

# Die Oxydationswirkung von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat

Von

Mohamed Zaki Barakat und Mohamed Fathy Abdel-Wahab

Aus dem Biochemistry Department der Faculty of Veterinary Medicine der Universität Kairo, Giza bei Kairo (Ägypten, VAR)

(Eingegangen am 3. Juli 1961)

Die Reaktionen von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat mit  $\alpha$ -Aminosäuren, primären aliphatischen Aminen, Dicarbonsäuren, aliphatischen  $\alpha$ -Hydroxysäuren und primären Alkoholen werden beschrieben. In allen diesen Fällen reagiert Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat als Oxydationsmittel und wird zu dem entsprechenden Diphenol reduziert.

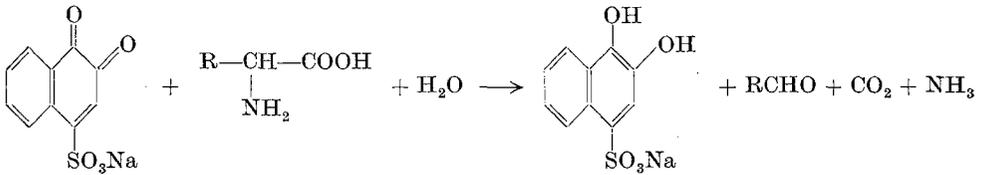
Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat wurde als Oxydationsmittel in einer titrimetrischen Bestimmungsmethode für Ascorbinsäure benutzt<sup>1</sup>. Ferner wurde über die selektive Dehydrierung ungesättigter Alkohole mittels einiger stark oxydierender Chinone berichtet<sup>2</sup>.

Wir haben die Reaktionen des Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonats mit  $\alpha$ -Aminosäuren, primären aliphatischen Aminen, Dicarbonsäuren, aliphatischen  $\alpha$ -Hydroxysäuren und primären Alkoholen untersucht.

Alle Ergebnisse stützen die Ansicht, daß Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat als Oxydationsmittel reagiert und dabei zu dem entsprechenden Diphenol reduziert wird. So setzen sich  $\alpha$ -Aminosäuren unter Kettenverkürzung um 1 C-Atom zu Aldehyden um; z. B. bilden sich Acetaldehyd, Isobutyraldehyd und Isovalerialdehyd aus Alanin, Valin bzw. Leucin. Gleichzeitig werden CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> entwickelt, wie es der folgenden Gleichung entspricht:

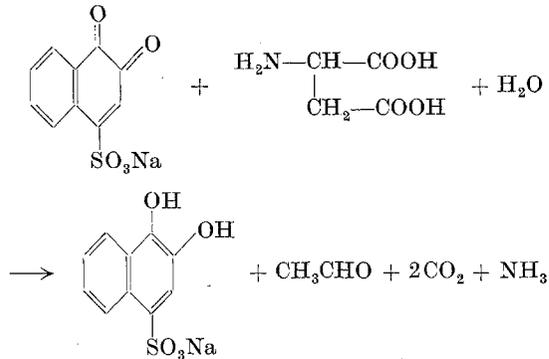
<sup>1</sup> M. Z. Barakat und S. K. Shehab, The Analyst **80**, 828 (1955).

<sup>2</sup> E. A. Braude, R. P. Linstead und K. R. Wooldrige, J. Chem. Soc. [London] **1956**, 3070.

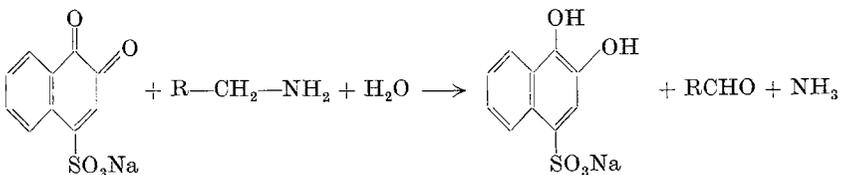


R = CH<sub>3</sub> (Alanin), CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Valin), CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Leucin).

Auch Asparaginsäure liefert Acetaldehyd, CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub>:

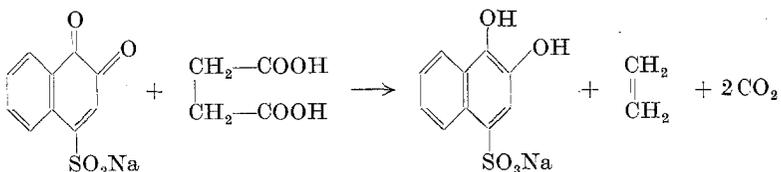


Primäre aliphatische Amine reagieren in heißer wäßriger Lösung mit Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat zu den entsprechenden Aldehyden ohne Kettenverkürzung; aus Äthylamin bzw. Benzylamin bilden sich Acetaldehyd bzw. Benzaldehyd. Während der Reaktion wird NH<sub>3</sub> entsprechend der folgenden Gleichung entwickelt:

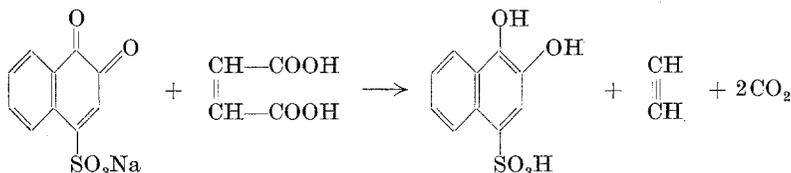


R = CH<sub>3</sub> (Äthylamin), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Benzylamin).

In heißen wäßrigen Lösungen reagiert Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat auch mit gesättigten Dicarbonsäuren: Oxalsäure setzt sich hierbei zu CO<sub>2</sub>, Malon- und Bernsteinsäure zu CO<sub>2</sub> und Äthylen um:



Im Falle der Malonsäure dimerisiert das primär gebildete Methylen spontan zu Äthylen. Mit den ungesättigten Dicarbonsäuren Malein- oder Fumarsäure erhält man Acetylen:



Diese Reaktionsweise ist der von N-Bromsuccinimid mit Maleinsäure<sup>3</sup> analog, in welchem Falle das gebildete Acetylen augenblicklich zum Acetaldehyd weiterreagiert.

Die Oxydationswirkung des Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonats erinnert an die oxydierende Wirkung des N-Bromsuccinimids auf  $\alpha$ -Aminosäuren<sup>4</sup>, primäre aliphatische Amine<sup>5</sup> und Dicarbonsäuren<sup>3</sup>.

Aliphatische  $\alpha$ -Hydroxysäuren, wie z. B. Milch- oder Mandelsäure, verhalten sich anomal gegen Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat: Bei der Umsetzung der Milchsäure konnte kein Acetaldehyd isoliert werden, obwohl dieser bei der Umsetzung von Milchsäure mit N-Bromsuccinimid gebildet wird. Gegenüber Mandelsäure verhält sich Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat wie N-Bromsuccinimid<sup>6</sup> und liefert Benzaldehyd.

Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat oxydiert primäre aliphatische Alkohole, wie Äthyl- oder Benzylalkohol nicht. Obgleich es sich in diesem Falle von der Reaktionsweise des N-Bromsuccinimids unterscheidet<sup>5</sup>, oxydiert es jedoch Allylalkohol zu Acrolein.

### Experimenteller Teil

#### Reaktion von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat mit $\alpha$ -Aminosäuren

a) 2,60 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (0,01 Mol), 0,89 g Alanin (0,01 Mol) oder 1,17 g Valin (0,01 Mol) oder 1,31 g Leucin (0,01 Mol) in 50 ml destill. Wassers wurden  $\frac{1}{2}$  Stde. lang im Schönbergschen Apparat<sup>7</sup> destilliert. Das Destillat wurde in 50 ml einer alkohol. 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung aufgefangen. Ein gelber Niederschlag wurde erhalten, der sich nach dem

<sup>3</sup> M. Z. Barakat, J. Pharm. Pharmacol. **4**, 582 (1952).

<sup>4</sup> A. Schönberg, R. Moubasher und M. Z. Barakat, J. Chem. Soc. [London] **1951**, 2504.

<sup>5</sup> M. Z. Barakat und G. M. Mousa, J. Pharm. Pharmacol. **4**, 115 (1952).

<sup>6</sup> M. Z. Barakat und M. F. Abdel-Wahab, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5731 (1953).

<sup>7</sup> A. Schönberg, R. Moubasher und A. Mostafa (Miss Said), J. Chem. Soc. [London] **1948**, 176.

Umkristallisieren aus Alkohol als das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acetaldehyds (Schmp. 146°C), bzw. des Isobutyraldehyds (Schmp. 187°C) bzw. des Isovaleraldehyds (Schmp. 122°C) erwies. Der Mischschmelzpunkt mit authentischen Proben zeigte keine Depression. Ausb. 40% d. Th. CO<sub>2</sub> wurde durch die Trübung von Barytwasser, NH<sub>3</sub> durch Rotfärbung von *Nessler's* Reagens nachgewiesen.

b) 2,60 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (0,01 Mol), 1,33 g Asparaginsäure (0,01 Mol), 50 ml destill. Wasser. Der Ansatz wurde der oben beschriebenen Prozedur unterworfen. Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon wurde durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert, CO<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> wie oben nachgewiesen.

#### Reaktion von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat mit primären aliphatischen Aminen

2,60 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (0,01 Mol), 0,815 g Äthylaminhydrochlorid (0,01 Mol), oder 1,07 g Benzylamin (0,01 Mol), 50 ml destill. Wasser wurden wie oben beschrieben behandelt. Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (Schmp. 146°C; Ausb.: 27%) bzw. Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (Schmp. 237°C; Ausb.: 28%) wurden durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert, NH<sub>3</sub> wie oben nachgewiesen.

#### Reaktion von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat mit Dicarbonsäuren

a) *Gesättigte Dicarbonsäuren*: 2,60 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (0,01 Mol), 0,90 g Oxalsäure (0,01 Mol) oder 1,04 g Malonsäure (0,01 Mol) oder 1,18 g Bernsteinsäure (0,01 Mol), 50 ml destill. Wasser wurden in der gleichen Weise behandelt.

Im Falle der Oxalsäure wurde nur CO<sub>2</sub> während der Reaktion gebildet. In einem alkalisch gemachten Teil der Reaktionslösung wurde mittels des Phosphorwolframsäuretestes das dem Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat entsprechende Naphthdiol durch eine intensiv blaue Farbe nachgewiesen<sup>1</sup>. In einem anderen Teil der Reaktionslösung wurde nach Hydrolyse Sulfit nachgewiesen.

In den Versuchen mit Malon- und Bernsteinsäure entfärbten die während der Reaktion entwickelten Gase sowohl eine angesäuerte Kaliumpermanganatlösung als auch Bromwasser, wodurch die Bildung von Äthylen angezeigt wurde<sup>3</sup>.

b) *Ungesättigte Dicarbonsäuren*: 2,60 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (0,01 Mol), 1,16 g Malein- oder Fumarsäure (0,01 Mol), 50 ml destill. Wasser wurden wie oben behandelt. Kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon konnte isoliert werden. Beim Aufnehmen der Produkte in einer ammoniakal. Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung schied sich das rote Cu(I)-Acetylid ab. CO<sub>2</sub> wurde wie oben nachgewiesen.

#### Reaktion von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat mit $\alpha$ -Hydroxysäuren

2,60 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (0,01 Mol), 1,52 g Mandelsäure (0,01 Mol), 50 ml destill. Wasser wurden wie oben behandelt. Benzaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (Schmp. 237°C) wurde durch Schmelz-

und Mischschmelzpunkt identifiziert. Ausb.: 29%. CO<sub>2</sub> wurde wie oben nachgewiesen.

Mit Milchsäure konnte kein Hydrazon isoliert werden.

Reaktion von Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat  
mit primären Alkoholen

2,60 g Natrium-1,2-naphthochinon-4-sulfonat (0,01 Mol), 10 ml Äthylalkohol oder 10 ml Benzylalkohol oder 10 ml Allylalkohol, 25 ml destill. Wasser wurden wie oben behandelt. Bei den Versuchen mit Äthyl- bzw. Benzylalkohol konnte kein Hydrazon isoliert werden. Beim Versuch mit Allylalkohol wurde das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Acroleins (Schmp. 165°C) erhalten, das durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Ausb.: 45%.