

Katalytische Wirkungen von Acenaphthenchinonen und des Fluoranthenchinons¹⁾

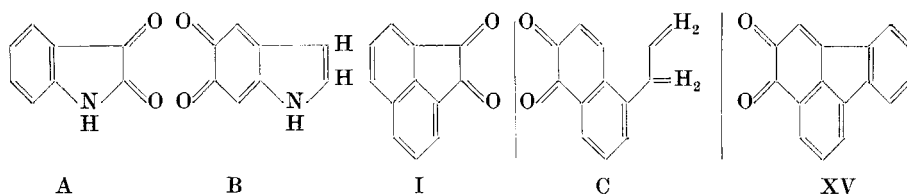
VON BERNHARD LUKOWCZYK UND WERNER JUNGHANS

Professor Wolfgang Langenbeck zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht

o-Chinone der Acenaphthenreihe und das Fluoranthenchinon (4,5-Phenylen-naphthochinon-1,2) wurden auf ihre katalytische Wirkung gegen α -Aminosäuren untersucht. Einige dieser Verbindungen erwiesen sich im Vergleich mit bisher gemessenen *o*-Naphthochinonen als gute Dehydrogenasemodelle.

Acenaphthenchinone-1,2 (1,8-Oxalynaphthaline) können als entfernt verwandte cyclische Systeme in Beziehung zu der heterocyclischen Struktur des Isatins gebracht werden. Fluoranthenchinon enthält sowohl Naphthalin als auch Acenaphthylen-Struktur im Molekül. Ebenso wie die *o*-Indolchinone (A) und (B) lassen sich Acenaphthenchinon-1,2 (I) und Fluoranthenchinon (XV) vergleichend gegenüberstellen. 4,5-Äthylennaphthochinon-1,2 (C) ist als nächstliegendes analoges Bindeglied in der Reihe vorstellbar.



Nach früheren Arbeiten verhalten sich Acenaphthenchinon-1,2 und Aceanthrenchinon-1,2 (3,4- bzw. 7,8-Benzoacenaphthenchinon-1,2) gegenüber α -Aminosäuren bedeutend aktiver und spezifischer in Abwesenheit des Substrates als 1,2-Naphthochinon²⁾. Diese sehr deutliche Eigenart besitzen

¹⁾ Diplomarbeit W. JUNGHANS, Halle 1963.

²⁾ B. LUKOWCZYK, J. prakt. Chem. (8) 374 (1959).

einige abgeleitete Acenaphthenchinon-1,2-Derivate nicht mehr (s. Übersicht). Die in der Tabelle angegebenen Messungen wurden nach der Methode von W. LANGENBECK³⁾ in der Warburg-Apparatur vorgenommen. Dabei wurde der korrigierte Luftsauerstoffverbrauch in Kubikmillimeter nach einer und nach vier Stunden sowohl in Anwesenheit als auch in Abwesenheit von α -Aminosäure bestimmt. Das Isatin und einige bereits früher gemessene 1,2-Naphthochinone wurden zum Vergleich in die Tabelle eingesetzt⁴⁾.

Unsubstituiertes Acenaphthenchinon-1,2 (I) und 7,8(bzw. 3,4)-Benzoacenaphthenchinon-1,2 (Aceanthrenchinon-1,2) (XI) werden in ihrer Aktivität gegen α -Aminosäuren und völliger Reaktionsträgheit gegen Luftsauerstoff in Abwesenheit des Substrates von einigen Halogen- und Methylderivaten ihrer Reihe kaum übertroffen.

5-Brom-acenaphthenchinon-1,2 (III) verhält sich gegen Glycin geringer wirksam und ist mäßig autoxydabel im Blindversuch. Dagegen zeigen die Halogenderivate des Acenaphthenchinon-1,2 (II, III), als auch des Aceanthrenchinon-1,2 (XII) annähernd gleiche Aktivitäten beim Abbau von DL-Alanin und ähneln in ihrem Verhalten unter den erwähnten Meßbedingungen dem Naphthochinon-1,2 (D).

Die Vermutung liegt nahe, daß beim α -Chlor-aceanthrenchinon-1,2 (XII) und beim β -Methylaceanthrenchinon-1,2 (XIII) evtl. vorhandene Isomere die Meßwerte beeinflussen können.

5-Cyano-(IV), 5,6-Dinitro- (V) und 5,6-Äthylen-acenaphthenchinon-1,2 (VI) verhalten sich ausnahmslos inaktiv und sind als Katalysatoren unbrauchbar.

4,8-(bzw. 3,7)- (VII), 5,8-(bzw. 3,6)- (VIII) und 7,8-(bzw. 3,4)- (IX)-Dimethyl-acenaphthenchinon-1,2 ähneln in ihren Meßwerten gegen DL-Alanin und in Abwesenheit des Substrates dem 6-Methylnaphthochinon-1,2 (E). 3,7-Dimethylnaphthochinon-1,2 ließ sich nicht mit einem der Dimethyl-acenaphthochinon-Derivate vergleichen.

9,9'-Diaceanthranlyldichinon-1,2; 1',2'- (XIV) ist ein sehr aktives Dehydrogenasemodell und wirkt besonders stark gegen Glycin. Interessant ist ein Vergleich mit der umgekehrten Wirkungsweise des 1,1'-Dinaphthyldichinons-3,4; 3',4'- (F) gegen DL-Alanin bei annähernd gleichem Luftsauerstoffverbrauch im Autoxydationsversuch. Als unerwünschte Autoxydationsprodukte des 9,9'-Diaceanthranlyldichinons-1,2 (XIV) unter angeführten Meßbedingungen wäre ein monomeres Anthronderivat (J) denkbar, das

³⁾ W. LANGENBECK, Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten, Springer-Verlag 1949.

⁴⁾ H. CASSEBAUM, Dissertation Halle, 1956.

Tabelle 1. Vergleichende Übersicht der Versuchsergebnisse
Abbau von α -Aminosäuren

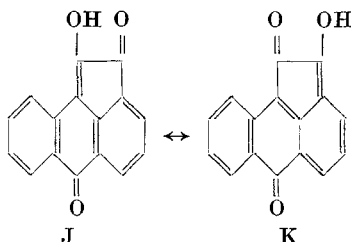
| | Katalysator 10^{-5} Mol in 1,4 cm ³ Pyridin | 2proz. α -Aminosäure in 10proz. Essigsäure 0,6 cm ³ | | | | nur 10proz. Essigsäure ohne α -Aminosäure 0,6 cm ³ | |
|------|---|--|-------------------|-------------------|-------------------|---|-------------------|
| | | DL-Alanin | | Glycin | | ohne Substrat | |
| | | 1 h | 4 h | 1 h | 4 h | 1 h | 4 h |
| A | Isatin ⁴⁾ | 50 | 160 | — | — | 0 | 0 |
| D | Naphthochinon-1, 2 ⁴⁾ | 85 | 270 | — | — | 61 | 114 |
| I | Acenaphthen- ⁴⁾ chinon-1, 2 | 260 ⁴⁾ | 445 ⁴⁾ | — | — | 0 ⁴⁾ | 0 ⁴⁾ |
| | | 125 | 380 | 210 | 425 | 0 | 0 |
| II | 5-Chloracenaphthen- chinon-1, 2 | 110 | 240 | 190 | 360 | 35 | 115 |
| III | 5-Bromacenaphthen- chinon-1, 2 | 95 | 200 | 100 | 230 | 22 | 70 |
| IV | 5-Cyanoacenaphthen- chinon-1, 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| V | 5, 6-Dinitroacenaphthen- chinon-1, 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| VI | 5, 6-Äthylenacenaphthen- chinon-1, 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| VII | 4, 8-(bzw. 3, 7-)Dimethyl- acenaphthenchinon-1, 2 | 120 | 315 | 195 | 390 | 30 | 100 |
| VIII | 5, 8-(bzw. 3, 6-)Dimethyl- acenaphthenchinon-1, 2 | 130 | 340 | 205 | 435 | 40 | 130 |
| IX | 7, 8-(bzw. 3, 4-)Dimethyl- acenaphthenchinon-1, 2 | 100 | 295 | 190 | 365 | 40 | 90 |
| E | 6-Methylnaphtho- chinon-1, 2 ⁴⁾ | 99 | 285 | — | — | 30 | 85 |
| X | 1, 1'-Biacenaphthyliden- ion-2, 2' | 65 | 130 | 90 | 195 | 15 | 45 |
| XI | 7, 8-(bzw. 3, 4)-Benzoace- naphthenchinon-1, 2 | | | | | | |
| XII | (Aceanthrenchinon-1, 2)2) | 306 ²⁾ | 556 ²⁾ | 253 | 434 | 0 ²⁾ | 0 ²⁾ |
| | α -Chloraceanthren- chinon-1, 2 | 75 | 245 | 200 | 405 | 23 | 130 |
| XIII | β -Methylaceanthren- chinon-1, 2 | 75 | 200 | 210 | 375 | 27 | 105 |
| XIV | 9, 9'-Diaceanthranlyl- dichinon-1, 2; 1', 2' | 200 | 510 | 340 | 780 | 75 | 235 |
| F | 1, 1'-Dinaphthyldichinon- 3, 4; 3', 4' | — | 742 ⁴⁾ | 298 ⁵⁾ | 716 ⁵⁾ | — | 208 ⁴⁾ |
| XV | Fluoranthenchinon (4, 5-Phenylennaphtho- chinon-1, 2) | 240 | 520 | 275 | 400 | 0 | 60 |

⁵⁾ P. Lorz, Diplomarbeit Halle 1956.

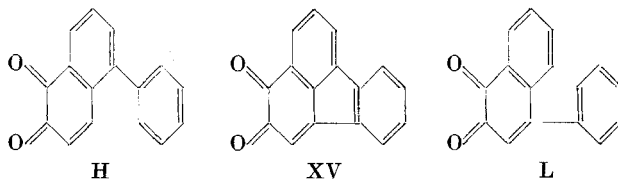
Tabelle 1 (Fortsetzung)

| | Katalysator 10^{-5} Mol in 1,4 cm ³ Pyridin | 2proz. α -Aminosäure in 10proz. Essigsäure 0,6 cm ³ | | | | nur 10proz. Essigsäure ohne α -Aminosäure 0,6 cm ³ | |
|---|---|--|-----|--------|----|---|-----|
| | | DL-Alanin | | Glycin | | ohne Substrat | |
| | | 1h | 4h | 1h | 4h | 1h | 4h |
| G | 5-Methylnaphtho- chinon-1,2 ⁶⁾ | 240 | 539 | — | — | 110 | 213 |
| H | 5-Phenylnaphtho- chinon-1,2 ⁶⁾ | 233 | 454 | — | — | 62 | 140 |

seinerseits im tautomeren Gleichgewicht mit einem anderen Ketoenol (K) steht⁷⁾.



Ein typisches Ergebnis der systematischen Aktivierung von Stammchinonen stellt das Fluoranthenchinon (XV) dar. Als 4,5-substituiertes 1,2-Naphthochinonderivat enthält es bei nicht allzu großem Molekülvolumen die spezifische Eigenschaft, nicht autoxydabel zu sein und gleich dem Aceanthrenchinon-1,2 (XI) gegen DL-Alanin stärker zu reagieren als gegen Glycin. Die in der Übersicht zum Vergleich enthaltenen Autoxydationsmeßwerte des 5-Methyl- (G) und 5-Phenyl-(H)-naphthochinons-1,2 liegen wesentlich höher als beim Fluoranthenchinon-1,2. 4-substituierte Methyl-, Phenyl- (L) und Naphthyl-naphthochinone-1,2 brauchten zum Vergleich nicht herangezogen werden, da ihre Autoxydationswerte in der Größenordnung der beim 5-Methyl-naphthochinon-1,2 gefundenen Autoxydation zu finden sind. Ein weiterer Vorteil liegt in der Direktsynthese des Fluoran-



⁶⁾ H. HOFFEREK, Diplomarbeit Halle, 1958.

⁷⁾ C. LIEBERMANN u. M. KARDOS, Chem. Ber. 47, 1203 (1914).

thenchinons über die Oxydation des Fluoranthens mittels Natriumdichromat zum o-Chinon. Demgegenüber müssen 4- und 5-substituierte Alkyl- und Arylnaphtochinone-1, 2 über mehrere Synthesestufen hergestellt werden^{4) 6)}.

Zur Darstellung der o-Chinone

Acenaphtenchinon-1,2⁸⁾ sowie 5-Chlor-⁹⁾, 5-Brom-¹⁰⁾ und 5-Cyano-acenaphtenchinon-1,2¹¹⁾ wurden durch Oxydation der analogen Acenaphtenderivate mittels Natriumdichromat gewonnen. Die anfallenden Oxydationsprodukte wurden mit Natriumcarbonatlösung von anhaftenden Naphthalsäuren- und -anhydriden befreit und das Rohchinon über seine Bisulfitverbindung gereinigt. In Chloroform aufgenommen und von anorganischen Begleitprodukten mit Wasser rein gewaschen, ließ sich das Reinprodukt nach Trocknen der Chloroformlösung mit Natriumsulfat gut auskristallisieren. Im Bedarfsfalle wurde anstatt mit Chloroform mit Äthylenbromid umkristallisiert.

Das 5,6-Dinitroacenaphtenchinon-1,2 wurde auf dem Wege der direkten Nitrierung des Acenaphtenchinons-1,2¹²⁾ erhalten. Nicht nitriertes Chinon und mononitriertes Begleitprodukt läßt sich mit Chloroform vom schwerer löslichen Dinitroprodukt leicht abtrennen.

Die dimethylierten Acenaphtenchinone-1,2 wurden durch Umsetzung analoger frisch destillierter Dimethylnaphtaline mit Oxalylchlorid in getrocknetem Schwefelwasserstoff und Aluminiumchlorid als Kondensationsmittel nach FRIEDEL-CRAFTS gewonnen¹³⁾. Das anfallende Rohprodukt wurde auf dem bereits angegebenen Wege vom Fremdoxydationsprodukten gereinigt und das Rohchinon, wie schon beschrieben, über seine Bisulfitverbindung aufgearbeitet. Umkristallisation erfolgte mit Chloroform oder Äthylenbromid.

Die Gewinnung der Aceanthrenchinon-Derivate verlief auf dem gleichen Wege wie bei den Dimethylacenaphtenchinonen, verarbeitet wurden die entsprechenden Anthracenderivate¹⁴⁻¹⁷⁾. In jedem Falle wurde frisch destilliertes Oxalchlorid verwendet¹⁸⁾. Lediglich zur Darstellung des 5,6-Äthylen-acenaphtenchinons-1,2¹⁹⁾ wurde Oxalylbromid²⁰⁾ benutzt. Nach Reinigung des Rohproduktes auf dem üblichen Wege wurde hier mit Eisessig umkristallisiert.

Biacenaphtylen-indigo, auch Biacenaphtylylidendion genannt, wurde durch Reduktion des Acenaphtenchinons im Bombenrohr mittels roten Phosphor und verdünnter Jodwasserstoffsäure erhalten²¹⁾.

⁸⁾ C. GRAEBE, Liebigs Ann. Chem. **276**, 4 (1893).

⁹⁾ S. K. GUHA, Chem. Ber. **95**, 1569 (1962).

¹⁰⁾ M. GUINSBOURG, Liebigs Ann. Chem. **327**, 85; 87 (1903).

¹¹⁾ P. KARRER, A. REBMAN u. E. ZELLER, Helv. chim. Acta **3**, 265.

¹²⁾ F. MAYER u. W. KAUFMANN, Chem. Ber. **53**, 296 (1919); F. M. ROWE u. J. S. H. DAVIES, J. chem. Soc. (London) **117**, 1350 (1920).

¹³⁾ R. LESSER u. G. GAD, Chem. Ber. **60**, 242 (1927).

¹⁴⁾ C. LIEBERMANN u. N. ZSUFFA, Chem. Ber. **44**, 202 (1911).

¹⁵⁾ C. LIEBERMANN u. D. BUTESCU, Chem. Ber. **45**, 1216 (1912).

¹⁶⁾ C. LIEBERMANN u. D. BUTESCU, Chem. Ber. **45**, 1214 (1912).

¹⁷⁾ C. LIEBERMANN, M. KARDOS u. G. MÜHLE, Chem. Ber. **48**, 1648 (1915).

¹⁸⁾ K. FLEISCHER u. P. WOLF, Chem. Ber. **53**, 929 (1920).

¹⁹⁾ R. FITTICH u. F. GEBHARDT, Liebigs Ann. Chem. **193**, 149 (1878); R. FITTICH u. H. LIEPMANN, Liebigs Ann. Chem. **200**, 1 (1880); E. ANTON u. F. BRAUN, Chem. Ber. **62**, 151 (1929).

²⁰⁾ H. STAUDINGER, Chem. Ber. **41**, 3558 (1908).

²¹⁾ H. STAUDINGER u. E. ANTHES, Chem. Ber. **46**, 1431 (1913).

Das Fluoranthenchinon (4,5-Phenylennaphthochinon-1,2)¹⁹⁾ läßt sich direkt durch Oxydation des Fluoranthens mit Kaliumdichromat synthetisieren. Die Aufarbeitung erfolgt ähnlich den Acenaphthenchinonen. Die beste Ausbeute wurde durch Oxydation bei 55° Wasserbadtemperatur und 36stündiger Reaktionsdauer erzielt.

Die Reinheitsprüfung der Dimethylacenaphthenchinone erfolgte über die Anfertigung von IR-Spektren, welche ausgewertet, die stark ausgeprägten Carbonylbanden zwischen 1700⁻¹ und 1800⁻¹ cm zeigten. Das Diaceanthranyl-dichinon wird durch eine besondere intensiv auftretende Carbonylbande gekennzeichnet¹⁾.

Eigenschaften der Chinone

| | Chinon | Farbe | Kristallform | Lösungsmittel | Schmp. |
|------|--|----------------|----------------------|------------------|-----------|
| I | Acenaphthenchinon-1,2 | gelb | Nadeln | Chlf. | 261° |
| II | 5-Chlor-acenaphthenchinon-1,2 | gelb | Nadeln | Chlf. | 212/213° |
| III | 5-Brom-acenaphthenchinon-1,2 | gelb | Nadeln | Chlf. | 194° |
| IV | 5-Cyano-acenaphthenchinon-1,2 | gelb | Blättchen | Eisessig | 270° |
| V | 5,6-Dinitro-acenaphthenchinon-1,2 | gelb/ braun | Nadeln | Eisessig | 300° Z. |
| VI | 5,6-Äthylen-acenaphthenchinon-1,2 | gelb | Blättchen | Eisessig | 226° |
| VII | 4,8-(bzw. 3,7)-Dimethylacenaphthenchinon-1,2 | gelb | Nadeln | Äthylenbromid | 207° |
| VIII | 5,8-(bzw. 3,6)-Dimethylacenaphthenchinon-1,2 | gelb | Nadeln | Äthylenbromid | 191° |
| IX | 7,8-(bzw. 3,4)-Dimethylacenaphthenchinon-1,2 | orange | Rhomben | Äthylenbromid | 211° |
| X | Biacenaphthylidendion | dunkelrot | Nadeln | Chlf. | 292° |
| XI | Aceanthrenchinon-1,2 | hellrot | Prismen | Benzol | 270° |
| XII | α-Chlor-aceanthrenchinon-1,2 | rot | Nadeln/ Blättchen | Alkohol Chlf. | 251° |
| XIII | β-Methyl-aceanthrenchinon-1,2 | rot | Nadeln | Alkohol Chlf. | 251° |
| XIV | 9,9'-Diaceanthranyl-dichinon-1,2; 1',2' | tiefrot | Blättchen Rhomben | Äthylenbromid | über 370° |
| XV | Fluoranthenchinon | rot | Nadeln | Äthylenbromid | 190° |

7,8-(bzw. 3,4)-Dimethylacenaphthenchinon-1,2²²⁾ wurde in analoger Weise zu den anderen hergestellten Dimethylacenaphthenchinonen synthetisiert.

Ber.: C 80,0%; gef.: C 79,7%; ber.: H 4,7%; gef.: H 4,6%;

Bezeichnend für die 3,4-substituierten Acenaphthenchinone ist die auftretende Farbvertiefung der Kristalle.

Anm.: Weitere Versuche in der Stoffklasse peri-kondensierter Chinone sind noch nicht abgeschlossen und werden später veröffentlicht.

Halle (Saale), Institut für Organische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Oktober 1963.