

proz. Takadiastase-Lösung (11.9 g sek. Natriumphosphat + 2.5 g Takadiastase, die frei war von Folin säure, mit Wasser auf 100 ccm gebracht) wurde 20 Stdn. im Brutschrank bei 37° gehalten. Dann wurde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und zentrifugiert. In den Extrakten wurde die Folin säure nach entsprechender Verdünnung (1 : 100 oder 1 : 50) mit Hilfe von *Streptococcus faecalis* R bestimmt<sup>1)</sup>, und zwar durch Vergleich der Trübungswerte, die mit bekannten Mengen Folin säure nach 20 Stdn. erzielt wurden. Die Ergebnisse finden sich in der Tafel 4.

## 72. Richard Kuhn und Ingrid Hammer: Über aktives Bleidioxyd zur Darstellung empfindlicher Chinone.

[Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 4. März 1950.)

Durch Zersetzung von Bleitetraacetat mit Wasser wird ein aktives, zur Darstellung von Chinonen aus Oxyverbindungen besonders geeignetes Bleidioxyd gewonnen.

Das *amphi*-Naphthochinon ist von R. Willstätter und J. Parnas<sup>1)</sup> durch Dehydrierung von 2.6-Dioxy-naphthalin in Benzol mit Bleidioxyd erhalten worden. Die Entdecker stellten bereits fest, daß nicht jedes Bleidioxyd geeignet ist: „Die Handelssorten von reinem Bleidioxyd wirken merkwürdig ungleich, viele sind unbrauchbar; recht dunkelfarbiges feinpulvriges Superoxyd hat sich am besten bewährt“. Am hiesigen Institut, aber auch in anderen Laboratorien, waren Versuche zur Neudarstellung dieses interessanten Chinons ergebnislos geblieben. Der vorgeschriebene, ungewöhnlich große Überschuß an Dehydrierungsmittel – etwa das 50-fache der Theorie – nützt offensichtlich gar nichts, wenn dieses nicht die erforderliche Reaktionsfähigkeit besitzt.

Wir haben nun gefunden, daß die Darstellung von *amphi*-Naphthochinon nach Willstätter und Parnas mit Sicherheit gelingt, wenn man Bleidioxyd verwendet, das durch Zersetzung von Bleitetraacetat mit Wasser frisch dargestellt und mit Aceton sowie mit Äther getrocknet ist. So dargestelltes Bleidioxyd ist hell kaffeebraun, d. h. erheblich heller in der Farbe als alle uns bekannten Präparate des Handels (E. Merck u. a.). Im Gegensatz zu diesen löst es sich leicht schon in verdünnter Salzsäure, unter Bildung von Blei(II)-chlorid und Chlor. Der jodometrisch bestimmte Wirkungsgrad beträgt 90–95 % d. Theorie. Die Debye-Scherrer-Linien liegen an denselben Stellen wie bei Handelspräparaten, sind aber viel weniger scharf, was auf einen feineren Verteilungsgrad deutet. Von solchem Bleidioxyd benötigt man nur 6 g an Stelle von 200 g (auf 3 g Dioxynaphthalin), um das *amphi*-Naphthochinon in schönen ziegelroten Kryställchen zu erhalten. Der Umstand, daß man mit dem 1½-fachen der Theorie auskommt, bedeutet, daß das hellbraune Bleidioxyd nahezu durchreagiert.

Das rote *o*-Chinon erhielt Willstätter<sup>2)</sup> aus Brenzcatechin und Silberoxyd. St. Goldschmidt und F. Graef<sup>3)</sup> sowie O. Baudisch und E. Dyer<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> B. 40, 1406 [1907].

<sup>2)</sup> R. Willstätter u. A. Pfannenstiel, B. 37, 4745 [1904]; R. Willstätter u. F. Müller, B. 41, 2581 [1908], 44, 2179 [1911].

<sup>3)</sup> B. 61, 1858 [1928].

<sup>4)</sup> Journ. biol. Chem. 99, 485 [1932/33].

haben dieses Verfahren durch Kühlung auf  $-80^{\circ}$  (Kohlendioxyd-Äther) verbessert. Sie geben an, daß Versuche mit Bleidioxyd an Stelle von Silberoxyd negativ verliefen. Verwendet man jedoch das durch Hydrolyse von Bleitetraacetat gewonnene Präparat, so kann man bei sehr schnellem Abkühlen auf  $-80^{\circ}$  das farblose *o*-Chinon erhalten, das sich bei dieser Temperatur allmählich in die Krystalle der roten Form umwandelt.

#### Beschreibung der Versuche.]

Darstellung von aktivem Bleidioxyd: 50 g Bleitetraacetat werden in Zentrifugengläsern mit 460 ccm Wasser sehr gut zerdrückt und verrieben, bis alles Bleitetraacetat verschwunden und in braunes Bleidioxyd übergegangen ist. Dann wird 10 Min. zentrifugiert. Den Bodensatz rührt man noch 4 mal mit je 460 ccm Wasser sehr gut durch und zentrifugiert jedesmal wieder. Die überstehende Lösung reagiert dann gegen Lackmus neutral. Anschließend wird das Bleidioxyd mit 50 ccm Wasser aufgewirbelt, abgesaugt und mit weiteren 50 ccm gewaschen. Ist der Niederschlag auf der Nutsche noch eben feucht, so wird 4 mal mit je 25 ccm Aceton und daraufhin noch 4 mal mit je 25 ccm absol. Äther langsam nachgewaschen. Dabei nimmt das Bleidioxyd seine hell kaffeebraune Farbe an. Es wird sofort im Vakuumexsiccator getrocknet; Ausb. 23 g (92% d.Th.).

PbO<sub>2</sub> Ber. Pb 86.6 C 0.00 H 0.00 Gef. Pb 85.0 C 1.00 H 0.66.

Wirkungsgrad<sup>5)</sup> nach 15 Stdn. . . . . 95% d.Theorie.

Wirkungsgrad nach 7 Tagen: . . . 89–92% d.Theorie.

*amphi*-Naphthochinon: 4g Bleidioxyd wurden in 80 ccm getrocknetem, analysenreinem Benzol suspendiert. In der Siedehitze gab man 2 g feingepulvertes 2.6-Dioxy-naphthalin zu und schüttelte 1–2 Min. kräftig. Die so rasch wie möglich filtrierte, klare, orangefarbene Lösung wurde sofort bei 70 Torr eingeeengt. Dabei bildete sich eine gelbe Kruste, die verworfen wurde; beim weiteren Einengen setzte sich *amphi*-Naphthochinon in ziegelroten Kryställchen ab (Fraktion I, 60 mg). Als das Volumen 15 ccm betrug, wurde die Lösung durch weitere Druckverminderung abgekühlt. So erhielten wir weitere 30 mg *amphi*-Naphthochinon (Fraktion II). Die Substanz färbte sich im Schmelzpunktsröhrchen bei  $130^{\circ}$  schlagartig grau. Sie löste sich in der Wärme in Alkohol, Benzol, Aceton und war in Pyridin unlöslich. Zur Analyse wurde 24 Stdn. im Exsiccator über Paraffin getrocknet.

C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (158.1) Ber. C 75.90 H 3.83 Gef. C 75.94 H 3.86 (Fraktion I)

C 75.93 H 3.80 (Fraktion II).

*o*-Benzochinon: Wir lösten 0.5 g Brenzcatechin ( $\frac{1}{200}$  Mol) in 15 ccm absol. Äther. Die Lösung wurde bei  $-80^{\circ}$  mit 2.4 g ( $\frac{1}{100}$  Mol) Bleidioxyd und mit 2 g wasserfreiem Natriumsulfat versetzt, hierauf kräftig 1–2 Min. geschüttelt und durch rasches Abfiltrieren vom Bleischlamm getrennt. Die dunkelrote Lösung schied beim Abkühlen auf  $-70^{\circ}$  Krystalle ab. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. wurde rasch abgesaugt und das rote Krystallisat mit kaltem Äther gewaschen. Zur Analyse wurde i. Vak. über Paraffin getrocknet.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (108.0) Ber. C 66.67 H 3.70 Gef. C 65.56 H 3.36.

Bei rascher Abkühlung kann man die farblose Form gewinnen, welche allmählich in die rote Form übergeht.

<sup>5)</sup> Bestimmt nach L. Gattermann-H. Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 33. Aufl., S. 295 [1948].

#### Berichtigung.

Jahrg. 83 [1950], Heft 3, S. 305, Zeile 15/16 v. u. lies „H<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)·COO<sup>(-)</sup>“ statt „H<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>·C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)·COO<sup>(-)</sup>“.