

58. Wolfgang Langenbeck: Über organische Katalysatoren, XXVII. Mitteil.*): Katalytische Wirkungen von *o*-Chinonen, II. Mitteilung**).

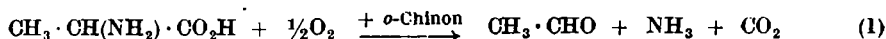
(Experimentell bearbeitet von Orhan Tarhan, Gottfried Kettel und Bodo Hirsch.)

[Aus dem Institut für Organische und Organisch-technische Chemie der Techn. Hochschule Dresden und dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

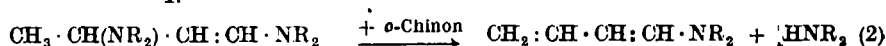
(Eingegangen am 20. November 1947.)

Es wird die katalytische Wirkung einer Anzahl von *o*-Chinonen bei der Dehydrierung von α -Aminosäuren und bei der Spaltung von Bis-dialkylamino-butenen vergleichend gemessen. Einige *o*-Chinone zeigen eine deutliche relative Spezifität.

In der vorliegenden Arbeit werden früher**) begonnene Untersuchungen fortgesetzt. Es handelt sich um die merkwürdige Erscheinung, daß die *o*-Chinone zwei ganz verschiedenartige Reaktionen katalytisch beschleunigen, nämlich die Dehydrierung der α -Aminosäuren (z.B. I) mittels molekularen Sauerstoffs (Reaktion 1) und die Spaltung des 1.3-Bis-diäthylamino-butens-(1) (II) in 1-Diäthylamino-butadien-(1.3) und Diäthylamin (Reaktion 2a).



I.



II.



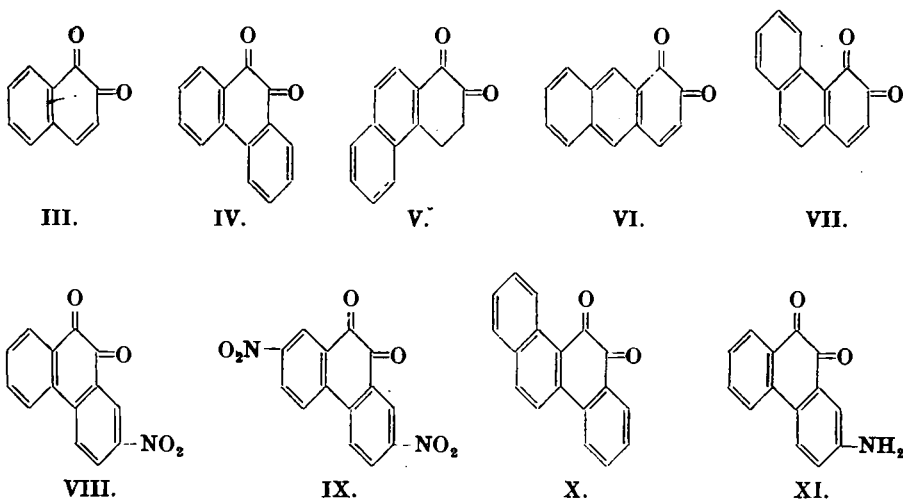
Die Aufgabe bestand darin, eine größere Zahl von Derivaten des Naphthochinons-(1.2) (III) vergleichend auf ihre katalytische Wirksamkeit zu untersuchen. Dabei wollten wir zugleich prüfen, ob die früher¹⁾ entwickelten Aktivierungsregeln, die sich bisher hauptsächlich auf die Wirkung der Carboxylase- und Dehydrasemodelle stützten, auch auf die Reaktionen der *o*-Chinone anwendbar sind. Endlich galt es, auf das Problem der Spezifität zu achten. An sich sind nämlich die *o*-Chinone unspezifisch, da sie zwei verschiedene Reaktionen katalysieren. Man konnte aber voraussehen, daß sich organische Katalysatoren durch Substitution spezifischer machen, also den Enzymen angleichen lassen. Es war unwahrscheinlich, daß bei Substitution der Katalysatoren die beiden so verschiedenartigen Katalysen in gleicher Weise aktiviert würden. Vielmehr war eher zu erwarten, daß durch eine bestimmte Substitution im einen Falle Aktivierung, im anderen eine viel geringere Aktivierung oder gar Inaktivierung stattfinden würde. Anhaltspunkte dafür haben sich schon in der vorigen Arbeit**) ergeben; jetzt hat sich auf etwas breiterer Grundlage eine Erhöhung der relativen Spezifität erreichen lassen.

*) XXVI. Mitteil.: E. Katzschmann, B. 77, 579 [1944].

***) I. Mitteil.: W. Langenbeck, R. Schaller u. K. Arneberg, B. 75, 1483 [1942].

¹⁾ W. Langenbeck, Ztschr. Elektrochem. 46, 106 [1940]; Fermentforschung 17, 387, 391 [1944].

Phenanthrenchinon-(3.4) (VII) und 2.7-Dinitro-phenanthren-chinon-(9.10) (IX) erwiesen sich als die aktivsten Spaltungskatalysatoren²⁾, die gleichzeitig nur einer sehr geringe Dehydrierungswirkung hatten. Umgekehrt war das



Anthracenchinon-(1.2) (VI) der beste Dehydrierungskatalysator, hatte aber verhältnismäßig nur geringe Spaltwirkung. Die Verbindungen VII, IX und VI waren also ausgesprochen spezifische Katalysatoren (vergl. die Tafeln 1 und 2). Es scheint uns von besonderer Bedeutung zu sein, daß die aktivsten Katalysatoren zugleich die größte Spezifität besitzen. Man wird durch dieses Ergebnis zu der Arbeitshypothese geführt, daß die hohe Spezifität der Fermente letzten Endes durch ihre hohe Aktivität bedingt ist.

Die steigende Spaltwirkung vom Phenanthrenchinon-(9.10) über das 2-Nitro- zum 2.7-Dinitro-Derivat steht in Übereinstimmung mit der 2. Aktivierungsregel³⁾, wonach eine mehrfache stufenweise Aktivierung möglich ist.

Ausgehend vom Naphthochinon-(1.2) (III) haben wir nacheinander an alle freien Stellen des kondensierten Ringsystems einen Benzolkern angefügt. So entstanden die Verbindungen IV bis VII, die sich alle sowohl bei der Dehydrierung der Aminosäuren wie bei der Spaltung der Diaminobutene von der Grundverbindung III unterschieden. Dieses Ergebnis steht in scheinbarem Widerspruch zu den Regeln 4 und 5³⁾, wonach nur eine Substitution in bestimmten aktivierenden Stellungen eine verstärkende bzw. abschwächende Wirkung haben soll. Hierbei ist aber zu bedenken, daß die Anfügung eines kondensierten Benzolkerns keine Substitution im gewöhnlichen Sinne ist, da jedesmal zwei Wasserstoffatome gleichzeitig ersetzt werden. Dabei kann eine akti-

²⁾ Die hohe Aktivität des Phenanthrenchinons-(3.4) (VII) (im Gegensatz zum Phenanthrenchinon-(1.2)) war vorauszusehen, nachdem sich früher das strukturell nahe verwandte Chrysenchinon (X) als besonders wirksam erwiesen hatte (vergl. B. 75, 1488 [1942], Tafel 2).

³⁾ Ztschr. Elektrochem. 46, 106 [1940].

vierende und eine indifferente Stelle gleichzeitig erfaßt werden, und es läßt sich noch nicht voraussehen, wie sich eine solche Kombination auswirkt.

In der I. Mitteilung***) wurde die Spaltwirkung der *o*-Chinone nur am Beispiel des Bis-diäthylamino-butens (II) geprüft. Jetzt haben wir auch die entsprechende Methylverbindung herangezogen (Reaktion 2b). Solche Messungen waren in zweierlei Richtung von Interesse. Erstens wollte man erfahren, ob bei der Methylverbindung die Aktivitätsverhältnisse etwa dieselben sein würden wie bei der Äthylverbindung, und zweitens ob die absoluten Geschwindigkeiten bei den beiden Substraten sich unterscheiden würden. Die Versuche haben ergeben, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten der verschiedenen Katalysatoren bei den Substraten etwa parallel gehen, daß sie aber allgemein beim Methyl-Derivat viel geringer sind als beim Äthyl-Derivat. Es war uns bei präparativen Versuchen zur Darstellung des 1-Dimethylamino-butadiens schon früher aufgefallen, daß sie mit Phenanthrenchinon-(9.10) nur schlecht gelingt. Jetzt ergibt sich, daß die Spaltungsgeschwindigkeit des Bis-dimethylamino-butens zu gering ist. Man muß, um gute Ausbeuten zu erhalten, zu aktiveren *o*-Chinonen greifen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung der *o*-Chinone.

1.) Phenanthrenchinon-(1.2) und Phenanthrenchinon-(3.4): Die Darstellungsweise war folgende: a) Phenanthren-sulfonsaures-(2 bzw. 3) Kalium nach L. Fieser⁴) → b) Phenanthrol-(2 bzw. 3) nach A. Werner und K. Reckner⁵) → c) Phenanthrenchinon-(1.2 bzw. 3.4) nach L. Fieser⁴).

2.) Anthracenchinon-(1.2): Es wurde zunächst a) Anthracen-sulfonsäure-(2) nach P. Ferrero und A. Conzetti⁶) und aus dieser b) Anthracenchinon-(1.2) nach K. Lagodzinski⁷) gewonnen.

3.) Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3): Die Darstellung erfolgte nach R. Möhlau und F. Kniebel⁸).

Darstellung der Substrate.

1.) 1.3-Bis-diäthylamino-buten-(1) wurde nach W. Langenbeck, O. Gödde, L. Weschky und R. Schaller⁹) dargestellt.

2.) 1.3-Bis-dimethylamino-buten-(1): Die Darstellung nach C. Mannich, K. Handtke und K. Roth¹⁰) wurde etwas verbessert. Man gibt zu einer Lösung von 25 g Dimethylamin in 10 ccm Äther 20 g wasserfreies Natriumsulfat und 5 g wasserfreies Natriumcarbonat. Dazu läßt man bei einer Temperatur von -10° bis -5° eine Lösung von 17 g frisch dest. Crotonaldehyd in 25 ccm Äther unter dauerndem Schütteln eintropfen. Das Gemisch bleibt über Nacht stehen und wird dann i. Vak. destilliert; Sdp.₁₄ 58—62°. Da die Verbindung sehr feuchtigkeitsempfindlich ist, muß sie frisch verwendet oder in Ampullen eingeschmolzen werden.

Meßverfahren.

Zur Messung der Dehydrierung von *d,l*-Alanin und der Spaltung der Diaminobutene wurden dieselben Verfahren benutzt wie früher¹¹). Das Volumen der Atmungsströge bei den Spaltungsversuchen betrug 15.5 ccm.

⁴) Org. Syntheses 16, 63 u. Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2460 [1929].

⁵) A. 321, 305 [1902].

⁶) Helv. chim. Acta 11, 1152 [1928].

⁷) A. 342, 67 [1905].

⁸) B. 28, 3094 [1895].

⁹) B. 75, 235, Anm. 8 [1942].

¹⁰) B. 69, 2112, 2116 [1936].

¹¹) B. 75, 1487 [1942].

Meßergebnisse.

Tafel 1. Dehydrierung von *d,l*-Alanin bei Gegenwart von *o*-Chinonen.

Katalysator	Mol. Katalysator	Verbr. cmm O ₂ nach 4 Stdn.
Naphthochinon-(1.2) (III)	10 ⁻⁶	250 ¹²⁾
1.2-Dioxy-naphthalin	10 ⁻⁶	310
Naphthochinon-(1.2)-carbonsäure-(3)	10 ⁻⁶	99
Phenanthrenchinon-(1.2) (V)	10 ⁻⁶	91
Phenanthrenchinon-(3.4) (VII)	10 ⁻⁶	110
Phenanthrenchinon-(9.10) (IV)	10 ⁻⁶	19.7
Anthracenchinon-(1.2) (VI)	10 ⁻⁶	641

Tafel 2. Abspaltung von Dialkylaminen aus 1.3-Bis-dimethylamino-buten (A) und 1.3-Bis-diäthylamino-buten (B) bei Gegenwart von *o*-Chinonen.

Katalysator	Druckzunahme in mm Hg nach Min.					
	A			B		
	10	20	30	10	20	30
Naphthochinon-(1.2) (III)			10	8.5	20.0	29.0
Phenanthrenchinon-(1.2) (V)	4	6	7.5	18.5	37.0	52.0
Phenanthrenchinon-(3.4) (VII)			14	25	45	61
Phenanthrenchinon-(9.10) (IV)			1.5	4.5	12.5	24.5
2-Nitro-phenanthrenchinon-(9.10) (VIII) ¹³⁾	4	6	6.5	12.5	27.5	43.0
2.7-Dinitro-phenanthrenchinon-(9.10) (IX) ¹³⁾	6.2	11	15	20.5	41.5	60.0
2-Amino-phenanthrenchinon-(9.10) (XI) ¹³⁾		5	6.5	1.5	5.0	10.5
Anthracenchinon-(1.2) (VI)	6	7	8	7.5	14.0	20.5

59. Sigurd Olsen und Engel-Margarete Enkemeyer: Notiz über Hexahydrobenzhydrazid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 3. November 1947.)

Im Zusammenhang mit anderen Arbeiten wurde das Hexahydrobenzhydrazid gewonnen, das mit Aldehyden, Ketonen, Säureanhydriden und -chloriden gut kristallisierte Verbindungen lieferte. Der Curtius'sche Abbau führte zum Cyclohexylisocyanat¹⁾. Dieses wurde in verschiedene Derivate und in das Hexahydroacetamid übergeführt. Bei dem Versuch einer Isolierung des Hexahydrobenzazids wurde Hexahydrobenzamid erhalten.

Beschreibung der Versuche²⁾.

Hexahydrobenzhydrazid: Eine Mischung aus 106 g Hexahydrobenzoesäure-äthylester und 44 g Hydrazinhydrat wurde auf dem Wasserbad 8 Stdn. erhitzt. Der nach Köhlen mit Eiswasser entstandene Krystallbrei wurde vom Öl befreit und dieses nochmals mit 20 g Hydrazinhydrat erwärmt. Roh-Ausb. etwa 90 g; aus Alkohol Schmp. 158—159°.

$C_7H_{14}ON_2$ (142.2) Ber. C 59.12 H 9.92 N 19.70 Gef. C 59.27 H 9.82 N 19.54.

¹²⁾ Gegenüber dem früher (B. 75, 1488 [1942]) gefundenen Wert (142.2 cmm O₂) ergab sich mit frisch dargestelltem Naphthochinon-(1.2) jetzt eine deutlich raschere Sauerstoffaufnahme.

¹³⁾ Zur Dehydrierungswirkung dieser Verbindungen vgl. B. 75, 1488 [1942].

¹⁾ Vgl. die Darst. durch trockene Destillation von Dicyclohexyl-harnstoff mit Diphosphorpentoxyd nach A. Skita u. H. Rolfes, B. 53, 1243 usw. [1920].

²⁾ Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.