

Organische Katalysatoren. LVII¹⁾

Katalytische Wirkungen von *o*-Chinonen. VI²⁾

VON BERNHARD LUKOWCZYK

Herrn Professor Dr. W. Langenbeck zum 60. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Eine Auswahl von Derivaten des 1,2-Anthracenchinons, insbesondere Zweikernchinone, wurden hergestellt und in Gegenwart von Luftsauerstoff auf ihre katalytisch-dehydrierende Wirkung gegen α -Aminosäuren geprüft. In Abwesenheit von α -Aminosäuren reagierten von den sehr aktiven Katalysatoren nur einige, und auch diese nur langsam mit Luftsauerstoff.

Nach früheren Untersuchungen³⁾ sind 1,2-Naphthochinon-(4)- und -(5)-Sulfosäure, β -Dinaphthyl-dichinhydrone, sein Dichinon sowie 1,2-Anthracenchinon, seine 4-Sulfosäure und das β -Dianthryldichinhydrone Dehydrasemodelle hoher Aktivität gegenüber α -Aminosäuren. Daß β -Dinaphthyl-dichinhydrone erheblich autoxydabel ist, jedoch verwandte stark aktive orthochinoide 1,1'-Dinaphthyle diese nachteilige Eigenschaft nur wenig oder gar nicht aufweisen, wurde in späteren Arbeiten gezeigt²⁾.

Es konnte von mir jetzt festgestellt werden, daß sich β -Dianthryldichinhydrone (XVII) und ähnliche Zweikernchinone (XVIII—XXIII) synthetisieren lassen und ebenfalls aktive Dehydrasemodelle dieser Klasse sind. Zwei isomere 1,2-Anthracenchinonsulfosäuren (VII, VIII) wurden hergestellt und gemessen, von denen die 6-Sulfosäure besonders aktiv ist. *o*-Phenanthrenchinone (III, IV und XV a, XV b) waren als Katalysatoren unbrauchbar, da sie oxydativ rasch zerstört wurden.

Tab. 1 berichtet über die vom 1,2-Anthracenchinon abgeleiteten Zweikernchinone sowie über die Vergleichssubstanz β -Dinaphthyl-dichinhydrone. Die Dehydrasewirkung wurde manometrisch nach der Meß-

¹⁾ LVI. Mitteilung H. W. KRAUSE, Chem. Ber. im Druck.

²⁾ V. Mitteilung H. CASSEBAUM u. W. LANGENBECK, Chem. Ber. **90**, 339 (1957).

³⁾ W. LANGENBECK, H. LE BLANC u. B. LUKOWCZYK, Chem. Ber. **87**, 496 (1954).

Tabelle 1
Dehydrasewirkung von Zweikernchinonen

	Katalysator (10^{-5} Mole)	Alanin	Glykokoll	ohne Subst.
XVI	β -Dinaphthyldichinhydrone ²⁾	696	895	265
XVII	β -Dianthryldichinhydrone	700	881	46
XVIII	4-[3, 4, 7-Trihydroxy-anthryl-(1)]- -6-hydroxy-anthracenchinon-(1, 2)	819	909	294
XIX	4-[3, 4, 6-Trihydroxy-anthryl-(1)]- -7-hydroxy-anthracenchinon-(1, 2)	786	868	95
XX	4-[3, 4-Dihydroxy-naphthyl-(1)]- -anthracenchinon-(1, 2)	852	785	3
XXI	4-[2-Hydroxy-anthryl-(1)]- -anthrahydrochinon-(1, 2)	540	513	0
XXII	4-[2-Hydroxy-phenanthryl-(1)]- -anthrahydrochinon-(1, 2)	640	928	56
XXIII	4-[3-Hydroxy-phenanthryl-(4)]- -anthrahydrochinon-(1, 2)	587	835	68
XXIV	d,1-4-[2'-Hydroxy-anthryl-(1')]- -anthracenchinon-(1, 2)-2, 3'- dicarbonsäure?	124	322	53

methode von W. LANGENBECK⁴⁾ bei 37° mit Luftsauerstoff als H-Acceptor ermittelt. Jeweils 10^{-5} Mole Katalysator wurden frisch gelöst zur Messung verwendet. Die Werte geben den Sauerstoffverbrauch in mm³ nach den ersten vier Stunden der Messung an.

Vergleichsweise entsprechen sich in Abwesenheit von α -Aminosäure beim Autoxydationsversuch das β -Dinaphthyldichinhydrone (XVI) und das aus 6-Hydroxy-anthracenchinon-(1, 2) herstellbare β -Dianthryldichinhydrone-derivat (XVIII) in ihrer erhöhten Empfindlichkeit gegen Sauerstoff. Im isomeren Dichinhydrone-derivat (XIX) des Dianthryls, das aus 7-Hydroxyanthracenchinon-(1, 2) entstand, ist die günstige Stellung der Hydroxygruppe ausschlaggebend für die geringe Autoxydierbarkeit des Moleküls. Als Hauptvalenzkatalysatoren spezifischeren Charakters erwiesen sich die synthetisierten o-chinoiden Zweikernverbindungen des 1,2-Anthracenchinons, an das wahlweise β -Naphtho- hydrochinon (XX), 2-Anthrol (XXI), 2-Phenanthrol (XXII) oder 3-Phenanthrol (XXIII) kondensiert wurden. Das hier erstmalig kristallin gewonnene β -Dianthryldichinhydrone (XVII) verbraucht zur Dehydrierung der α -Aminosäure fast die gleiche Menge Sauerstoff wie das entsprechende kristalline β -Dinaphthyldichinhydrone (XVI).

⁴⁾ W. LANGENBECK, Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten. 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949.

Tabelle 2
Dehydrasewirkung von Chinonen

Katalysator (10 ⁻⁵ Mol)	O ₂ -Verbrauch in mm ³ nach 4 Std.		
	mit Alanin	mit Glykokoll	ohne Aminosäure
I 1,4-Anthracenchinon	281	322	241
II 1,2-Phenanthrenchinon	192	218	199
III 3,4-Phenanthrenchinon	118	216	120
IV 1,2-Anthracenchinon-(6)-sulfosaures Kalium	1086	835	254
V 1,2-Anthracenchinon-(7)-sulfosaures Kalium	401	351	82
VI 1,4-Anthracenchinon-(5)-sulfosaures Kalium	329	350	332
VII 5-Hydroxy-anthracenchinon-(1,4)	344	—	320
VIII 5-Hydroxy-anthracenchinon-(1,2)	347	—	328
IX 6-Hydroxy-anthracenchinon-(1,2)	465	—	247
X 7-Hydroxy-anthracenchinon-(1,2)	466	—	317
XI 3-Brom-phenanthrenchinon-(1,2) ⁵⁾	183	189	164
XII 3-Brom-anthracenchinon-(1,2)	138	212	103
XIII 3-Nitro-anthracenchinon-(1,2)	165	305	110
XIV Accanthrenchinon ⁶⁾	556	—	0
XV a Dimerisationsprodukt aus 3,4-Phenanthrenchinon	236	—	213

Im Hinblick auf bisher gemessene einfache Naphthochinone schien es zweckmäßig, entsprechende Anthracenchinone herzustellen, um an Hand der gefundenen Aktivitäten einen Vergleich vornehmen zu können. Die Meßergebnisse der u. a. in der Tab. 2 aufgeführten Chinone sollen diese Untersuchungen abrunden.

Die 1,2-Anthracenchinon-6-sulfosäure (VII) ist wegen der unbesetzten Stellung am 4-C stark autoxydabel, aber hochwirksam gegen Alanin. Eine Besetzung des 7-C mit einer Sulfogruppe bei frei bleibendem 4-C mindert im 1,2-Anthracenchinonderivat (VIII) die Autoxydation herab.

Das nicht näher untersuchte Dimerisationsprodukt des 1,2-Phenanthrenchinons (XV b) ist noch stärker autoxydabel als XV a und deswegen nicht erwähnenswert.

Zur Darstellung der Zweikernchinone

Nach Bedingungen der erstmaligen Synthese des Dinaphthyldichinhydrons⁷⁾ gelang es zunächst nicht, β -Dianthryldichinhydrone kristallin

⁵⁾ L. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1027 (1937).

⁶⁾ C. LIEBERMANN u. M. ZSUFFA, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 202 (1911).

⁷⁾ J. STENHOUSE u. C. E. GROVES, Liebigs Ann. Chem. **194**, 205 (1878).

zu gewinnen⁸⁾. Anknüpfende Versuche⁹⁾ führten zum Erhalt kristallinen β -Dinaphthyldichinhydrone (XVI). Daran anlehnend wurde jetzt 1,2-Anthracenchinon in Eisessig unter Zusatz von halb konz. Schwefelsäure zu kristallinem β -Dianthryldichinhydrone (XVII) dimerisiert. Im gleichen Reaktionsmilieu gelang die Dimerisation entsprechender 6- und 7-Hydroxyanthracenchinone-1,2 (XVIII und XIX). Dimerisationsversuche mit 1,2- bzw. 3,4-Phenanthrenchinon erbrachten farbtiefe Kondensationsprodukte (XV a, XV b). 1,4-Anthracenchinon reagierte entgegen dem 1,4-Naphthochinon¹⁰⁾ überhaupt nicht.

Nach früheren Literaturhinweisen¹¹⁾ kondensierten BRACKMANN und HAVINGA¹²⁾ 1,2-Naphthochinon mit 2-Naphthol ebenfalls in Eisessig unter Zusatz von Schwefelsäure zu einem Trihydroxydinaphthyl, welches in seinen Eigenschaften und im Aussehen dem β -Dinaphthyldichinhydrone gleich. CASSEBAUM und LANGENBECK⁹⁾ machten die gleichen Feststellungen bei einem Trihydroxydinaphthyl, welches sie durch Kondensation von 1,2-Naphthochinon mit 1-Naphthol erhalten hatten. Neuerdings führten in unserem Laboratorium gleichgeartete Kondensationsversuche mit 1,2-Anthracenchinon und den artverwandten höheren Phenolen Dihydroxynaphthalin, 2-Anthrol, 2-Phenanthrol bzw. 3-Phenanthrol zu Zweikernverbindungen. Das 1-Anthrol konnte wegen seiner Reaktionsfreudigkeit mit sich selbst nicht verwandt werden. Ebenso reagierten 1,2-Anthracenchinon mit 1-Naphthol oder 2-Naphthol kaum nachweisbar zu gleichartigen Verbindungen.

Auf dem Wege der oxydativen Verknüpfung¹³⁾ ließ sich aus 3-Hydroxyanthracencarbonsäure¹⁴⁾ ähnlich wie bei der 3-Hydroxynaphthoesäure-(2) mittels Kaliumnitrosodisulfonat ein Zweikernchinon mit mehreren Substituenten (XXIV) herstellen.

Zur Darstellung der einfachen Chinone

Ausgehend von Phenanthren¹⁵⁾ und Anthrachinon-mono- und disulfosäuren¹⁵⁾ wurden die analogen Phenanthrensulfosäuren, Anthracenmono- und di-sulfosäuren und nachfolgend entsprechende Hydroxy-

⁸⁾ A. ECKERT u. J. HAMPEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1699 (1927).

⁹⁾ H. CASSEBAUM u. W. LANGENBECK, Chem. Ber. **90**, 342 u. 345 (1957).

¹⁰⁾ H. G. H. ERDTMANN, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A. **143**, 228.

¹¹⁾ R. PUMMERER u. G. HUPMAN, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 1442 (1927).

¹²⁾ W. BRACKMANN u. E. HAVINGA, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **74**, 1034 (1955).

¹³⁾ H. PRACEJUS, Liebigs Ann. Chem. **601**, 76 (1957).

¹⁴⁾ Freundlicherweise von den Farbwerken Höchst zur Verfügung gestellt.

¹⁵⁾ Für die Überlassung der reinen Ausgangsmaterialien sei vor allem Herrn Direktor Professor Dr. Dr. h. c. BAYER, Farbenfabriken A.-G. Leverkusen, und Herrn Professor Dr. SEIDEL, VEB Farbenfabrik Wolfen, gedankt.

phenanthrene, Hydroxyanthracene, Hydroxyanthracensulfosäuren und Dihydroxyanthracene hergestellt. In Anlehnung an das Verfahren von H. J. TEUBER¹⁶⁾17) ließen sich die 2-Hydroxy-Verbindungen zu 1,2-Chinonen und die 1-Hydroxy-derivate mit unbesetztem 4-C zu 1,4-Chinonen oxydieren. Es empfahl sich in manchen Fällen von vorerst anfallenden unerwünschten dunklen Oxydationsprodukten schnell abzufiltrieren, um aus den klaren Filtraten die reinen Chinone kristallin zu erhalten.

Versuchsergebnisse

Tabelle 3¹⁶⁾

Hydroxyverbindung	Aussehen und Eigenschaften des Chinons	Analysenwerte
1-Hydroxyanthracen ¹⁸⁾	bekannt ¹⁹⁾	
2-Hydroxyanthracen ²⁰⁾	bekannt ¹⁷⁾	
1-Hydroxyanthracen ¹⁸⁾	bekannt ¹⁶⁾ 17)	
2-Phenanthrol ²¹⁾	(I) Smp. 219°	
3-Phenanthrol ²²⁾	(II) rote Nadeln ¹⁶⁾ Smp. wie FIESER-Präparat ²³⁾	
2-Hydroxyanthracen-6-sulfosaures K ²⁵⁾	(III) braun-orang. Nadeln ¹⁶⁾ Smp. wie FIESER-Präparat ²⁴⁾	ber. S 9,81% gef. S 9,74%
2-Hydroxyanthracen-7-sulfosaures K ²⁵⁾	(IV) orangene Nadeln ¹⁶⁾	ber. S 9,81% gef. S 9,66%
1-Hydroxyanthracen-8-sulfosaures K ²⁵⁾	(V) orangene Nadeln	ber. S 9,81% gef. S 9,68%
1-Hydroxyanthracen-5-sulfosaures K ²⁵⁾	(VI) gelbe Nadeln	
1,5-Dihydroxyanthracen ²⁶⁾	(VI) gelbe Nadeln	
1,8-Dihydroxyanthracen	(VII) gelbbraune Nadeln Smp. 248°	ber. C 75,00% gef. C 74,68% ber. H 3,57% gef. H 3,26%
1,5-Dihydroxyanthracen ²⁶⁾	(VIII) orangene Nadeln Zers.-Punkt 198°	ber. C 75,00% gef. C 74,57% ber. H 3,57% gef. H 3,31%
2,6-Dihydroxyanthracen ²⁶⁾	(IX) orangerote Nadeln Smp. 184° u. Zers.	ber. C 75,00% gef. C 74,89% ber. H 3,57% gef. H 3,46%
2,7-Dihydroxyanthracen ²⁶⁾	(X) orangene Nadeln Smp. 184° u. Zers.	ber. C 75,00% gef. C 74,78% ber. H 3,57% gef. H 3,39%

¹⁶⁻²⁶⁾ s. S. 378.

Tabelle 4¹⁶⁾

Chinon bzw. Chinon + Phenol- Komponente	Aussehen und Eigenschaften des Kondensationsproduktes	Analysenwerte
1,2-Naphthochinon	(XVI) bekannt ²⁾	
1,2-Anthracenchinon	(XVII) schwarze Nadeln mit grünem Oberflächenglanz Smp. bei 20 mm Hg: 294 bis 296° Umwandl. i. Dichinon bei 260°	
6-Hydroxyanthracen- chinon-(1,2)	(XVIII) wie β -Dianthryldichinhydrone (XVII) Umwandl. i. Dichinon bei 264°	ber. C 75,00% gef. C 74,94% ber. H 3,57% gef. H 3,03%
7-Hydroxyanthracen- chinon-(1,2)	(XIX) wie β -Dianthryldichinhydrone (XVII) Umwandl. i. Dichinon bei 264°	ber. C 75,00% gef. C 74,89% ber. H 3,57% gef. H 2,89%
1,2-Anthracenchinon + 1,2-Naphthohydro- chinon	(XX) schwarze, pyramidenartige Kristalle; Umwandl. i. Dichinon bei 280°; Smp. d. Dichinons bei 380°	ber. C 78,68% gef. C 78,59% ber. H 3,82% gef. H 3,78%
1,2-Anthracenchinon + 2-Hydroxyanthracen	(XXI) wie β -Dianthryldichinhydrone (XVII), Smp. 235 bis 236° unter 20 mm Hg 198°	ber. C 83,58% gef. C 83,15% ber. H 4,50% gef. H 4,28%
1,2-Anthracenchinon + 2-Phenanthrol	(XXII) schwarze, in Drusen zusammengelagerte platte Nadeln, stark glänzend, Umwandl. Punkt 240–245°, Smp. des orangenen Prod. 372°, Smp. d. schwarzen Kristalle unter 20 mm Hg 292°	ber. C 83,58% gef. C 83,15% ber. H 4,50% gef. H 4,01%
1,2-Anthracenchinon + 3-Phenanthrol	(XXIII) Aussehen wie XXII Umwandl.-Punkt zwischen 230–235°, Smp. d. orangenen Produktes 380°. Smp. der schwarzen Kristalle unter 20 mm Hg 312°	ber. C 83,58% gef. C 83,19% ber. H 4,50% gef. H 4,11%
3-Hydroxyanthracen- carbonsäure-(2)	(XXIV) ^{13) 16)} Mikroskopisch winzige hellbraune Nadeln, Smp. über 400°	ber. C 73,77% gef. C 73,28% ber. H 3,27% gef. H 2,98%

Zur Tab. 4¹⁶⁾:

Kondensationsprodukt aus 1,2-Phenanthrenchinon (XVb):

Moosgrüne, mikroskopisch kleine Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz, Smp. 263 bis 265°.

Kondensationsprodukt aus 3,4-Phenanthrenchinon (XVa):

Nur in der Mutterlauge beständige violette winzige Kristalle mit Oberflächenglanz, nach Absaugen oder in trockenem Zustand instabil (Amorphes, violettes Pulver). Umwandlungspunkt zwischen 240–250° zu orangenem Produkt, welches bei 270–278° zersetzt wird.

3-Bromphenanthrenchinon-(1, 2) (XI) nach FIESER⁵⁾.

3-Bromanthracenchinon-(1, 2) (XII).

Bromieren in Eisessig. Monobromchinon bildete sich nach zwei Tagen. Das einmal umkristallisierte braune Monobromchinon erscheint in karminroten Nadeln (aus Aceton—Wasser). Nach Trocknen bei 20 mm Hg über P₂O₅ schmolz die Verbindung bei 238,5°

ber. C 58,55%	gef. C 58,78%
ber. H 2,44%	gef. H 2,45%

3-Nitro-anthracenchinon-(1, 2) (XIII).

Man nitriert mit verdünnter HNO₃ (1:1) in Eisessig. Nach langsamem Abkühlen der Reaktionslösung kristallisiert die Mononitroverbindung in karminroten Blättchen aus. Aus Eisessig umkristallisiert schmilzt das Reinprodukt bei 20 mm Hg über P₂O₅ getrocknet bei 182°.

[ber. N 5,53%	gef. N 5,48%.
----------------	---------------

Acceanthrenchinon (XIV): Nach LIEBERMANN und ZSUFFA⁶⁾. Smp. 272°.

Kaliumnitrosodisulfonat: ²⁷⁾.

Herrn Professor Dr. W. LANGENBECK danke ich aufrichtig für die Anregung der vorstehenden Untersuchungen.

¹⁶⁾ Ausführliche experimentelle Einzelheiten in der Dissertation B. LUKOWCZYK, Halle/Saale, 1958.

¹⁷⁾ H. J. TEUBER u. N. GÖTZ, Chem. Ber. **87**, 1236–1250 (1954).

¹⁸⁾ H. DIENEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 2862 (1905).

¹⁹⁾ K. LAGODZINSKI, Liebigs Ann. Chem. **342**, 67–68 (1905).

²⁰⁾ H. DIENEL, Ber. dtsh. chem. Ges. **39**, 926–931 (1906) und Diss. Berlin 1907.

²¹⁾ L. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **51**, 2464, 2466 (1951).

²²⁾ A. WERNER u. K. RECKNER, Liebigs Ann. Chem. **321**, 280 (1902).

²³⁾ L. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1900.

²⁴⁾ L. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **51**, 946.

²⁵⁾ DRP 21178, Kl. 22, (1882) der AG für Anilinfarben, Berlin.

²⁶⁾ LAMPE, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 14 (1909).

²⁷⁾ H. J. TEUBER u. G. JELLINEK, Ber. dtsh. chem. Ges. **85**, 95 (1952); F. RASCHIG, Schwefel- und Stickstoffstudien, Berlin 1924, S. 149.

Halle (Saale), Institut für Organische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1959.