

Zusammenfassung

Jamaicin aus *Piscidia erythrina* L. wird als Isoflavon erkannt und in seiner Struktur aufgeklärt. Für den oxydativen Abbau der Isoflavone wird eine modifizierte Ausführung der alkalischen Wasserstoffperoxyd-Oxydation angegeben.

Schliesslich wird auf das gemeinschaftliche Vorkommen von 3-Arylflavanen mit den Rotenoiden hingewiesen und ein biosynthetisch möglicher Weg vorgeschlagen, der von den ersteren zu den Rotenoiden und zu Brasilin bzw. Hämatoxylin führt.

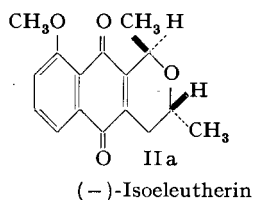
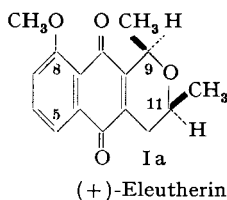
Zürich, Chemisches Institut der Universität
und Pharmazeutisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule

214. Synthese der racemischen Eleutherin-Chinone

von W. Eisenhuth und H. Schmid

(27. VIII. 58)

Den zwei bisher aus *Eleutherine bulbosa* (MILL.) URB. (*Iridaceae*) isolierten Naphtochinonen (+)-Eleutherin vom Smp. 175° und (–)-Isoeleutherin vom Smp. 177° wurden auf Grund von Abbaureaktionen die nachfolgenden Struktur- und Konfigurationsformeln Ia bzw. IIa zugeteilt¹⁾²⁾³⁾.



Bei diesen Formeln ist höchstens die Lage der Methoxylgruppe noch etwas unsicher, indem die alternative Stellung 5 nicht mit aller Bestimmtheit ausgeschlossen werden konnte. Mit syrupöser Phosphorsäure bei 20° lässt sich das C-Atom 9 in beiden Chinonen partiell racemisieren. Aus (+)-Eleutherin entsteht dabei der Antipode des Isoeleutherins, Allo-eleutherin, aus (–)-Isoeleutherin der Antipode des Eleutherins, Allo-iseoeleutherin. Durch Umkristallisieren eines 1:1-Gemisches von Eleutherin und Allo-iseoeleutherin erhielt man das bei 156° schmelzende racemische Eleutherin (I) und auf gleiche Weise aus Allo-eleutherin und Isoeleutherin das racemische Isoeleutherin (II) vom Smp. 151–152°²⁾.

¹⁾ H. SCHMID, A. EBNÖTHER & TH. M. MEIJER, *Helv.* **33**, 1751 (1950).

²⁾ H. SCHMID & A. EBNÖTHER, *Helv.* **34**, 561 (1951).

³⁾ H. SCHMID & A. EBNÖTHER, *Helv.* **34**, 1041 (1951).

In Phosphorsäure bei 20° liegen im Gleichgewicht 82–83% *trans*- und 17 bis 18% *cis*-Verbindung vor, d. h. $K \sim 4,7$, woraus als Differenz der freien Energie der beiden Isomeren ungefähr 0,9 kcal/Mol folgt. Bei Annahme einer Halbsesselform für den Isopyranring ist die günstigste Konformation für die *cis*-Verbindungen 9:e', 11:e, für die *trans*-Verbindungen 9:a', 11:e. Die grössere Stabilität der letzteren beruht auf der geringeren räumlichen Wechselwirkung zwischen der C-9:a'-Methylgruppe und der peri-ständigen Carbonylgruppe im Vergleich zu derjenigen zwischen der C-9:e'-Methylgruppe und der hierzu peri-ständigen Ketogruppierung⁴). Auch bei den Dihydroderivaten sind die *trans*-Verbindungen in H_3PO_4 die thermodynamisch stabileren²).

Nachfolgend beschreiben wir nun die Synthese von (\pm)-Eleutherin (I) und (\pm)-Isoeleutherin (II)⁵). Diese war so anzulegen, dass sie namentlich auch in Bezug auf die Lage der Methoxygruppe eindeutig verläuft, um die oben skizzierte Unsicherheit in den Formeln der beiden Chinone zu eliminieren.

Als Ausgangsmaterial diente 1-Allyloxy-5-methoxy-naphtalin (III)⁶), das durch O-Allylierung von 1-Hydroxy-5-methoxy-naphtalin erhalten wird. Durch CLAISEN-Umlagerung (2½ Std. bei 200° im Hochvakuum) resultierte in 90-proz. Ausbeute das kristallisierte 2-Allyl-5-methoxy-1-naphtol (IV)⁶) (UV.-Spektrum Fig. 1); IR.-Banden (CCl_4) bei 3534 cm^{-1} (OH) und 998, 921 cm^{-1} (Vinylgruppe). Der Stoff zeigt, wie alle anderen Naphtalin-Verbindungen dieser Reihe, 2 Aromatenbanden im Bereich von $1600 \pm 18 cm^{-1}$ und $1639 \pm 11 cm^{-1}$. Das Allylnaphtol wurde ferner durch die kristallisierte Acetylverbindung V (UV.-Spektrum, Fig. 2) charakterisiert. Der nächste Schritt bestand in der Oxydation von IV zum 2-Allyl-5-methoxy-1,4-naphtochinon (VI), die nach dem eleganten Verfahren von TEUBER⁷) mittels Kaliumnitrosodisulfonat ausgeführt wurde⁸). Bei der nach den Angaben des Autors in m/6 primärer Kaliumphosphat-Lösung vorgenommenen Reaktion bildete sich das gewünschte Chinon aber nur in Ausbeuten bis 45%. Von den dabei auftretenden Nebenprodukten haben wir in ca. 15-proz. Ausbeute eine Verbindung $C_{14}H_{13}O_3N$ isoliert, bei der es sich vermutlich um 2-Allyl-5-methoxy-1,4-naphtochinon-4-oxim (VIII) (bzw. 2-Allyl-4-nitroso-5-methoxy-1-naphtol) handelt. Die Verbindung besitzt ein UV.-Spektrum (Fig. 1), das demjenigen von 1,4-Naphtochinon-monoxim⁹) sehr ähnlich sieht, gegenüber dem letzteren erwartungsgemäss aber um ca. 28–38 $m\mu$ nach längeren Wellen verschoben ist¹⁰). Im IR.-Spektrum (CH_2Cl_2) finden sich Banden bei 3155 cm^{-1} (OH in Oximen), eine wenig aufgelöste Doppelbande bei 1650 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$ und $\nu_{C=N}$ -Schwingung) sowie bei 984 und 921 cm^{-1} (Vinylgruppe).

⁴) Vgl. T. FUJITA, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2471 (1957); E. WENKERT & B. G. JACKSON, J. Amer. chem. Soc. **80**, 211 (1958).

⁵) Vorläufige Mitteilung: *Experientia* **13**, 311 (1957).

⁶) P. HILL, W. F. SHORT & H. STROMBERG, J. chem. Soc. **1937**, 937.

⁷) H. J. TEUBER & N. GÖTZ, Ber. deutsch. chem. Ges. **87**, 1236 (1954) und frühere Mitt.

⁸) Versuche, VI aus Juglonmethyläther durch reduzierende Monoallylierung, gefolgt von Umlagerung und Oxydation, zu gewinnen, führten nicht zum Ziel.

⁹) H. S. FRENCH & D. J. PERKINS, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1182 (1937).

¹⁰) Die langwelligen Maxima von Juglonmethyläther und 1,4-Naphtochinon liegen bei 395 bzw. 338 $m\mu$ (Alkohol).

Als zweites Nebenprodukt fand man das 3,3'-Diallyl-4,4'-diketo-8,8'-dimethoxy-2,3; 2',3'-tetrahydro-1,1'-ditetralin (IX) in ca. 20-proz. Ausbeute. Seine Konstitution folgt aus der korrekten Analyse und namentlich dem IR.-Spektrum (CCl_4), in dem OH-Banden fehlen, wogegen sich bei 1661 cm^{-1}

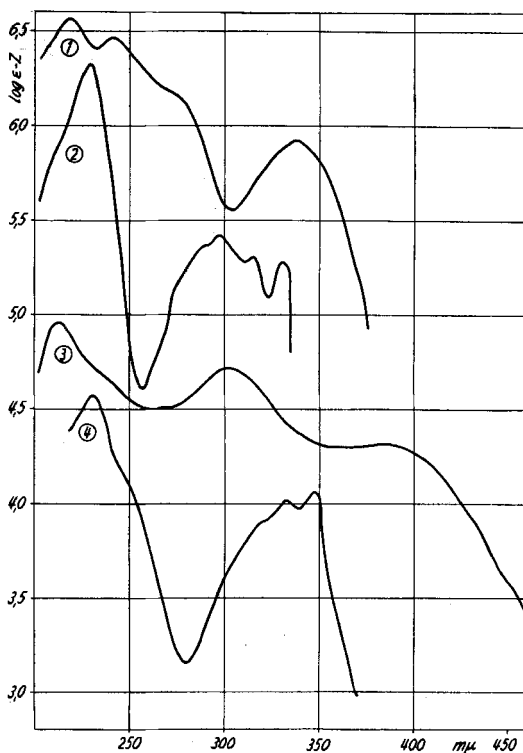


Fig. 1

UV.-Spektrum in 95-proz. Alkohol

Kurve 1: 3,3'-Diallyl-4,4'-diketo-8,8'-dimethoxy-2,3;2',3'-tetrahydro-1,1'-ditetralin (IX); $c = 2,11 \cdot 10^{-5}\text{-m.}$ (M.G. = 426,48); $Z = 2,1$.

Kurve 2: 2-Allyl-5-methoxy-1-naphtol (IV); $c = 1,893 \cdot 10^{-5}$ - und $3,785 \cdot 10^{-5}\text{-m.}$ (M.G. = 214,25); $Z = 1,5$.

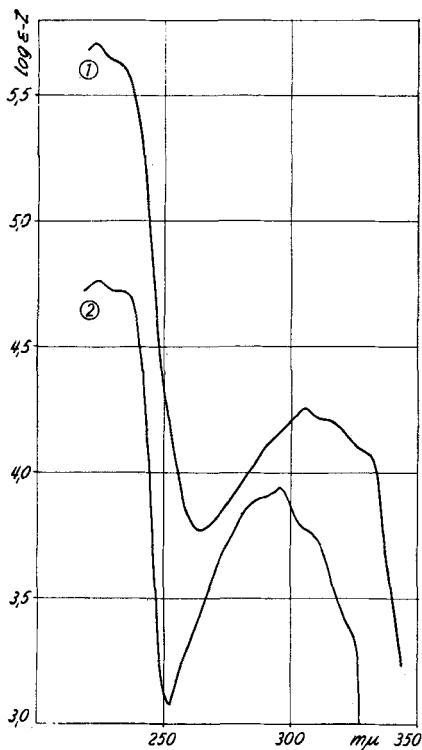
Kurve 3: 2-Allyl-5-methoxy-1,4-naphtochinon-4-oxim (VIII); $c = 2,095 \cdot 10^{-5}\text{-m.}$ (M.G. = 243,24); $Z = 0,6$.

Kurve 4: 2,3-Dihydro-9-acetyl-6-methoxy-5-acetoxy-2-methyl-naphto[1,2-b]furan (XIV); $c = 2,37 \cdot 10^{-5}\text{-m.}$ (M.G. = 314,32); $Z = 0$.

eine sehr starke Dienonbande vorfindet¹¹⁾; die Vinylbanden liegen bei 993 und 920 cm^{-1} . Im UV. zeigt die Verbindung ein langwelliges Maximum bei $338\text{ }\mu$ (Fig. 1). Beim Stehen mit Pyridin/Essigsäureanhydrid (20°) trat Enolisierung ein, und es entstand eine Diacetylverbindung $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_6$ der Konstitution X. Im IR.-Spektrum (CCl_4) fehlt die Dienonbande, an ihrer Stelle tritt eine sehr starke O-Acetyl-Bande bei 1764 cm^{-1} auf. Hydroxylbanden fehlen, hingegen

¹¹⁾ 4,4'-Dimethyl-1-keto-1,4-dihydro-naphtalin zeigt die CO-Bande (CCl_4) bei 1665 cm^{-1} : R. D. CAMPBELL & N. H. CROMWELL, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3456 (1957).

finden sich die Vinylbanden bei 990 und 914 cm^{-1} . Das UV.-Spektrum (Fig. 2) weist grosse Ähnlichkeit mit demjenigen anderer substituierter 1,1'-Dinaphtyl-Verbindungen auf¹²⁾. Die IR.-Daten der dimeren Verbindung IX und die glatte Bildung der Diacetylverbindung X zeigen, dass es sich bei diesen



Kurve 1: 3,3'-Diallyl-4,4'-diacetoxy-8,8'-dimethoxy-1,1'-dinaphtyl (X); $c = 3,093 \cdot 10^{-5}$ -m. (M.G. = 510,56); $Z = 0$.
Kurve 2: 1-Acetoxy-2-allyl-5-methoxy-naphtalin (V); $c = 2,965 \cdot 10^{-5}$ -m. (M.G. = 256,29); $Z = 0,1$.

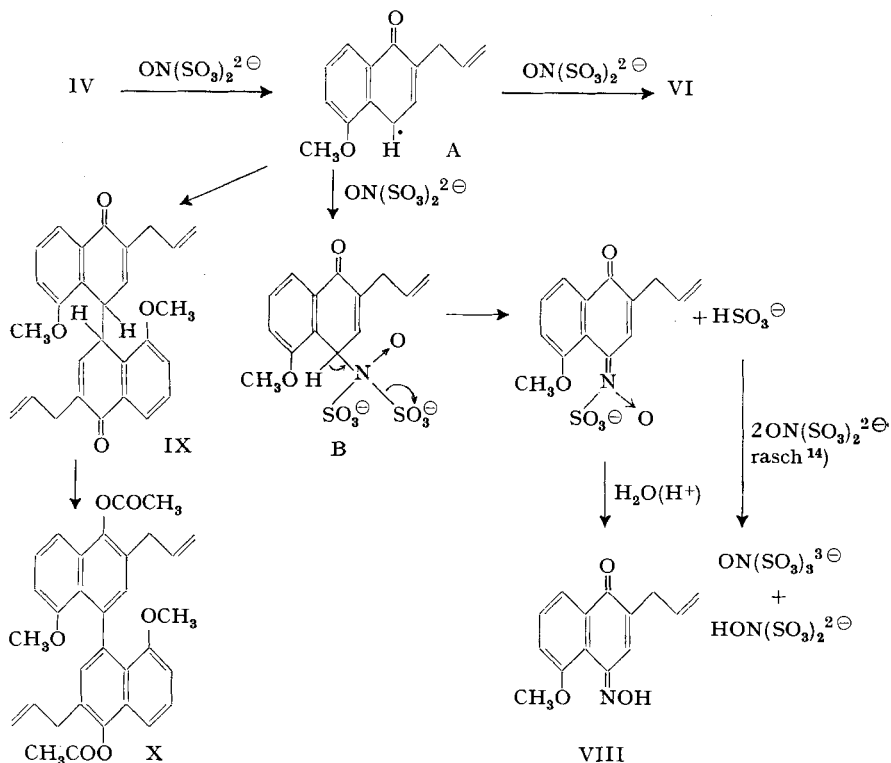
Fig. 2
UV.-Spektrn in 95-proz. Alkohol

Stoffen nicht um Naphtyläther, 2,2'- bzw. 1,2'-Dinaphtyl-Derivate handeln kann. Die Bildung von dimeren Oxydationsprodukten aus Naphtolen mit FREMY-Salz scheint bisher noch nicht beobachtet worden zu sein. Über die Ursache für die relative Beständigkeit der Ketoform IX des Dinaphtols siehe später.

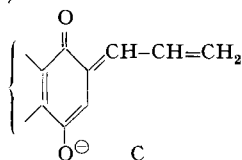
Das Auftreten der Produkte VIII und IX neben dem Chinon VI lässt sich auf Grund der von TEUBER¹³⁾ für den Mechanismus der Phenol-Oxydation entwickelten Vorstellungen wie folgt deuten, wobei allerdings auch andere Bildungsweisen für das Oxim VIII, wie etwa direkte Nitrosierung des Naphtols IV oder Dehydrierung eines aus B ableitbaren Hydroxylaminderivates, denkbar sind. Die Isolierung von IX stellt einen direkten Hinweis für das Auftreten des Aroylradikals A als Reaktionszwischenprodukt dar.

¹²⁾ K. BRASS & R. PATZELT, Ber. deutsch. chem. Ges. **70**, 1341 (1937).

¹³⁾ H. J. TEUBER & W. RAU, Ber. deutsch. chem. Ges. **86**, 1036 (1953); H. J. TEUBER & N. GÖTZ, *ibid.* **89**, 2654 (1956).



Die Bildung der Nebenprodukte liess sich praktisch vollständig unterdrücken, wenn die Nitrosodisulfonat-Oxydation in einem Boratpuffer von pH = 11 ausgeführt wurde. Das Chinon VI entstand praktisch rein in 95-proz. Ausbeute. Auch in 0,25-n. KOH verlief die Reaktion glatt; das Chinon ist aber unter diesen Bedingungen nicht mehr ganz stabil, so dass die Ausbeuten etwas zurückgingen. Das UV.-Spektrum der Substanz (Fig. 3) entspricht demjenigen des Juglonmethyläthers; im IR. (CCl_4) findet sich die Chinon-Carbonylbande bei 1669 cm^{-1} und die Vinylbanden bei 995 und 923 cm^{-1} . Das Chinon gibt wie andere 1,4-Naphtochinone mit einer Allylgruppe im chinoiden Kern auf Natriumäthylatzusatz eine tiefblaue Farbe, für die das Ion C verantwortlich gemacht wird¹⁵⁾¹⁶⁾.



¹⁴⁾ D. M. RITTER und Mitarbeiter, 1. Mitteilung: J. Amer. chem. Soc. **74**, 3394 (1952) und 5. Mitteilung, *ibid.* **75**, 5831 (1953).

¹⁵⁾ P. KARRER, Helv. **22**, 1146 (1939).

¹⁶⁾ L. F. FIESER, W. P. CAMPBELL & E. M. FRY, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2206 (1939).

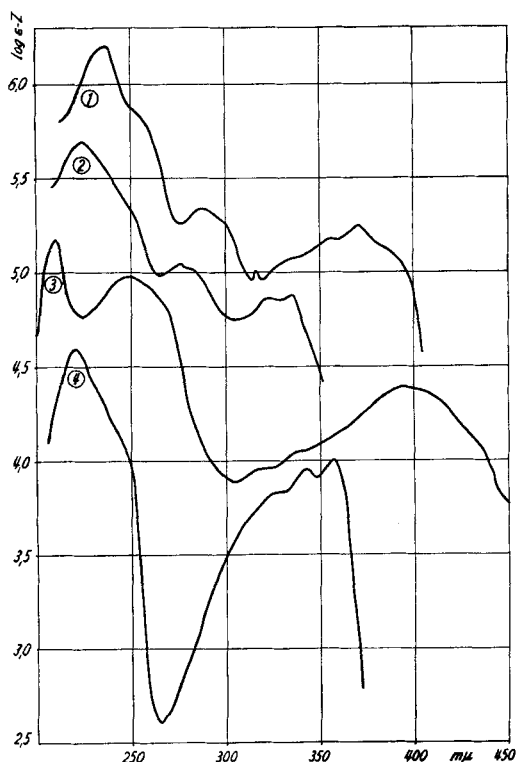


Fig. 3

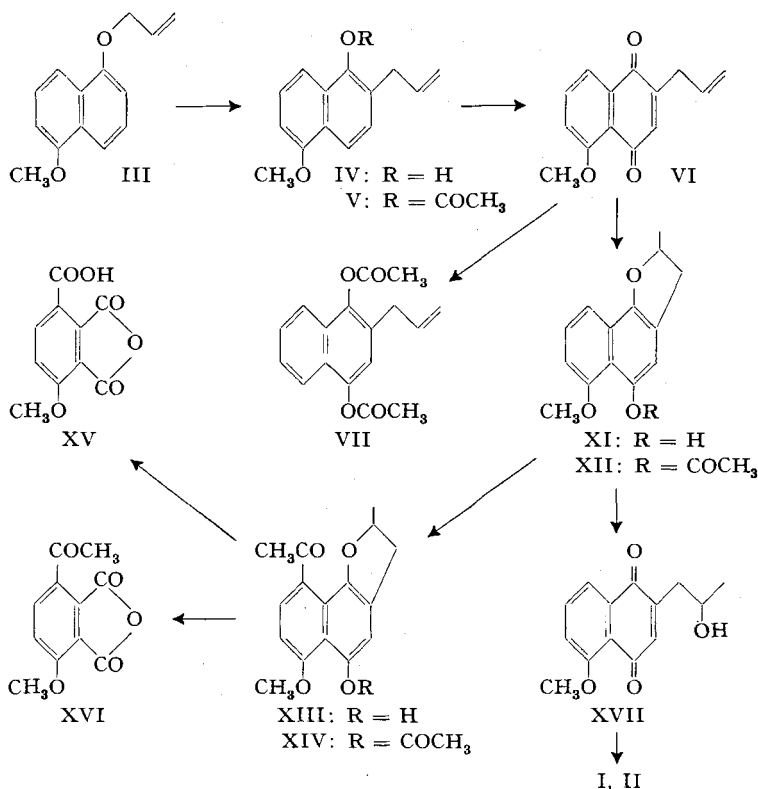
UV.-Spektren in 95-proz. Alkohol

- Kurve 1: 2-Acetoxy-2-allyl-5-methoxy- $\Delta^{3,4}$ -dehydro-tetralon-(1) (XVIII);
 $c = 3,97 \cdot 10^{-5}$ -m. (M.G. = 272,13); $Z = 1,8$.
- Kurve 2: 2-Allyl-4-acetoxy-5-methoxy- $\Delta^{3,3}$ -dehydro-tetralon-(1) (XIX);
 $c = 4,335 \cdot 10^{-5}$ -m. (M.G. = 272,13); $Z = 1,4$.
- Kurve 3: 2-Allyl-5-methoxy-1,4-naphtochinon (VI); $c = 2,735 \cdot 10^{-5}$ -m. (M.G. = 228,24);
 $Z = 0,8$.
- Kurve 4: 2,3-Dihydro-6-methoxy-5-hydroxy-2-methyl-naphto[1,2-b]furan (XI);
 $c = 4,32 \cdot 10^{-6}$ - und $1,08 \cdot 10^{-4}$ -m. (M.G. = 230,11); $Z = 0$.

Auch die aus VI durch reduzierende Acetylierung gewonnene Dihydro-diacetyl-Verbindung VII gibt erwartungsgemäss denselben Farbttest, solange nicht unter völligem Sauerstoffausschluss gearbeitet wird.

Die nächste Aufgabe bestand in der Herstellung des 2- β -Hydroxypropyl-5-methoxy-1,4-naphtochinons (XVII) bzw. seines 3-Acetylderivates. Zur Einführung der Hydroxylgruppe benützten wir einen indirekten Weg, der darin bestand, das Chinon zum Hydrochinon zu reduzieren und dieses anschliessend zum 2,3-Dihydro-5-hydroxy-6-methoxy-2-methyl-naphto[1,2-b]furan zu cyclisieren. Die Oxydation dieses Stoffes bzw. seines 3-Acetylderivates sollte dann die gewünschten Hydroxychinone liefern.

Die Umwandlung von VI in XI bereitete anfänglich Schwierigkeiten (vgl. experimenteller Teil); sie liess sich schliesslich in 53–57-proz. Ausbeute verwirklichen, indem das Chinon in essigsaurer Lösung zuerst mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und nach Zugabe von HBr in der Hitze cyclisiert wurde. Das kristalline Reaktionsprodukt XI stellt sehr wahrscheinlich auf Grund des Smp., des UV.-Spektrums (Fig. 3) und der charakteristischen tiefgrünen Schwefelsäure-Farbreaktion die racemische Form eines in sehr kleiner



Menge bei der CLEMMENSEN-Reduktion von Eleutherin erhaltenen Abbauproduktes «XX» vom Smp. 103–104°¹⁾ dar, dem dieselbe Formel zugeschrieben worden ist. Im IR.-Spektrum (CCl₄) der Verbindung XI findet sich die OH-Bande bei 3448 cm⁻¹ sowie eine neue, bei allen furanoiden Verbindungen dieser Reihe auftretende Bande bei 1040 cm⁻¹, die vermutlich von der C–O-Schwingung des ancondensierten Dihydro-furan-Ringes herrührt; CO-Banden fehlen. Mittels Pyridin und Essigsäureanhydrid entstand eine Monoacetyl-Verbindung XII, mit IR.-Banden (CH₂Cl₂) bei 1764 cm⁻¹ (O-Acetyl) und 1040 cm⁻¹ (C–O Dihydro-furan-Ring). Im Gegensatz zu VI und VII geben XI und XII keine blaue Äthylat-Farbreaktion.

Die Dihydro-furan-Verbindung XI liess sich mit Zinkchlorid und Essigsäureanhydrid in 60-proz. Ausbeute O- und C-acetylieren, wobei aber nicht

das gewünschte Produkt, sondern die Verbindung XIV mit 9-ständiger C-Acetylgruppe entstand. (UV.-Spektrum Fig. 1). Ihre Struktur ergab sich aus den folgenden Reaktionen:

1. Verseifung der O-Acetylgruppe mit methanolischer Schwefelsäure liefert das Naphtol XIII, das keine Eisentrichlorid-Reaktion gibt und im IR. (CCl_4) eine starke OH-Bande bei 3484 cm^{-1} und eine unchelierte Arylketonbande bei 1701 cm^{-1} zeigt; an derselben Stelle liegt auch die Ketonbande im O-acetylierten Produkt XIV, das ferner noch eine O-Acetylbande bei 1761 cm^{-1} gibt (Lösungsmittel: CH_2Cl_2). XIII und XIV weisen ferner im IR. die C-O-Bande des Dihydro-furan-Ringes bei 1036 cm^{-1} bzw. 1040 cm^{-1} auf.

2. Hypobromit-Oxydation von XIV, gefolgt von Kaliumpermanganat-Oxydation lieferte das bekannte, bei $217\text{--}218^\circ$ schmelzende Anhydrid $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6$ der 4-Methoxy-benzol-1,2,3-tricarbonensäure der vermutlichen Struktur XV¹⁷). Direkte Kaliumpermanganat-Oxydation lieferte XV nur in sehr schlechter Ausbeute. Bei der Ozonisierung von XIV bildete sich in kleiner Menge eine Substanz vom Smp. $167\text{--}168^\circ$, der auf Grund des IR.-Spektrums (siehe exp. Teil) die Formel XVI zukommen dürfte.

Nachdem auch Versuche, XII nach FRIES umzulagern, zu keinem befriedigenden Resultat führten, hat man XI mit Eisentrichlorid in Aceton/Wasser in über 90-proz. Ausbeute zum Chinon XVII oxydiert. Die glatte oxydative Öffnung solcher Dihydro-furan-Verbindungen wurde schon anlässlich der Konstitutionsaufklärung des Eleutherins beobachtet. Das Hydroxypropylchinon zeigt im IR. (CH_2Cl_2) die freie und wasserstoffbrücken-gebundene OH-Schwingung bei 3650 bzw. 3546 cm^{-1} und die Chinonbande bei 1667 cm^{-1} . Die Äthylatreaktion ist hellrot.

Durch 24stündiges Stehenlassen des Chinons XVII in syrupöser Phosphorsäure mit überschüssigem Acetaldehyd erhielt man in 34-proz. Ausbeute direkt das Gleichgewichtsgemisch von racemischem Eleutherin und Isoeleutherin, das sich durch Chromatographie in die beiden reinen Komponenten zerlegen liess. Diese hat man durch Analyse, Mischprobe, identische IR.-Spektren (Fig. 4 und 5) und Farbreaktionen mit den in der Einleitung erwähnten «natürlichen» (\pm)-Eleutherin (I) und (\pm)-Isoeleutherin (II) identifiziert. Die früher für diese Chinone abgeleiteten Strukturformeln haben damit ihre endgültige Bestätigung gefunden.

Wurde die Kondensation in einer Mischung Phosphorsäure/Ameisensäure 1:1 ausgeführt, so resultierte in 69-proz. Ausbeute ein Chinongemisch, das aus ca. 89–94% (\pm)-Eleutherin bestand (vgl. Tab.).

¹⁷) C. A. BUEHLER, R. B. SPEES & P. A. SANGUINETTI, J. Amer. chem. Soc. **71**, 11 (1949), geben einen Smp. von $215\text{--}216^\circ$ an, D. GARDENER, J. F. GROVE & D. ISMAY, J. chem. Soc. **1954**, 1817, einen solchen von 222° . Die Smp. der Anhydride der anderen noch in Frage kommenden Methoxybenzoltricarbonensäuren sind davon deutlich verschieden. Unser Abbauanhydrid zeigte im IR. (Nujol) die Anhydridbanden bei 1852 und 1761 cm^{-1} , sowie Carboxylbanden. Die angegebene Anhydridformel halten wir für wahrscheinlicher als die alternative, weil 3,6-disubstituierte Phtalsäuren, wie z. B. 3,6-Dimethoxyphthal-säure (vgl. A. J. BIRCH & P. HEXTALL, Austral. J. Chemistry **8**, 96 (1955)) ebenso wie substituierte Bernsteinsäuren besonders glatt in die Anhydride übergehen.

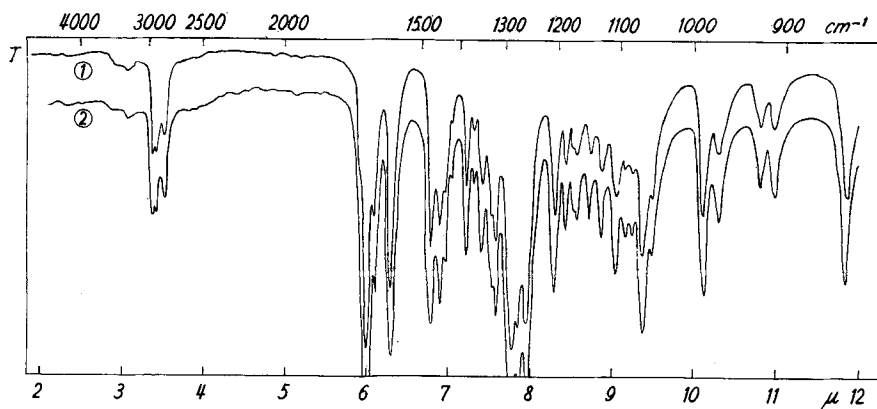


Fig. 4

IR.-Spektren (CCl₄)

Kurve 1: Synthetisches (±)-Eleutherin (I).

Kurve 2: Natürliches (+)-Eleutherin (Ia).

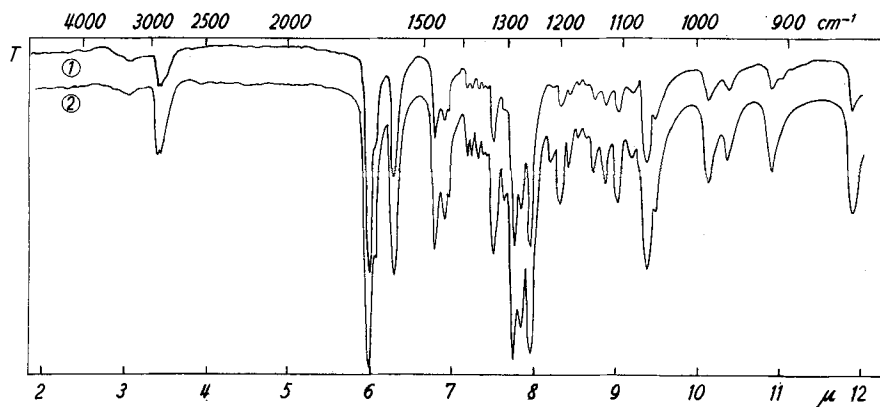


Fig. 5

IR.-Spektren (CCl₄)

Kurve 1: Synthetisches (±)-Isoeleutherin (II).

Kurve 2: Natürliches (-)-Isoeleutherin (IIa).

Es ist unwahrscheinlich, dass die wenig nucleophile 2-Stellung des Chinons XVII mit dem Acetaldehyd bzw. mit der Halbacetal-Gruppierung (siehe Formelschema) reagiert, vielmehr muss man annehmen, dass durch die Reaktionslösung zunächst ein kleiner Teil des Chinons zum Hydrochinon reduziert wird, das die elektrophile Substitution unter Bildung der Hydrochinone des (±)-Eleutherins und (±)-Isoeleutherins eingeht. Letztere besitzen als 2,3-dialkylsubstituierte Naphtochinone das kleinere Redoxpotential als das Ausgangschinon XVII¹⁸). Sie werden durch dieses oxydiert, und das auf diese Weise neu gebildete Hydrochinon von XVII tritt erneut in die Reaktion ein.

Kondensation von XVII bzw. H₂-XVII mit Acetaldehyd

Ver-such	Substanz	c(Mol/l)	CH ₃ CHO:H ₃ PO ₄ :HCOOH	Zeit (h) bei 20°	Ausbeute (%) an Chinon- gemisch	ungefähres Verhältnis I:II**
1	XVII	6,9 · 10 ⁻²	3:4 :0	24	34	1 :4,6
2	XVII	7,5 · 10 ⁻²	3:2,2:2,2	24	69	15 :1
3	H ₂ -XVII	6,5 · 10 ⁻²	3:2 :2	8*	57	1 :3,8
4	H ₂ -XVII	6,6 · 10 ⁻²	3:2 :2	3/4*	82	1,6:1

* Nach dieser Zeit wurden in Bezug auf das Hydrochinon ungefähr 2Mol.p-Benzochinon zugesetzt.

** Dieses Verhältnis wurde bei Versuch Nr. 2 durch chromatographische Isomeren-trennung und bei den anderen durch IR.-Spektren anhand der Transmissionen bei 1395, 1387, 929 und 920 cm⁻¹ ermittelt.

Tatsächlich wird die Kondensationsreaktion durch Zugabe von überschüssigem p-Benzochinon vollständig unterbunden. Auf der anderen Seite lässt sich das Hydrochinon von XVII (als H₂-XVII bezeichnet), welches man durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure hergestellt und ohne weitere Reinigung verwendet hat, mit Acetaldehyd kondensieren. Die in der Reaktionsmischung enthaltenen Hydrochinone von I und II (H₂-I und H₂-II) wurden anschließend durch Zugabe von p-Benzochinon zu den Chinonen dehydriert.

Wie aus der Tab., in die nur einige repräsentative Versuche aufgenommen wurden, hervorgeht, hat man es weitgehend in der Hand, das Isomerenverhältnis zu bestimmen. Das Problem sei anhand des nachfolgenden, wahrscheinlichen Reaktionsschemas diskutiert, für dessen Aufstellung die folgenden Überlegungen wichtig sind:

1. Die mit dem Acetaldehyd unter Säurekatalyse reagierende Partikel ist nicht das Chinon, sondern das Hydrochinon.

2. Eleutherin und Isoeleutherin erleiden, wie früher gezeigt, in syrupöser Phosphorsäure eine partielle Racemisierung am C-Atom 9, wobei das Ion D als Zwischenprodukt auftritt. Die Racemisierungsgeschwindigkeit an diesem Zentrum bei 20° ist zweifellos kleiner als die Geschwindigkeit der Kondensationsreaktion von H₂-XVII mit dem Acetaldehyd. Auf der anderen Seite ist anzunehmen, dass die entsprechenden Hydrochinone H₂-I und H₂-II an diesem Zentrum rascher als I und II racemisiert werden, da das korresp. Zwischenprodukt C besser resonanzstabilisiert ist als D. Das Gleichgewicht H₂-I ⇌ H₂-II dürfte, wie bei den Hydrochinon-monomethyläthern²⁾ (Methoxylgruppe in Stellung 4), ähnlich liegen wie bei den Chinonen.

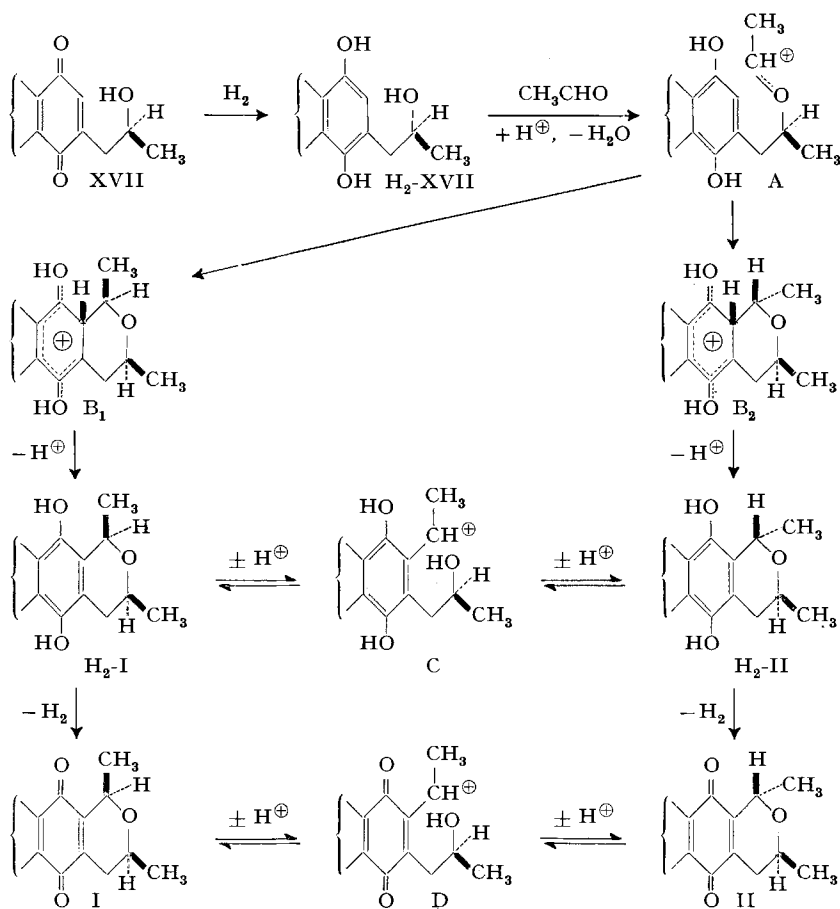
3. Die bevorzugte Bildung des Eleutherin-Isomeren I unter kinetisch kontrollierten Bedingungen lässt sich verstehen, wenn man annimmt, dass H₂-XVII mit Acetaldehyd zunächst in das Halbacetal¹⁹⁾ übergeht, dessen Ion A

¹⁸⁾ ΔE₀ von 2-Methyl- und 2,3-Dimethyl-1,4-naphtochinon = 68 mV, vgl.: L. F. FIESER & M. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **57**, 491 (1935).

¹⁹⁾ Cf. die Bildung von Isochroman aus β-Phenyläthylalkohol und Formaldehyd-Salzsäure; A. RIECHE & E. SCHMITZ, Chem. Ber. **89**, 1254 (1956).

rascher zum Zwischenprodukt B₁ als zu B₂ cyclisiert, da seine Konformation günstiger ist als diejenige von B₂²⁰). Das aus B₁ gebildete Hydrochinon wird, falls vom Chinon XVII ausgegangen oder p-Benzochinon zugesetzt wurde, zu I dehydriert. Diese Reaktion muss schneller sein als die Isomerisierung. I wird beim längeren Stehen in Phosphorsäure, aber praktisch nicht in mit Ameisensäure verdünnter Phosphorsäure partiell am C-9 racemisiert (Versuche Nr. 1 und 2). Geht man vom Hydrochinon H₂-XVII aus, so ist auch hier das Hauptprodukt H₂-I, das aber schon im Ameisensäure/Phosphorsäure-Gemisch verhältnismässig rasch der Racemisierung unterliegt (Versuche Nr. 4 und 3). Würde man annehmen, dass aus H₂-XVII direkt C entstünde, so sollte unabhängig von den Reaktionsbedingungen das *trans*-Chinon II als Hauptprodukt resultieren.

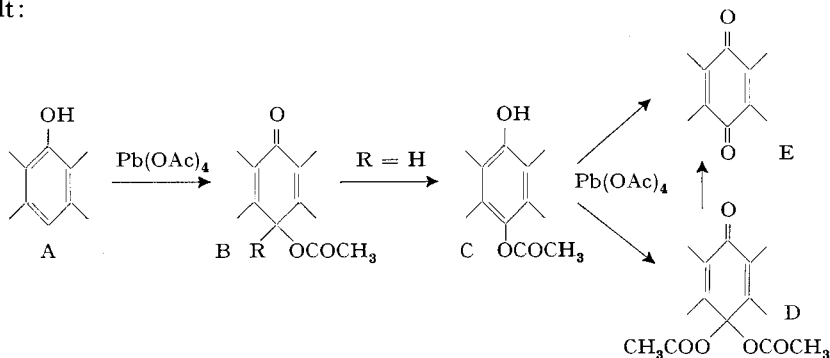
Das Allylchinon VI lässt sich mit Acetaldehyd nicht zu den Eleutherinchinonen kondensieren.



²⁰) Cf. N. L. WENDLER, *Experientia* **9**, 416 (1953).

Das in präparativer Hinsicht günstigste Verfahren zur Herstellung von (\pm)-Eleutherin (I) besteht danach in der Kondensation des Hydroxypropylchinons XVII mit Acetaldehyd in Ameisensäure/Phosphorsäure (Versuch Nr. 2). Um eine möglichst gute Ausbeute an (\pm)-Isoeleutherin zu erzielen, geht man zweckmässigerweise vom Hydrochinon H_2 -XVII aus und setzt p-Benzochinon erst nach Einstellung des Gleichgewichtes zu (Versuch Nr. 3).

Zum Schluss möchten wir noch kurz die Umsetzung von Bleitetraacetat mit dem Allylnaphtol IV diskutieren, die wir im Zusammenhang mit der Synthese von VI ausgeführt haben. Dieses Reagens setzt sich, wie vor allem F. WESSELY und Mitarbeiter²¹⁾ gezeigt haben, mit einwertigen Phenolen und Naphtolen²²⁾ zu Chinolacetaten²³⁾ um, die gegebenenfalls weiter zu Chinonen oxydiert werden können. Für die Reaktion eines Phenols mit Bleitetraacetat in der p-Stellung ergibt sich das folgende allgemeine Schema für die monomeren Reaktionsprodukte, das sinngemäss auch für Reaktionen in o-Stellung gilt:



Das Chinolacetat B erleidet im Falle R=H Enolisierung zum entsprechenden Monoacetylhydrochinon C, das mit überschüssigem Bleitetraacetat weiter reagiert. Verbindungen vom Typ B (R=H) sind in der Benzol- und Naphtalinreihe bisher noch nie isoliert worden.

Das Allylnaphtol IV gab in Chloroform-Eisessig mit Bleitetraacetat bei 20° nach 25 Min. Reaktionsdauer ein Gemisch zweier farbloser, isomerer Verbindungen $C_{16}H_{16}O_4$. Die erste, etwas leichter lösliche vom Smp. 91–92° erhielt man in 42-proz. Ausbeute. Sie stellt das erwartete 2-Allyl-2-acetoxy-5-methoxy- $\Delta^{3,4}$ -dehydro-tetralon-(1) (XVIII) dar. Im IR. (CCl_4) finden sich die intensive Esterbande bei 1742 cm^{-1} , die sehr starke Carbonylbande des o-Chinolacetats bei 1698 cm^{-1} ²⁴⁾, aromatische Banden bei 1647 und 1595 cm^{-1} sowie die

²¹⁾ F. WESSELY, G. LAUTERBACH-KEIL & F. SINWEL, Mh. Chem. **81**, 811 (1950): 1. Mitteilung; W. METLESICS, E. SCHINZEL, H. VILCSEK & F. WESSELY, *ibid.* **88**, 1069 (1957): 6. Mitteilung.

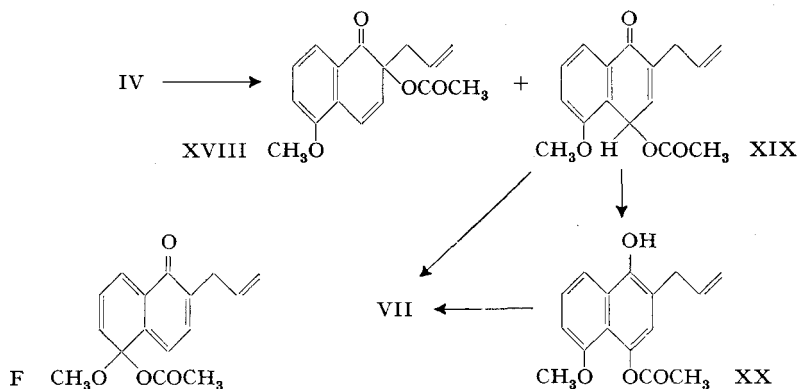
²²⁾ A. EBNÖTHER, TH. M. MEIJER & H. SCHMID, Helv. **35**, 910 (1952); H. SCHMID & M. BURGER, *ibid.*, Seite 928.

²³⁾ Bezüglich des Mechanismus der Bleitetraacetatoxydation von Phenolen vgl. 1) 6. Mitteilung²¹⁾, sowie R. CRIEGEE, Angew. Chem. **70**, 173 (1958).

²⁴⁾ Die Carbonylbande in o-Chinolacetaten liegt bei 1701 cm^{-1} , diejenige von p-Chinolacetaten bei 1675 cm^{-1} : B. WITKOP & S. GOODWIN, Experientia **8**, 377 (1952).

Vinylbanden bei 991 und 919 cm^{-1} ; OH-Banden fehlen. Das UV.-Spektrum (Fig. 3) ist ähnlich demjenigen von 1-Oxo-2,2-diacetoxy-1,2-dihydro-naphtalin²⁵) bzw. seinem 4-Methylderivat²²), nur ist die langwellige Bande im Vergleich zu den Spektren der erwähnten Verbindungen um ca. 30–40 $\text{m}\mu$ nach längeren Wellen verschoben. Die Äthylatreaktion ist gelb.

Die in 33-proz. Ausbeute erhaltene Substanz vom Smp. 134–135° stellt das p-Chinolacetat XIX, also den ersten Repräsentanten einer Verbindung vom Typus B, dar. Im IR. (CCl_4) sind unter anderem vorhanden die o-Acetylbande bei 1736 cm^{-1} , die Ketobande des p-Chinolacetats bei 1675 cm^{-1} ²⁴), eine Bande bei 1656 cm^{-1} , die Aromatenbanden bei 1647 und 1592 cm^{-1} und die Vinylbanden bei 995 und 919 cm^{-1} ; OH-Banden fehlen. Die UV.-Absorption der Verbindung XIX (Fig. 3) ist kurzwelliger als diejenige der isomeren Verbindung XVIII²⁶). Die Natriumäthylat-Farbreaktion (bei Gegenwart von Luftsauerstoff) ist erwartungsgemäss tiefblau. Beim Stehen mit Pyridin, das etwas Essigsäure enthielt, bildete sich die Monoacetylverbindung XX, mit IR.-Banden (Nujol) bei 3356 cm^{-1} (OH), 1721 cm^{-1} (Acetat), 1634 und 1610 cm^{-1} (Aromatenbanden) sowie 998 und 923 cm^{-1} (Vinylgruppe). Auch diese Verbindung zeigt eine tiefblaue Äthylat-Farbreaktion. Pyridin/Essigsäureanhydrid führte das p-Chinolacetat XIX sowie das Monoacetat XX in die bereits beschriebene Diacetylverbindung VII über. Die Eigenschaften und Reaktionen der Verbindung XIX vom Smp. 134–135° sind nur mit der Struktur XIX vereinbar. Eine alternative Formel F ist auszuschliessen, da eine derartige Verbindung als Abkömmling eines o-Chinonmethids gefärbt sein müsste und unter milden Bedingungen kaum in XX bzw. VII überginge.



Der Unterschied in der Bindungsenergie einer Gruppierung >CH-C=O gegenüber -C=C-OH beträgt rund 18 kcal/Mol²⁷). Die Ketoformen von einfachen, einwertigen Phenolen und Naphtolen – aber nicht mehr von Anthra-

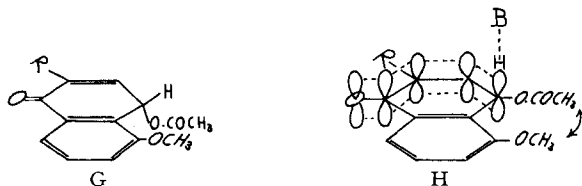
²⁵) F. WESSELY, J. KOTLAN & F. SINWEL, Mh. Chem. **83**, 902 (1952).

²⁶) p-Chinolacetate absorbieren kurzwelliger als o-Chinolacetate: F. WESSELY & F. SINWEL, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950) und ²⁴).

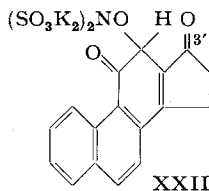
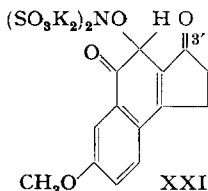
²⁷) Vgl. den zusammenfassenden Artikel von R. H. THORNSON, Quart. Review **10**, 27 (1956), über Phenol-Tautomerie.

nolen – sind daher zu instabil, als dass sie in Substanz isoliert werden könnten. Hingegen sind die Ketoformen von 1,4-Naphtohydrochinonen und ihren hydrierten Abkömmlingen, wie z. B. 5,8,9,10-Tetrahydro-1,4-naphtochinon, bekannt. Nur in der Ketoform tritt das 2,6-Pentamethylen-4-nitrophenol auf, in dem durch die starke Ringspannung die Ausbildung des phenolischen Systems verhindert wird²⁸⁾.

Die relative Stabilität des Chinolacetats XIX ist zweifellos sterisch bedingt. Die günstigste Konformation der Verbindung ist vermutlich diejenige mit annähernd pseudo-axialer Acetoxygruppe und pseudo-äquatorialem Wasserstoffatom, bei der die sterische Interaktion zwischen der 4-ständigen Acetoxygruppe und der 5-ständigen Methoxygruppe am geringsten ist. Die Annäherung einer Base an das H-Atom im Falle der basenkatalysierten Enolisierung wird damit durch die peri-ständige Methoxygruppe erschwert (Formel G). Andererseits ist der Übergangszustand für die Enolisierung umso besser, je grösser die π - σ -Elektronen-Delokalisierung ist, d. h. wenn das weggehende Proton eine zur Molekelebene annähernd senkrechte Lage einnimmt²⁹⁾.



Der Ausbildung eines solchen Übergangszustandes wirkt aber die starke sterische Interaktion der peri-ständigen Methoxygruppe und der nun coplanaren Acetoxygruppe entgegen (Formel H). Dasselbe gilt auch für die säurekatalysierte Enolisierung. Isolierbare p-Ketoformen sind demnach von solchen 1-Naphtolen zu erwarten, die in Stellung 4 und 5 zwei genügend grosse Substituenten tragen. Ein weiteres Beispiel für eine solche Ketoform stellt die früher erwähnte Verbindung IX dar³⁰⁾. In dieses Bild fügen sich auch die beiden kürzlich von TEUBER & GÖTZ³¹⁾ dargestellten Chinitrolderivate XXI und XXII ein, in denen die 3'-ständige Ketogruppe die Rolle des peri-Substituenten übernimmt.



²⁸⁾ V. PRELOG, K. WIESNER, W. INGOLD & O. HÄFLIGER, *Helv.* **31**, 1325 (1948), sowie V. PRELOG, P. BARMAN & M. ZIMMERMANN, *Helv.* **33**, 356 (1950).

²⁹⁾ Vgl. H. E. ZIMMERMANN, *J. org. Chemistry* **20**, 549 (1955) (1. Mitteilung), und H. E. ZIMMERMANN & T. W. CUTSHALL, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 2893 (1958) (6. Mitteilung); E. J. COREY & R. A. SNEEN, *ibid.* **78**, 6269 (1956).

³⁰⁾ Es ist beabsichtigt, noch weitere derartige Ketoformen von 1-Naphtolen evtl. auch von Phenolen herzustellen und näher zu untersuchen.

³¹⁾ H. J. TEUBER & N. GÖTZ, *Chem. Ber.* **89**, 2654 (1956).

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir bestens für die gewährte Unterstützung.

Der eine von uns (W. E.) dankt der *Martha Selve-Gerdtsen-Stiftung, Zürich*, herzlich für ein grosszügig gewährtes Stipendium.

Experimenteller Teil³²⁾

5-Methoxy-1-naphthyl-allyläther (III): Die Allylierung von 1-Hydroxy-5-methoxy-naphthalin wurde im wesentlichen nach den Angaben von HILL, SHORT & STROMBERG⁶⁾ vorgenommen (19-std. Kochen einer Mischung aus 51 g Naphtol, 40 ml Allylbromid, 63 g wasserfreiem, gepulvertem Kaliumcarbonat in 150 ml wasserfreiem Aceton). Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Rohprodukt durch Umlösen aus Äther, eventuell unter Zugabe von Petroläther, bei tiefer Temperatur gereinigt. Smp. der farblosen Kristalle 98°. Ausbeute 52 g (83%).

2-Allyl-5-methoxy-1-naphtol (IV)⁶⁾: Der vorstehende Allyläther wurde im Hochvakuum eingeschmolzen und 2 $\frac{1}{4}$ Std. auf 200° erhitzt. Nach Destillation bei 150° (Luftbadtemperatur) unter 0,01 Torr erhielt man farblose Kristalle vom Smp. 79°. Ausbeute 90%. In Fällen, in denen das Destillat noch gefärbt war, wurde nochmals destilliert. Zur Analyse wurde eine Probe aus Ligroin umkristallisiert. Nadeln vom Smp. 79°.

$C_{14}H_{14}O_2$ (214,25) Ber. C 78,48 H 6,59% Gef. C 78,38 H 6,69%

1-Acetoxy-2-allyl-5-methoxy-naphthalin (V): 217 mg Naphtol IV hat man mit 2 ml Pyridin und 4 ml Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die Acetylverbindung bei 110–130° (Luftbad) und 0,01 Torr destilliert und das Destillat (204 mg) dreimal aus Äther-Pentan umgelöst. Smp. 57,5–59°.

$C_{16}H_{16}O_3$ (256,29) Ber. C 74,98 H 6,29% Gef. C 75,01 H 6,49%

Farbreaktionen mit Schwefelsäure: gelb bis gelbgrün, mit Natriumäthylat: *nil.* – IR.-Spektrum (CCl_4): 1770 cm^{-1} (O-Acetyl); 995 und 917 cm^{-1} (Vinylgruppe). UV.-Spektrum: theoretischer Teil.

2-Allyl-5-methoxy-1,4-naphtochinon (VI): 2 g des Allylnaphtols IV löste man in 22 ml Äther und liess diese Lösung in eine solche aus 5,2 g frisch vorbereitetem Kaliumnitrosodisulfonat in 400 ml Boratpuffer pH = 11³³⁾ einfließen. Dann wurde 5 Min. kräftig geschüttelt, wobei das Chinon in gelben Flocken ausfiel. Nach 15 Min. wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und der Rückstand im Exsikkator getrocknet. Ausbeute an Chinon vom Smp. 94–96° 2,08 g (93–97%). Nach dem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther und Äther schmolzen die tiefgelben, blättchenartigen Kristalle des Chinons VI bei 96–97°. Oft erhielt man Kristalle vom Smp. 88–89°; beim weiteren Erhitzen bildeten sich aus der Schmelze wieder Kristalle, die endgültig bei 96–97° schmolzen.

$C_{14}H_{12}O_3$ Ber. C 73,67 H 5,18 OCH_3 13,59%
(228,24) Gef. , 73,62 ,, 5,28 ,, 13,46%

UV.- und IR.-Spektrum: theoretischer Teil. – Farbreaktionen: in konz. Schwefelsäure: tiefrot bis violett; in Natriumäthylatlösung: tiefblau, später violett.

Als man statt des Boratpuffers 0,25-n. Kalilauge verwendete, erhielt man das Chinon VI in 83-proz. Ausbeute, aber etwas weniger rein. Das Chinon ist unter diesen Bedingungen nicht mehr ganz stabil.

Bei der Ausführung der Oxydation mit einer methanolischen Lösung des Allylnaphtols in m/6 prim. Kaliumphosphatlösung nach TEUBER⁷⁾ entstand das gewünschte Chinon VI in schwankender und wesentlich schlechterer Ausbeute (bis zu 40–45%). Neben braunrot gefärbten, amorphen Produkten von z. T. vermutlich ortho-chinoider Natur bildeten sich namentlich 2-Allyl-5-methoxy-1,4-naphtochinon-4-oxim (VIII) und 3,3'-Diallyl-4,4'-

³²⁾ Die Smp. wurden auf dem KOFLER-Block bestimmt.

³³⁾ F. W. KÜSTER & A. THIEL, Logarithmische Rechentafeln, 46.–50. Aufl., Seite 156, Berlin 1940.

diketo-8,8'-dimethoxy-2,3; 2',3'-tetrahydro-1,1'-ditetralin (IX). Nachstehend sind zwei Experimente angegeben, die – neben anderen – zur Isolierung dieser Stoffe führten.

2-Allyl-5-methoxy-1,4-naphtochinon-4-oxim (VIII): 0,8 g Allyl-naphtol IV in 40 ml Methanol fügte man unter Schütteln zu einer Lösung von 2,4 g FREMY-Salz in 140 ml Wasser und 40 ml m/6 KH_2PO_4 hinzu. Die zunächst rote Reaktionsmischung färbte sich nach 48 Std. bei 20° gelb-braun und schied Flocken aus. Diese wurden abfiltriert und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Smp. der gelblich-grünen Kristalle 198°. Ausbeute 140 mg (15%). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot, in Natriumäthylat: gelb.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$	Ber. C 69,14	H 5,39	N 5,77%
(243,24)	Gef. „ 68,98	„ 5,63	„ 6,16%

Aus den Mutterlaugen des Oxims sowie durch Ätherextraktion der ursprünglichen Oxydationslösung liess sich in mässiger Ausbeute das Chinon VI isolieren.

3,3'-Diallyl-4,4'-diketo-8,8'-dimethoxy-2,3; 2',3'-tetrahydro-1,1'-ditetralin (IX): Eine Lösung von 1 g Allylnaphtol IV in 80 ml Methanol liess man unter Rühren in eine Lösung von 2,6 g FREMY-Salz in 150 ml Wasser und 40 ml m/6 KH_2PO_4 einfließen. Nach 1½ Std. fügte man zur orange gefärbten Lösung 200 ml Äther und schüttelte 1 Std. Die Ätherphase wurde abgetrennt, frischer Äther hinzugefügt, wiederum 1½ Std. geschüttelt und 20 Std. stehengelassen. Anschliessend wurde noch mit Äther extrahiert. Die vereinigten Äther-extrakte wurden getrocknet und eingengt. Bei 0° schied sich 200 mg (20%) fast farblose Kristalle aus, die mit wenig eiskaltem Äther gewaschen wurden. Die Mutterlauge enthielt neben dem Chinon VI auch noch das Oxim VIII. Das Dinaphtylderivat schmolz nach mehrmaligem Umlösen aus Äther bei 127–128° unter Rotfärbung.

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_4$	Ber. C 78,85	H 6,15	OCH_3 14,55%
(426,48)	Gef. „ 79,00	„ 6,14	„ 14,39%

Farbreaktionen: in konz. H_2SO_4 : blauviolett → dunkelblau; in Natriumäthylat: blassorange → gelb. – IR.- und UV.-Spektr.: theoretischer Teil.

3,3'-Diallyl-4,4'-diacetoxy-8,8'-dimethoxy-1,1'-dinaphtyl (X): 35 mg IX liess man mit 2 ml Pyridin und 2,2 ml Essigsäureanhydrid 24 Std. bei 20° stehen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die Diacetylverbindung mehrmals aus Alkohol und Äther umgelöst. Smp. 167–168°. IR.- und UV.-Spektr.: theoretischer Teil.

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_6$ (510,56)	Ber. C 75,27	H 5,99%	Gef. C 75,23	H 6,03%
---	--------------	---------	--------------	---------

2-Allyl-1,4-diacetoxy-5-methoxy-naphtalin (VII): 2,97 g Allylchinon VI in 6 ml Essigsäureanhydrid und 20 ml Pyridin wurden unter Umschwenken solange mit Zn-Staub versetzt, bis Entfärbung eintrat, wobei deutliche Erwärmung bemerkbar war. Nach 3 Std. bei 95° wurde vom überschüssigen Zink abgetrennt und die Lösung im Vakuum eingedampft. Nach Zugabe von Eis-Wasser und Reiben erhielt man Kristalle, die zur Reinigung mehrmals aus Alkohol umgelöst wurden. Smp. 114,5–115°. Ausbeute 3,8 g (93%).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$ (314,32)	Ber. C 68,78	H 5,77%	Gef. C 68,60	H 5,71%
---	--------------	---------	--------------	---------

Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure: intensiv hellgrün; mit Natriumäthylat: erst farblos, dann tiefblau. Als man eine äthanolische Lösung der Substanz im Hochvakuum mit Natriumäthylatlösung versetzte, blieb die Lösung praktisch farblos; nach Luftzutritt trat sofortige Blaufärbung ein. – IR.-Spektrum (CCl_4): 1773 cm^{-1} (O-Acetyl), 998 und 921 cm^{-1} (Vinylgruppe); OH-Banden fehlen.

2,3-Dihydro-5-hydroxy-6-methoxy-2-methyl-naphto [1,2-b]furan (XI): Zu einer Lösung von 3,028 g 2-Allyl-5-methoxy-1,4-naphtochinon in 50 ml Eisessig setzte man 5 g SnCl_2 und danach 5 ml konz. Salzsäure zu. Nach kurzem Schütteln war die etwas trübe Reaktionslösung farblos-schwach rötlich gefärbt (Hydrochinon). Danach wurden 6 ml 48-proz. HBr zugefügt und die Mischung genau 1 Std. unter Rückfluss gekocht (Badtemperatur 140°). Der Rückflusskühler war mit einem umgebogenen, mit Watte gefüllten Rohr versehen. Nach der angegebenen Zeit hat man sofort abgekühlt, mit Wasser versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Phase in üblicher Weise mit Wasser und verd. Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen. Nach dem Trocknen hat man ein-

gedampft und den Rückstand im Hochvakuum (0,03 Torr) destilliert. Die Hauptmenge destillierte bei 130–150° (Luftbadtemperatur) und kristallisierte meistens sofort. Durch vorsichtige Temperatursteigerung bis gegen 190° destillierte noch etwas gelbbraunes Öl über. Die vereinigten Destillate (2,24 g) wurden sofort aus Äther/Petroläther und aus Alkohol bei –20° umkristallisiert. Ausbeute an farblosen Kristallen vom Smp. 115–116° 1,692 g. Die Ausbeute lag im Durchschnitt bei 53–57%. Es ist notwendig, das Destillat sofort auf die Reinsubstanz hin aufzuarbeiten, da sonst durch Harzbildung Verluste entstehen. Zur Analyse wurde aus Alkohol umgelöst. Smp. 115,5–116,5°. Die Verbindung kann auch in einer dimorphen Form vom Smp. 104–105° auftreten.

$C_{14}H_{14}O_3$	Ber. C 73,01	H 6,13	OCH_3 13,48%
(230,11)	Gef. „ 72,98	„ 6,04	„ 13,63%

Farbreaktionen in konz. Schwefelsäure: intensiv grün; in Natriumäthylat: *nil.* – UV- und IR.-Spektren: theoretischer Teil.

In schlechterer und schwankender Ausbeute liess sich XI auch durch eine modifizierte CLEMMENSEN-Reduktion gewinnen: 1,995 g Allylchinon VI in 25 ml Toluol gelöst gab man zu einer Mischung von 5 ml konz. Salzsäure und 2 ml Wasser, fügte 6,3 g zu kleinen Ballen geformte, amalgamierte Zinkwolle hinzu und erhitzte die Mischung so lange, bis die Lösung nahezu farblos war (ca. 2 Std.). Anschliessend setzte man 7 ml 48-proz. Bromwasserstoffsäure und 2 ml Pyridin hinzu und erhitzte für 72 Std. weiter zum Sieden, wobei man nach jeweils 12 Std. 5 ml Bromwasserstoffsäure zusetzte. Nach der wie vorstehend beschriebenen Aufarbeitung erhielt man 838 mg (42%) der Verbindung XI. Bei Beginn der Reduktion darf nicht Bromwasserstoffsäure verwendet werden, da sonst beim Erwärmen weitgehende Verharzung eintritt. Bei der CLEMMENSEN-Reduktion¹⁾ ohne Bromwasserstoffsäure resultierte XI nur in Ausbeuten von ca. 3%. Bei Zusatz von Pyridin (1 ml pro 500 mg Chinon; 43 Std. Erhitzen) stieg die Ausbeute an XI auf 19%.

In 15–20% Ausbeute entstand XI auch auf folgende Weise: 135 mg Allylchinon in 2,5 ml Äthanol wurden mit 0,4 g Zinnchlorür und 0,6 ml konz. Salzsäure durch Schütteln reduziert. Anschliessend setzte man 15 g Polyphosphorsäure zu und erhitzte 15 Min. auf 100°. Das dunkelviolett gefärbte Reaktionsprodukt wurde anschliessend mit kaltem Wasser zersetzt und wie üblich aufgearbeitet.

2,3-Dihydro-5-acetoxy-6-methoxy-2-methyl-naphto[1,2-b]furan (XII): 475 mg XI wurden mit 4,5 ml Essigsäureanhydrid und 2 ml Pyridin 13 Std. auf dem Wasserbad erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung hat man die Acetylverbindung bei 135–155° (Luftbad) unter 0,01 Torr destilliert und zweimal aus Äther umkristallisiert (539 mg; 96%). Smp. 113–114°. Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure: intensiv grün.

$C_{16}H_{16}O_4$ (272,13)	Ber. C 70,55	H 5,93%	Gef. C 70,46	H 6,04%
----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

2,3-Dihydro-9-acetyl-6-methoxy-5-acetoxy-2-methyl-naphto[1,2-b]furan (XIV): Eine Lösung von 6,6 g wasserfreiem Zinkchlorid in 5 ml Essigsäureanhydrid wurde auf 285 mg der Furanverbindung XI gegossen; die grüne Lösung wurde nun unter Schütteln innerhalb 1½–2 Min. auf 50–60° (Innentemperatur) erwärmt, wobei sie eine klare, tiefrote Färbung annahm. Sobald eine geringe Trübung auftrat, die den Beginn der Verharzung anzeigt, wurde sofort in eiskaltes Wasser gegossen. Nach einigem Stehen hat man mit Äther-Methylenchlorid-Lösung extrahiert, die organische Phase mit Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wurde bei 0,01 Torr fraktioniert. Bis 150–170° (Badtemperatur) wurden kleine Fraktionen aufgefangen, die, sofern sie eine grüne bis olivgrüne Schwefelsäure-Farbreaktion zeigten, O-acetyliertes Ausgangsmaterial (XII) darstellten. Die Hauptmenge destillierte von 170–200° (Luftbadtemperatur) und gab eine rote Schwefelsäure-Farbreaktion. Alle Fraktionen mit dieser Farbreaktion hat man vereinigt (279 mg) und zweimal aus Alkohol umgelöst. Ausbeute 234 mg (60%) farblose Blättchen vom Smp. 153 bis 155°. Nach weiteren Umkristallisationen stieg der Smp. auf 156–157,5°.

$C_{18}H_{18}O_5$	Ber. C 68,78	H 5,77	OCH_3 9,87%
(314,32)	Gef. „ 68,85	„ 5,91	„ 9,90%

Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure: intensiv orange-rot; mit Äthylat erst farblos, dann tief gelb. – IR.- und UV.-Spektren: theoretischer Teil.

2,3-Dihydro-9-acetyl-6-methoxy-5-hydroxy-2-methyl-naphtho[1,2-b]furan (XIII): 156 mg der vorstehenden Verbindung hat man mit 10 ml absolutem Methanol und 0,5 ml konz. Schwefelsäure 4 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Stehen über Nacht wurde mit festem Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, eingeeengt, mit Wasser verdünnt und mit Äther-Methylenchlorid-Gemisch ausgeschüttelt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt bei 145–175° (Luftbadtemperatur) unter 0,01 Torr destilliert (121 mg) und mehrmals aus Methanol umgelöst. Smp. der farblosen Blättchen 135–137° (98 mg; 73%).

$C_{16}H_{16}O_4$	Ber. C 70,55	H 5,93	OCH_3 11,40%
(272,13)	Gef. „ 70,49	„ 6,08	„ 11,83%

Farbreaktionen mit konz. Schwefelsäure: hellrot mit violetterm Stich; mit Eisen(III)-chlorid in Alkohol: *nil*; mit Äthylat: tief gelb. – IR.-Spektrum: theoretischer Teil.

Oxydativer Abbau von XIV: 201 mg Substanz in 3,5 ml Dioxan liess man während einer halben Std. unter Rühren bei 0° zu einer aus 1,5 g Natriumhydroxyd, 4,75 ml Wasser und 0,36 ml Brom bereiteten Hypobromitlösung tropfen, wobei letztere im Verlaufe der Zugabe auf 40° erwärmt wurde. Nach einer halben Std. bei 40° wurde abgekühlt, mit alkalischer $NaHSO_3$ -Lösung das überschüssige Hypobromit zerstört und anschliessend im Vakuum der grösste Teil des Dioxans und Bromoforms entfernt. Nach dem Verdünnen mit 50 ml Wasser wurden nun unter Rühren bei 80° im Verlauf von 6 Std. 4,4 g Kaliumpermanganat zugesetzt. Anschliessend zerstörte man das überschüssige Oxydationsmittel durch Zugabe von Methanol, den ausgefallenen Braunstein durch $NaHSO_3$ und säuerte anschliessend mit verd. Schwefelsäure an. Nach dem Einengen wurde mit Methylenchlorid-Äther und Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und eingedampft. Der Eindampfrückstand lieferte bei 160–190° (Luftbadtemperatur) und 0,03 Torr 86,5 mg (60%) farblose Kristalle, die nach dem Umlösen aus Eisessig und Aceton-Benzol, gefolgt von Hochvakuumsublimation, bei 217–218° schmolzen. – IR.-Spektrum: theoretischer Teil.

$C_{10}H_6O_6$	Ber. C 54,06	H 2,72	OCH_3 13,96%
(222,15)	Gef. „ 53,91	„ 2,84	„ 14,06%

Durch Ozonisierung von XIV in Chloroform mit 5% Methanol erhielt man nach dem Verkothen des Ozonids durch Hochvakuumsublimation und Umlösen aus Methylenchlorid-Äther schliesslich in sehr geringer Menge eine Substanz vom Smp. 167–168°, bei der es sich sehr wahrscheinlich um 3-Acetyl-6-methoxy-phtalsäureanhydrid handelt. Die Substanz zeigte im IR. (Nujol) Banden bei 1848 und 1773 cm^{-1} (Phtalsäureanhydridgruppierung) und 1698 cm^{-1} (CO in $Ar.COCH_3$).

2-β-Hydroxypropyl-5-methoxy-1,4-naphthochinon (XVII): 1,11 g der furanoiden Verbindung XI in 25 ml Aceton hat man mit 40 ml einer gesättigten, wässrigen Eisen(III)-chlorid-Lösung und 25 ml Wasser 5 Min. geschüttelt. Anschliessend hat man gründlich mit Äther-Methylenchlorid 3:2-Gemisch ausgeschüttelt, die organische Phase sorgfältig mit Kochsalzlösung gewaschen, getrocknet und über eine Säule von neutralem Aluminiumoxyd (210 × 11 mm; Aktivität III–IV) filtriert. Nachgewaschen wurde mit demselben Gemisch. Das eingedampfte Eluat wurde mehrmals aus Äther umgelöst. Smp. 96–97°. Ausbeute 1,096 g (91,5%). Die Mischprobe mit dem Allylchinon VI schmolz unter starker Erniedrigung.

$C_{14}H_{14}O_4$	Ber. C 68,28	H 5,73	OCH_3 12,60%
(246,25)	Gef. „ 68,17	„ 5,64	„ 12,81%

UV.- und IR.-Spektren: theoretischer Teil. – Farbreaktionen in konz. Schwefelsäure: violett; mit einer alkoholischen Lösung des Chinons und konz. Schwefelsäure: über rot sofort tief grün; mit Äthylat: orange → hellrot.

Versuche, eine äthanolische Lösung des Furans XI mit Eisen(III)-chlorid zu oxydieren, gaben wegen der relativ guten Löslichkeit des Chinons in wässrigem Alkohol

schlechtere Ausbeuten; bei der Hochvakuumdestillation des Chinons trat teilweise Zersetzung ein.

(\pm)-*Isoeleutherin* (II): a) 119 mg Hydroxypropylchinon XVII in 3 ml frisch destilliertem Acetaldehyd liess man mit 4 ml syrupöser Phosphorsäure ($D = 1,7$) 24 Std. bei 20° stehen, wobei die sich anfänglich erwärmende Lösung braungrün und trübe wurde. Man goss hierauf auf Wasser, schüttelte mit Äther-Methylenchlorid aus und wusch den Auszug neutral. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde der braune Rückstand in Benzol gelöst und mit dem doppelten Volumen Petroläther versetzt, wobei reichlich Harze ausflockten. Die Lösung hat man über eine kurze Säule von neutralem Aluminiumoxyd (Aktivität III–IV) filtriert, mit Benzol-Petroläther 1:2 nachgewaschen, das Eluat eingedampft und den Rückstand bei 0,01 Torr destilliert. Nach einem öligen Vorlauf sublimierte bei 110–160° das gelbe Chinongemisch über (45 mg; 34%). Dieses wurde an 10 g neutralem Aluminiumoxyd (Aktivität III–IV) mit Benzol-Petroläther 1:2- und 1:1-Gemischen chromatographiert. Die Säule ist vor Licht zu schützen. Zuerst wurde das Chinongemisch, später reines (\pm)-Isoeleutherin eluiert. Dieses schmolz nach Hochvakuumsublimation (130–160° Luftbadtemperatur), mehrmaligem Umlösen aus Methanol und nochmaliger Hochvakuumsublimation bei 154,5–155,5°. Ausbeute 15,3 mg. Misch-Smp. mit authentischem (\pm)-Isoeleutherin ebenso; mit racemischem Eleutherin wurde eine deutliche Erniedrigung des Smp. beobachtet. Das IR.-Spektrum des synthetischen Präparates (CCl_4) ist identisch mit demjenigen des natürlichen ($-$)-Isoeleutherins im selben Lösungsmittel (siehe theoretischer Teil). Farbreaktionen in konz. Schwefelsäure: intensiv rotorange; in Natriumäthylat: rot \rightarrow violett.

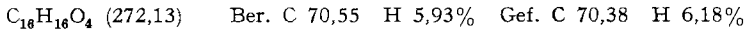
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (272,13) Ber. C 70,55 H 5,93% Gef. C 70,36 H 6,15%

Die vorderen Fraktionen des Chromatogrammes (24,1 mg, Smp. 146–147°) stellten ein Gemisch dar. Durch nochmalige Chromatographie liess sich daraus das schneller wandernde (\pm)-Eleutherin abtrennen, das nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol und Hochvakuumsublimation bei 155,6–156,5° schmolz; Misch-Smp. mit authentischem (+)-Eleutherin ebenso.

b) Zur Hauptsache (\pm)-Isoeleutherin bildete sich auch auf dem folgenden Wege: 111,5 mg Hydroxypropylchinon XVII in 5 ml Methanol wurden mit 0,5 g Zinnchlorür und 1 ml konz. Salzsäure versetzt. Anschliessend wurde bis zur Entfärbung geschüttelt, mit Äther-Methylenchlorid-Gemisch versetzt und mit Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde nach dem Trocknen im Vakuum eingedampft, der farblose Rückstand in 3 ml Acetaldehyd gelöst und mit einer Mischung aus 2 ml Ameisensäure und 2 ml syrupöser Phosphorsäure versetzt. Es resultierte eine rote Lösung. Nach 8 Std. bei 20° setzte man 100 mg (~ 2 Mol.) p-Benzochinon in 1,2 ml Aceton gelöst hinzu, wobei sich die Lösung allmählich nach braungrün verfärbte. Nach 16 Std. wurde wie üblich aufgearbeitet. Nach Entfernung der Harze durch eine kleine Aluminiumoxydsäule erhielt man durch Hochvakuumsublimation das kristallisierte Chinongemisch (71 mg; 57%), das nach einmaligem Umlösen aus Methanol bei 145–146° schmolz. Misch-Smp. mit (\pm)-Isoeleutherin: 144,5–145,5°; mit (\pm)-Eleutherin: 138–143°. Auch auf Grund des IR.-Spektrums handelte es sich um ein Gemisch aus viel (\pm)-Isoeleutherin mit wenig (\pm)-Eleutherin. Das zugesetzte und nicht verbrauchte p-Benzochinon lässt sich infolge seiner leichten Flüchtigkeit von den Eleutherinchinonen sehr leicht abtrennen.

(\pm)-*Eleutherin* (I): a) 498 mg Hydroxypropylchinon XVII wurden in 11 ml Acetaldehyd und einigen Tropfen Aceton gelöst und mit einer Mischung aus 8 ml Phosphorsäure und 8 ml Ameisensäure (98–100%) versetzt. Es resultierte eine grünbraune Lösung. Nach 24 Std. bei 20° wurde wie üblich aufgearbeitet. Nach der Abtrennung der Harze erhielt man durch Hochvakuumsublimation 379 mg (69%) Chinongemisch vom Smp. 153,5–154,5°. Die Mischprobe mit (\pm)-Isoeleutherin schmolz bei 140–145°. Das an (\pm)-Eleutherin reiche Gemisch wurde nun durch Chromatographie möglichst weitgehend getrennt, wobei man 278 mg (\pm)-Eleutherin und 36 mg Chinongemisch erhielt. Das reine (\pm)-Eleutherin zeigte nach Umlösen aus Methanol und Hochvakuumsublimation den Smp. 155,5–156,5°. Misch-Smp. mit authentischem (\pm)-Eleutherin ohne Erniedrigung; die

IR.-Spektrn (CCl_4) des synthetischen Racemates und des (+)-Eleutherins sind identisch. Die Farbreaktionen entsprechen denjenigen des Isoeleutherins.

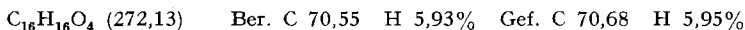


b) 114 mg des Hydroxypropylchinons XVII hat man, wie vorher beschrieben, in das Hydrochinon umgewandelt und dieses sofort in 3 ml Acetaldehyd gelöst und anschließend mit einem Gemisch aus 2 ml Phosphorsäure und 2 ml Ameisensäure versetzt. Nach 45 Min. bei 20° fügte man 104 mg p-Benzochinon in 1,2 ml Aceton (~ 2 Mol.) zu und arbeitete nach 15 Std. bei 5° auf. Nach Abtrennung der Harze erhielt man durch Hochvakuumsublimation bei 120–150° (Luftbadtemperatur) und 0,01 Torr 104,3 mg (82,5%) krist. Chinongemisch vom Smp. 142–143°, das zu ungefähr gleichen Teilen aus (\pm)-Eleutherin und (\pm)-Isoeleutherin bestand, wie aus seinem IR.-Spektrum folgte. Misch-Smp. mit (\pm)-Eleutherin: 140–145°; mit (\pm)-Isoeleutherin: 139–141°.

Der folgende Versuch zeigt, dass die Bildung der Eleutherinchinone aus dem Hydroxypropylchinon durch p-Benzochinonzugabe verhindert wird: 119 mg XVII und 246 mg p-Benzochinon, in 4 ml Acetaldehyd und einigen Tropfen Aceton gelöst, liess man mit 2 ml Ameisensäure und 2 ml Phosphorsäure 28 Std. bei 20° stehen. Nach der üblichen Aufarbeitung und Entfernung der Harze durch Aluminiumoxyd wurde das Produkt bei 0,01 Torr destilliert. Bis 110° (Luftbadtemperatur) destillierte ein bräunliches Öl, zwischen 110–150° ging unter teilweiser Zersetzung ein braunes Öl über, das aus Äther (Methylenchlorid) 33,2 mg gelbe Kristalle vom Smp. 75–80° und rotvioletter Schwefelsäurefarbreaktion gab. Auf Grund des IR.-Spektrums handelte es sich bei dieser Fraktion um nicht ganz reines Ausgangsmaterial. Eleutherinchinone liessen sich im Reaktionsprodukt nicht nachweisen.

Variationen in den oben angeführten Versuchsbedingungen, bei denen die Eleutherinchinone in relativ guten Ausbeuten entstanden, wie Herabsetzung der Reaktionstemperatur auf –6°, geringere Acetaldehydmengen, andere Acetaldehyd-Phosphorsäure-Mengeverhältnisse u.a.m., führten zur Herabsetzung der Ausbeuten; stets wurde auch Ausgangsmaterial isoliert; die Phosphorsäure liess sich nur unter Ausbeuteverschlechterung durch konz. Salzsäure ersetzen; Polyphosphorsäure führte zu Verharzung.

Bleitetraacetatoxydation von 2-Allyl-5-methoxy-1-naphtol (IV): Eine Lösung von 501 mg Naphtol IV in 10 ml wasser- und alkoholfreiem Chloroform gab man zu einer Lösung von 2,45 g frisch umkristallisiertem Bleitetraacetat in 2,5 ml Eisessig und 20 ml Chloroform. Nach 25 Min. bei 20° wurde das hellgelb gefärbte Reaktionsgemisch aufgearbeitet: Man verdünnte mit Äther und schüttelte mit Wasser, verd. Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser aus. Nach dem Trocknen hat man bei tiefer Temperatur im Vakuum eingedampft, den Rückstand in Äther aufgenommen und die Lösung eingeeengt. Die nach längerem Stehen erhaltenen Kristalle hat man nochmals aus Äther-Methylenchlorid umgelöst, wobei man 213 mg (33,5%) farblose Kristalle vom Smp. 134–135° erhielt. Der Smp. blieb nach weiteren Kristallisationen unverändert. Es handelt sich um 2-Allyl-4-acetoxy-5-methoxy-1^{2,3}-dehydro-tetralon-(1) (XIX).



Farbreaktionen in konz. Schwefelsäure mit einer alkoholischen Lösung: unbeständiges Violett, das in Tiefgrün übergeht; mit Natriumäthylat: intensiv blau. – UV.- und IR.-Spektrn: theoretischer Teil.

Die Kristalle von XIX färben sich, auch im Hochvakuum, unter dem Einfluss des Sonnenlichtes tiefgrün. Beim Erhitzen auf ca. 125° verblasst die Farbe weitgehend; wird die Probe wieder dem Licht ausgesetzt, so färbt sie sich wieder grün. Die grün gefärbten Kristalle zeigen den korrekten Smp. und geben mit organischen Lösungsmitteln eine farblose Lösung.

Die ersten zwei Mutterlaugen von XIX hat man vereinigt, eingedampft und den Rückstand unter Abtrennung einer Spitzenfraktion mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, wobei schwach gelb gefärbte Kristalle vom Smp. 91–92° resultierten. Ausbeute 266 mg

(42%). Es handelt sich um 2-Allyl-2-acetoxy-5-methoxy-1⁸,4-dehydro-tetralon-(1) (XVIII).

$C_{16}H_{16}O_4$	Ber. C 70,55	H 5,93	OCH_3 11,40%
(272,13)	Gef. „ 70,55	„ 5,76	„ 11,63%

Farbreaktionen in konz. Schwefelsäure: unbeständiges Violett, das in ein undurchsichtiges Schwarzbraun übergeht; mit Natriumäthylat: tiefgelb. – IR.- und UV.-Spektren: theoretischer Teil.

Diacetylverbindung VII aus XIX: 55,5 mg XIX hielt man mit 2,5 ml Essigsäureanhydrid und 2 ml Pyridin 5 Std. bei 85°. Die Reaktionsmischung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mehrmals aus Alkohol umkristallisiert. Smp. der farblosen Kristalle 112–113,5° (39,3 mg). Die Mischprobe mit authentischem VII schmolz ohne Erniedrigung, auch die Farbreaktionen beider Präparate waren identisch.

$C_{18}H_{18}O_5$ (314,32)	Ber. C 68,78	H 5,77%	Gef. C 69,00	H 5,85%
----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

2-Allyl-4-acetoxy-5-methoxy-naphthol-(1) (XX): 133 mg XIX in 3 ml Pyridin und 0,1 ml Eisessig liess man 40 Std. bei 20° stehen. Anschliessend wurde im Vakuum bei 20° abgedampft, der Rückstand in Äther-Methylenchlorid gelöst, die organische Phase mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde bei 140–155° (Luftbad) und 0,01 Torr destilliert (103 mg) und das Destillat mehrmals aus Benzol umgelöst. Smp. der farblosen Kristalle 133–134°; im Gemisch mit XIX wurde eine Erniedrigung von 20° beobachtet. Farbreaktionen: mit konz. Schwefelsäure: hellgrün; mit Natriumäthylat: erst farblos, dann intensiv blau.

$C_{16}H_{16}O_4$ (272,13)	Ber. C 70,55	H 5,92%	Gef. C 70,63	H 5,97%
----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

Auch beim Erwärmen von XIX mit Pyridin allein entstand die Verbindung XX.

Acetylierung von XX zu VII: 70,6 mg der vorstehend beschriebenen Verbindung liess man mit 2 ml Pyridin und 2 ml Essigsäureanhydrid 48 Std. bei 20° stehen. Die übliche Aufarbeitung lieferte nach Umlösen aus Äthanol 49,4 mg der Diacetylverbindung VII vom Smp. und Misch-Smp. 114,5–115°. Auch die IR.-Spektren sind identisch.

$C_{18}H_{18}O_5$ (314,32)	Ber. C 68,78	H 5,77%	Gef. C 68,76	H 5,87%
----------------------------	--------------	---------	--------------	---------

Die Analysen und IR.-Spektren wurden in unserem analytischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn FROHOFER ausgeführt bzw. aufgenommen.

Zusammenfassung

Ausgehend von 2-Allyl-5-methoxy-1-naphthol wurde die Synthese von racemischem Eleutherin (I) und Isoeleutherin (II) beschrieben.

Der letzte Schritt des Syntheseweges gab bei kinetischer Produktkontrolle vorzugsweise (\pm)-Eleutherin, bei thermodynamischer Kontrolle hauptsächlich (\pm)-Isoeleutherin.

Die Reaktionen des 2-Allyl-5-methoxy-1-naphthols mit Kaliumnitrosodisulfonat (FREMY-Salz) und Bleitetraacetat wurden untersucht. In letzterem Falle entstand neben dem Stoff XVIII die Verbindung XIX, die Ketoform eines 1-Naphthols.

Zürich, Chemisches Institut der Universität