

In dem anschliessenden experimentellen Teil wird die Durchführung dieser Synthese näher beschrieben. Das Endprodukt, das Chinon VIII, zeigt im physikalischen und chemischen Verhalten grösste Ähnlichkeit mit Phyllochinon (Vitamin K₁); wir glauben aber, dass es nicht ganz einheitlich ist und neben der Verbindung VIII isomere Chinone mit anderer Lage der Doppelbindung (insbesondere in γ , δ -Stellung der Seitenkette) enthält.

Experimenteller Teil.

2-Naphtyl-äthylalkohol¹⁾.

32 g scharf getrocknetes 2-Bromnaphtalin wurden in einem Dreihalskolben von 300 cm³ Inhalt, der mit Rührer und Rückflusskühler versehen war, in ca. 200 cm³ absolutem Äther gelöst und mit 4 g Magnesiumspänen versetzt. Um die Reaktion schneller in Gang zu bringen, haben wir eine kleine Menge Magnesium mit Methyljodid aktiviert und zur Hauptlösung gefügt. Die Reaktion trat hierauf in kurzer Zeit ein. Nach Beendigung des Umsatzes, der durch halbstündiges Erwärmen der Lösung zu Ende geführt wurde, liess man 14 g Äthylenoxyd, gelöst in der doppelten Menge Äther, zutropfen. Hierbei wurde auf -15° gekühlt. Nach 3-stündigem Rühren im Kältegemisch wurde die Flüssigkeit erwärmt und der Äther abdestilliert.

Nach Zersetzen des Ätherrückstandes mit Wasser und verdünnter Salzsäure zog man die Reaktionsmischung mit Äther aus, verdampfte das Lösungsmittel des Ätherextraktes und destillierte das zurückgebliebene braune Öl im Vakuum. Bei 15 mm Druck wurde die zwischen 148° bis 186° überdestillierende Fraktion aufgefangen, die in der Vorlage grösstenteils krystallisierte. Durch Umkrystallisation aus Alkohol wurde der β -Naphtyl-äthylalkohol vom Smp. 67° in einer Ausbeute von 45% gewonnen.

2-Naphtyl-äthylbromid.

In einem trockenen Rundkolben mit Rückflusskühler und Calciumchloridrohrverschluss wurden 10 g Phosphortribromid mit 11 g in 25 cm³ Benzol gelöstem 2-Naphtyl-äthylalkohol versetzt. Danach haben wir das Reaktionsgemisch $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und schliesslich das Benzol abdestilliert. Das von der ausgeschiedenen phosphorigen Säure abgegossene Öl wurde in Eiswasser suspendiert, die Flüssigkeit mit Soda alkalisch gemacht und mehrmals ausgeäthert. Nach dem Waschen der Ätherlösung mit verdünnter Sodalösung und Wasser wurde sie eingedampft und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Da sich der Bromgehalt dieses Präparates noch um ca. 2% zu tief erwies, haben wir es in der-

¹⁾ Vgl. C. r. **197**, 1130 (1937).

selben Weise mit Phosphortribromid nochmals bromiert und hierauf zur Reinigung im Vakuum destilliert. Das 2-Naphtyl-äthylbromid ging hierbei unter 0,3 mm Druck bei 138—141° über.

$C_{12}H_{11}Br$	Ber. C 61,55	H 4,70	Br 33,7%
	Gef. „ 62,0	„ 4,99	„ 33,49%

Kondensation von Naphtyl-äthylbromid mit 2,6,10-Tri-methyl-pentadecanon-14.

In einem mit Rührer und Rückfluss versehenen Schliffkolben wurde aus 7,5 g Naphtyl-äthylbromid und 0,9 g Magnesium in 60 cm³ trockenem Äther eine Lösung von Naphtyl-äthylmagnesiumbromid bereitet. Um die Reaktion schneller in Gang zu bringen, haben wir auch hier eine kleine Menge Magnesium mit Hilfe einer Spur Methyljodid aktiviert. Nach dem vollständigen Abklingen der Reaktion wurde die Ätherlösung noch eine halbe Stunde in leichtem Sieden gehalten, und hierauf wurden unter Eiskühlung 8,3 g 2,6,10-Tri-methyl-pentadecanon-14, vermischt mit 16 cm³ trockenem Äther, langsam hinzugefügt. Dabei trat Erwärmung des Gemisches ein. Man hielt dieses 1½ Stunden im Sieden, goss es dann auf Eis und zersetzte mit verdünnter Salzsäure. Nach mehrmaligem Ausäthern und Waschen der Ätherlösung mit Wasser hinterblieb beim Eindampfen ein Rückstand, den wir in wenig Alkohol aufnahmen und vom Ungelösten durch Abnutschen trennten.

Die auf der Nutsche zurückgebliebene feste Substanz wurde zunächst aus Alkohol umkrystallisiert und hierauf unter Zusatz eines Stückchens Natrium im Vakuum sublimiert. Dabei wurde die Verbindung in schneeweissen Krystallen mit Smp. 155—156° erhalten. Die Analyse zeigte, dass es sich um 1,4-Di-β-naphtyl-butan handelte.

$C_{24}H_{22}$	Ber. C 72,87	H 7,13%
	Gef. „ 72,6	„ 7,34%

Das vom Di-naphtyl-butan abgetrennte Filtrat haben wir eingedampft, den Rückstand in Petroläther gelöst und an Zinkcarbonat chromatographiert. Zur Anwendung kamen 4 Adsorptionsröhren von 3 cm Durchmesser. Höhe der Zinkcarbonatschicht: 40 cm.

Das Chromatogramm wurde in 4 Schichten unterteilt:

oberste Schicht a	8 cm (grau)
zweite Schicht b	8 cm (farblos mit gelbem Streifen)
dritte Schicht c	10 cm (farblos)
vierte Schicht d	14 cm (farblos).

Aus der Schicht b wurden 1,8 g eines hellgelblichen, viskosen Öls erhalten, dessen Analyse befriedigend auf den tertiären Alkohol III stimmte.

$C_{30}H_{48}O$	Ber. C 84,88	H 11,32%
	Gef. „ 84,65	„ 11,46%

Auch aus den Fraktionen a und c wurde durch nochmalige Chromatographierung an Zinkcarbonat noch etwas von derselben Substanz isoliert.

Darstellung des β -[3,7,11,15-Tetramethyl-3-chlor-hexadecyl]-naphthalins (Formel IV).

2,7 g des tertiären Alkohols III wurden mit 6 cm³ Thionylchlorid während einer Stunde am Rückflusskühler im Sieden gehalten. Hierauf haben wir das überschüssige Thionylchlorid durch Ausschütteln mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser entfernt und das Chlorierungsprodukt im Hochvakuum getrocknet. Die Analyse des so erhaltenen Rohproduktes ergab einen etwas zu geringen Kohlenstoff- und einen leicht erniedrigten Chlorgehalt.

C ₃₀ H ₄₇ Cl	Ber. C 81,4	H 10,6	Cl 8,02%
	Gef. „ 80,3	„ 10,46	„ 7,78%

β -Phytyl-naphthalin.

Zur Abspaltung von Chlorwasserstoff aus dem vorbeschriebenen Chlorid wurden 2,5 g dieser Substanz mit 5 cm³ Pyridin in einem Bombenrohr während 2 Stunden auf 125° erhitzt. Dann haben wir die Hauptmenge des Pyridins im Vakuum abgedampft, den Rückstand in Äther aufgenommen und die Ätherlösung zwecks Entfernung der letzten Pyridinreste häufig mit Wasser ausgeschüttelt. Der nach der Verdampfung des Äthers zurückbleibende Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert. Die unter 0,15 mm bei 180—190° überdestillierende Fraktion zeigte die richtige Zusammensetzung.

C ₃₀ H ₄₆	Ber. C 88,6	H 11,33%
	Gef. „ 88,25	„ 11,37%

Bromierung des β -Phytyl-naphthalins und Oxydation des Dibromids zum Chinon.

2 g des wie oben beschrieben dargestellten ungesättigten Kohlenwasserstoffs wurden in 30 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gelöst und hiezu eine Lösung von 0,85 g Brom, verdünnt mit 5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff, getropft. Beim Stehen des Gemisches entwich etwas Bromwasserstoff, woraus gefolgert werden muss, dass neben der Bromaddition in beschränktem Umfang auch Substitution erfolgte. Darauf wies auch die Analyse des Bromierungsproduktes hin, die etwas zu wenig Kohlenstoff und zu viel Brom ergab.

Der nach dem Eindampfen der Tetrachlorkohlenstofflösung erhaltene Rückstand wurde im Hochvakuum getrocknet und direkt der Oxydation mit Chromsäure unterworfen.

Zu diesem Zweck löste man das erhaltene Dibromid in 15 cm³ reinem Benzol, fügte dazu 25 cm³ Eisessig und versetzte mit einer

Lösung von 4 g Chromtrioxyd in einer Mischung von 2 cm³ Wasser und 5 cm³ Eisessig. Dabei erwärmte sich die Flüssigkeit, weshalb wir sie auf Eis setzten. Das Gemisch wurde nun 1½ Stunden auf der Maschine geschüttelt, hierauf mit Äther verdünnt und die Ätherschicht ca. 10 mal mit Wasser ausgewaschen. Die wässerigen Extrakte wurden ihrerseits mit etwas Äther ausgezogen, dieser Ätherextrakt mit Wasser gewaschen und mit der Hauptätherlösung vereinigt.

Nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung haben wir den Rückstand (3 g) in Petroläther aufgenommen und an Zinkcarbonat chromatographiert (Adsorptionsröhren 3 cm Durchmesser, Länge 65 cm). Das Chromatogramm wurde entsprechend der untenstehenden Zeichnung in 5 Schichten unterteilt und die Eluate der Schichten b und c, die das charakteristische Spektrum der Naphtochinonderivate besaßen, zur Verarbeitung auf das brom-freie Naphtochinonderivat benutzt.

12 cm	d'graubraun	e 1,2 g schwarzes Harz
		d 0,4 g braunes zähes Öl
30 cm	schmutzig gelbrot	c 0,3 g braunes Öl
		b 0,3 g hellbraunes Öl
	farblos	a 0,6 g schwach gelbes dünnflüssiges Öl

2-Phytyl-naphtochinon-1,4.

Zur Entbromung der vorbeschriebenen Substanz haben wir die Eluate der Schichten b und c in 5 cm³ Benzol gelöst und 10 cm³ Eisessig und 3 g verkupfertes Zinkgries hinzugefügt. Das Gemisch wurde 45 Minuten auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt, dann wurden weitere 1,5 g Zink hinzugegeben und die Erwärmung während weiteren 45 Minuten fortgesetzt. Nach dem Verdünnen der Reaktionsmischung mit Wasser haben wir die Flüssigkeit mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung 10 mal mit Wasser gewaschen und mit Silberoxyd geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Silberoxydniederschlages wurde das Filtrat eingedampft und der Rückstand aus Petrolätherlösung an Zinkcarbonat chromatographiert (Durchmesser der Adsorptionsröhre 1,6 cm, Zinkcarbonatschicht 40 cm hoch). Die

oberen Teile des Chromatogramms liessen graubraune bis orangebraune Zonen erkennen, unter denen eine hellgelbe Schicht lag. Die letztere wurde eluiert. Diese Fraktion war nach Analyse und Absorptionsspektrum das gesuchte 2-Phytyl-naphtochinon-1,4.

$C_{30}H_{44}O_2$	Ber. C 82,5	H 10,16%
	Gef. „ 82,35	„ 10,23%

Die potentiometrische Titration mit Natriumdithionit führte zum Molekulargewicht 448 (Ber. 436).

Das Absorptionsspektrum der Verbindung in Hexan stimmt praktisch mit demjenigen des Phyllochinons überein. $E_1^{1\%}$ für die Wellenlänge 248 m μ betrug 328.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

75. Recherches sur le rôle de l'ozone comme catalyseur d'oxydation. Interprétation, basée sur les lois de l'adsorption, de l'effet favorable exercé par la dilution de l'ozone

par E. Briner.

(4. V. 40.)

Dans les publications précédentes, on a particulièrement insisté sur l'intensification de l'action catalytique d'oxydation exercée par l'ozone lorsqu'on augmente la dilution de ce gaz. Cet effet, qui constitue un des caractères particuliers au phénomène, a été notamment mis à profit pour le dosage de l'ozone aux concentrations extrêmement faibles; comme il est fondé maintenant sur des expériences nombreuses et variées, nous croyons le moment venu de chercher à l'expliquer.

A plusieurs reprises, dans les mémoires antérieurs, nous avons relevé que les réactions — oxydation des aldéhydes, des sulfites, etc. — sur lesquelles l'ozone exerce son action catalytique, sont des processus dits « d'autoxydation », pour lesquels on admet généralement un mécanisme de réaction en chaînes. Dans cette conception, l'ozone, en se montrant capable de mobiliser des molécules d'oxygène qui, en son absence, seraient restées inactives, fonctionnerait comme un amorceur de chaînes. On peut alors, ainsi que nous l'avons fait pour quelques-unes de nos séries de recherches, apprécier, dans son efficacité, le rôle de catalyseur d'oxydation de l'ozone par le nombre de molécules d'oxygène qu'il a contribué à mobiliser; en admettant qu'une molécule d'oxygène mobilisée correspond à un chaînon, on obtient une valeur pour la longueur de la chaîne. Mais ce dernier calcul ne représente qu'un mode d'évaluation; il ne préjuge rien quant à l'interprétation théorique de l'effet de dilution.