3 g farblose Plättchen vom Schmp. 140 bis 141°.

¹⁷⁾ J. W. CORNFORTH, R. H. CORNFORTH und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 1942, 689.

4-[β -Naphthyl]-naphthochinon-(1,2) (VII): Das Chinon wird aus der vorstehenden Verbindung, wie bereits für 4-[α -Naphthyl]-naphthochinon-(1,2) beschrieben⁵⁾, dargestellt. 3.9 g *Methoxy-binaphthyl* liefern nach dem Entmethylieren 3.5 g alkalilösliches, schlecht aus Benzol kristallisierendes (Schmp. ca. 110–112°) Rohnaphthol, das in üblicher Weise mit *Kaliumnitrosodisulfonat* zum Chinon oxydiert wird⁵⁾. Aus währ. Aceton kristallisiert orangefarbene rechteckige Plättchen vom Schmp. 128–130°.

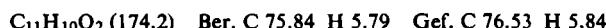


6-Methoxy-1-methyl-naphthalin¹⁰⁾: Aus 20 g *6-Methoxy-tetralon-(1)*⁵⁾ werden durch Umsetzen mit einer aus 27 g *Methyljodid*, 4.5 g Magnesium und 100 ccm Äther bereiteten Grignard-Lösung 14.3 g der gesuchten Dihydroverbindung (destilliert bei 16–20 Torr bis 160°) erhalten. Bei Destillation nach der üblichen Dehydrierung mit Schwefel⁵⁾ geht das Produkt bei 15–20 Torr zwischen 160 und 175° als bald erstarrendes Öl über. Nach Umkristallisieren aus Leichtpetroleum (Sdp. 60–70°) zeigt die farblose Verbindung (13 g) den Schmp. 47–48° (Lit.¹⁰⁾: 48°).

6-Hydroxy-1-methyl-naphthalin¹⁸⁾: 13 g der vorstehenden Verbindung werden in 40 ccm Eisessig wie üblich⁵⁾ mit 43 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure entmethyliert. Das Lösungsmittel wird dann i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit heißer 5-proz. Natronlauge ausgezogen. Aus dem kalt filtrierten Extrakt fällt beim Ansäuern mit Salzsäure das Rohnaphthol aus. Ausb. 11 g. Aus währ. Essigsäure Nadeln vom Schmp. 104–105° (Lit.¹⁸⁾: 104–105°).

5-Methyl-naphthochinon-(1,2): 790 mg *6-Hydroxy-1-methyl-naphthalin*, in 100 ccm Aceton gelöst, werden mit einer Lösung von 3 g *Kaliumnitrosodisulfonat* in 200 ccm Wasser und 50 ccm *m/6* KH₂PO₄-Lösung versetzt. Nach kurzem Stehenlassen in einer offenen Schale kristallisiert das Chinon in langen orangefarbenen Nadeln aus. Ausb. 830 mg (96% d. Th.), Schmp. 156–157° (aus währ. Aceton) (Lit.¹⁹⁾: 155–157°).

6-Methoxy-naphthol-(1): 20.6 g (0.125 Mol) *6-Methoxy-tetralon-(1)* (Schmp. 78–79°) werden mit 4.01 g Schwefel (0.125 Mole) langsam im Metallbad auf 250° (Badtemperatur) erhitzt. Darauf hält man 2 Stdn. bei dieser Temperatur. Bei 195–220°/15–20 Torr destilliert ein gelbliches, harziges Produkt über, das mit warmer 2 n NaOH ausgezogen wird. Der alkalische Extrakt wird nach Waschen mit Äther mit Salzsäure gefällt. Das isolierte *Naphthol* wird auf Ton abgepreßt. Ausb. 2–3 g (10–15% d. Th.). Aus Leichtpetroleum (Sdp. 60–70°) farblose Nadeln vom Schmp. 87.5°.



Kaliumnitrosodisulfonat: 100 ccm 5 n NaNO₂ (35 g NaNO₂ in 100 ccm Lösung) werden mit 200 g Eis versetzt. Dazu gibt man eine durch Einleiten von SO₂ in 200 ccm 2.5 n NaOH frisch bereitete NaHSO₃-Lösung, 20 ccm Eisessig und unter Kühlung im Eisbad 30 ccm konz. Ammoniak. Ebenfalls unter Kühlung werden dann 400 ccm einer filtrierten *m/5* KMnO₄-Lösung zugegeben, wobei sich ein dicker Brei MnO₂ abscheidet, der nach 1 Stde. sorgfältig abfiltriert wird²⁰⁾. Das Filtrat wird mit dem doppelten Vol. einer kalt gesättigten KCl-Lösung versetzt. Unter Kühlung mit Eis/Kochsalz scheidet sich in kurzer Zeit das *Kaliumnitrosodisulfonat* als gelber Kristallbrei aus, der nach raschem Absaugen und kurzem Waschen mit wenig Eiswasser sofort (das unreine Präparat ist höchstens einige Stdn. haltbar) in 500 ccm 50–60° warmem 1 n KOH gelöst wird. In Eis/Kochsalz scheidet sich dann das reine Disulfo-

¹⁸⁾ K. DZIEWONSKI und M. OTTO, Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur., Sér. A 1935, 201; C. 1936 II, 78.

¹⁹⁾ V. VESELY und A. BUBENIK, Collect. Trav. chim. Tchécoslov. 11, 412 [1939], C. 1940 II, 1977.

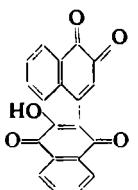
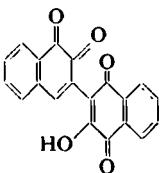
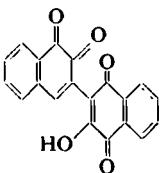
²⁰⁾ H. J. TEUBER und G. JELLINEK, Chem. Ber. 85, 95 [1952].

nat aus, das nach scharfem Absaugen mit Methanol und Äther gewaschen wird. Ausb. 32–40 g nach Trocknen im Vakuumexsikkator. Das Präparat ist in einem kleinen Exsikkator über P_2O_5 oder $CaCl_2$ (Vakuum ist nicht nötig) mehrere Monate haltbar. Es zersetzt sich dann nur allmählich.

Die Messung der *Dehydrogenasewirkung*, der *Redoxpotentiale* und *UV-Spektren* erfolgte wie früher beschrieben^{2,5)}.

Bei der polarographischen Bestimmung des Redoxpotentials von 5-Methoxy-naphthochinon-(1.2) wurde bemerkt, daß letzteres besonders schnell Wasser anlagert, was in der Folge zur Bildung von 2-Hydroxy-5-methoxy-naphthochinon-(1.4) führt¹⁾.

Tab. 3. Katalyt. Abbau von α -Aminosäuren und α -Aminosäure-Derivaten *)

Katalysator 10^{-5} Mole	Substrat	Sauerstoffverbrauch		
		nach 1 Stde. cmm	nach 4 Stdn. cmm	
	Glycin	377	730	
	Glycin-äthylester-hydrochlorid	528	1046	
	Glycin-äthylester	557	1286	
		Alanin	348	834
		Alanin-äthylester	129	312
		Glycin	434	831
Alanin		338	796	
Alanin-äthylester		123	328	
Glycyl-alanin		586	1060	
Glycyl-valin		690	1033	

*) Standard-Meßbedingungen^{2,5)}.