

Zur Kenntnis der Seeigel-Farbstoffe.

II. Synthese des 2-Äthyl-3,5,6,8-tetraoxynaphthochinons-(1,4).

Von

O. Brunner und E. Singule.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Mai 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 29. Mai 1947.)

In einer vorhergehenden Mitteilung¹ wurde von uns ein neuer Weg zur Darstellung von 2-Alkyl-polyoxy-naphthochinonen aufgezeigt, der zum Unterschied von den bisher in der Literatur angegebenen Verfahren auch den Aufbau von Verbindungen mit asymmetrischer Verteilung der Substituenten im Benzolring des Naphthochinonskelettes gestattet. Im folgenden soll nun die Synthese des 2-Äthyl-3,5,6,8-tetraoxy-naphthochinons-(1,4) (Formel VIII) beschrieben werden, einer Verbindung, welche nicht nur im Hinblick auf die Konstitutionsaufklärung gewisser Seeigelfarbstoffe, sondern auch für die Beantwortung der Frage nach dem Zusammenhange von chemischer Konstitution und biologischer Wirksamkeit auf die Befruchtungsvorgänge am Seeigeli von Interesse ist.

Den Ausgangspunkt für die Synthese bildete der 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyd (I), der nach der Vorschrift von R. Adams und E. Montgomery² durch Einwirkung von Zinkcyanid, Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid auf Oxyhydrochinontrimethyläther in einer Ausbeute von 61% der Theorie erhalten werden konnte. Durch Kondensation desselben mit α -Brombuttersäureäthylester nach Reformatzky wurde der 2,4,5-Trimethoxy- α -äthyl-zimtsäureäthylester (II) dargestellt, der bei der Reduktion nach Bouveault-Blanc das 2-[2,4,5-Trimethoxy-benzyl]-butanol (IIIa) ergab. Durch Austausch der Hydroxylgruppe gegen Chlor und weiterhin gegen Jod und Cyan wurde das 3-[2,4,5-Trimethoxy-

¹ O. Brunner und E. Singule, Mh. Chem. 77, 251 (1947).

² J. Amer. chem. Soc. 46, 1518 (1924).

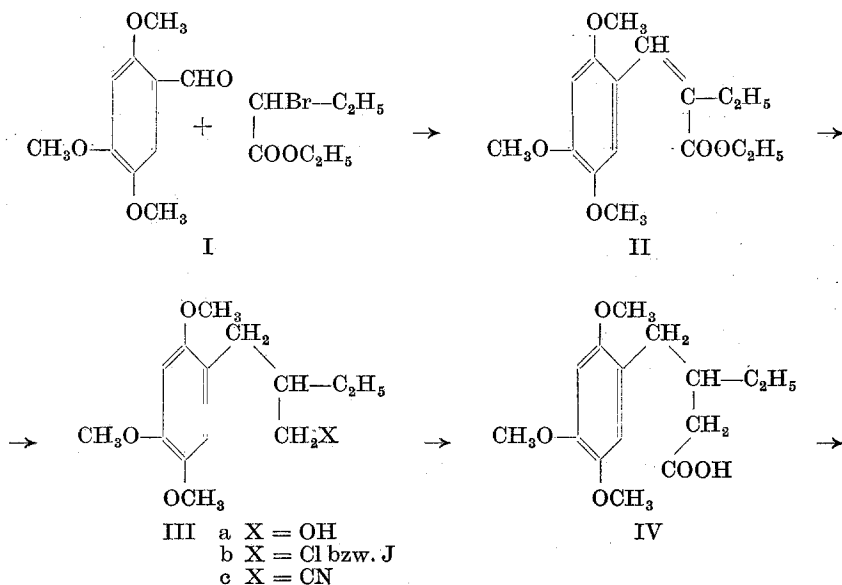
benzyl]-valeronitril (IIIc) gewonnen, das zur 3-[2,4,5-Trimethoxy-benzyl]-valeriansäure (IV) verseift wurde. Letztere ergab beim Erhitzen mit 85%iger Schwefelsäure das 3-Äthyl-5,7,8-trimethoxy-tetralon-(1) (V), das durch Umsetzung mit Nitrosodimethylanilin über das Zwischenprodukt (VI) in das 2-Äthyl-3-oxy-5,6,8-trimethoxy-naphthochinon-(1,4) (VII) übergeführt werden konnte. Bei der Entmethylierung des letzteren resultierte schließlich das gewünschte 2-Äthyl-3,5,6,8-tetraoxy-naphthochinon-(1,4) (VIII).

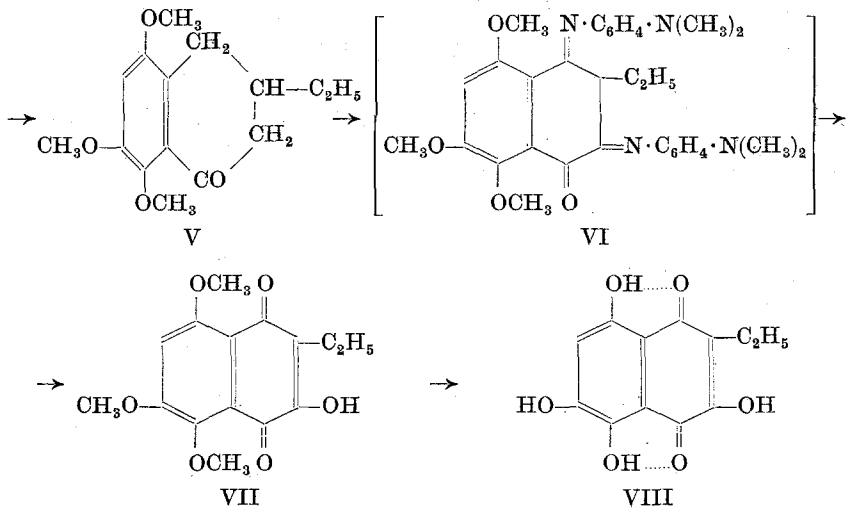
Diese Verbindung kristallisierte in schönen roten Nadeln und schmolz nach chromatographischer Reinigung und mehrfacher Sublimation im Hochvakuum sowie nach Umlösen aus Ligroin bei 190 bis 192° (Mikroschmelzpunktsapparat).

Experimenteller Teil.

2,4,5-Trimethoxy- α -äthyl-zimtsäureäthylester (II).

40 g frisch abgedrehte Zinkspäne wurden mit trockenem Benzol überschichtet und ein Teil einer Lösung von 65 g 2,4,5-Trimethoxybenzaldehyd und 75 g α -Brombuttersäureäthylester in 150 g Benzol zufließen gelassen. Durch Zugabe einer kleinen Menge Jod wurde die Reaktion eingeleitet und unter gleichzeitigem Erwärmen der Rest der Lösung langsam zutropfen gelassen. Zur Beendigung der Reaktion wurde schließlich noch 5 Stunden im Sieden erhalten, dann das Reaktionsgemisch mit Eis und Salzsäure zersetzt, die Benzolschicht mit Wasser





gewaschen, getrocknet und der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Rückstand mit etwas Jod auf 150° erhitzt, um den gebildeten Oxyester in den ungesättigten Ester überzuführen. Durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Natriumthiosulfatlösung wurde das überschüssige Jod entfernt.

Der so gewonnene Ester ging unter 12 mm Druck bei 207 bis 209° über und bildete eine halb ölige, halb kristalline, gelblich gefärbte Masse. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin und Sublimieren schmolz der kristalline Anteil bei 110° .

2-[2,4,5-Trimethoxy-benzyl]-butanol (IIIa).

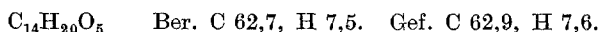
Zu einer Lösung von 22 g des vorstehend beschriebenen 2,4,5-Trimethoxy- α -äthyl-zimtsäureäthylesters in 200 ccm abs. Xylol wurden 37 g Natrium in Drahtform gegeben, das Reaktionsgemisch unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt und nach und nach im Verlaufe von 2 Stunden 190 ccm abs. Butylalkohol in Portionen von je 10 ccm zugegeben. Nachdem der größte Teil des Natriums verbraucht war, wurden noch 300 ccm Äthylalkohol zugesetzt, eine Stunde im Sieden erhalten und schließlich mit Wasser vorsichtig zersetzt. Nach Abtrennen der Xylol-Butylalkohol-schicht wurden die Lösungsmittel mit Wasserdampf abgetrieben, der Rückstand ausgeäthert, getrocknet und im Vakuum destilliert. Sdp.₁₀: 179 bis 182° .

Aus 88 g Ester wurden so 24 g 2-[2,4,5-Trimethoxy-benzyl]-butanol — entsprechend 36% d. Th. — gewonnen.

$C_{14}H_{22}O_4$ Ber. C 66,1, H 8,71. Gef. C 66,16 H 8,89.

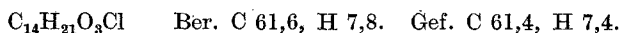
2-[2,4,5-Trimethoxy-benzyl]-buttersäure.

Diese Säure wurde als Nebenprodukt bei der Reduktion des 2,4,5-Trimethoxy- α -äthyl-zimtsäureäthylesters zum vorstehend beschriebenen Alkohol durch Ansäuern der nach der Abtrennung der Xylol-Butylalkoholschicht verbleibenden wäßrigen Schicht und Ausäthern gewonnen. Die Säure kristallisierte nach längerem Stehen und schmolz nach dem Umlösen aus wäßrigem Methanol bei 149°.



2-[2,4,5-Trimethoxy-benzyl]-butylchlorid (IIIb).

Zu einer Mischung von 27 g 2-[2,4,5-Trimethoxy-benzyl]-butanol in 32 g Chloroform und 20 g Dimethylanilin wurden während einer Stunde 18 g Thionylchlorid zutropfen gelassen; sodann wurde durch 4 Stunden zuerst auf 80° erwärmt und dann allmählich die Temperatur auf 115° gesteigert. Nach Beendigung der Reaktion wurde in Äther aufgenommen, durch Ausschütteln mit Salzsäure wurde das Dimethylanilin entfernt, die Ätherlösung getrocknet und das nach dem Vertreiben des Lösungsmittels hinterbliebene Rohprodukt unter 12 mm Druck bei 164 bis 168° überdestilliert. Die Ausbeute betrug 18 g reines Chlorid, d. i. 62% d. Th.



3-[2,4,5-Trimethoxy-benzyl]-valeriansäure (IV).

17,5 g Chlorid wurden 12 Stunden mit einer Lösung von 34 g Natriumjodid in 150 ccm Alkohol unter Rückflußkühlung gekocht, dann das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Äther aufgenommen. Das nach dem Abdestillieren desselben hinterbliebene Jodid wurde ohne weitere Reinigung mit einer Lösung von 15 g Natriumcyanid in 150 ccm Propylalkohol und 15 ccm Wasser 20 Stunden lang gekocht. Sodann wurde der Propylalkohol im Vakuum möglichst weitgehend vertrieben, mit Wasser versetzt und ausgeäthert.

Das so gewonnene rohe Nitril wurde unmittelbar durch 90stündiges Kochen mit einer Lösung von 10 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Alkohol und Wasser zur Säure verseift. Nach Vertreibung des Alkohols im Vakuum wurde mit Wasser versetzt, zunächst alkalisch ausgeäthert und dann nach Ansäuern die Säure mit Äther extrahiert. Sie destillierte unter 0,1 Torr bei 163° über. Die Ausbeute betrug 9 g.



3-Äthyl-5,7,8-trimethoxy-tetralon-(1) (V).

8 g der vorstehend beschriebenen Säure wurden mit 50 g 85%iger Schwefelsäure eine halbe Stunde auf 100° erhitzt. Danach wurde auf Eis gegossen und das ölig ausgeschiedene Tetralon in Äther aufgenommen. Nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge und Wasser wurde das Lösungsmittel entfernt; beim Abkühlen kristallisierte das Tetralon. Es wurde im Hochvakuum destilliert, wobei es zwischen 160 und 163° überging. Das aus wäßrigem Methanol umkristallisierte Tetralon schmolz bei 66,5° (korr.). Die Ausbeute betrug 7 g, entsprechend 93,5% d. Th.

$C_{15}H_{20}O_4$ Ber. C 68,2, H 7,6. Gef. C 68,2, H 7,5.

2-Äthyl-3-oxy-5,6,8-trimethoxy-naphthochinon-(1,4) (VII).

1 g 3-Äthyl-5,7,8-trimethoxy-tetralon und 1,15 g Nitrosodimethylanilin wurden in 40 ccm Alkohol gelöst, auf 10° abgekühlt und mit 1 ccm einer 10%igen Natronlauge versetzt. Nach 24stündigem Stehen wurden 15 ccm 20%iger Schwefelsäure zugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Sodann wurde ein Teil des Alkohols abdestilliert, der Rest mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert und der Ätherlösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit kleinen Mengen einer 5%igen Natronlauge das gebildete Oxynaphthochinon entzogen. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung wurde neuerlich mit Äther extrahiert, der Ätherrückstand in Benzol aufgenommen und auf Calciumcarbonat chromatographiert. Die neben mehreren kleinen Schichten erhaltene, hellbraun gefärbte Hauptschicht wurde in verd. Salzsäure gelöst, die Lösung mit Benzol ausgeschüttelt und der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene Rückstand aus Äther umkristallisiert und bei 0,001 Torr sublimiert. Er ging bei einer Badtemperatur von etwa 100° über und bildete orangegelbe Nadeln, welche im Mikroschmelzpunktsapparat bei 157° schmolzen.

$C_{15}H_{16}O_6$ Ber. C 61,6, H 5,5. Gef. C 61,7, H 5,6.

2-Äthyl-3,5,6,8-tetraoxy-naphthochinon-(1,4) (VIII).

15 g grobes, vollständig trockenes Aluminiumchlorid wurden mit 3 g Natriumchlorid in einer vorgetrockneten Reibschale rasch pulverisiert und unter mechanischem Rühren in einem Ölbad von 160° zum Schmelzen gebracht. Diese Schmelze wurde auf 90° abkühlen gelassen und sodann in ein Kölbchen, in dem sich 0,05 g 2-Äthyl-3-oxy-5,6,8-trimethoxy-naphthochinon-(1,4) befanden, übergossen und durch lebhaftes Rühren mit diesem innig vermischt. Die Farbe des Gemisches schlug hierbei sofort von Orangegelb nach Tiefviolett um. Die Mischung wurde auf 180°

gebracht und 4 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Dann wurde unter weiterem Rühren bis zum Erstarren abkühlen gelassen, das erkaltete Produkt mit Eis zersetzt und die Lösung mit dem dritten Teil ihres Volumens konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt. Die dabei resultierende rote Lösung wurde ausgeäthert, die Substanz in Benzol übergeführt und an Calciumcarbonat chromatographiert. Die hierbei erhaltene violette Hauptzone wurde in verd. Salzsäure gelöst, die Lösung mit Benzol extrahiert und der nach dem Entfernen des Benzols (Vakuum) hinterbliebene kristalline Rückstand aus wenig Ligroin umkristallisiert und im Hochvakuum (0,001 Torr, 85°) sublimiert.

Das so gewonnene 2-Äthyl-3,5,6,8-tetraoxy-naphthochinon-(1,4) bildete schöne spitze, rote Nadeln, welche im Mikroschmelzpunktsapparat bei 190 bis 192° schmolzen.

Über den Einfluß der Kristallitlänge auf die Röntgen-Interferenzen der Polyamide.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

L. G. Wallner.

Aus der Abt. Prof. Dr. K. Hess des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Chemie.¹

(Eingelangt am 18. Nov. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 20. Nov. 1947.)

Anschließend an die Strukturuntersuchungen der Polyamide durch K. Hess und H. Kiessig² wurden die normalen Gitterreflexe, und zwar besonders die Meridian- und Äquatorreflexe, eingehend auf alle Effekte hin untersucht, welche die langen Perioden bestätigen.

Dabei führte überraschenderweise die Auswertung der *Meridian*-reflexe (002) bis (0014) von Poly- ω -Aminocapronsäure (ωA) nach Bragg auf *verschiedene* Werte der Faserperiode. Dieser ganz im Widerspruch zu allen bisherigen röntgenographischen Erfahrungen an Hochpolymeren stehende Effekt wird auf das Zusammenwirken zweier Umstände zurückgeführt. Einerseits sind schon in der Einzelzelle der (ωA) etwa 14 nahezu gleichartige C—C-Unterperioden von 1,26 Å vorhanden; das bewirkt im Strukturfaktor $|F|^2$ stellenweise eine sehr rasche Veränderlichkeit mit $\sin \vartheta/2$. Andererseits zeigen die langen Perioden von höchstens 90 Å, daß maximal nur etwa 5 Elementarzellen im Kristallit interferieren können,

¹ Derzeitige Anschrift des Verfassers: Bundeslehr- und Versuchsanstalt für chem. Industrie, Wien, XVII., Rosensteing. 79. — Die Arbeit wurde 1944 durchgeführt. Herrn Prof. Dr. K. Hess spreche ich für die Aufnahme in seinem Institut meinen verbindlichen Dank aus.

² K. Hess und H. Kiessig, Z. physik. Chem., Abt. A **193**, 196 (1944).