

Karl Bredereck, Friedrich Sommermann und Michael Diamantoglou

Über Anthrachinone und ihre Reduktionsprodukte, I

Die Tautomerisierung 2-substituierter Anthrahydrochinone

Aus dem Institut für Textilchemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 25. Juli 1968)

Die Tautomerisierung 2-substituierter Anthrahydrochinone wurde in wäßrigem Äthanol gleichstrompolarographisch untersucht. Elektronenliefernde Substituenten begünstigen die Umlagerung, während elektronenziehende Substituenten die Umlagerung verhindern. Zwischen den Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung und den Hammettschen Substituentenkonstanten besteht eine lineare „Freie Energiebeziehung“. Die bei der Umlagerung entstehenden Oxantrone wurden in einzelnen Fällen isoliert und ihre Struktur bestimmt.

Seit den Arbeiten von *K. H. Meyer*^{1,2)} über Keto-Enol-Tautomerie weiß man, daß auch in der Anthracenreihe prototrope Gleichgewichte existieren. So liegt Anthrahydrochinon (**1**) in HCl-haltigem Äthanol zu etwa 4% als tautomeres Oxantron (**2**) vor. Das durch Weiterreduktion von Oxantron erhältliche Anthranol (**4**) lagert sich unter den gleichen Bedingungen zum Anthron (**3**) um, wobei aber hier das Gleichgewicht zu etwa 90% auf der Seite der Keto-Verbindung liegt. Das System Anthron/Anthranol ist in neuerer Zeit wiederholt untersucht worden^{3–5)}.

Dasselbe Reduktionsschema und dieselben prototropen Gleichgewichte werden auch beim Färben mit anthrachinoiden Küpenfarbstoffen beobachtet⁶⁾. Die Umlagerung der reduzierten Farbstoffe in der „Küpe“ zu den entsprechenden Oxantronen ist für die Färberei unerwünscht. Die Oxantronform der Farbstoffe, die besonders bei zu geringer Alkalikonzentration im Färbebad entstehen kann, ist schwerer löslich als die Enolform, hat weniger Affinität zur Faser und läßt sich in machen Fällen nur schwer oder gar nicht zum ursprünglichen Farbstoff zurückoxydieren. Bei einem Überschuß an Natriumdititionit und bei erhöhter Temperatur kann eine Weiterreduktion zur Anthranolform, die im Gleichgewicht mit der Anthronform steht, eintreten. Schwächere Färbungen und stumpfere Farbtöne sind die Folge.

Wir haben an einer Reihe von Anthrahydrochinonen mit Untersuchungen über ihre Tautomerisierungsneigung in Abhängigkeit von Natur und Stellung verschiedener Substituenten

1) *K. H. Meyer*, Liebigs Ann. Chem. **379**, 37 (1911); **380**, 212 (1911).

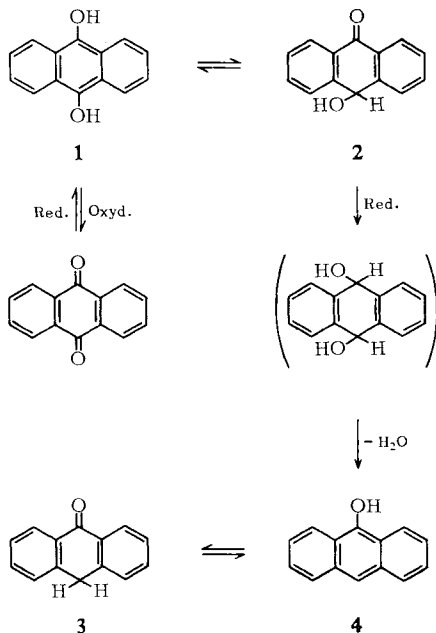
2) *K. H. Meyer* und *A. Sander*, Liebigs Ann. Chem. **420**, 113 (1920).

3) *K. Nukada* und *Y. Bansho*, Bull. chem. Soc. Japan **26**, 454 (1953).

4) *G. Löber*, Acta chim. Acad. Sci. hung. **40**, 9 (1964), C. A. **61**, 7752 d (1964).

5) *H. Baba* und *T. Takemura*, Bull. chem. Soc. Japan **37**, 1241 (1964).

6) *J. Müller*, Melliand Textilber. **45**, 1253 (1964).



begonnen. Als geeignete Methode erwies sich dafür die Gleichstrompolarographie. Alle Reaktionsteilnehmer sind polarographisch aktiv; Reaktion und Analyse können in ein und demselben Gefäß durchgeführt werden, was bei der großen Sauerstoffempfindlichkeit der Anthrahydrochinone von Vorteil ist.

Polarographische Untersuchungen einzelner Anthrahydrochinone wurden in letzter Zeit von Stonehill, Gill und Mooney^{7,8)} sowie Broadbent und Sommermann^{9,10,11)} durchgeführt.

Im folgenden beschreiben wir unsere Untersuchungen über die Tautomerisierung 2-substituierter Anthrahydrochinone. Die polarographische Untersuchungsmethode soll am Beispiel des 2-Amino-anthrachinons und -anthrahydrochinons zunächst eingehender besprochen werden.

Polarographie von 2-Amino-anthrachinon und -anthrahydrochinon

Um die polarographischen Untersuchungen homogen durchzuführen, wurde als Lösungsmittel wäßriges Äthanol (50 Vol-%) verwendet, worin auch alle anderen von uns untersuchten 2-substituierten Anthrachinone noch löslich sind. In Wasser allein sind sie mit Ausnahme des 2-Hydroxy-anthrachinons und der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) unlöslich. Wäßriges Äthanol ist noch genügend wasserähnlich, so daß die Ergebnisse mit den Resultaten in wäßriger Lösung vergleichbar sind, wenn auch graduelle Unterschiede vorhanden sind. So ist in Wasser/Alkohol durch die Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante und die Änderung der Solvation und des Aktivitätskoeffizienten der Anthrahydrochinone die Geschwindigkeit der Tautomerisierung geringer als in Wasser. Die Semichinonbildung ist dagegen erhöht.

⁷⁾ R. Gill und H. I. Stonehill, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1845, 1857.

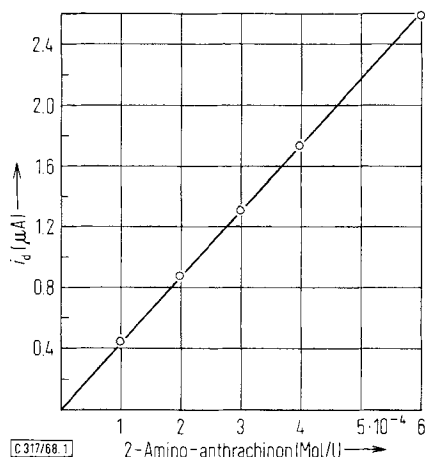
⁸⁾ B. Mooney und H. I. Stonehill, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 1.

⁹⁾ A. D. Broadbent, Chem. Commun. **1965**, 107.

¹⁰⁾ A. D. Broadbent und E. F. Sommermann, J. chem. Soc. [London] B **1967**, 376.

¹¹⁾ A. D. Broadbent und E. F. Sommermann, J. chem. Soc. [London] B **1968**, 519.

2-Amino-anthrachinon ergibt bei der Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode eine diffusionskontrollierte kathodische Stufe, wobei die Stärke des Grenzstromes i_d die erwartete lineare Abhängigkeit von der Konzentration des Depolarisators (2-Amino-anthrachinon) zeigt, wie es die Ilkovič-Gleichung verlangt¹²⁾ (Abbild. 1). Für quantitative polarographische Analysen ist dies wichtig.



Abbild. 1. Polarographie von 2-Amino-anthrachinon in Wasser/Äthanol (1:1): Konzentrationsabhängigkeit des Grenzstromes i_d der kathodischen Anthrachinonstufe (Äthanolamin-HCl-Puffer, pH*^{12a)} 9,41, 25°, Ionenstärke $I = 0.1$)

Die Reduktion von 2-Amino-anthrachinon ist erwartungsgemäß reversibel, was sich daran zeigt, daß Anthrachinon- und Anthrahydrochinonform praktisch das gleiche Halbstufenpotential aufweisen — über den untersuchten pH-Bereich war das Halbstufenpotential der Anthrahydrochinonform im Mittel um 6 mV positiver als das der Anthrachinonform — und das Halbstufenpotential unabhängig von der Konzentration an 2-Amino-anthrachinon ist. Daher gilt für das gegen eine Bezugselektrode gemessene Potential E (gleich große Diffusionskoeffizienten der oxydierten und reduzierten Form vorausgesetzt)¹³⁾:

$$E = E^0_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} + \frac{RT}{nF} \ln f ([H^\oplus], K_1, K_2) \quad (1)$$

Die Reversibilität des Systems zeigt sich weiter daran, daß $\log (i/(i_d - i))$ gegen E aufgetragen eine Gerade ergibt (Abbild. 2), deren Steigung die Zahl der übertragenen Elektronen mit $n = 1.45$ angibt. Die Abweichung vom theoretischen Wert $n = 2$ erklärt sich durch Semichinonbildung.

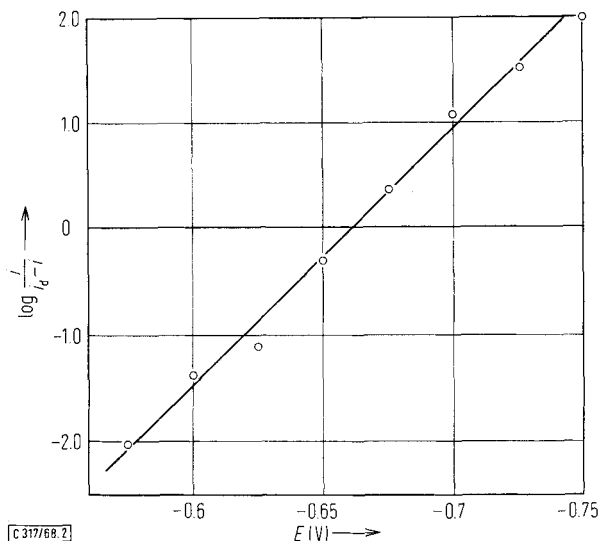
¹²⁾ P. Zuman, „Organic Polarographic Analysis“, S. 6, Pergamon Press, London 1964.

^{12a)} pH* ist der pH in 50proz. Äthanol; Entsprechendes gilt für pK*.

¹³⁾ Bei $i = 1/2 i_d$ bezeichnet man das entsprechende Potential als Halbstufenpotential $E_{1/2}$. Aus Gleichung (1) wird dann

$$E_{1/2} = E^0_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln f ([H^\oplus], K_1, K_2) \quad (2)$$

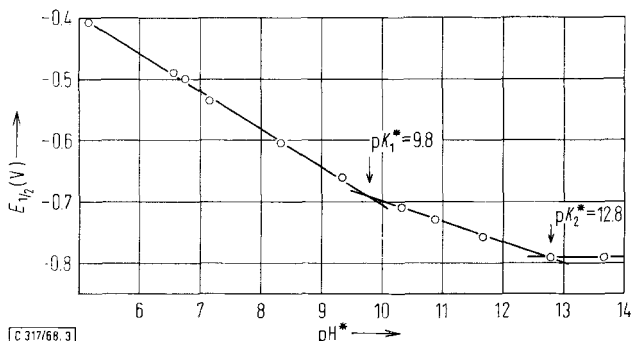
$E_{1/2}$ ist nur noch abhängig von der Acidität des Lösungsmittels und den Dissoziationskonstanten der reduzierten Form. $E^0_{1/2}$ ist das Standard-Halbstufenpotential, bei dem nur reine Elektronenübergänge stattfinden, hier z. B. in 0.1 n NaOH.



Abbild. 2. Polarographie von 2-Amino-anthracinon in Äthanol/Wasser (1 : 1): Logarithmische Analyse der kathodischen Anthrachinonstufe (Äthanolamin-HCl-Puffer, pH^{*12a} 9.38, 25° , $I = 0.1$; $c = 5 \cdot 10^{-4} m$)

Die Semichinonbildungskonstante K_S läßt sich aus der Gestalt der polarographischen Stufe berechnen¹⁴⁾. Die Semichinon-Konzentration nimmt mit steigendem pH-Wert zu (Abbild. 7). Erfahrungsgemäß ist das Semichinon in der vollständig dissoziierten Form am stabilsten.

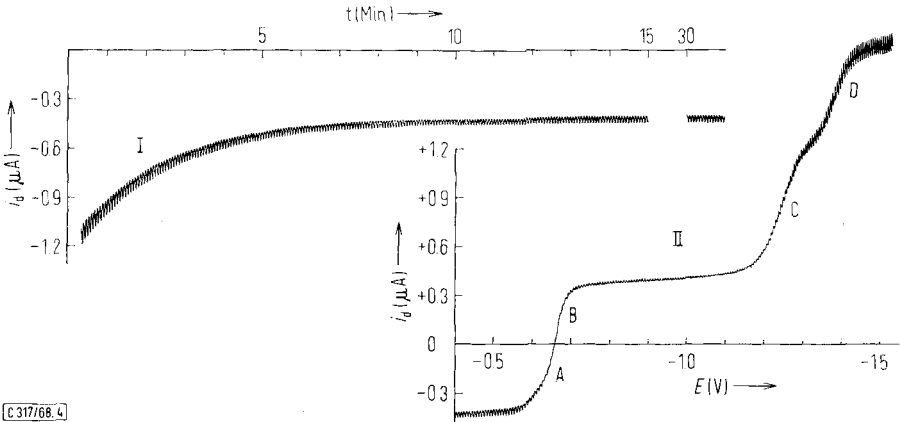
Da das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ des Redoxsystems von der Wasserstoffionen-Konzentration und den Dissoziationskonstanten der reduzierten Form abhängt (Gl. 2), kann man aus der pH-Abhängigkeit von $E_{1/2}$ die Dissoziationskonstanten der Anthrahydrochinonform bestimmen¹⁴⁾. Die Knickpunkte von $dE_{1/2}/dpH$ entsprechen den $\text{p}K$ -Werten (Abbild. 3, Tab. 1).



Abbild. 3. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von 2-Amino-anthracinon in Äthanol/Wasser (1 : 1) vom pH^{*12a} (25° , $I = 0.1$; $c = 5 \cdot 10^{-4} m$)

¹⁴⁾ Einzelheiten über die Bestimmung der Semichinon-Bildungskonstanten K_S , die aus den Indexpotentialen E_i berechnet wurden, und die Dissoziationskonstanten der reduzierten Form siehe *W. M. Clark*, „Oxidation Reduction Potentials of Organic Systems“, S. 184 und 118, the Williams and Wilkins Company, Baltimore 1960.

Zur polarographischen Verfolgung der Tautomerisierung von 2-Amino-anthrahydrochinon haben wir ca. $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösungen des Anthrachinons in Puffern von verschiedenem pH, aber gleicher Ionenstärke ($I = 0.1$) mit Natriumdithionit zu 80% reduziert und sofort die zeitliche Abnahme der anodischen Anthrahydrochinon-Stufe (Abbild. 4, anodischer Teil A der Stufe A + B) gemessen. Mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der die Anthrahydrochinon-Stufe bis zu einem konstanten Gleichgewichtswert abnimmt, erscheint bei negativerem Potential eine neue kathodische Stufe (Abbild. 4, C), die der entsprechenden Ketoform, dem Oxantron, zugeschrieben wird. Auf die Oxantronstufe folgt im Abstand von ca. 0.1 V eine kleinere kathodische Stufe (Abbild. 4, D), die durch Weiterreduktion der an der Quecksilbertropf-elektrode gebildeten Anthronform verursacht wird. Die Stufe an unreduziertem Anthrachinon (Abbild. 4, kathodischer Teil B der Stufe A + B) erscheint beim gleichen Potential wie die Anthrahydrochinon-Stufe und bleibt während der Umlagerung konstant.



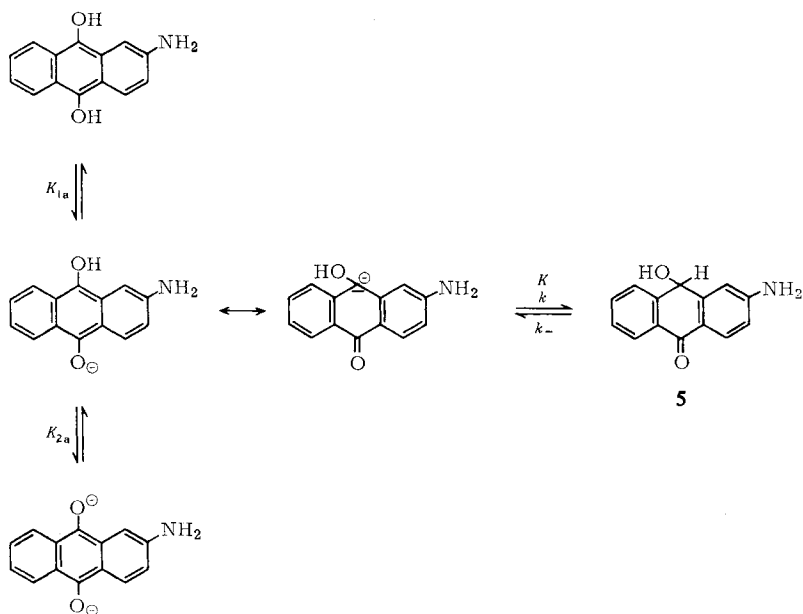
Abbild. 4. Polarographie der Tautomerisierung von 2-Amino-anthrahydrochinon in Äthanol/Wasser (1 : 1), Äthanolamin-HCl-Puffer, pH*^{12a}) 9.4, 25°, $I = 0.1$; $c = 4 \cdot 10^{-4} m$

Kurve I: Zeitliche Abnahme des Grenzstromes i_d der anodischen 2-Amino-anthrahydrochinon-Stufe

Kurve II: Gleichgewichtspolarogramm der Umlagerung: A = 2-Amino-anthrahydrochinon, B = nicht reduziertes 2-Amino-anthrachinon, C = Oxantron 5, D = durch Weiterreduktion von 5 an der Hg-Tropfelektrode entstandene Anthronform

Das folgende Schema stellt die Dissoziationsgleichgewichte (K_{1a} , K_{2a}) der Anthrahydrochinonform und das Tautomerisierungsgleichgewicht (K) zwischen Monoanion¹⁵⁾ und Oxantron dar. Die Dissoziationsgleichgewichte der Anthrahydrochinonform stellen sich im Vergleich zur Tautomerisierung sehr rasch ein.

¹⁵⁾ Um die Tautomerisierungskonstanten mit denen anderer 2-substituierter Anthrahydrochinone vergleichen zu können, wurde jeweils die Umlagerung der einfach dissoziierten Form in Äthanolamin-HCl-Puffer vom pH*^{12a}) 9.35–9.40 bestimmt. Manche Anthrahydrochinone lagern sich nämlich in der undissoziierten Form nicht um. Eine Umlagerung der vollständig dissoziierten Anthrahydrochinone konnte bei den 2-substituierten Verbindungen in keinem Fall beobachtet werden.



Nach der Gleichgewichtseinstellung der Tautomerisierung läßt sich polarographisch aus der Stufenhöhe der Oxanthron- und Anthrahydrochinonform die Brutto-Gleichgewichtskonstante K' bestimmen. Für K' gilt:

$$K' = \frac{[\text{Ox}]}{[\text{AQH}_2] + [\text{AQH}^-] + [\text{AQ}^{2-}]} \quad (3)$$

(Ox = Oxanthron; AQH_2 , AQH^- , AQ^{2-} = Anthrahydrochinonformen)

Bei Kenntnis der Dissoziationskonstanten

$$K_{1a} = \frac{[\text{AQH}^-][\text{H}^+]}{[\text{AQH}_2]} \quad K_{2a} = \frac{[\text{AQ}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{AQH}^-]}$$

läßt sich Gl. (3) umformen.

$$K' = \frac{[\text{Ox}]}{[\text{AQH}^-]} \cdot \frac{[\text{H}^+] K_{1a}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{1a} + K_{1a} K_{2a}} \quad (4)$$

Aus (4) ergibt sich somit die Gleichgewichtskonstante K

$$K = \frac{[\text{Ox}]}{[\text{AQH}^-]} = \frac{K'}{q} = \frac{k}{k_-} \quad q = \frac{[\text{H}^+] K_{1a}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{1a} + K_{1a} K_{2a}} \quad (5)$$

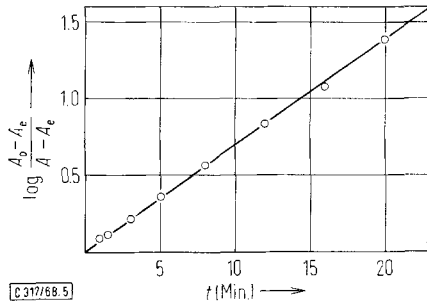
Die polarographisch bestimmbare Gleichgewichtseinstellung der Tautomerisierung (Zeit-Umsatzkurve, Abbild. 4, 1) läßt sich als reversible Reaktion pseudo-erster Ordnung¹⁶⁾ analysieren.

¹⁶⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, „Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen“, S. 173, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

Da $K' = q \cdot k / k_-$ ist, gilt

$$\ln \frac{A_0 - A_e}{A - A_e} = \Sigma k t = (q k + k_-) t \quad (6)$$

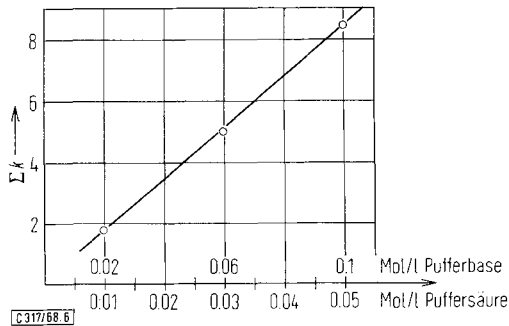
(A_0 , A_e und A = Konz. an 2-Amino-anthrahydrochinon zur Zeit $t = 0$, $t = \infty$ und t ; Σk = Brutto-Geschwindigkeitskonstante)



Abbild. 5. Umlagerung von 2-Amino-anthrahydrochinon in Äthanol/Wasser (1 : 1), Äthanolamin-HCl-Puffer, pH^{*12a} 9,38, 25° , $I = 0,1$; $c = 5 \cdot 10^{-4} m$; Logarithmische Analyse der Zeit-Umsatzkurve

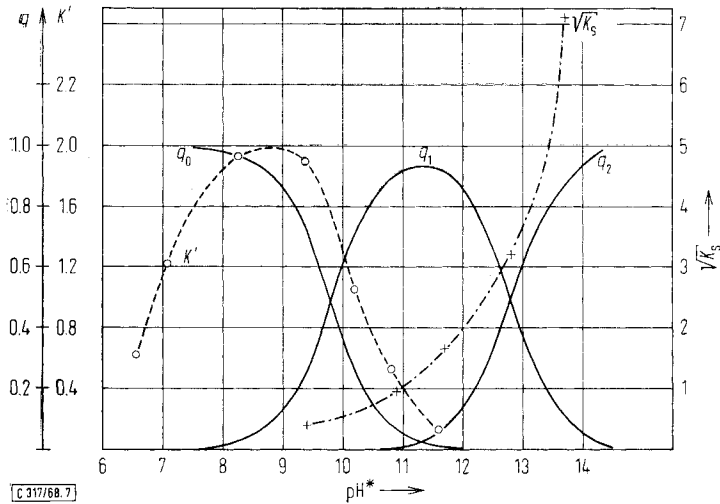
Die logarithmische Analyse der Umlagerung von 2-Amino-anthrahydrochinon nach Gl. (6) zeigt Abbild. 5. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich Σk . Die Konstanten k und k_- lassen sich bei Kenntnis von K berechnen (Tab. 2).

Führt man die Umlagerung in Äthanolamin-HCl-Puffer verschiedener Konzentration, aber von gleichem pH und gleicher Ionenstärke durch, so nimmt die Bruttogeschwindigkeit der Umlagerung linear mit der Pufferkonzentration zu (Abbild. 6). Hieraus kann man auf eine allgemeine Säure-Base-Katalyse der Tautomerisierung schließen.



Abbild. 6. Abhängigkeit der Brutto-Geschwindigkeitskonstante Σk der Umlagerung von 2-Amino-anthrahydrochinon in Äthanol/Wasser (1 : 1) von der Pufferkonzentration; Äthanolamin-HCl-Puffer, pH^{*12a} 9,35, 25° , $I = 0,1$; $c = 4 \cdot 10^{-4} m$. Das Verhältnis der Konzentration von Pufferbase zu Puffersäure bleibt konstant

Die pH-Abhängigkeit der Brutto-Tautomerisierungskonstanten K' zeigt Abbild. 7. K' ist zwischen pH^{*12a} 7 und 10 am größten, während im stärker alkalischen Medium die Umlagerung ausbleibt.



Abbild. 7. Abhängigkeit der Brutto-Tautomerisierungskonstanten K' und der Semichinon-Bildungskonstanten K_S von 2-Amino-anthrahydrochinon in Äthanol/Wasser (1:1) vom pH^* (2a), 25°, $I = 0.1$; $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$; $q_0, q_1, q_2 =$ Anteil an undissoziierter, einfach und zweifach dissoziierter Anthrahydrochinonform

Polare Einflüsse der Substituenten auf die Tautomerisierung 2-substituierter Anthrahydrochinone

Um den Einfluß von Substituenten in 2-Stellung auf die Umlagerung zu studieren, haben wir weitere 2-substituierte Anthrahydrochinone bei verschiedenen pH-Werten in wäßrigem Äthanol (50 Vol-%) polarographisch untersucht¹⁷⁾.

Aus der pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale ermittelten wir die Dissoziationskonstanten der Tab. 1, die mit einer Unsicherheit von ca. $\pm 0.3 \text{ pK}$ -Einheiten infolge Meßungenauigkeit von $E_{1/2}$ behaftet sind.

Tab. 1. Dissoziationskonstanten 2-substituierter Anthrahydrochinone in Äthanol/Wasser (1:1) ($I = 0.1$; 25°, $c = 2$ bis $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$)

	$\text{pK}_1^{*12a)}$	pK_2^*	pK_3^*
—OH	10.4	11.4	13.2
—NH ₂	9.8	12.8	—
—NC ₅ H ₁₀	9.9	13.0	—
—SH	8.5	10.9	12.4
—OCH ₃	10.4	12.8	—
—C ₂ H ₅	10.1	12.6	—
—CO ₂ H ^{a)}	9.3	13.2	—
—Cl	8.8	13.0	—
—SO ₃ H ^{a)}	8.9	12.0	—
—H	8.9	13.6	—

^{a)} Der pK -Wert des Säurerestes wurde nicht bestimmt.

¹⁷⁾ K. Bredereck und F. Sommermann, Tetrahedron Letters [London] 1966, 5009.

Untersuchungen über die Tautomerisierung wurden bei pH^{*12a} 13.7, 9.4 und 7.1 durchgeführt.

Bei allen untersuchten Anthrahydrochinonen bleibt bei pH^* 13.7 die anodische Stufe unverändert. Außer dem Rest an nichtreduziertem Anthrachinon tritt keine weitere kathodische Stufe auf. Die vollständig dissoziierten 2-substituierten Anthrahydrochinone lagern sich demnach nicht um.

In Äthanolamin-HCl-Puffer vom pH^* 9.35–9.40 tautomerisieren dagegen alle Anthrahydrochinone mit elektronenliefernden Substituenten (negative σ_p -Werte) mehr oder weniger stark (Tab. 2). Die polarographischen Untersuchungen und die Bestimmungen der Tautomerisierungskonstanten wurden wie beim 2-Amino-anthrahydrochinon durchgeführt.

In den Fällen, in denen wegen der Lage des Tautomeriegleichgewichts der Grenzstrom einer Komponente sehr klein ist, ergibt sich eine größere Meßgenauigkeit, die bei $K' \cong 0.1$ 10–20% beträgt.

Tab. 2. Umlagerung 2-substituierter Anthrahydrochinone in Äthanol/Wasser (1:1), $c = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, Äthanolamin-HCl-Puffer, pH^{*12a} 9.40, 25° , $I = 0.1$; $c = 2$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ m

	K'	K	$\Sigma k \cdot 10^3$ (sec^{-1})	$k \cdot 10^3$ (sec^{-1})	$k_- \cdot 10^3$ (sec^{-1})	$-E^0_{1/2}$	$\sigma_p^{18)}$
–OH	2.64	29.3	1.63	13.1	0.44	0.876	–1.00 ¹⁹⁾
–NH ₂	1.53	5.46	2.63	5.7	1.04	0.802	–0.66
–NC ₅ H ₁₀	0.69	3.13	1.86	3.44	1.1	0.800	–0.59 ^{a)}
–SH	1.1	1.3	3.32	2.0	1.58	0.778	–0.44 ^{a)}
–OCH ₃ ^{c)}	0.14	1.4	b)	b)	b)	0.745	–0.27
–C ₂ H ₅	0.11	0.69	b)	b)	b)	0.743	–0.15
–H ^{c)}	0.1	0.13	b)	b)	b)	0.710	±0.00
–CO ₂ H	—	—	—	—	—	0.692	+0.13
–Cl ^{c)}	—	—	—	—	—	0.655	+0.23
–SO ₃ H	—	—	—	—	—	0.638	+0.38 ²⁰⁾

a) σ_p für $-\text{S}^\ominus$ und $-\text{NC}_5\text{H}_{10}$ wurde aus der graphischen Darstellung von $E^0_{1/2}$ gegen σ_p der übrigen Anthrachinone (Abbild. 9) ermittelt.

b) Konzentrationsänderung zu gering für polarographische Messung.

c) Gesättigte Lösung.

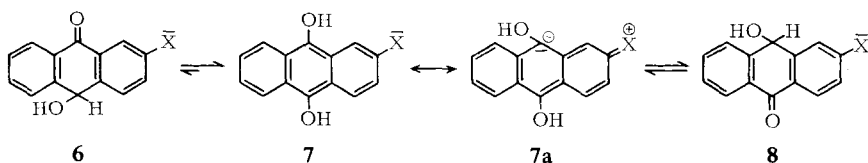
Bei pH^* 7.1 wurde nur beim 2-Hydroxy- und 2-Amino-anthrahydrochinon, die bei diesem pH -Wert praktisch undissoziiert vorliegen, eine Tautomerisierung beobachtet. Elektronenziehende Substituenten in 2-Stellung (z. B. $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, positive σ_p -Werte) verhindern dagegen die Umlagerung in allen pH -Bereichen.

¹⁸⁾ H. H. Jaffé, Chem. Reviews **53**, 191 (1953).

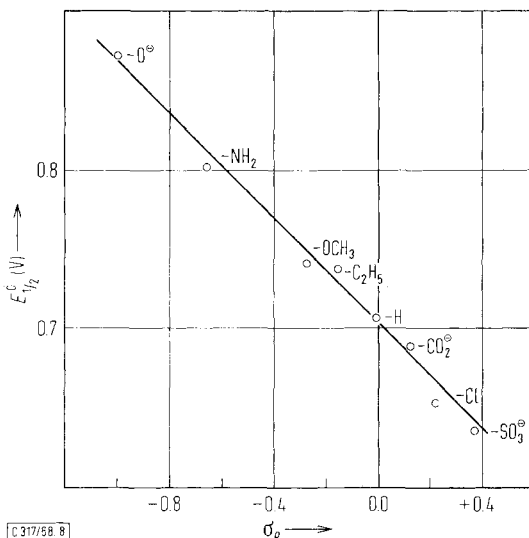
¹⁹⁾ σ_p für $-\text{O}^\ominus$ nach E. Berliner und L. C. Monack, J. Amer. chem. Soc. **74**, 1574 (1952).

²⁰⁾ σ_p für $-\text{SO}_3^\ominus$ nach D. H. McDaniel und H. C. Brown, J. org. Chemistry **23**, 420 (1958).

Dieser Einfluß der Substituenten auf die Tautomerisierung ergibt sich aus der unterschiedlichen Elektronendichte am Reaktionszentrum. Elektronenliefernde Substituenten in 2-Stellung erhöhen die Elektronendichte am C-9 (7a) und begünstigen damit die Tautomerisierung, die wohl bevorzugt zu den 9-Hydroxy-anthronen-(10) (8) und weniger zu den 10-Hydroxy-anthronen-(9) (6) führen dürfte.



Es zeigte sich, daß die Hammettschen Substituentenkonstanten σ_p unmittelbar mit den gemessenen Standard-Halbstufenpotentialen $E^0_{1/2}$ der 2-substituierten Anthrachinone korreliert werden können (Abbild. 8).



Abbild. 8. Standard-Halbstufenpotential $E^0_{1/2}$ 2-substituierter Anthrachinone in Wasser/ Äthanol (1 : 1, 0.1 *n* NaOH) in Abhängigkeit vom polaren Einfluß der Substituenten

Zuman²¹⁾ hatte aus den von Starka und Mitarbb.²²⁾ in Eisessig gemessenen Halbstufenpotentialen 1-, 2- und polysubstituierter Anthrachinone bereits eine lineare Beziehung zwischen $E_{1/2}$ und den Hammettschen Substituentenkonstanten gefunden.

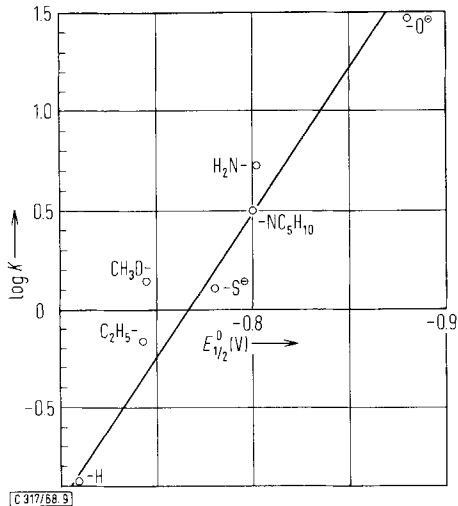
Mit einer Korrelation von Geschwindigkeitskonstanten für die Reduktion von Chinonen mit deren Oxydationspotential fand Dimroth²³⁾ wohl die erste klare Be-

²¹⁾ P. Zuman, Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 3225 (1960); **27**, 2035 (1962).

²²⁾ L. Starka, A. Vastcil und B. Stakova, Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 206 (1958).

²³⁾ O. Dimroth, Angew. Chem. **46**, 571 (1933).

ziehung zwischen kinetischen und thermodynamischen Daten. Es nimmt nicht wunder, daß auch hier eine solche lineare „Freie Energiebeziehung“ zwischen Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung auftritt (Abbild. 9), $\Delta \log K = \text{const} \cdot E^0_{1/2}$.



Abbild. 9. Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K der Umlagerung 2-substituierter Anthrahydrochinone in Wasser/Äthanol (1 : 1) von $E^0_{1/2}$; Äthanolamin-HCl-Puffer, pH^*_{12a} 9.40, 25° , $I = 0.1$; $c = 2$ bis $5 \cdot 10^{-4} m$

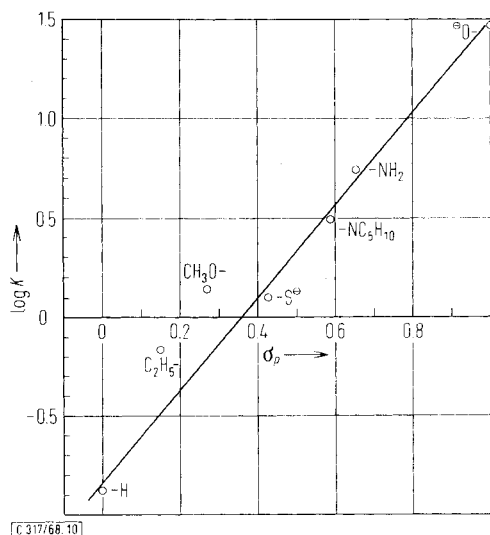
Die Beziehung gilt nicht für die Brutto-Gleichgewichtskonstanten K' und die Brutto-Geschwindigkeitskonstanten Σk , da bei den Messungen, die in Äthanolamin-HCl-Pufferlösung ($\text{pH}^* 9.40$) durchgeführt wurden, der Anteil an undissoziierten und dissoziierten Anthrahydrochinonformen bei den verschiedenen Verbindungen nicht gleich ist (siehe pK^* -Werte Tab. 1).

Es zeigte sich hiermit, daß die Halbstufenpotentiale 2-substituierter Anthrahydrochinone über Redoxreaktionen hinaus als Substituentenmaßstab dienen können.

Abweichungen von der linearen Beziehung dürften auf die Meßgenauigkeit der polarographischen Bestimmungsmethode zurückzuführen sein. Außerdem ist denkbar, daß die Umlagerung von 2-Methoxy-anthrahydrochinon durch eine im geringen Ausmaß stattfindende Hydrolyse der Methoxylgruppe der Oxantronform beeinflußt wird.

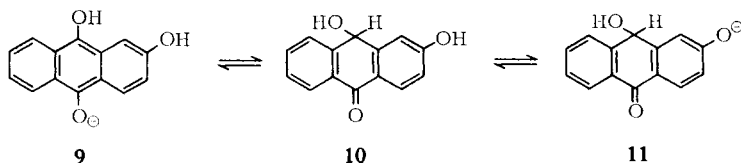
In analoger Weise lassen sich auch die Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung zu den Hammettschen σ_p -Werten in Beziehung setzen, wie es für $\Delta \log K = \text{const} \cdot \sigma_p$ die Abbild. 10 zeigt.

Im Falle der Hydroxyl- und Mercaptogruppe als Substituent haben wir die σ_p -Werte der dissoziierten Formen ($-\text{O}^\ominus$, $-\text{S}^\ominus$) eingesetzt, da auch die „Freie Energiebeziehung“ von K zu $E^0_{1/2}$ für $-\text{O}^\ominus$ und $-\text{S}^\ominus$ gilt (Abbild. 9).



Abbild. 10. Substituenteneinfluß auf die Gleichgewichtskonstante K 2-substituierter Anthrahydrochinone. Äthanolamin-HCl-Puffer, pH^{*12a} 9,40, 25° , $I = 0.1$; $c = 2$ bis $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}$

Hierzu ist folgendes anzunehmen: Der bei $\text{pH}^* 9.4$ vorliegende Anteil an Anthrahydrochinon-Monoanion (z. B. **9**) lagert sich in das Oxanthron **10** um, das bei $\text{pH}^* 9.4$ überwiegend in der dissoziierten Form **11** vorliegen dürfte (mesomerer Einfluß der $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe). Zum Vergleich fanden wir beim 2-Hydroxy-anthrachinon für die Dissoziation der Hydroxylgruppe eine Konstante $K_a = 10^{-8.1}$.



In H_3BO_3 - NaOH - und NaHCO_3 - Na_2CO_3 -Puffer in Wasser ($\text{pH} 9.5$) beobachtet man eine Aufspaltung der kathodischen Oxanthronstufe in zwei Teilstufen^{11,24}), wobei bei Temperatur- und pH -Erhöhung die Stufe bei etwas weniger negativem Potential zu Gunsten der bei negativerem Potential abnimmt. Dieses Verhalten könnte für einen Dissoziationsvorgang sprechen. Eine genaue Deutung der Beobachtung steht noch aus.

Zur Struktur der Tautomerisierungsprodukte

Aufgrund der Polarographie der im Gleichgewicht ($7 \rightleftharpoons 8$) befindlichen Anthrahydrochinon-Lösungen, die jeweils im Potentialbereich der Oxanthrone nur eine kathodische Stufe erkennen läßt, liegt es nahe, daß von den beiden isomeren Oxanthronen **6** und **8** zumindest eines überwiegt. Die Begünstigung der Umlagerung durch elektronenliefernde Substituenten in 2-Stellung läßt vermuten, daß 9-Hydroxy-anthrone-(**10**) (**8**) entstehen. Um das nachzuprüfen, haben wir versucht, die Oxanthrone

²⁴) F. Sommermann, Dissertat., Univ. Stuttgart 1967.

zu isolieren und ihre Struktur zu bestimmen. Oxanthrone wurden bisher wegen ihrer großen Umlagerungstendenz und Oxydationsempfindlichkeit nur in wenigen Fällen synthetisiert und in Substanz rein gewonnen.

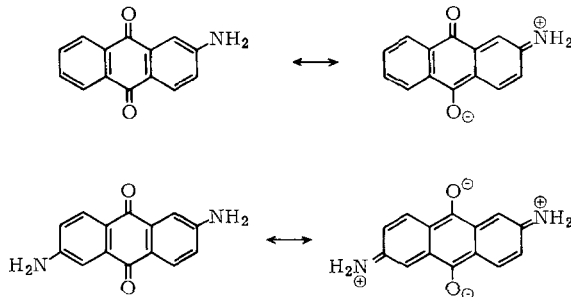
Beim Einengen der Reaktionslösungen unter Stickstoff fallen in der Regel die Oxanthrone aus, während die Anthrahydrochinone in Lösung bleiben. Saugt man nun ohne Öffnung der Apparatur unter Stickstoff ab und wäscht gut nach, so erhält man reine Oxanthrone, die nach Trocknung im Exsikkator einigermaßen stabil sind.

In Tab. 3 sind die charakteristischen IR-Banden zweier isolierter Oxanthrone sowie der entsprechenden Anthrachinone zusammengestellt.

Tab. 3. Charakteristische IR-Absorptionen (KBr) in cm^{-1} von 2-Amino- und 2-Hydroxy-anthrachinon sowie der durch Reduktion und Umlagerung entstandenen Oxanthrone

	$\nu\text{C}=\text{O}$	νNH_2	νOH
2-Amino-anthrachinon	1670, (1620)	3200, 3350, 3430	—
2-Amino-9-hydroxy-anthron-(10)	1631	3200, 3340, 3430	ca. 3500
2-Amino-9-hydroxy-anthron-(10) (in CHCl_3)	1650	3200, 3410, 3490	3575
2-Hydroxy-anthrachinon	1670	—	3340
2.9-Dihydroxy-anthron-(10) (10)	1635	—	3360

Das IR-Spektrum von 2-Amino-anthrachinon zeigt bei 1670 und 1620/cm jeweils eine Bande, die *Flett*²⁵⁾ Carbonylschwingungen zuordnete, wobei die Bande bei niedriger Frequenz eine Folge der mesomeren Wirkung der Aminogruppe auf die $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung in 10-Stellung sein soll.



Es bestehen jedoch Zweifel an dieser Zuordnung der Bande bei 1620/cm, da die NH_2 -Deformationsschwingung im selben Bereich zu erwarten ist. Das IR-Spektrum von 2.6-Diamino-anthrachinon zeigt ebenfalls zwei Banden bei 1664 und 1620/cm, obwohl hier für beide $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindungen der mesomere Einfluß der Aminogruppen wirksam werden kann und somit keine Aufspaltung der Carbonylabsorption zu erwarten ist.

Wir nehmen deshalb an, daß die IR-Absorption von 2-Amino-anthrachinon bei 1620/cm einer NH_2 -Deformationsschwingung zuzuordnen ist, und daß neben der Bande bei 1670/cm die zweite Carbonylschwingung vermutlich als schwach ausgebildete, der Bande bei 1620/cm

²⁵⁾ *M. St. C. Flett*, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1441.

vorgelagerte Schulter bei 1645/cm sichtbar wird. Dafür spricht auch, daß im IR-Spektrum von 2-Piperidino-anthrachinon neben der Bande bei 1665/cm die zweite C=O-Bande bei 1649/cm jetzt deutlicher erscheint.

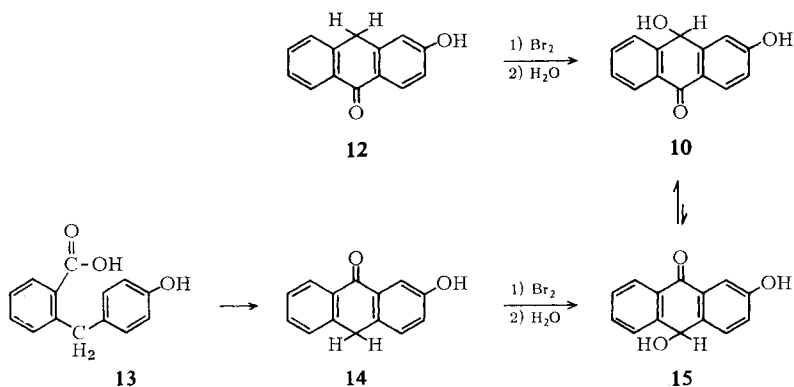
Die aus 2-Amino- und 2-Hydroxy-anthrachinon durch Reduktion und Umlagerung entstehenden Oxanthrone zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Anthrachinonen eine Verschiebung von $\nu\text{C}=\text{O}$ zu niedrigeren Frequenzen. Aufgrund dieser Verschiebung läßt sich aber nicht zwischen den beiden isomeren Oxanthrenen **6** und **8** unterscheiden, da auch das aus Anthrachinon ($\nu\text{C}=\text{O}$ 1676/cm) entstehende Oxantron ($\nu\text{C}=\text{O}$ 1645/cm) die $\nu\text{C}=\text{O}$ -Absorption bei niedrigerer Frequenz zeigt.

Ein eindeutiger Strukturbeweis gelang uns im Falle des Tautomerisierungsproduktes von 2-Hydroxy-anthrahydrochinon. Dazu haben wir ausgehend von 2-Hydroxy-anthron-(10) (**12**), das man aus 2-Hydroxy-anthrachinon durch Reduktion mit Zink/Ammoniak erhält²⁶⁾, über eine Bromierung und nachfolgende Hydrolyse 2.9-Dihydroxy-anthron-(10) (**10**) synthetisiert. Die auf diesem Weg erhaltene Verbindung stimmt in IR-Spektrum und polarographischem Verhalten mit dem durch Umlagerung erhaltenen Oxantron überein (Tab. 4).

Tab. 4. IR-Absorptionen (KBr) und Halbstufenpotentiale der Anthrone **12**, **14** und Oxanthrone **10**, **15**

	$\nu\text{C}=\text{O}$ (cm ⁻¹)	$E_{1/2}$ (V) bei pH* 12a) 9,4a)
2-Hydroxy-anthron-(9) (14)	1637	-1.25
2-Hydroxy-anthron-(10) (12)	1631	-1.36
2.10-Dihydroxy-anthron-(9) (15)	1639	-1.08
2.9-Dihydroxy-anthron-(10) (10)	1635	-1.22
2-Hydroxy-oxantron durch Umlagerung von 2-Hydroxy-anthrahydrochinon	1635	-1.22

a) Wasser/Äthanol (1 : 1), Äthanolamin-HCl-Puffer, 25°, $l = 0.1$.



26) A. G. Perkin und T. W. Whattam, J. chem. Soc. [London] **1922**, 289.

Darüber hinaus haben wir das isomere Oxanthron **15** synthetisiert. Dazu wurde 4-Hydroxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2') (**13**) zu **14** cyclisiert²⁷⁾ und anschließend über Bromierung und Hydrolyse 2.10-Dihydroxy-anthron-(9) (**15**) erhalten. Dieses zeigt ein weniger negatives Halbstufenpotential und die IR-Absorption $\nu_{C=O}$ bei etwas höherer Frequenz als **10** (Tab. 4). Dieselbe Beobachtung macht man auch bei den Anthronen **12**, **14**. Die fehlende Mesomeriemöglichkeit der C=O-Gruppe von **14**, **15** mit der Hydroxylgruppe in 2-Stellung ist sicherlich der Grund für diese Unterschiede.

Interessant ist, daß **15** in wäßriger, schwach alkalischer Lösung nach einiger Zeit nicht mehr nachweisbar ist. Statt dessen entsteht **10**, wie wir polarographisch nachwiesen. Diese Umwandlung verläuft sicherlich über das in geringer Menge im Gleichgewicht vorliegende 2-Hydroxy-anthrahydrochinon, das sich nur zu **10** umlagert.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. H. Rath danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Unser Dank gilt auch der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, den *Farbwerken Hoechst* und den *Farbenfabriken Bayer*, Leverkusen, für die Überlassung von Substanzen.

Beschreibung der Versuche

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrograph, Modell 125, aufgenommen.

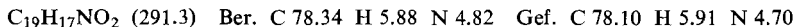
Darstellung und Reinigung der untersuchten Anthrachinone, Anthrone und Oxanthrone

Anthrachinone: Ein Teil der Anthrachinone waren technische Muster, die 2- bis 4mal aus Eisessig oder Äthanol umkristallisiert wurden. Die Reinheit wurde mittels Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel G (Merck) mit Chlorbenzol/Aceton (1–5%) als Fließmittel geprüft. 2-Hydroxy- und 2-Amino-anthrachinon wurden durch Säulenchromatographie an saurem Aluminiumoxid (Al_2O_3 Merck, mit HCl behandelt) gereinigt (Äthanol).

2-Methoxy-anthrachinon wurde aus *2-Hydroxy-anthrachinon* durch Methylierung mit *Dimethylsulfat* erhalten²⁸⁾.

2-Mercapto-anthrachinon ließ sich aus *2-Amino-anthrachinon* über Diazotierung, Umsetzung mit *Kaliumxanthogenat* und alkalische Verseifung herstellen²⁹⁾.

2-Piperidino-anthrachinon: 20 g (0,08 Mol) *2-Chlor-anthrachinon* wurden in 60 ccm *Piperidin* 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der rote Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen: 22,5 g, Schmp. 163–164°; aus dem Filtrat weitere 1,5 g vom Schmp. 161–162°. Zur Reinigung wurde in Benzol an einer Aluminiumoxid-Säule chromatographiert. Ausb. 21 g (87%) vom Schmp. 165°.



Isolierung der durch Umlagerung entstandenen Oxanthrone

In einem 500-ccm-Dreihalskolben mit Magnetrührer wurden die zu reduzierenden *Anthrachinone* in wäbr.-äthanol. (1:1) Äthanolamin-HCl-Pufferlösung (pH*^{12a)} 9,4) gelöst und anschließend das Reaktionsgefäß mit Reinststickstoff, der vorher über einen BTS-Kontakt (BASF) von Sauerstoffresten befreit wurde, entlüftet, bis in einer nachgeschalteten Waschflasche rotes 2-Hydroxy-anthrahydrochinon nicht mehr zu gelbem 2-Hydroxy-anthrachinon oxidiert

²⁷⁾ A. Bistrzycki und D. W. Yssel de Schepper, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 2794 (1898).

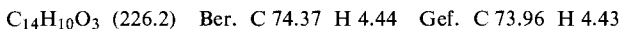
²⁸⁾ C. Graebe und A. Bernhard, Liebigs Ann. Chem. **349**, 222 (1906).

²⁹⁾ Friedländer **10**, 596 (1910).

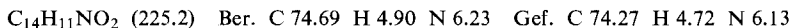
wurde (ca. 30 Min.). Aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich wurde auf einmal die zur Reduktion benötigte *Natriumdithionit*-Lösung zugegeben. Nach der Reduktion, die nach ca. 5 Min. beendet ist, wurde zur Tautomerisierung unter schwachem Stickstoffstrom über Nacht stehengelassen, anschließend unter verstärktem Stickstoffstrom an das Reaktionsgefäß eine Destillierbrücke angesetzt und der Alkohol bei abgeschaltetem Stickstoffstrom i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. weitgehend abgezogen. Dabei fallen die Umlagerungsprodukte aus.

An das Reaktionsgefäß wurde anschließend bei starkem Stickstoffstrom über einen PVC-Schlauch eine Glasfritte, die zusätzlich über einen Dreiweghahn noch mit einer Waschflasche, die Wasser mit etwas Äthanol (2%) und Salzsäure enthielt, verbunden war, angeschlossen. Die ausgefallenen *Oxanthrone* wurden unter Stickstoff auf die Fritte übergeführt, abgesaugt und anschließend mit dem mit Stickstoff gespülten Wasser aus der Waschflasche gewaschen. Das Produkt wurde rasch in einen Exsikkator mit P_4O_{10} übergeführt, dieser evakuiert und anschließend mit Reinststickstoff gefüllt. Dieser Prozeß wurde 3 mal wiederholt.

2.9-Dihydroxy-anthron-(10) (**10**): 500 mg (2.2 mMol) *2-Hydroxy-anthrachinon* wurden in 250 ccm wäbr.-äthanol. Äthanolamin-HCl-Pufferlösung (pH*^{12a}) 9.4) mit 600 mg *Natriumdithionit* in 55 ccm 0.1 *n* NaOH reduziert. Nach der oben angegebenen Vorschrift wurden 200 mg (40%) **10** als blaßgelbe, sehr oxydationsempfindliche Substanz vom Schmp. 135—138° (Zers.) isoliert. Die polarographische Untersuchung zeigte die Einheitlichkeit an.



2-Amino-9-hydroxy-anthron-(10) (**5**): Aus 450 mg (2.0 mMol) *2-Amino-anthrachinon* und 450 mg *Natriumdithionit* wurden nach obiger Vorschrift 180 mg (40%) **5** vom Zers.-P. 230° erhalten. Die Substanz ist polarographisch einheitlich.

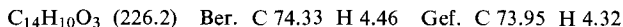


Synthese von 2.9-Dihydroxy-anthron-(10) (**10**) und *2.10-Dihydroxy-anthron-(9)* (**15**) aus *2-Hydroxy-anthron-(10)* (**12**) und *2-Hydroxy-anthron-(9)* (**14**)

2.9-Dihydroxy-anthron-(10) (**10**): 500 mg (2.3 mMol) *2-Hydroxy-anthron-(10)*, erhalten durch Reduktion von *2-Hydroxy-anthrachinon* mit Zink/Ammoniak²⁶), wurden in 20 ccm Schwefelkohlenstoff bei Raumtemp. *bromiert*. Nach 15 Min. wurde der Schwefelkohlenstoff unter Reinststickstoff abdestilliert, der Rückstand mit Wasser/Aceton (2 : 3), das zuvor mit Reinststickstoff entlüftet worden war, versetzt und anschließend unter Stickstoff Aceton langsam abdestilliert. Dabei fiel **10** aus, das unter Stickstoff abgesaugt, mit sauerstofffreiem Wasser gewaschen und im Exsikkator über P_4O_{10} getrocknet wurde. Ausb. 250 mg (50%) vom Schmp. 135—138°.

Die Verbindung stimmt polarographisch und spektroskopisch überein mit dem Umlagerungsprodukt aus *2-Hydroxy-anthrahydrochinon*.

2.10-Dihydroxy-anthron-(9) (**15**): 500 mg (2.3 mMol) *2-Hydroxy-anthron-(9)*²⁴) wurden mit 380 mg *Brom* in Schwefelkohlenstoff, wie oben beschrieben, bromiert, hydrolysiert und aufgearbeitet. Ausb. 300 mg (56%) vom Schmp. 140—145°.



Polarographische Messungen

Apparatur: Als Polarograph wurde der „Polariter PO 4“ (Radiometer Kopenhagen) verwendet. Die Meßzelle bestand aus einem U-förmigen Glasgefäß von 100 ccm Inhalt, das über einen geschliffenen breiten Flansch an die Unterseite einer Glasplatte geklammert werden konnte. In die Platte waren Normalschliffe eingelassen, durch die die Tropfelektrode, die Bezugslektrode, Gaseinleitung, Gasauslaß und eine Injektionsspritze eingeführt wurden.

Der Einlaß für die Nadel der Spritze bestand aus einem 1 cm langen Glasrohr, das mit einem zähen, klebrigen Wachsfilm („Parafilm“, Gallenkamp Ltd., England) verschlossen war. Die Meßzelle tauchte zu $\frac{3}{4}$ in eine Thermostatwanne. Stickstoff wurde durch Glasrohre zugeführt, die durch Kugelschleife beweglich verbunden waren. Mit Hilfe eines Zweiweghahns konnte der Stickstoff wahlweise durch oder über die Lösung geleitet werden, wobei in der Zelle immer ein Überdruck von 5–10 cm Wassersäule herrschte. Reinststickstoff wurde an einer 1-m-Säule mit BTS-Katalysator (BASF) nachgereinigt³⁰. Nach dem Passieren des BTS-Katalysators wurde der Stickstoff durch zwei mit der Grundlösung gefüllte Waschflaschen geleitet, die ebenfalls in den Thermostaten tauchten.

Als Bezugs elektrode diente eine selbstgefertigte, gesättigte Silber/Silberchlorid-Elektrode³¹, deren Potential gegen die Normalwasserstoffelektrode +0.197 V und gegen eine gesättigte Kalomelektrode –0.045 V betrug. Der innere Widerstand der Zelle einschließlich Bezugselektrode überschritt in keinem Fall 500 Ω , so daß eine Korrektur der Halbstenpotentiale für einen IR-Abfall nicht notwendig war.

Vor jeder Messung wurde die Lösung 40 Min. unter Durchleiten von Stickstoff entlüftet. Qualität des Stickstoffs und Dichtigkeit der Zelle wurden von Zeit zu Zeit folgendermaßen überprüft: 10^{-4} Mol/l 2-Hydroxy-anthrachinon wurden zu 50% reduziert und Stickstoff durch die Lösung geblasen. Nach 1 Stde. durfte die anodische Stufe nicht mehr als 2% abgenommen haben.

In der Regel wurde mit 50 ccm Lösung gearbeitet, deren Gesamtionenstärke zusammen mit KCl als Leitelektrolyt $I = 0.10$ und deren Depolarisator-Konzentration 0.1–1 mMol/l betrug. Das molare Konzentrationsverhältnis Puffer/Depolarisator bewegte sich zwischen 25 und 100.

Die Auswertung der Polarogramme wurde nach den Empfehlungen des Polarographischen Instituts Prag³² vorgenommen.

Für die Tropfenelektrode wurde dreifach destilliertes Quecksilber verwendet. Von Zeit zu Zeit wurde das Quecksilber mit verdünnter Salpetersäure und dest. Wasser durch Schütteln gereinigt. Als Reinheitskriterium diente der Schaumtest³³.

Als Lösungsmittel verwendeten wir absol. Äthanol, dessen Reinheit durch die Größe des Reststromes in der Grundlösung polarographisch überprüft wurde.

Die pH-Werte wurden mit dem „Knick“-Labor-pH-Meter, Type 150, und mit einer Metrohm-Glaselektrode, Type EA 120 U, gemessen.

Kinetische Messungen: Die Meßzelle wurde mit 50 ccm einer Anthrachinon-Lösung gefüllt, in den Thermostaten gesenkt und 40 Min. mit Stickstoff entlüftet. Nach Aufnahme des Anthrachinon-Polarogramms wurde mit Natriumdithionit zu ca. 80% reduziert (50 mMol/l, im gleichen Puffer gelöst wie das Anthrachinon). Das Volumen der mit einer Injektionspritze zugesetzten Reduktionslösung betrug höchstens 0.5 ccm, so daß die Konzentrationsänderung durch Verdünnung unberücksichtigt bleiben konnte. Gleichzeitig mit der Injektion wurde der Papiervorschub des Polarographen (2 cm/Min.) eingeschaltet. Nach 20 Sek. Rühren durch Einblasen von Stickstoff (die Reduktion der untersuchten Anthrachinone erfolgt sehr rasch, $t_{1/2} < 3$ Sek.) wurde die Umsatzkurve entweder kontinuierlich oder bei langsamen Reaktionen mit Hilfe einer Stoppuhr bis zur 8fachen Halbwertszeit aufgenommen. Zum Schluß wurde noch einmal ein Gesamtpolarogramm registriert.

³⁰) M. Schütze, Angew. Chem. 70, 697 (1958).

³¹) J. J. Lingane, „Electroanalytical Chemistry“, S. 364, Interscience Publishers, New York 1958.

³²) P. Zuman, „Progress in Polarography“, Bd. II, S. 454, Interscience Publishers, New York 1962.

³³) A. Weissberger, „Physical Methods of Organic Chemistry“, Bd. II, S. 1191, Interscience Publishers, New York 1946.

Die Anwesenheit der Oxydationsprodukte des Natriumdithionits störte bei der Polarographie nicht, während ein geringer Überschuß an Dithionit die Hydrochinonstufe vergrößerte.

Zur Auswertung der Zeit-Umsatzkurven wurde angenommen, daß die Diffusionskoeffizienten der Anthrachinone, Anthrahydrochinone und Oxanthrone bei gleichem pH innerhalb der Meßgenauigkeit gleich groß sind. So konnten die Diffusionsgrenzströme als Konzentrationsmaße in das integrierte Zeitgesetz eingesetzt werden.

Fehlerabschätzung der Meßergebnisse

Die Reproduzierbarkeit der pH-Messungen betrug ± 0.05 pH, während $E_{1/2}$ in 50 Volproz. Äthanol innerhalb ± 5 mV genau gemessen werden konnte. Als Halbstufenpotential wurde der Mittelwert aus einem vorwärts und einem rückwärts aufgenommenen Polarogramm angegeben. Grenzströme waren bei gut ausgeprägten Stufen innerhalb von 2% reproduzierbar, wenn bei mittlerer Dämpfung die Empfindlichkeit so gewählt wurde, daß die Stufenhöhe 50% der Schreiberbreite des Polarographen betrug. In den Fällen, in denen wegen der Lage des Tautomeriegleichgewichts der Grenzstrom einer Komponente sehr klein war, ergab sich bei $K' \cong 0.1$ ein Fehler von 10–20%.

Um den mittleren prozentualen Fehler der Brutto-Geschwindigkeitskonstante Σk unter 5% zu halten, wurden bei der graphischen Auswertung die Meßwerte zwischen 1 und 5 Halbwertzeiten bevorzugt.

[317/68]