

Karl Bredereck, Michael Diamantoglou und Friedrich Sommermann

Über Anthrachinone und ihre Reduktionsprodukte, II¹⁾

Die Tautomerisierung α -substituierter Anthrahydrochinone

Aus dem Institut für Textilchemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 2. Januar 1970)

Die Tautomerisierung α -substituierter Anthrahydrochinone wurde gleichstrompolarographisch untersucht. Die Polarität der Substituenten, sterische Effekte und intramolekulare Wasserstoffbrücken beeinflussen die Umlagerung. Die bei der Umlagerung 1-substituierter Anthrahydrochinone entstehenden Oxanthrone wurden in einzelnen Fällen isoliert. Die reduktive Abspaltung von Substituenten (Br, SO₃H) in 2-Stellung α -substituierter Anthrachinone wurde ebenfalls mit Hilfe der Polarographie verfolgt.

Studies on Anthraquinones and their Reduction Products, II¹⁾

The Tautomerism of α -Substituted Anthrahydroquinones

The rearrangement of α -substituted anthrahydroquinones has been investigated by polarography. It is influenced by the polar nature of the substituents, steric factors, and intramolecular hydrogen bonding. Some oxanthrone derivatives formed by the tautomeric rearrangement of 1-substituted anthrahydroquinones have been isolated. Further, the reductive elimination of substituents (Br, SO₃H) from position 2 of α -substituted anthrahydroquinones has been investigated by polarography.

Bei 2-substituierten Anthrahydrochinonen begünstigen elektronenliefernde Substituenten die Tautomerisierung, während elektronenziehende Substituenten die Umlagerung verhindern¹⁾. Zwischen den Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung und den *Hammettschen* Substituentenkonstanten besteht eine lineare „Freie Energiebeziehung“.

Im folgenden beschreiben wir Untersuchungen über die Tautomerisierung α -substituierter Anthrahydrochinone. Küpenfarbstoffe, die zu Umlagerungen neigen, sind überwiegend ebenfalls in α -Stellung substituiert²⁾.

Für unsere Untersuchungen verwendeten wir hauptsächlich die Gleichstrompolarographie, deren Anwendung zur Verfolgung der Tautomerisierung von Anthrahydrochinonen wir bereits eingehend beschrieben haben¹⁾.

Die Polarographie α -substituierter Anthrachinone und Anthrahydrochinone

Um die Tautomerisierung polarographisch quantitativ messen zu können, waren zunächst Untersuchungen über den Charakter der polarographischen Stufen notwendig, die am Beispiel des 1-Äthylamino-anthrachinons und -anthrahydrochinons durchgeführt wurden³⁾. Da

¹⁾ I. Mitteil.: K. Bredereck, F. Sommermann und M. Diamantoglou, Chem. Ber. **102**, 1053 (1969).

²⁾ J. Müller, Melliand Textilber. **45**, 1253 (1964).

³⁾ M. Diamantoglou, Dissertat., Univ. Stuttgart 1968.

die Ergebnisse denen entsprechen, die wir beim 2-Amino-anthrachinon und -anthrahydrochinon erhalten hatten¹⁾, sei auf eine eingehende Beschreibung der Resultate hier verzichtet.

α -Substituierte Anthrachinone ergeben bei der Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode eine diffusionskontrollierte kathodische Stufe, wobei die Stärke des Grenzstromes die erwartete lineare Abhängigkeit von der Konzentration des Depolarisators zeigt.

Die Reduktion der Anthrachinone ist erwartungsgemäß reversibel, was sich u. a. daran zeigt, daß Anthrachinon- und Anthrahydrochinonform praktisch das gleiche Halbstufenpotential aufweisen und dieses unabhängig von der Konzentration ist.

Da das Halbstufenpotential $E_{1/2}$ des Redoxsystems von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration und den Dissoziationskonstanten der reduzierten Form abhängt, kann man aus der pH-Abhängigkeit von $E_{1/2}$ die Dissoziationskonstanten der Anthrahydrochinonformen bestimmen (Tab. 1)⁴⁾.

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

	$pK_1^{*5)}$	pK_2^*	pK_3^*
1-NH ₂	9.2	13.4	—
1-NHCH ₃	9.2	13.3	—
1-NHC ₂ H ₅	9.2	13.2	—
1-NH—[CH ₂] ₂ —OH	9.2	13.2	—
1-NHCH(CH ₃) ₂	9.4	13.6	—
1-NHC ₄ H ₉	9.4	13.5	—
1-N(CH ₃) ₂	10.95	13.8	—
1-N(CH ₃)C ₆ H ₅	11.15	13.8	—
1-N $\begin{matrix} \diagup [CH_2]_2 \\ \diagdown [CH_2]_2 \end{matrix}$ CH ₂	11.1	14.1	—
1-N $\begin{matrix} \diagup [CH_2]_2 \\ \diagdown [CH_2]_2 \end{matrix}$ O	10.85	13.95	—
1-OH	10.2	11.3	13.7
1-SCH ₃	10.2	13.25	—
1-Cl	9.3	13.3	—
1-Br	9.5	13.2	—
2-Cl-1-NH ₂	9.5	13.3	—
2-Br-1-NH ₂	9.8	13.1	—
2-Br-1-NHCH ₃	9.9	13.25	—
4-Cl-1-NH ₂	9.1	13.35	—

Zur polarographischen Verfolgung der Tautomerisierung 1-substituierter Anthrahydrochinone haben wir ca. $5 \cdot 10^{-4}$ molare Lösungen der Anthrachinone in Puffern von verschiedenem pH-Wert, aber gleicher Ionenstärke mit Natriumdithionit zu 80% reduziert und im Falle einer Umlagerung sofort die zeitliche Abnahme der Anthrahydrochinonstufe gemessen. Mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der die Anthrahydrochinonstufe bis zu einem konstanten Gleichgewichtswert abnimmt, erscheint bei negativerem Potential eine neue kathodische Stufe, die der Reduktion der Oxanthronform zuzuschreiben ist. Auf die Oxanthronstufe folgt im Abstand von ca. 0.2 V eine kleinere kinetische kathodische Stufe, die durch Weiterreduktion der an der Quecksilbertropfelektrode gebildeten Anthronform verursacht wird¹⁾. Die Analyse der

⁴⁾ W. M. Clark, Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems, S. 118, the Williams and Wilkins Company, Baltimore 1960.

⁵⁾ pK^* ist der pK -Wert in 50proz. Äthanol; Entsprechendes gilt für pH^* .

Zeit-Umsatzkurven für verschiedene Anthrahydrochinon- und Pufferkonzentrationen ergab eine reversible Reaktion pseudoerster Ordnung mit allgemeiner Säure-Base-Katalyse.

Die Umlagerung ist pH-abhängig. Am meisten Oxantron wird zwischen pH 8 und 10 gebildet, während im stärker alkalischen Medium die Umlagerung ausbleibt.

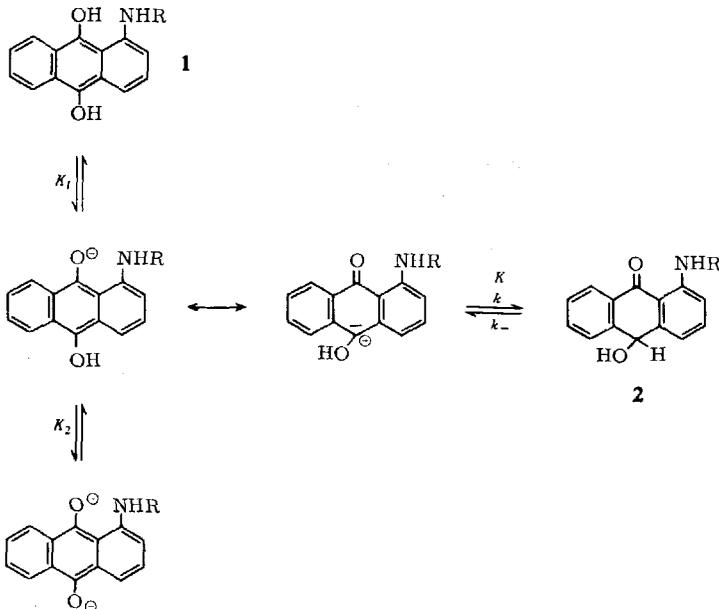
Einflüsse der Substituenten auf die Tautomerisierung α -substituierter Anthrahydrochinone

Kompliziertere Zusammenhänge zwischen der Tautomerisierung und dem Substituenteneinfluß waren bei den α -substituierten Anthrahydrochinonen im Vergleich zu den in β -Stellung substituierten Verbindungen zu erwarten, weil hier sterische Effekte und die Ausbildung von Wasserstoffbrücken die Keto-Enol-Umlagerung beeinflussen sollten. Wir untersuchten zunächst eine Reihe 1-substituierter Anthrahydrochinone, und es zeigte sich erwartungsgemäß, daß nicht derselbe einfache Zusammenhang zwischen kinetischen und thermodynamischen Daten der Umlagerung und den polaren Eigenschaften der Substituenten besteht wie wir im Falle der 2-substituierten Anthrahydrochinone gefunden hatten.

Die Umlagerung 1-substituierter Anthrahydrochinone

Anthrahydrochinone mit der primären und mit sekundären Aminogruppen in 1-Stellung (1) lagern sich um, wobei bei $\text{pH}^* 8.8-9.4$ das Gleichgewicht weitgehend auf Seite der Oxantrone (2) liegt.

Die Umlagerungskonstanten (Tab. 2) wurden in Äthanolamin-HCl-Puffer vom $\text{pH}^* 9.40-9.45$ bestimmt. Die Brutto-Gleichgewichtskonstanten K' ergaben sich nach der Gleichgewichtseinstellung polarographisch aus den Stufenhöhen der Oxan-



thron- und Anthrahydrochinonformen. Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K , der Brutto-Geschwindigkeitskonstanten Σk und der Geschwindigkeitskonstanten k und k_- ist bereits beschrieben¹⁾.

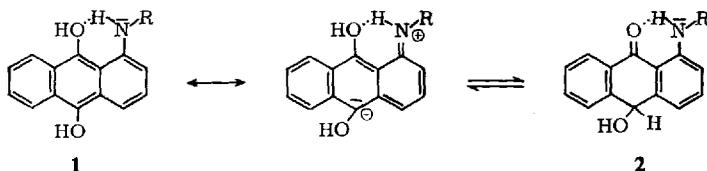
In den Fällen, in denen wegen der Lage des Tautomeriegleichgewichts der Grenzstrom einer Komponente sehr klein ist, ergibt sich eine größere Meßgenauigkeit, die bei $K' = 10$ 10–20% beträgt.

Tab. 2. Umlagerung 1-substituierter Anthrahydrochinone in Äthanol/Wasser (1 : 1), Äthanolamin-HCl-Puffer pH* 9.40, 25° ($I = 0.1$, $c = 2-6 \cdot 10^{-4} m$)

	K'	K	$\Sigma k \cdot 10^3$ (sec ⁻¹)	$k \cdot 10^3$ (sec ⁻¹)	$k_- \cdot 10^3$ (sec ⁻¹)
1-NH ₂	10.3	17.5	6.84	10.32	0.59
1-NHCH ₃	11.05	17.5	6.56	10.32	0.59
1-NHC ₂ H ₅	9.58	15.4	5.76	8.31	0.54
1-NH-[CH ₂] ₂ -OH	9.8	14.8	6.25	8.58	0.58
1-NHCH(CH ₃) ₂	6.7	12.6	2.35	3.78	0.3
1-NHC ₄ H ₉	8.9	16.7	5.75	9.68	0.58
1-SCH ₃	1.2	8.0	0.51	1.84	0.23
1-Cl	5.6	10.2	0.29	0.45	0.044
1-Br	8.1	16.8	0.39	0.72	0.043
2-Cl-1-NH ₂	34.6	69.2	3.30	6.36	0.1
4-Cl-1-NH ₂	17.5	26.5	8.25	11.66	0.44
1.8-(NH ₂) ₂	86.0	—	—	—	—

1-Amino-anthrahydrochinone lagern sich bei pH* 9.4 relativ schnell um, wobei die Gleichgewichte weitgehend auf der Seite der Oxanthrone liegen.

Der mesomere Einfluß der Aminogruppen erhöht die Elektronendichte am C-10 und begünstigt damit sicherlich die Tautomerisierung, die wohl bevorzugt zu den 10-Hydroxy-anthronen-(9) (**2**) führen dürfte.



Beim 1.8-Diamino-anthrahydrochinon wird die Umlagerung durch den Einfluß beider Aminogruppen noch stärker begünstigt. Die Tautomerisierungsgeschwindigkeit ist so groß, daß sie polarographisch nicht mehr verfolgt werden kann. Im Gleichgewicht liegt bei pH* 9.4 fast ausschließlich das Oxanthron vor ($K' = 86.0$).

Wir haben versucht, in einzelnen Fällen die durch Umlagerung entstandenen Oxanthrone zu isolieren. Oxanthrone wurden bisher wegen ihrer großen Umlagerungstendenz und Oxydationsempfindlichkeit nur in wenigen Fällen synthetisiert und in Substanz rein gewonnen. Es gelang, die nach Trocknen im Exsikkator einigermaßen stabilen Oxanthrone beim Arbeiten unter Stickstoff zu isolieren.

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

Die 1-Amino-anthrachinone zeigen jeweils zwei Carbonylbanden, entsprechend der freien Carbonylgruppe am C-10 (höhere Frequenz) und der Carbonylgruppe in Nachbar-

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

	$\nu\text{C}=\text{O}$	νNH_2	νOH
1-Amino-anthracinon	1663, 1634	3300, 3420	
1-Amino-10-hydroxy-anthron-(9)	— 1623	3310, 3420	
1-Amino-10-hydroxy-anthron-(9) (in CHCl_3)	— 1635	3335, 3495	3575
1-Methylamino-anthracinon	1670, 1630	3300	
1-Methylamino-10-hydroxy-anthron-(9)	— 1620	3320	3420
1-Butylamino-anthracinon	1660, 1630	3240	
1-Butylamino-10-hydroxy-anthron-(9)	— 1628	3270	3400
2-Chlor-1-amino-anthracinon	1669, 1649	3342, 3452	
2-Chlor-1-amino-10-hydroxy-anthron-(9)	— 1640	3200, 3360	3460

stellung zur Aminogruppe, die infolge von H-Brückenbindung und mesomerer Wirkung der Aminogruppe bei niedriger Frequenz absorbiert⁶⁾. Die Anthracinone mit tertiärer Aminogruppe in 1-Stellung zeigen ebenfalls noch eine Aufspaltung der Carbonylabsorption 1-N(CH_3)₂ $\nu\text{C}=\text{O}$ 1650, 1638/cm; 1-Piperidino $\nu\text{C}=\text{O}$ 1662, 1648/cm; 1-Morpholino $\nu\text{C}=\text{O}$ 1662, 1645/cm).

Im Gegensatz zu den 1-Amino-anthracinonen zeigen die durch Reduktion und Umlagerung entstehenden Oxanthrone nur noch die $\text{C}=\text{O}$ -Bande bei niedriger Frequenz. Dies ist ein Hinweis dafür, daß die Oxanthrone in der vermuteten Struktur 2 (S. 1751) vorliegen, in der die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zur $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe sowie der mesomere Einfluß der Aminogruppe möglich sind.

Wir fanden weiter, daß sich 1-Amino-anthrahydrochinone mit tertiärer Aminogruppe in dem untersuchten pH-Bereich (7–13) nicht umlagern. Das Ausbleiben der Tautomerisierung bei diesen Verbindungen dürfte auf sterische Momente sowie die Ausbildung intramolekularer H-Brücken (3) zurückzuführen sein.

An Kalottenmodellen sieht man, daß eine Dialkylaminogruppe in 1-Stellung durch die nachbarständige Hydroxylgruppe am C-9 räumlich so behindert wird, daß sie sich nicht mehr koplanar zum aromatischen Ring einstellen kann. Dadurch kann die Hydroxylgruppe am C-9 eine Wasserstoffbrücke zum Stickstoffatom der Dialkylaminogruppe ausbilden. Die Folge ist, daß die Tautomerisierung erschwert ist bzw. ganz unterbleibt.



Die Teilnahme des C-9-Hydroxyls an einer Wasserstoffbrückenbindung (3) zeigt sich auch daran, daß ihre Dissoziation im Vergleich zu den Verbindungen 1 erst bei höheren pH-Werten erfolgt (Tab. 4).

Wie zu erwarten war, spiegelt sich die Mesomeriebehinderung auch in einer hypsochromen Verschiebung der Absorption im sichtbaren Bereich und in der Verschiebung der Standardhalbstufenpotentiale $E_{01/2}^0$ zu positiveren Potentialen wider (Tab. 4).

⁶⁾ M. St. C. Flett, J. chem. Soc. [London] 1948, 1441.

Tab. 4. UV-Maxima, Halbstufenpotentiale sowie pK-Werte einiger 1-Amino-anthrahydrochinone

	a) λ_{\max} (m μ)	a) $E^{0}_{1/2}$ [V]	b) pK_1^*	b) pK_2^*
-NH ₂	--	-0.830	9.2	13.4
-NHCH ₃	435	-0.825	9.2	13.3
-NHC ₂ H ₅	--	-0.830	9.2	13.2
-N(CH ₃) ₂	410	-0.690	10.95	13.8
-N $\left\langle \begin{array}{l} [CH_2]_2 \\ [CH_2]_2 \end{array} \right\rangle CH_2$	409	-0.665	11.1	14.0
-N $\left\langle \begin{array}{l} [CH_2]_2 \\ [CH_2]_2 \end{array} \right\rangle O$	408	-0.675	10.85	14.1

a) In 0.1*n* NaOH (50proz. Äthanol).

b) In 50proz. Äthanol.

Wir untersuchten weiter den Einfluß anderer Substituenten in 1-Stellung auf die Umlagerung von Anthrahydrochinonen. Die elektronenziehende -SO₃H-Gruppe verhindert die Tautomerisierung. Ebenso lagern sich 1-Hydroxy- und 1.2-Dihydroxy-anthrahydrochinon im alkalischen Bereich nicht um. Bei pH* 7.15 beobachtet man dagegen eine geringfügige Umlagerung ($K = 0.2$, $k = 0.45 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$). 1-Methoxy-anthrahydrochinon lagert sich überhaupt nicht um, während 1-Methylmercapto-anthrahydrochinon wieder eine Tautomerisierung zeigt. Überraschend ist, daß sich auch 1-Halogen-anthrahydrochinone umlagern (Tab. 2), denn bei 2-Halogen-anthrahydrochinonen findet keine Oxantronbildung statt¹⁾. Vermutlich wird die Tautomerisierung der 1-Halogen-anthrahydrochinone durch eine gegenseitige sterische Behinderung der Halogensubstituenten und der Hydroxylgruppe am C-9 begünstigt und führt wahrscheinlich zu 1-Halogen-9-hydroxy-anthronen-(10), in denen die gleiche gegenseitige sterische Behinderung der Substituenten nicht mehr vorliegt. Reduziert man 1-Chlor-anthrachinon mit Natriumdithionit bei höherer Temperatur, so erhält man 1-Chlor-anthron-(10)⁷⁾.

Die quantitative polarographische Untersuchung des Verhaltens von 1-Fluor-anthrahydrochinon wurde durch die geringe Löslichkeit der Verbindung in Äthanol/Wasser behindert. Eine Umlagerung läßt sich jedoch deutlich erkennen, wobei das Gleichgewicht mehr auf der Seite des Anthrahydrochinons liegt. 1-Jod-anthrahydrochinon lagert nicht um; es wurde zum Teil zu 1-Hydroxy-anthrahydrochinon hydrolysiert⁸⁾, außerdem entstand eine polarographisch inaktive Form, die noch nicht näher charakterisiert werden konnte.

Die Umlagerung 1.4-disubstituierter Anthrahydrochinone

1.4-Dihydroxy-anthrahydrochinon und 1.4-Diamino-anthrahydrochinone lagern sich im Gegensatz zu allen anderen tautomerfähigen Anthrahydrochinonen auch in 0.1*n* NaOH praktisch vollständig zu Verbindungen um, die an der Tropfelektrode bei negativerem Potential reduziert werden als sonst für Oxantrone üblich (Tab. 5). Außerdem beobachtet man bei noch negativerem Potential keine kinetische kathodische Stufe einer Anthronform mehr.

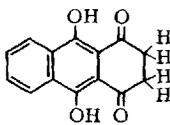
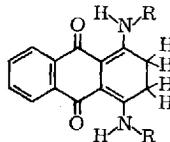
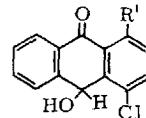
7) S. Coffey, Chem. and Ind. 1953, 1068.

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

Tab. 5. Umlagerung 1,4-disubstituierter Anthrahydrochinone in Äthanol/Wasser (1:1); Äthanolamin-HCl-Puffer, pH* 9.40, 25°, $I = 0.1$; $c = 2-6 \cdot 10^{-4} m$.
Halbstufenpotentiale $E_{1/2}$ der im Gleichgewicht befindlichen Verbindungen

	$E_{1/2}$ [V] Anthrahydro- chinon	$E_{1/2}$ [V] Tautomerisierungs- produkt	kinetische Anthronstufe
1,4-(OH) ₂	-0.605	-1.32	-
1,4-(NH ₂) ₂	-0.818	-1.30	-
1,4-(NHCH ₃) ₂	-0.778	-1.25	-
1,4-(NHC ₂ H ₅) ₂	-0.789	-1.24	-
1,4-(NH-[CH ₂] ₂ -OH) ₂	-0.780	-1.24	-
1,4-(NHC ₃ H ₇) ₂	-0.795	-1.25	-
1,4-[NHCH(CH ₃) ₂] ₂	-0.765	-1.25	-
1,4-[NHCH(CH ₃)C ₂ H ₅] ₂	-0.779	-1.25	-
4-Cl-1-NH ₂	-0.680	-1.15	-1.35
1,4-Cl ₂	-0.573	-0.90	-1.08
1-NH ₂	-0.710	-1.17	-1.34
1-NHCH ₃	-0.702	-1.18	-1.36

Das Umlagerungsprodukt von 1,4-Dihydroxy-anthrahydrochinon liegt in der Struktur **4** vor, die Zahn und Ochwat⁹⁾ vorgeschlagen und Bloom und Hutton¹⁰⁾ kernresonanzspektroskopisch bestätigt haben. Auch die Tautomerisierung der 1,4-Diamino-anthrahydrochinone führt zu 2,3-Tetrahydroverbindungen der wahrscheinlichen Struktur **5**. Damit im Einklang steht das NMR-Spektrum der Leukoverbindung von 1,4-Dibenzylamino-anthrachinon¹⁰⁾.

**4****5****6** R' = Cl, NH₂

Auf Grund der Halbstufenpotentiale und des Auftretens einer zusätzlichen kinetischen Anthronstufe muß man annehmen, daß aus 1,4-Dichlor- und 4-Chlor-1-amino-anthrahydrochinon dagegen wieder Oxanthrone **6** entstehen. Auch die Tautomerisierung von 1,4-Bisacylamino-anthrahydrochinone führt zu Oxanthronen⁷⁾.

Substituentenabspaltung von Anthrahydrochinonen

2-Chlor-1-amino-anthrahydrochinon lagert sich in ein Oxanthron um (Tab. 2), und zwar noch vollständiger (K' bei pH* 9.4 = 34.6) als dies beim 1-Amino-anthrahydrochinon der Fall ist (K' bei pH* 9.4 = 10.3).

Beim 2-Brom-1-amino- bzw. 2-Brom-1-methylamino-anthrahydrochinon fand dagegen unter denselben Bedingungen eine Bromwasserstoff-Eliminierung statt.

⁹⁾ K. Zahn und P. Ochwat, Liebigs Ann. Chem. **462**, 72 (1928).

¹⁰⁾ S. M. Bloom und R. F. Hutton, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1993.

Polarographisch beobachteten wir zwar auch hier eine Abnahme der anodischen Anthrahydrochinonstufe. Es entstand aber keine kathodische Oxantronstufe, sondern die kathodische Stufe von 1-Amino- bzw. 1-Methylamino-anthrachinon. Die Dehydrobromierung und Anthrachinonbildung verläuft unter Ausschluß von Sauerstoff und findet auch im Dunkeln statt, so daß eine Photoreaktion als Ursache für die Eliminierungsreaktion ausscheidet.

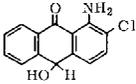
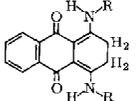
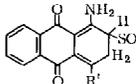
Wir beobachteten außerdem noch unter denselben Bedingungen die Abspaltung der Sulfonsäuregruppe in 2-Stellung der 1-Amino-, 4-Brom-1-amino- und 1.4-Diamino-anthrahydrochinone.

Eine reduktive Abspaltung von Substituenten vom Anthrachinonringsystem ist schon beschrieben^{11, 12)}. Der Mechanismus dieser Eliminierungen ist nicht genau bekannt. Hinweise darüber erhielten wir bei der polarographischen Untersuchung der genannten Anthrahydrochinon-sulfonsäure-(2)-Derivate.

Bei pH* 7–10 beobachteten wir mit dem Verschwinden der anodischen Anthrahydrochinonstufe zunächst das Auftreten eines labilen Umlagerungsproduktes mit kathodischer Stufe, dessen Potential etwas negativer lag als wir es normalerweise bei Oxantronen gefunden hatten (Tab. 6). Diese Stufe verschwindet nach und nach wieder, und statt dessen entsteht, wie auch bei den 2-Brom-Derivaten, das Anthrachinon ohne Substituent in 2-Stellung. Bei pH* 7 und 25° verläuft die Desulfonierung sehr langsam, während oberhalb pH* 10 die Zwischenstufe sich im Polarogramm nicht mehr bemerkbar macht.

Vergleicht man die Halbstufenpotentiale dieser labilen Umlagerungsprodukte mit denen von anderen Anthrahydrochinonen (Tab. 6), so zeigt sich folgendes:

Tab. 6. Halbstufenpotentiale und Struktur der Umlagerungsprodukte einiger Anthrahydrochinone in Äthanol/Wasser (1:1); Äthanolamin-HCl-Puffer, pH* 9.4, 25°, $I = 0.1$, $c = 4-6 \cdot 10^{-4} m$

Anthrahydrochinon	$E_{1/2}$ [V]	Umlagerungsprodukt Struktur
2-Cl-1-NH ₂	--1.085	
1.4-(NH ₂) ₂	--1.30	
1.4-(NHCH ₃) ₂	--1.25	
1-NH ₂ -2-SO ₃ H ^{a)}	--1.24	
4-Br-1-NH ₂ -2-SO ₃ H ^{a)}	--1.22	
1.4-(NH ₂) ₂ -2-SO ₃ H ^{a)}	--1.28	

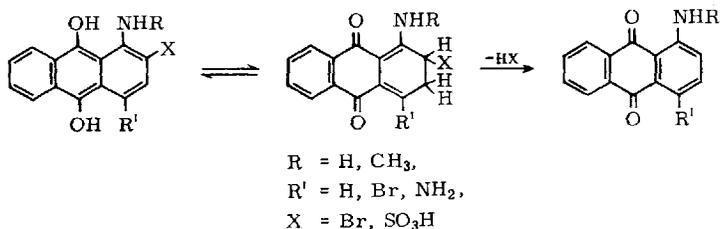
^{a)} Die Sulfogruppen liegen bei diesen Anthrahydrochinonen und ihren Umlagerungsprodukten in dem untersuchten pH-Bereich in der anionischen Form vor.

¹¹⁾ A. Schaeffer, Melliand Textilber. **36**, 1278 (1955).

¹²⁾ N. N. Woroshzow, Grundlage der Synthese von Zwischenprodukten und Farbstoffen, S. 379, Akademie-Verlag Berlin 1966.

Die Halbstufenpotentiale der durch Umlagerung der 1-Amino-anthrahydrochinon-sulfonsäure-(2)-Derivate gebildeten instabilen Verbindungen liegen im selben Bereich wie die der Tautomerisierungsprodukte **5** von 1,4-Diamino-anthrahydrochinonen (Tab. 5, 6). Von letzteren ist bekannt, daß sie in der 2,3-Tetrahydroform vorliegen¹⁰. Das ist ein Hinweis, daß die Struktur der Zwischenstufen ebenfalls die einer 2,3-Tetrahydroform **7** ist. Isolieren konnten wir die Verbindungen noch nicht.

Wir nehmen für die Abspaltungsreaktionen folgenden Reaktionsverlauf an.



Eine Abspaltung von Substituenten in 2-Stellung nach diesem Mechanismus findet nur dann statt, wenn in 1-Stellung Aminogruppen oder die Hydroxylgruppe stehen¹¹.

Anders verhielten sich 2-Brom-anthrahydrochinon und 2-Brom-anthrahydrochinon-carbonsäure-(1). Polarographisch zeigte sich, daß beide Verbindungen bei pH* 9.4 (Äthanolamin-HCl-Puffer) beständig sind. In 0.1 *n* NaOH sind die Anthrahydrochinonformen jedoch nur im Dunkeln stabil. Unter der Einwirkung von Tageslicht wird langsam Brom abgespalten und Anthrachinon ($E_{1/2} = -0.584$ V) bzw. Anthrachinon-carbonsäure-(1) ($E_{1/2} = -0.520$ V) gebildet. Ein photochemischer Mechanismus dürfte auch für die Dehalogenierungserscheinungen bei manchen Küpenfarbstoffen^{2,11,13} wie beim Indanthrenorange RRT (Dibrompyranthron) verantwortlich sein. Hierzu sind aber noch genauere Untersuchungen erforderlich.

Herrn Prof. Dr. 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 AG, den Farbwerken Hoechst AG und den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, für die Überlassung von Substanzen.

Beschreibung der Versuche

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrograph, Modell 125, und die UV-Spektren mit dem Gerät Spectronic 505 von Bausch & Lomb aufgenommen.

Darstellung und Reinigung der untersuchten Anthrachinone und Oxanthrone

Anthrachinone: Ein Teil der Verbindungen waren technische Muster, die 2 bis 4mal aus Eisessig oder Äthanol umkristallisiert oder durch Säulenchromatographie an saurem Aluminiumoxid (Al_2O_3 Merck, mit HCl behandelt) gereinigt wurden.

1-Dimethylamino-anthrachinon wurde durch Methylierung von 1-Amino-anthrachinon mit Dimethylsulfat erhalten¹⁴.

¹³) J. Müller, *Melliand Textilber.* **28**, 93, 136, 273 (1947).

¹⁴) A. Allais, *Ann. Chimie* (12) **2**, 739 (1947).

1-Morpholino-anthrachinon: 14.6 g (60 mMol) *1-Chlor-anthrachinon* wurden in 20 ccm *Morpholin* 12 Std. unter Rückfluß erhitzt. *Morpholin* wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand 2 mal aus Äthanol umkristallisiert, Ausb. 9.2 g (62%) vom Schmp. 152—153°.

$C_{18}H_{15}NO_3$ (293.3) Ber. C 73.71 H 5.11 N 4.77 Gef. C 73.33 H 5.12 N 4.79

1-Piperidino-anthrachinon wurde analog vorstehender Vorschrift erhalten¹⁵⁾.

*1-Äthylamino-anthrachinon*¹⁶⁾: 4.0 g *1-Chlor-anthrachinon*, 5 ccm *Pyridin*, 8 ccm 50proz. *Äthylamin*-Lösung und 30 mg *Kupferacetat* wurden im Bombenrohr 6 Std. auf 140—160° erhitzt. Aus der erkalteten Lösung wurde das Umsetzungsprodukt mit Wasser ausgefällt, filtriert und getrocknet. Nach Säulenchromatographie (Al_2O_3 , Benzol) und Umkristallisation aus Benzol/Petroläther rote Nadeln vom Schmp. 122—123°, Ausb. 2.8 g (68%).

Analog wurden hergestellt:

1-[2-Hydroxy-äthylamino]-anthrachinon, Schmp. 174° (Benzol), *1-Isopropylamino-anthrachinon*, Schmp. 192—193° (Benzol), *1-Butylamino-anthrachinon*, Schmp. 80—81° (Benzol).

1-[N-Methyl-anilino]-anthrachinon wurde aus *1-Methylamino-anthrachinon* und *Brombenzol* erhalten¹⁷⁾.

*1-Fluor-anthrachinon*¹⁸⁾ und *1-Brom-anthrachinon*¹⁹⁾ wurden aus *1-Amino-anthrachinon* über die Diazonium-Verbindungen hergestellt.

Oxanthrone

Die durch Umlagerung entstandenen Oxanthrone wurden wie in l. c.¹⁾ isoliert.

1-Amino-10-hydroxy-anthron-(9): 300 mg (1.34 mMol) *1-Amino-anthrachinon* wurden in 250 ccm wäßrig-äthanolischer Äthanolamin-HCl-Pufferlösung (pH* 9.4) mit 290 mg *Natriumdithionit* in 40 ccm 0.1 n *NaOH* reduziert. Ausb. 215 mg (71%) gelbes Produkt vom Schmp. 135—140° (Zers.).

$C_{14}H_{11}NO_2$ (225.2) Ber. C 74.66 H 4.88 N 6.22 Gef. C 74.42 H 5.02 N 6.13

1-Methylamino-10-hydroxy-anthron-(9): Aus 400 mg (1.68 mMol) *1-Methylamino-anthrachinon* und 400 mg *Natriumdithionit* nach obiger Vorschrift; Ausb. 280 mg (69.5%) gelbes Produkt, Zers.-P. 196°.

$C_{15}H_{13}NO_2$ (239.3) Ber. C 75.31 H 5.53 N 5.85 Gef. C 74.92 H 5.45 N 5.82

1-Butylamino-10-hydroxy-anthron-(9): Analog aus 200 mg (0.72 mMol) *1-Butylamino-anthrachinon* und 200 mg *Natriumdithionit*; Ausb. 140 mg (70%) gelbes Produkt, Schmp. 193—195°.

$C_{18}H_{19}NO_2$ (281.3) Ber. C 76.86 H 6.76 N 4.98 Gef. C 76.54 H 6.75 N 4.93

2-Chlor-1-amino-10-hydroxy-anthron-(9): Aus 500 mg (1.94 mMol) *2-Chlor-1-amino-anthrachinon* und 500 mg *Natriumdithionit* wie oben; Ausb. 300 mg (62%) gelbes Produkt, Schmp. 156—160° (Zers.).

$C_{14}H_{10}ClNO_2$ (259.7) Ber. C 64.86 H 3.86 N 5.14 Gef. C 65.30 H 3.88 N 5.13

¹⁵⁾ W. Brandley und R. F. Maisey, J. chem. Soc. [London] **1954**, 25.

¹⁶⁾ Eastman Kodak Co. (Erf. H. W. Coover, J. B. Dickey und E. B. Towne), Amer. Pat. 2459149 (1949), C. A. **43**, 3205 (1949).

¹⁷⁾ W. Brandley und E. Leete, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2144.

¹⁸⁾ G. Valkanas und H. Hopff, J. org. Chemistry **27**, 3680 (1962).

¹⁹⁾ Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 131 538, C. **1902** I, 1342.

Polarographische Messungen

Als Polarograph wurde der „Polariter PO 4“ (Radiometer Kopenhagen) verwendet. Als Bezugsselektrode diente eine gesättigte Silber/Silberchlorid-Elektrode, deren Potential gegen die Normalwasserstoffelektrode $+0.197\text{ V}$ und gegen eine Kalomelektrode -0.045 V betrug. Der innere Widerstand der Zelle einschließlich Bezugsselektrode überschritt in keinem Fall $500\ \Omega$, so daß eine Korrektur der Halbstufenpotentiale für einen IR -Abfall nicht notwendig war.

Alle Messungen entsprachen denen, wie sie in der ersten Mitteil. dieser Reihe ausführlich beschrieben sind¹⁾.

[1/70]