

Perikondensierte o-Chinone II¹⁾

Katalytische Wirkung einiger 1.8-Äthylen- und 1.8-Phenylen-naphthochinone-3.4²⁾

Von BERNHARD LUKOWCZYK und EKKEHARD LANGE

Inhaltsübersicht

Die Herstellung der neuen Chinone wird beschrieben. Die Fähigkeit der 1,8-Äthylen-naphthochinone-(3,4) in schwarze Kondensationsprodukte überzugehen wird in Beziehung zum Verhalten der 5,6-Indolchinoen und des 5,6-Hydrindenchinons gebracht. Die Autoxydabilität der 1,8-Äthylennaphthochinone-(3,4) sowohl in kristallinem Zustande als auch in Lösung ist bezeichnend für ihre Unbrauchbarkeit als Abbaukatalysatoren gegen α -Aminosäuren. Demgegenüber erwiesen sich die 1,8-Phenylennaphthochinone(3,4) bei fehlender Autoxydabilität nicht nur als geeignete Dehydrasemodelle gegen α -Aminosäuren, sondern auch wie beispielsweise im Falle ihres sulfonsauren Kaliumsalzderivates als ausgezeichnetes Oxygenasemodell gegen Pyrogallol in Ab- und Anwesenheit von Spuremetallen, insbesondere von Mangan.

5,6-Dihydroxyindole liefern unter Verbrauch von Luftsauerstoff höhere Polymerisationsprodukte, die sogenannten Melanine. Bei dieser Reaktion entstehen im Wechselspiel mesomere Keto-Enole bis zu den eigentlichen Indolchinonen (A), die sich unter gegenseitiger Dehydrierung verketteten und über vorerst unbeständige dimere Zwischenstoffe, z. B. (B) zu den bekannten natürlichen Pigmenten polymerisieren³⁾. 5,6-Hydrindenchinon (C), ein Verwandter der cyclischen Reihe, zeigt ähnliche Reaktionstendenzen⁴⁾.

Die neuen o-Chinone (Ia) und (IIa) verbrauchen zeitlich verfolgtbar reichlich Luftsauerstoff, um in ihre ähnlichen Mesomerieformen (Ib–Ie) überzugehen, die unter gegenseitiger Dehydrierung kristalline schwarze, allem Anschein nach dimere Kondensationsprodukte bilden. Diese Produkte

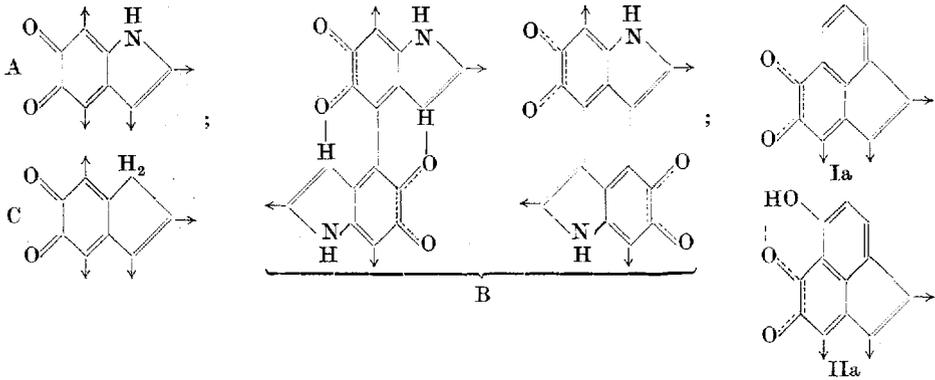
¹⁾ B. LUKOWCZYK u. W. JUNGHANS, J. prakt. Chem. **24**, 148 (1963); gilt als 1. Mitteilung.

²⁾ E. LANGE, Diplomarbeit, Halle 1964 und eigene Versuche.

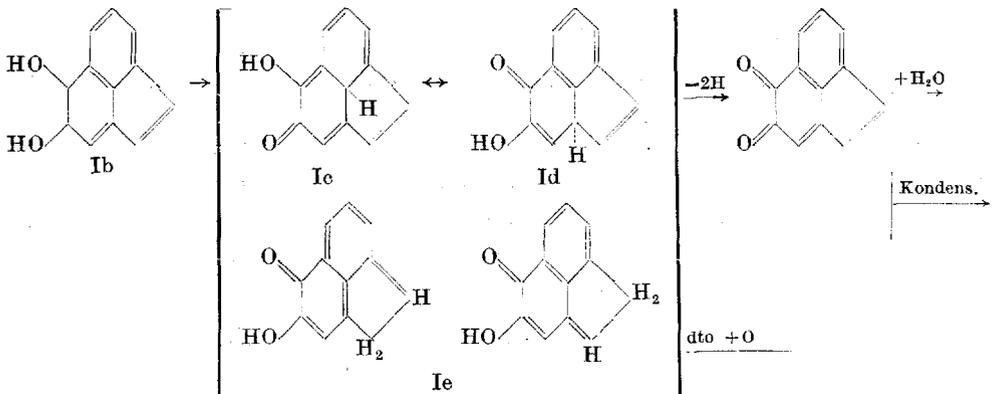
³⁾ H. S. MASON, in Gordon, M. Id., Pigments Cell. Growth, Academic Press, New York p. 277 (1953); R. J. S. BEER, T. BROADHURST u. A. ROBERTSON, J. chem. Soc. **1954**, 1947.

⁴⁾ J. TEUBER u. STAIGER, Chem. Ber. **88**, 805 (1955).

lösen sich tiefartig im meistens polaren Lösungsmitteln, was für ihre kern-kondensierte Aufbauart spricht, die wir auch bei den Zwischenstoffen (B) in der Indolreihe finden. Der Unterschied hierbei besteht lediglich in der

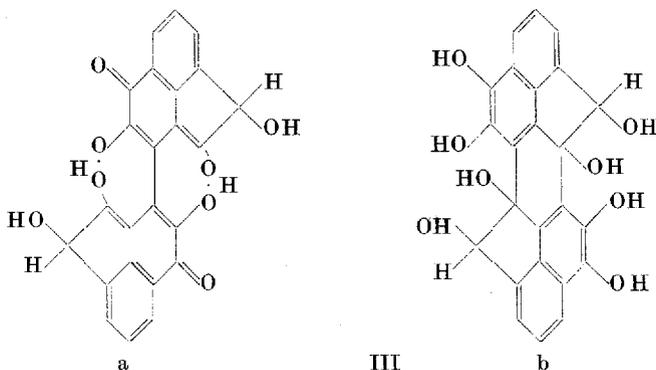


Beständigkeit der dimeren Bauelemente (künstliche Pigmente). Die geringen Kondensationsmöglichkeiten sind bei den Verbindungen Ia und IIa in Gründen sterischer Hinderung zu suchen.



Die als Dimere bezeichneten Substanzen ergaben bei ihrer Analyse zu wenig prozentualen Anteil an Kohlenstoff und Wasserstoff. Erst eine Aufrechnung von 4 Hydroxylgruppen je Dimerisationsprodukt ergab jeweils ein richtiges Resultat. Es ist vorstellbar, daß durch ein Überangebot von Luft-sauerstoff gebildetes Reaktionswasser neben H₂O₂ in stato nascendi den Eintritt weiterer Hydroxylgruppen im Molekül ermöglichen. Folgende Verbin-

dungen (IIIa, IIIb) werden im Falle der Verwendung von Ia für möglich gehalten.



Die ausgeprägte Autoxydabilität der Verbindungen Ia, IIa, IIIa, IIIb in Pyridin/Essigsäure/Wasser unter den Bedingungen der Dehydrogenasemessung gegen α -Aminosäuren⁵⁾ aber in Abwesenheit der Substrate ist beachtlich. Da sich bei diesen autoxydativen Vorgängen auch Spaltprodukte der monomeren *o*-Chinone unter anschließender Dimerisierung bilden können, wurde vorsichtshalber ein für möglich angenommenes Spaltprodukt⁶⁾ mit geringer sterischer Behinderung (D) auf sein autoxydables Verhalten unter gleichen Meßbedingungen geprüft. (Sämtliche Dehydrogenasemessungen in Tab. 1.)

1,8-Phenylnaphthoquinone(3,4) bzw. (Fluoranthenchinone(3,4) sind nicht autoxydabel. Nach früheren Arbeiten¹⁾ ergab durch Oxydation mit Natriumbichromat erhaltenes Fluoranthenchinon (Schmp. 190°) nach 4 Stunden im Blindversuch noch 60 mm Sauerstoffverbrauch. Hier scheint durch die starke Oxydation ein Anteil an den Phenylnaphthoquinonen (F und G) vorhanden zu sein, der sich störend bei der Messung bemerkbar macht. Das Präparat¹⁾ war chromfrei gewaschen worden.

Die neu synthetisierten Fluoranthenchinone (V, VI und VII) wurden über ihre entsprechenden 3-Hydroxyfluoranthene durch die milde Oxydation mit Kaliumnitrosodisulfonat nach der Methode von TEUBER⁹⁾ in guter Reinheit und Ausbeute gewonnen. Das Stammchinon V besaß einen merklich höheren Schmelzpunkt (194°) als in der Literatur angegeben, und auch die Verbin-

⁵⁾ W. LANGENBECK, Die organischen Katalysatoren und ihre Beziehungen zu den Fermenten, Springer-Verlag 1949.

⁶⁾ B. LUKOWCZYK u. HOCKAUF, unveröffentlichte Versuche.

⁸⁾ E. ANTON u. F. BRAUN, Chem. Ber. **62**, 151 (1929).

⁹⁾ J. TEUBER u. GÖTZ, Chem. Ber. **87**, 1250 (1954).

Tabelle 1
Vergleichende Übersicht der Versuchsergebnisse
Abbau von α -Aminosäuren

	Katalysator 10^{-5} Mol in 1,4 cm ³ Pyridin	2proz. -Aminosäure in 10proz. Essigsäure 0,6 cm ³				nur 10proz. Essigsäure ohne -Aminosäure 0,6 cm ³ ohne Substrat	
		DL-Alanin		Glycin		1 h	4 h
		1 h	4 h	1 h	4 h		
Ia	Acenaphthenchinon-4,5	160	250	172	310	182	223
IIa	6-Hydroxy-acenaphthen- chinon(4,5)	123	205	146	267	100	135
III	Dimerisat. Prod. von Ia ?	350	555	376	610	319	475
IV	Dimerisat. Prod. von IIa nicht gemessen	—	—	—	—	—	—
D	4-Acetyl-naphthochinon- (1,2) ⁶⁾	41	145	65	326	10	33
E	4-Phenyl-naphthochinon- (1,2) ⁷⁾	237	635 ⁷⁾	345	758 ⁷⁾	162	206 ⁷⁾
F	5-Phenyl-naphthochinon- (1,2) ⁷⁾	226	453	—	—	62	139
V	1,8-Phenylennaphtho- chinon(3,4) oder Fluoranthenchinon- (3,4)	240	520 ¹⁾ 440 ²⁾	275 350	400 ¹⁾ 499 ²⁾	0	60 ¹⁾ 0 ²⁾
VI	1,8[4'-Hydroxy-phenylen- 1',2'-]naphthochinon- (3,4) oder 11-Hydroxyfluor- anthenchinon(3,4)	198	432	325	495	0	0
VII	3,4-Fluoranthenchinon- 11-sulfonsäure K-Salz	254	409	369	557	0	0

dungen VI und VII können in ihrem Verhalten bei der Messung nach als analysenrein bezeichnet werden. Ihre spezifische Wirkung gegen α -Aminosäuren bei fehlender Autoxydation im Blindversuch läßt sie unter die bisher als brauchbar befundenen Katalysatoren einreihen. Das 3,4-Fluoranthenchinon-11-sulfonsäure-Kaliumsalz löst sich viel leichter in Wasser als die Salze der 1,2-Anthracenchinon-4-sulfonsäure und besitzt außerdem den Vorteil, das bisher aktivste Phenoloxidasemodell gegenüber Pyrogallol darzustellen (Tab. 2). Die höchste Aktivität wurde in Gegenwart von Mangan

⁷⁾ H. CASSEBAUM u. HOFFEREK, Chem. Ber. **92**, 1648 (1959).

als Spurenmetallbeigabe verzeichnet. Offenbar spielt die dem Chinonkern entfernt substituierte SO_3K -Gruppe hierbei eine Rolle.

Tabelle 2

3,4-Fluoranthenchinon- 11-sulfonsäure-Kalium	Metall	pH 6	$\text{mm}^3 \text{O}_2$ 1 h	$\text{mm}^3 \text{O}_2$ 4 h	Aktiv Substr. Metall Chinon gegen Pyrogallol	n. 4 h Substr. Metall Chinon gegen Metall/ Pyrogallol
3,4-Fluoranthenchinon- 11-sulfonsaures-Kalium	—	Acetat- puffer 0,4 n	136	463	38,7	—
3,4-Fluoranthenchinon- 11-sulfonsaures-Kalium	Mn	„	234	746	62,1	43,8
3,4-Fluoranthenchinon- 11-sulfonsaures-Kalium	Fe	„	152	514	42,8	15,6
3,4-Fluoranthenchinon- 11-sulfonsaures-Kalium	Cu	„	135	464	38,6	
3,4-Fluoranthenchinon- 11-sulfonsaures-Kalium	Co	„	152	504	42,0	20,2
3,4-Fluoranthenchinon- 1-sulfonsaures-Kalium	Ni	„	160	508	42,3	22,1

Zur Darstellung der o-Chinone

Acenaphthenchinon(4,5) oder 1,8-Äthylennaphthochinon-3,4 (Ia)

Jeweils 200 mg 5-Hydroxyacenaphthen¹⁰⁾ aus Methanol/Wasser umkristallisiert (Schmp. 127–128°) in 300 ml Methanol gelöst, wurden zu einer Oxydationslösung, bestehend aus 1–1,5 g frischem K-Nitrosodisulfonat in 60 ml Wasser und 15 ml $m/6 \text{KH}_2\text{PO}_4$, teilweise unter vorsichtigem Rühren gegossen. Die Reaktionslösung wurde momentan orangebraun unter kurzzeitigem Auftreten von Niederschlägen. In weniger als einer Minute kristallisierte aus der klar gewordenen Lösung das reine o-chinon nahezu quantitativ aus. Es wurde auf einer G 4-Glasfritte unter N_2 abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen und schließlich auf dem Tonteller kurz vor- und in der Trockenpistole über P_2O_5 unter 12 mm Hg nachgetrocknet. Das auf diese Weise über kurze Manipulationen erhaltene Produkt veränderte trotzdem seine Farbe und ging langsam in ein dunkles Kondensationsprodukt über, das wahrscheinlich über die Zwischenstufe eines Acenaphthylenhydrochinons und noch vorhandenen Restchinons gebildet wird. Das noch frische Chinon stellte gelborangene flache Nadeln dar, die sich beim Erwärmen bei 93,5–94°C bei Auflicht unter dem Mikroskop betrachtet zunächst unter Farbaufhellung ohne Kristallveränderung umwandelten. Dieses Umwandlungsprodukt stellte wahrscheinlich das Acenaphthylenhydrochinon dar. Im Ver-

¹⁰⁾ H. DEHNE, Dissertation Halle, unveröffentlicht.

¹¹⁾ E. RUNNE, Frdl. 17, 669 (1930).

laufe der weiteren Erwärmung wurde das Produkt dunkler, behielt aber einen metallischen Oberflächenglanz und auch seine Kristallform noch bei. Nachfolgend wurde es schwarz und kryptokristallin und war bis 350° nicht zum Schmelzen zu bringen. Die Analyse des orangenen frischen o-Chinons ergab:

$C_{12}O_2H_8$ (M 184) ber.: C 78,26; H 4,34;
gef.: C 78,41; H 4,62.

Phenazin des o-Chinons

Eine Spatelspitze des reinen Chinons wurde in Eisessig gelöst und mit einer eisessig-sauren Lösung eines aliquoten Teils an o-Phenylendiamin versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich tief braun. Nach einigen Tagen hatten sich hellbraune kompakte Kristalle des Rohphenazins abgesetzt. Sie wurden auf dem Tonteller getrocknet, dabei mit dem Spatel zerdrückt und mit Methanol gewaschen. Das reine Phenazin des neuen Chinons wurde in zitronengelben Stäbchen mit dem Schmp. 199,5–200°C erhalten.

6-Hydroxyacenaphthenchinon(4,5) (IIa)

Portionen von je 200 mg Dihydroxyacenaphthen¹¹⁾ aus Methanol/Wasser umkristallisiert (farnartige weiße Kristalle mit Schmp. 162–163°C) wurden in gleich bereitete Oxydationslösungen, wie unter Ia angegeben, begossen. Das etwas dunkler gefärbte o-Chinon fällt ebenfalls nahezu quantitativ aus. Es wurde unter den gleichen Bedingungen wie unter Ia angegeben weiter verarbeitet und besaß nahezu denselben Umwandlungspunkt wie Verbindung Ia. Die Analyse des noch frischen Chinons ergab:

$C_{12}O_3H_8$ (M 200) ber.: C 72,00; H 4,00;
gef.: C 72,98; H 4,69.

Kondensationsprodukt von Ia (III)

200 mg frisch hergestelltes Ia wurden in 30 ml Eisessig auf dem Wasserbad bei 40–50° gelöst und unter starkem Rühren (Magnetrührer) 0,4 ml halbkonz. H_2SO_4 in 10 ml Eisessig innerhalb 10 Minuten portionsweise zugesetzt. Schon nach sehr kurzer Zeit verfärbte sich die Reaktionslösung tief braun. Nach weiteren 10 Minuten wurde unter Einhalten der gleichen Zeit die gleichen Mengenverhältnisse Schwefelsäure/Eisessig eingetragen. Man läßt dann nochmals 10 Minuten weiterrühren und erhielt ein schwarzes Kondensationsprodukt. Ausbeute 60 mg. Es erwies sich als vorteilhaft, das fein kristalline Rohprodukt auf einer G4-Glasfritte mit Petroläther zu waschen. Nach dem Trocknen auf dem Tonteller und der Nach Trocknung bei 140° wurden schwarze winzige Kristalle mit bronzartigem Oberflächenglanz erhalten. Die Analysenwerte ließen sich nur erklären, wenn man pro monomeren Anteil eines angenommenen dimeren Moleküles zwei zusätzlich eingetretene Hydroxylgruppen berechnet. Angenommenes Molekulargewicht

$C_{24}O_8H_{16}$ (M 430) ber.: C 67,00; H 3,71;
gef.: C 67,88; H 3,81.

Die Substanz war bis 350°C nicht geschmolzen.

Sie löste sich leicht mit weinroter bis violetter Farbe in Dimethylformamid, Pyridin, Dioxan, Aceton und Äthylenbromid, weniger leicht in Äther und nicht in Chloroform und

Benzol. Mit H_2SO_4 wurden in der Kälte grüne, in der Wärme tief blaugrüne Lösungen erhalten. In verdünnter NaOH löste sich III blauschwarz, in HNO_3 orangerot.

Kondensationsprodukt von IIa (IV)

Die Verbindung IV wurde der Einfachheit halber durch Erwärmen von IIa über 130° in Anwesenheit von Luftsauerstoff erhalten. Das schwarze kristalline Kondensationsprodukt war ebenfalls bis 350° nicht zum Schmelzen zu bringen. Offenbar besteht zwischen den auf diese Weise erhaltenen und den über die Kondensation in Eisessig/Schwefelsäure synthetisierten Produkten eine Analogie. Auf eine weitere Untersuchung von IV wurde vorerst verzichtet.

Fluoranthenchinon(3,4) oder 1,8-Phenylennaphthochinon(3,4) (Verbindung V)

0,58 g Hydroxyfluoranthen¹²⁾ wurden in 150 ml Methanol gelöst und eine Oxydationslösung von 1,5 g K-Nitrosodisulfonat in 200 ml H_2O und 50 ml m/6 KH_2PO_4 unter Rühren zugesetzt. Die trübe Oxydationslösung wurde schnell durch einen großen Faltenfilter gegossen. Aus dem rotbraunen Filtrat kristallisierte das o-Chinon in rotbraunen Nadeln aus. Das Produkt wurde unter starkem Rühren in Wasser und frei von anorganischen Bestandteilen gewaschen. Auf übliche Weise vor- und nachgetrocknet, wurde bei dem o-Chinon ein höherer Schmelzpunkt (194°C) als bei dem Fluoranthenchinon⁸⁾ erhalten, welches durch Direktoxydation synthetisiert worden war.

11-Hydroxyfluoranthenchinon(3,4) (Verbindung VI)

400 mg 4,11-Dihydroxyfluoranthen¹³⁾ (Schmp. $226-228^\circ$) wurden in 150 ml Methanol gelöst und in eine aus 2 g Kaliumnitrosodisulfonat in 100 ml H_2O und 60 ml m/6 KH_2PO_4 bestehende Oxydationslösung gegossen. Man wartete die schnelle Ausfällung eines voluminös schokoladenbraunen Niederschlages nicht erst ab, sondern saugte schnell durch eine G 3-Glasfritte in einen Zweihalsrundkolben ab und vertrieb den Methanolanteil durch anschließende Vakuumabsaugung über dem Wasserbad (Temp. bis 80°). Der zurückbleibende, schwarzrote feine Niederschlag ließ sich schlecht filtrieren. Deswegen wurde das Hydroxychinon mit Chloroform ausgezogen, die Lösungen mit Na_2SO_4 getrocknet und anschließend bis zur Trockne eingengt. Das krustenbildende vorgereinigte Chinon wurde anteilig in kleinen Portionen Methanol gelöst und gleichfalls portionsweise über einen Tropftrichter in jeweils 100 ml bis kurz vor dem Siedepunkt erhitztes Wasser, in einer offenen Petrischale (\varnothing 12–15 cm) befindlich, eingetragen. Es bildeten sich kleine, unter dem Mikroskop gut erkennbare rot orangene Nadeln, die sich nach und nach zu Aggregaten vereinigten und die Niederschläge (mit bloßem Auge beobachtet) rotbraun und schlammig erscheinen lassen. Verfährt man so, dann setzt sich die Fällung gut ab. Auf diese Weise ließ sich die überstehende Lösung gut dekantieren und der Niederschlag ohne Filtration direkt auf den Tonteller bringen. Die Nachbehandlung erfolgte wie bei den vorher dargestellten Verbindungen. Das neue o-Chinon sublimiert bei $237-238^\circ$. Abgedeckt zersetzt es sich unter Schwarzfärbung bei $290-292^\circ\text{C}$. Die Analysenwerte sprechen für die Anrechnung eines Moleküls H_2O je o-Chinonmolekül.

¹²⁾ J. v. BRAUN u. G. MANZ, Liebigs Ann. Chem. 488, 124 (1931).

¹³⁾ N. CAMPBELL u. N. H. KEIR, J. chem. Soc. [London] 1955, 1233.

$C_{16}O_3H_8 + H_2O$ ber.: C 72,4; H 3,77;
gef.: C 72,36; H 3,84.

4-Hydroxy-fluoranthen(11)-sulfonsaures K-Salz (Verbindung VIII)

Zur partiellen KOH-Schmelze des Fluoranthen-4,11-disulfonsauren-Kaliumsalzes wurden 2 Teile Ätzkali angewandt. Die Reaktion vollzog sich bei mäßiger Temperatur unter N_2 -Atmosphäre. In einem Silbertiegel wurden 80 g wäßriges KOH (80%) auf 140 °C erhitzt und unter ständigem Rühren 32 g fein gepulvertes Fluoranthendisulfonsaures Kaliumsalz im Verlaufe von 30 Minuten portionsweise hinzugegeben. Nach Einbringen der Gesamtmenge wurde die Temperatur langsam bis 190° gesteigert und gegen Ende 10 Minuten noch auf 200° gehalten. Nach Erkalten der Schmelze wurde die erstarrte Reaktionsmasse in Wasser gelöst und das Filtrat unter vorsichtigem Rühren in ein Eissalzsäuregemisch (1:1) eingetragen. Der erhaltene flockige grüne Niederschlag enthielt noch Anteile an Dihydroxyfluoranthen, die sich dadurch abtrennen ließen, indem man den gesamten Niederschlag zweimal mit H_2O auskochte, von Rückständen an Hydroxyfluoranthen abfiltrierte und die vereinigten Filtrate abkühlen ließ. Die gewünschte Verbindung VII fiel in Form ihres Kaliumsalzes aus und wurde noch frisch in kleineren Anteilen in je 300–500 ml Wasser in Lösung gebracht. Die gelbgrünlich fluoreszierenden Lösungen wurden jeweils für sich in heiße 300–500 ml gesättigte HCl-Lösungen filtriert. Nach dem Abkühlen fiel das Reinformprodukt als gelber Niederschlag, unter dem Mikroskop als kleine blaßgelbe Blättchen erkennbar, aus und wurde mit Eiswasser weitgehend KCl-frei gewaschen. Vortrocknen auf dem Tonteller und Nachtrocknen über P_2O_5 unter 12 mm HG bei 130° ergab genügend reines Material für die weitere Verarbeitung. Das im Porzellanmörser zerriebene reine Produkt stellte ein zitronengelbes Pulver dar, welches sich bei längerem Aufbewahren im Wägegläschen an der Oberfläche schwach grün verfärbte.

$C_{16}O_3H_7SK$ (M 225) ber.: C 57.20 H 2.96 S 9.52
gef.: C 56.70 H 2.98 S 9.23

Die Verbrennung des Kaliumsalzes ergab einen kleinen Rückstand.

3,4-Fluoranthenchinon-11-sulfonsaures Kaliumsalz (VIII)

350 mg 4-Hydroxyfluoranthen-11-sulfonsaures Kaliumsalz wurden in 30 ml H_2O gelöst (leicht löslich bei 50° Wasserbadtemperatur), abgekühlt und durch ein Faltenfilter in ein aufgeschlammtes Oxydationsgemisch, bestehend aus 600 mg Kaliumnitrosodisulfonat in 20 ml m/6 KH_2PO_4 gegossen. Das Reaktionsgemisch ging unter plötzlicher tiefdunkelbrauner Verfärbung in Lösung. Die auf diese Weise erhaltene Reaktionslösung wurde auf dem Wasserbad kurz auf etwa 30–40° erwärmt und noch warm in eine auf 60° erwärmte gesättigte KCl-Lösung (50 ml) anteilweise unter starkem Rühren gegossen. Das Kaliumsalz der gewünschten Chinonsulfosäure fiel als brauner Niederschlag aus. Man ließ unter Rühren bis auf 40° abkühlen und trennte das Produkt über eine G 4-Glasfritte vom gelb durchlaufenden Filtrat ab, welches keine Fluoreszenz mehr zeigte. Der Niederschlag wurde mit wenig Eiswasser gewaschen. Bei dem Versuch, diesen Reinigungsprozeß zu wiederholen, traten große unnötige Verluste auf. Das braune Produkt sieht unter dem Mikroskop kristallin und rein orange aus, wahrscheinlich spielt der Verteilungsgrad hierbei die verschieden farbgebende Rolle. Das erhaltene Produkt wurde wie üblich weiterbehandelt.

$C_{16}H_7O_5SK$ (M 350) ber.: C 54,8; H 2,0; (KCl als Begleitprodukt)
gef.: C 52,28; H 2,34.

Für die Überlassung einiger Ausgangsmaterialien sei insbesondere Herrn Dr. L. BENDL † vom VEB Farben Wolfen, für technische praktische Mithilfe Frau M. MALY gedankt.

Herrn Prof. Dr. W. LANGENBECK sind wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit zu Dank verbunden.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1964.