

Karl Bredereck, Lothar Banzhaf und Ekkehard Koch

Über Anthrachinone und ihre Reduktionsprodukte, IV<sup>1)</sup>

## Zur Reaktionsweise von Anthrahydrochinonen mit Formaldehyd

Aus dem Institut für Textilchemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 23. September 1971)

■ Gleichstrompolarographische Messungen zeigten, daß substituierte Anthrahydrochinone mit Formaldehyd in wäßrigem Äthanol im pH-Bereich 7–14 in einer reversiblen Gleichgewichtsreaktion zu 10-Hydroxy-10-hydroxymethyl-anthronen-(9) reagieren können. In einzelnen Fällen konnten diese sehr labilen Verbindungen isoliert und ihre Struktur bestimmt werden.

### Studies on Anthraquinones and their Reduction Products, IV<sup>1)</sup>

#### Studies on the Reaction of Anthrahydroquinones with Formaldehyde

Measurements by direct current polarography showed, that substituted anthrahydroquinones can react with formaldehyde to 10-hydroxy-10-(hydroxymethyl)-9-anthrone in a reversible reaction. Some of these instable compounds have been isolated and their structures have been determined.

■ Beim Färben bzw. Drucken mit Küpenfarbstoffen kommen als Reduktionsmittel Natriumdithionit und Formaldehyd-Sulfoxylat-Addukte in Frage. Bei kontinuierlichen Färbefahren, bei denen es besonders auf oxydationsstabile Flotten ankommt, wird die Anwendung von Formaldehyd-Sulfoxylat (Rongalit C) als Reduktionsmittel in Kombination mit einer Kobalt-Komplexverbindung als Fixierbeschleuniger empfohlen<sup>2)</sup>. Auch im Küpdruck lassen sich Formaldehyd-Sulfoxylat-Addukte zusammen mit einem Fixierbeschleuniger vorteilhaft anwenden<sup>3)</sup>. Bei diesen Färbefahren wird Formaldehyd frei. Es ist nicht bekannt, ob der Formaldehyd mit den reduzierten Farbstoffen im Färbebad reagiert. Bei Verwendung von Natriumdithionit als Reduktionsmittel soll der Zusatz von Formaldehyd oder formaldehydabspaltenden Substanzen, wie z. B. Urotropin, die bei hohen Färbetemperaturen zu beobachtende „Überreduktion“ anthrachinoider Küpenfarbstoffe bis zur Anthron-Anthranol-Stufe verhindern helfen<sup>4)</sup>. In welcher Weise Formaldehyd dabei in das Reaktionsgeschehen eingreift, ist ebenfalls nicht bekannt.

Im folgenden beschreiben wir Untersuchungen über die Reaktionsweise von Formaldehyd mit Anthrahydrochinonen. Als nützliche Untersuchungsmethode 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.

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: K. Bredereck und L. Banzhaf, Tetrahedron Letters [London] 1970, 4323.

<sup>2)</sup> U. Baumgarte und U. Keuser, Melliand Textilber. 50, 943 (1969).

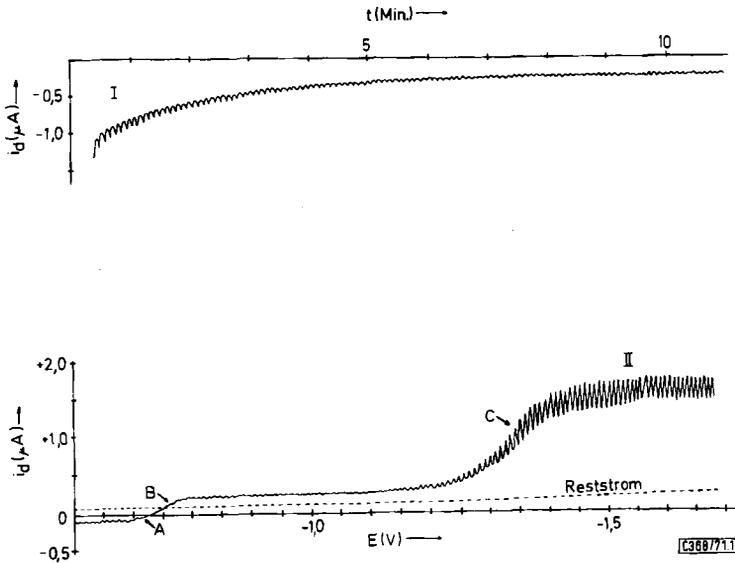
<sup>3)</sup> G. Zirker, G. Schulze und A. Blum, Melliand Textilber. 50, 1096 (1969).

<sup>4)</sup> P. Senner und J. Schirm, Textil-Praxis 20, 1008 (1965); 21, 140 (1966).

Die Anwendung der Gleichstrompolarographie haben wir bei der Verfolgung der Tautomerisierung von Anthrahydrochinonen bereits eingehend beschrieben<sup>5)</sup>. Substituierte Anthrachinone ergeben bei der Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode eine diffusionskontrollierte 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.

Wir haben zunächst das polarographische Verhalten von 1-Amino-anthrahydrochinon in Gegenwart von Formaldehyd untersucht. Für die polarographischen Messungen wurden ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  molare Lösungen des Anthrachinons in Puffern von verschiedenem pH-Wert, aber gleicher Ionenstärke ( $I = 0,1$ ), nach Formaldehyd-Zusatz mit Natriumdithionit zu ca. 80–90% reduziert. Aus Gründen der Löslichkeit wurden die Untersuchungen in wäßrigem Äthanol (50 Vol.-%) durchgeführt.

Im mäßig alkalischen Medium beobachtet man nach der Reduktion des 1-Amino-anthrachinons eine rasche Abnahme der anodischen Anthrahydrochinon-Stufe (Abbild. 1, anodischer Teil A der Stufe A + B) bis zu einem Gleichgewichtswert.



Abbild. 1. Polarographie der Reaktion von 1-Amino-anthrahydrochinon ( $4,5 \cdot 10^{-4} m$ ) mit Formaldehyd ( $4,5 \cdot 10^{-4} m$ ) in Äthanol/Wasser (1 : 1), Carbonat-Hydrogencarbonat-Puffer, pH 10,9<sup>6)</sup>, 25°,  $I = 0,1$

Kurve I: Zeitliche Abnahme des Grenzstromes  $i_d$  der anodischen 1-Amino-anthrahydrochinon-Stufe.

Kurve II: Gleichgewichtspolarogramm der Umsetzung: A = 1-Amino-anthrahydrochinon, B = 1-Amino-anthrachinon, C = Hydroxymethyl-oxanthron 2

<sup>5)</sup> K. Bredereck, F. Sommermann und M. Diamantoglou, Chem. Ber. 102, 1053 (1969).

<sup>6)</sup> pH in 50proz. Äthanol, Entsprechendes gilt für alle anderen pH-Werte.

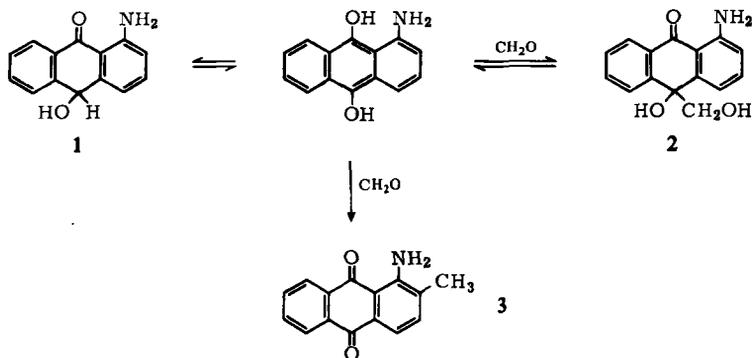
Mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der diese Stufe abnimmt, erscheint bei negativerem Potential eine neue kathodische Stufe (Abbild. 1, C). Die diese Stufe verursachende Verbindung ließ sich zunächst nicht isolieren.

Die polarographisch bestimmbare Gleichgewichtseinstellung der Umsetzung (Zeit-Umsatzkurve, Abbild. 1, I) läßt sich in ihrem ersten Verlauf als eine Reaktion pseudozweiter Ordnung analysieren. Dieselbe Reaktionsordnung ergibt sich auch nach der Halbwertszeitmethode<sup>7)</sup>. Tab. 1 zeigt die Halbwertszeiten der Umsetzung von 1-Amino-anthrahydrochinon mit wechselnden Mengen Formaldehyd.

Tab. 1. Halbwertszeiten der Umsetzung von 1-Amino-anthrahydrochinon ( $c = 5 \cdot 10^{-4} m$ ) mit Formaldehyd zu 2 in Äthanol/Wasser (1 : 1), Carbonat-Hydrogencarbonat-Puffer, pH 10,9,  $I = 0,1$ ,  $25^\circ$

Formaldehyd-Konzentration (Mol/l)	Halbwertszeiten (Sek.)
$5 \cdot 10^{-4}$	73
$1 \cdot 10^{-3}$	37
$2 \cdot 10^{-3}$	18
$3 \cdot 10^{-3}$	13

Versuche, die durch die Reaktion von 1-Amino-anthrahydrochinon mit Formaldehyd zunächst entstehende Verbindung zu isolieren, schlugen fehl. Ein Hinweis auf ihre Struktur ergibt sich jedoch aus der Polarographie von 1-Amino-anthrahydrochinon bei Abwesenheit von Formaldehyd. Auch hier entsteht in demselben Potentialbereich (Tab. 4) eine diffusionskontrollierte kathodische Stufe, die wir dem durch Tautomerisierung entstandenen Oxanthron 1 zuzuordnen konnten<sup>8)</sup>.



Es lag deshalb nahe, dem in einer reversiblen Gleichgewichtsreaktion sich bildenden Reaktionsprodukt aus 1-Amino-anthrahydrochinon und Formaldehyd die Struktur 1-Amino-10-hydroxy-10-hydroxymethyl-anthron-(9) (2) zuzuordnen.

<sup>7)</sup> A. A. Frost und R. G. Pearson, „Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen“, S. 38 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1964.

<sup>8)</sup> K. Brederick, M. Diamantoglou und F. Sommermann, Chem. Ber. 103, 1748 (1970).

Der Bildung von **2** sind Dissoziationsgleichgewichte des 1-Amino-anthrahydrochinons vorgelagert, wie die Abhängigkeit der polarographisch bestimmten Halbwertszeiten der Umsetzung vom pH-Wert zeigt (Tab. 2).

Tab. 2. pH-Abhängigkeit der polarographisch ermittelten Halbwertszeiten der Umsetzung von 1-Amino-anthrahydrochinon ( $c = 4.25 \cdot 10^{-4} m$ ) mit Formaldehyd ( $c = 1.7 \cdot 10^{-3} m$ ) zu **2** in Äthanol/Wasser (1 : 1),  $I = 0.1$ ,  $25^\circ$

pH	Halbwertszeit (Sek.)
7.2	625
8.3	310
8.85	195
9.8	35
10.9	21
11.95	21

Die Geschwindigkeit der Umsetzung nimmt mit Erhöhung der Hydroxyl-Ionenkonzentration zu und erreicht ihre höchste Geschwindigkeit etwa im pH-Bereich des  $pK$ -Wertes des Monoanions von 1-Amino-anthrahydrochinon<sup>9)</sup>.

Bei den polarographischen Untersuchungen stellte sich weiter heraus, daß nach der schnellen Gleichgewichtseinstellung die Summe der Anthrahydrochinon- und Oxanthron-Stufenhöhe (Abbild. 1, anodischer Teil A der Stufe A + B und C) auch bei sorgfältigem Sauerstoffausschluß nicht konstant bleibt. Sie nimmt langsam ab, und im selben Maße wächst die Anthrachinonstufe (Abbild. 1, kathodischer Teil B der Stufe A + B), bis schließlich bei pH 10.9 nach 36 Stdn. im Endpolarogramm nur noch eine Anthrachinonstufe zu sehen ist.

Das Endprodukt dieser Umsetzung ist nicht wieder 1-Amino-anthrachinon, sondern es konnte nach Isolierung und Vergleich mit authentischem Material als 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (**3**) identifiziert werden. Das Halbstufenpotential von **3** unterscheidet sich kaum von dem von 1-Amino-anthrachinon.

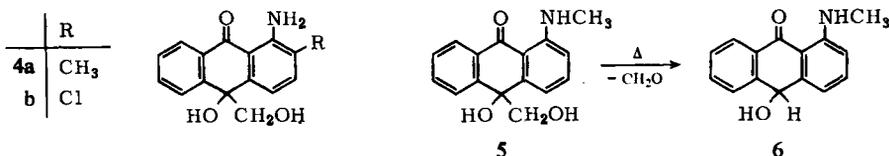
Es findet also in irreversibler Reaktion eine Ringmethylierung statt. Solche Methylierungen sind schon längere Zeit bei Amino- und Hydroxy-anthrachinonen bekannt<sup>10)</sup>. Sie wurden allerdings im stärker alkalischen Medium, bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von mehr Reduktionsmittel und anschließender Oxydation der Reaktionsmischungen durchgeführt. Wir haben eingehendere Untersuchungen über die Ringmethylierung vorgenommen und werden darüber demnächst berichten.

Die irreversible Ringmethylierung ist mit die Ursache, daß es nicht gelingt, das Oxanthron **2** zu isolieren. Wir haben deshalb auch Umsetzungen mit 2-substituierten 1-Amino-anthrahydrochinonen und Formaldehyd vorgenommen. Polarographische Messungen zeigten die Reaktion von 1-Amino-2-methyl- bzw. -2-chlor-anthrahydro-

<sup>9)</sup> Aus der pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von 1-Amino-anthrachinon in Äthanol/Wasser (1 : 1) ergaben sich die Dissoziationskonstanten der Anthrahydrochinonform zu:  $pK_1 = 9.2 \pm 0.3$ ;  $pK_2 = 13.4 \pm 0.3$ <sup>8)</sup>.

<sup>10)</sup> C. Marschalk, F. Koenig und N. Ourousoff, Bull. Soc. chim. France **3**, 1545 (1936); C. Marschalk, ebenda **6**, 655 (1939).

chinon mit Formaldehyd zu den Hydroxymethyl-oxanthronen **4**. Nach der Gleichgewichtseinstellung bleiben sämtliche Stufen konstant. Es findet also auch in der freien 4-Stellung keine Methylierung statt. Ebenso reagiert 1-Methylamino-anthrahydrochinon mit Formaldehyd nur zu dem Oxanthron **5**. Eine Methylierung in 2-Stellung unterbleibt aus sterischen Gründen.



Es gelang uns, die sehr labilen Verbindungen **4a** und **5** zu isolieren. Beim Einengen der wäßrig-alkoholischen Reaktionslösungen unter Stickstoff fallen die Hydroxymethyl-oxanthrone als ockergelbe Niederschläge aus, während die Anthrahydrochinone in Lösung bleiben. Saugt man nun ohne Öffnung der Apparatur unter Stickstoff ab und wäscht gut nach, so erhält man die reinen Verbindungen, die nach Trocknung im Exsikkator einigermaßen stabil sind. Reine Verbindungen erhält man nur dann, wenn man die Umsetzungen nicht mit einem Überschuß an Formaldehyd durchführt. Andernfalls sind die ausfallenden Verbindungen durch Polyoxymethylene verunreinigt, die nur schwer ausgewaschen werden können.

Elementaranalyse sowie Formaldehydbestimmung nach *DeJong* und *DeJonge*<sup>11)</sup> zeigten, daß die Anthrahydrochinone Formaldehyd im Molverhältnis 1 : 1 addieren. Zusammen mit dem polarographischen Verhalten, den IR-Spektren und dem thermischen Verhalten dürfte die Struktur der 10-Hydroxy-10-hydroxymethyl-anthron-(9) gesichert sein.

In Tab. 3 sind die Wellenzahlen der Carbonylschwingungen von 1-Amino-anthraquinonen sowie der durch Reduktion und Umlagerung bzw. Reaktion mit Formaldehyd entstandenen Oxanthrone zusammengestellt.

Tab. 3. Wellenzahl der Carbonylschwingungen von 1-Amino-anthraquinonen sowie der durch Reduktion und Umlagerung bzw. Reaktion mit Formaldehyd entstandenen Oxanthrone

Verbindung	$\nu\text{C}=\text{O}$ (cm <sup>-1</sup> ) in KBr
1-Amino-anthraquinon	1663, 1634
1-Amino-10-hydroxy-anthron-(9) ( <b>1</b> ) <sup>8)</sup>	— 1623
1-Amino-10-hydroxy-2-methyl-10-hydroxymethyl-anthron-(9) ( <b>4a</b> )	— 1624
1-Methylamino-anthraquinon	1670, 1630
1-Methylamino-10-hydroxy-anthron-(9) ( <b>6</b> ) <sup>8)</sup>	— 1620
1-Methylamino-10-hydroxy-10-hydroxymethyl-anthron-(9) ( <b>5</b> )	— 1629

Die 1-Amino-anthraquinone zeigen jeweils zwei Carbonylbanden, entsprechend der 10-Carbonylgruppe (höhere Frequenz) und der Carbonylgruppe in Nachbarstellung

<sup>11)</sup> *J. I. DeJong* und *J. DeJonge*, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas*, **71**, 890 (1952); **72**, 643 (1953).

zur Aminogruppe, die infolge von H-Brückenbindung und mesomerer Wirkung der Aminogruppe bei niedriger Frequenz absorbiert<sup>12)</sup>. Im Gegensatz hierzu zeigen die durch Reduktion und Reaktion mit Formaldehyd entstehenden Hydroxymethyl-oxantrone nur noch die C=O-Bande bei niedriger Frequenz. Dies ist ein Hinweis dafür, daß sie in der Struktur der Anthrone-(9) vorliegen, in der die Ausbildung einer intramolekularen H-Brücke zur C=O-Gruppe sowie der mesomere Einfluß der Aminogruppe möglich sind. In dieser Hinsicht entsprechen sie den durch Tautomerisierung entstehenden Oxantronen, über deren Isolierung und Charakterisierung wir bereits berichtet haben<sup>9)</sup>.

Die Hydroxymethyl-oxantrone spalten beim trockenen Erhitzen auf 90–100° Formaldehyd ab. Aus **5** entsteht 1-Methylamino-10-hydroxy-anthron-(9) (**6**), das wir polarographisch und durch Misch-Schmp. mit authentischem Material identifizierten.

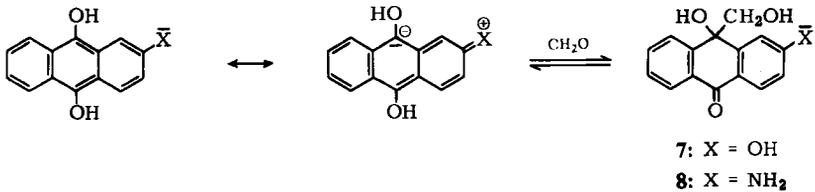
Wir fanden weiter, daß 1-Amino-anthrahydrochinone mit tertiärer Aminogruppe in dem untersuchten pH-Bereich (7–14) keine Umsetzung mit Formaldehyd eingehen. Dies überrascht nicht, denn diese Anthrahydrochinone tautomerisieren auch nicht<sup>8)</sup>. An Kalottenmodellen sieht man, daß eine Dialkylaminogruppe 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. Die Erhöhung der Elektronendichte am C-10 durch einen mesomeren Einfluß der Aminogruppe entfällt, und damit unterbleibt die Addition von Formaldehyd dort.

1-Hydroxy-anthrahydrochinon, das im alkalischen Bereich nicht zum Oxantron tautomerisiert<sup>8)</sup>, setzt sich mit Formaldehyd ebenfalls nicht zu einem Hydroxymethyl-oxantron um. Wir konnten polarographisch bis pH 14 (25°) auch keine Ringmethylierung beobachten, die allerdings bei 90–95° möglich ist<sup>10)</sup>.

Die Polarographie von 2-Hydroxy-anthrahydrochinon in Gegenwart von Formaldehyd zeigte im pH-Bereich 7–14 (25°) wieder die glatte Bildung von Hydroxymethyl-oxantron (**7**). Die Ringmethylierung, die bekannt ist<sup>10)</sup>, haben wir bei Reaktionszeiten bis zu 5 Stdn. bei 25° in 0.1 *n* NaOH nicht beobachtet. Nach 20 Stdn. läßt sich dünnschichtchromatographisch etwas 2-Hydroxy-1-methyl-anthrachinon nachweisen.

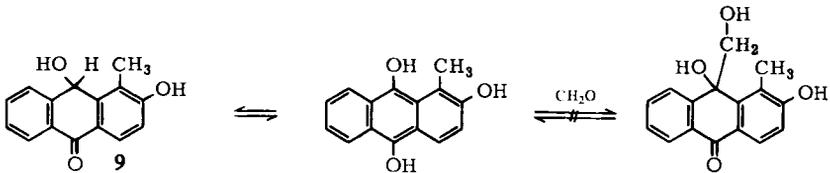
Auch 2-Amino-anthrahydrochinon zeigt polarographisch eine Reaktion mit Formaldehyd zu dem Oxantron **8** an. Versuche, die Hydroxymethyl-oxantrone **7** und **8** in Substanz rein zu isolieren, schlugen fehl. **7** ist zu gut wasserlöslich und konnte nicht von den Puffersalzen getrennt werden, während es bei den Reinigungsoperationen von **8** teilweise zur Zersetzung und Rückbildung von 2-Amino-anthrachinon kam. Auf Grund unserer früheren Untersuchungen über die Struktur der Tautomerisierungsprodukte von 2-Amino- und 2-Hydroxy-anthrahydrochinon<sup>5)</sup> kann jedoch für die Umsetzungsprodukte mit Formaldehyd die Anthron-(10)-Struktur **7** und **8** angenommen werden. Elektronenliefernde Substituenten in 2-Stellung erhöhen die Elektronendichte am C-9 und begünstigen dort die Addition von Formaldehyd.

<sup>12)</sup> M. St. C. Flett, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1441.



Elektronenziehende Substituenten in 2-Stellung (z. B.  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$ ) verhindern eine Umsetzung mit Formaldehyd. Eine Tautomerisierung findet bei diesen Anthrahydrochinonen ebenfalls nicht statt.

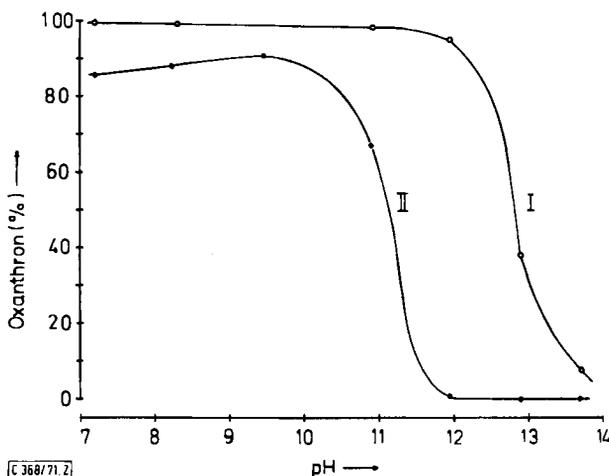
2-Hydroxy-1-methyl-anthraquinon wird wegen seines relativ negativen Redoxpotentials verhältnismäßig langsam reduziert. Bei der Reduktion mit Natriumdithionit in 0.1*n* NaOH wird im Polarogramm keine anodische Anthrahydrochinonstufe sichtbar. Mit der Abnahme der kathodischen Anthraquinonstufe entsteht sofort eine neue kathodische Stufe bei negativerem Potential, die dem Oxanthron **9** zugeordnet werden muß. Eine Anthrahydrochinonstufe tritt intermediär deshalb nicht auf, weil die Reduktion zum Anthrahydrochinon langsamer verläuft als die nachfolgende Umlagerung zu **9**. In Gegenwart von Formaldehyd wird weder die Geschwindigkeit der Bildung der Oxanthronstufe noch ihr Halbstufenpotential verändert. Formaldehyd scheint demnach nicht mit dem Anthrahydrochinon zu reagieren, wofür sicherlich die sterische Behinderung am Reaktionszentrum C-9 durch die nachbarständige Methylgruppe am C-1 verantwortlich ist.



Es ist anzunehmen, daß die bei verschiedenen Anthrahydrochinonen beobachtete Hydroxymethyl-oxanthron-Bildung in Gegenwart von Formaldehyd auch beim Färben und Drucken mit anthrachinoiden Küpenfarbstoffen bei Verwendung von formaldehydhaltigen Reduktionsmitteln auftritt, allerdings nur dann, wenn die Alkalikonzentration im Färbebad zu gering wird. Im stark alkalischen Medium unterbleibt die Umsetzung mit Formaldehyd. Abbild. 2 zeigt die pH-Abhängigkeit des Gleichgewichts 1-Methylamino-anthrahydrochinon  $\rightleftharpoons$  **5**. Zum Vergleich ist auch die pH-Abhängigkeit des Tautomeriegleichgewichts 1-Methylamino-anthrahydrochinon  $\rightleftharpoons$  **6** angegeben.

Untersuchungen über die Reduktion von 1-Amino-2-methyl-anthraquinon in wäßrig-alkalischer Lösung bei Siedetemperatur mit überschüssigem Natriumdithionit zeigten, daß die Praxisbeobachtung über die Erschwerung der „Überreduktion“ in Gegenwart von Formaldehyd zu Recht besteht. Bei Abwesenheit von Formaldehyd erhält man in guter Ausbeute (ca. 90%) das 1-Amino-anthron-(9) **10**.

Wiederholt man die Reduktion in Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd, so geht das Anthraquinon unter Reduktion zunächst in Lösung. Aus der tiefroten



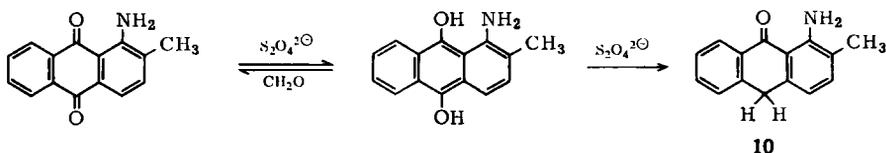
Abbild. 2. pH-Abhängigkeit folgender Gleichgewichtsreaktionen:

Kurve I: Anteil an 5 im Gleichgewicht 1-Methylamino-anthrahydrochinon ( $c = 5 \cdot 10^{-4} m$ ) mit Formaldehyd ( $c = 3 \cdot 10^{-3} m$ ) zu 6.

Kurve II: Anteil an 6 im Gleichgewicht der Tautomerisierung von 1-Methylamino-anthrahydrochinon ( $c = 5 \cdot 10^{-4} m$ ) zu 6.

Reaktionen in Äthanol/Wasser (1 : 1), 25°,  $I = 0.1$

Lösung fällt es im Verlauf der Reaktion jedoch als orange-roter Niederschlag in hoher Ausbeute wieder aus. Das Anthron 10 kann nicht mehr nachgewiesen werden. Reduziert man 1-Amino-2-methyl-anthracinon mit stöchiometrischer Menge Dithionit zum Anthrahydrochinon und erhitzt anschließend die Reaktionsmischung nach Zusatz von Paraformaldehyd unter Sauerstoffausschluß zum Sieden, so entsteht auch wieder das Ausgangsanthracinon. Gleichzeitig konnte gaschromatographisch die Bildung



von Methanol nachgewiesen werden. Methanol bildet sich allerdings auch allein beim Erhitzen von Paraformaldehyd in alkalischer Lösung (Cannizzaro-Reaktion). In Gegenwart von Formaldehyd wird bei der Reduktion demnach die Anthron-Anthranol-Stufe nicht mehr erreicht. Das zunächst entstehende Anthrahydrochinon wird durch Formaldehyd wieder reoxydiert. Dem entspricht auch die Beobachtung, daß bei Verwendung von Formaldehyd-Sulfoxylat (Rongalit C) als Reduktionsmittel eine vollständige Verknüpfung von Küpenfarbstoffen ausbleiben kann<sup>2)</sup>. Ein Zusatz von Verbindungen, die mit Formaldehyd reagieren, z. B. Dimedon, beschleunigen wieder die Verknüpfung.

Interessant ist in diesem Zusammenhang auch unsere Beobachtung, daß die in Gegenwart von Formaldehyd entstehenden Hydroxymethyl-oxanthrone polaro-

graphisch wohl unter Aufnahme von 2 Elektronen reduziert werden, daß aber im Polarogramm keine zusätzliche kinetische Anthronstufe mehr bei negativerem Potential auftritt (Tab. 4).

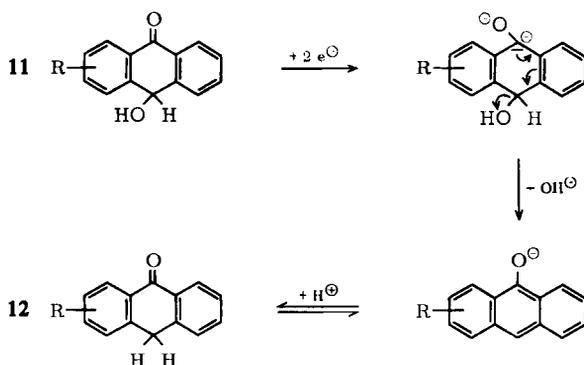
Tab. 4. Polarographie von Anthrahydrochinonen ( $c = 5 \cdot 10^{-4} m$ ) in Gegenwart von Formaldehyd ( $c = 2 \cdot 10^{-3} m$ ) in Äthanol/Wasser (1 : 1); Carbonat-Hydrogencarbonat-Puffer, pH 10.9, 25°,  $I = 0.1$

Halbstufenpotentiale  $E_{1/2}$  [V] der polarographischen Stufen

	Anthrahydrochinon	Oxanthron	kinetische Anthronstufe
1-NH <sub>2</sub>	-0.76	-1.36 (-1.29) <sup>a)</sup>	- (-1.46)
1-NHCH <sub>3</sub>	-0.76	-1.37 (-1.30)	- (-1.47)
1-NH <sub>2</sub> -2-CH <sub>3</sub>	-0.785	-1.38 (-1.29)	- (-1.47)
2-Cl-1-NH <sub>2</sub>	-0.705	-1.31 (-1.24)	- (-1.41)
2-NH <sub>2</sub>	-0.74	-1.35 (-1.30)	- (-1.45)
2-OH	-0.77	-1.415 (-1.34)	- (-1.52)

a) Die eingeklammerten Halbstufenpotentiale gehören zu den Stufen, die im Polarogramm der Anthrahydrochinone bei Abwesenheit von Formaldehyd auftreten.

Die bei Abwesenheit von Formaldehyd durch Tautomerisierung entstehenden Oxanthrone **11** zeigen im Polarogramm neben einer kathodischen diffusionskontrollierten Stufe noch eine kinetisch kontrollierte kathodische Stufe, die durch Weiterreduktion der an der Quecksilbertropfelektrode gebildeten Anthronform **12** verursacht wird<sup>5,8)</sup> (Tab. 4).



Grundsätzlich kann eine kinetische Stufe immer dann auftreten, wenn in unmittelbarer Umgebung der Tropfelektrode an die Elektrodenreaktion sich eine Sekundärreaktion anschließt, die zu einem polarographisch aktiven Produkt führt.

Voraussetzung ist allerdings auch, daß sich dieses Produkt genügend schnell, d. h. innerhalb der Lebensdauer eines Quecksilbertropfens (4–5 Sek.), in ausreichender Menge bildet.

Warum eine kinetische Anthronstufe im Polarogramm von Hydroxymethyl-oxantronen nicht auftritt, läßt sich noch nicht sicher sagen. Die elektrochemische Reduktion der Hydroxymethyl-oxantrone bei konstantem Potential und Nachweis der Reduktionsprodukte soll darüber Aufschluß geben. Es ist denkbar, daß es nach der Reduktion der Hydroxymethyl-oxantrone unter Rückbildung der Oxydationsstufe des Anthrahydrochinons zur Reduktion des addierten Formaldehyds kommt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sehr für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Unser Dank gilt auch der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen, 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, und die UV-Spektren mit dem Gerät Spectronic 505 von Bausch & Lomb aufgenommen.

### *Darstellung und Reinigung der untersuchten Anthrachinone und Anthrone*

*Anthrachinone*: Ein großer Teil der Verbindungen waren technische Muster, die 2–4 mal aus Eisessig oder Äthanol umkristallisiert oder durch Säulenchromatographie an saurem Aluminiumoxid oder Kieselgel gereinigt wurden.

*1-Amino-2-methyl-anthrachinon (3)*: Zu 2.23 g (0.01 Mol) *1-Amino-anthrachinon* in 500 ccm Äthanol wurden 1.3 ccm (0.015 Mol) 35proz. wäßrige *Formaldehyd*-Lösung und 400 ccm 0.2*n* *NaOH* gegeben und die Lösung mit Reinststickstoff entlüftet. Nach der Reduktion mit einer frischbereiteten Lösung von 2.64 g (0.01 Mol) *Natriumdithionit* in 100 ccm 0.2*n* *NaOH* wurde 8 Stdn. unter Stickstoff bei 25° stehengelassen. Nach Einengen der Lösung und Umkristallisieren des ausgefallenen Niederschlags aus Äthanol/Wasser wurden 2.0 g (ca. 83 %) 3 vom Schmp. 204° (Lit.<sup>10</sup>): 202°) isoliert.

*2-Hydroxy-1-methyl-anthrachinon* wurde aus *2-Hydroxy-anthrachinon* durch Reduktion mit *Natriumdithionit* und Umsetzung mit *Formaldehyd* erhalten<sup>10</sup>).

### *Anthrone*

*1-Amino-10-hydroxy-2-methyl-10-hydroxymethyl-anthron-(9) (4a)*: Eine Suspension von 237 mg (1 mMol) *1-Amino-2-methyl-anthrachinon* in 150 ccm Äthanol und 110 ccm Wasser wurde unter Rühren bei Raumtemp. durch Zugabe von 10 ccm 1*n* *Natriumcarbonat*- und 30 ccm 1*n* *Natriumhydrogencarbonat*-Lösung auf pH 10.9 gepuffert und dann mit 0.1 ccm (1.2 mMol) 35proz. wäßriger *Formaldehyd*-Lösung versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgefäß mit Reinststickstoff, der vorher über einen BTS-Kontakt (BASF) von Sauerstoffresten befreit wurde, entlüftet. Aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich wurde eine frisch bereitete Lösung von 264 mg (1 mMol) *Natriumdithionit* in 20 ccm 0.1*n* *NaOH* zugegeben. Nach 5 Min. wurde unter verstärktem Stickstoffstrom an das Reaktionsgefäß eine Destillierbrücke angesetzt und der Alkohol bei abgeschaltetem Stickstoffstrom i. Wasserstrahlvak. bei Raumtemp. weitgehend abgezogen. Dabei fiel ein ockergelber Niederschlag 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 sauerstofffreies Wasser enthält, verbunden war, angeschlossen. Der Niederschlag wurde auf die Fritte übergeführt, abgesaugt und anschließend 3mal mit wenig eiskaltem 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. Ausb. 180 mg (67%) **4a**, hellbraunes Pulver vom Zers.-P. 94°.

$C_{16}H_{15}NO_3$  (269.3) Ber. C 71.36 H 5.62 N 5.20 Gef. C 71.58 H 5.53 N 5.30

IR (KBr):  $\nu_{NH_2}$  3420, 3318;  $\nu_{CO}$  1624/cm.

IR ( $CHCl_3$ ):  $\nu_{OH}$  3582;  $\nu_{NH_2}$  3500, 3322;  $\nu_{CO}$  1630/cm.

*1-Methylamino-10-hydroxy-10-hydroxymethyl-anthron-(9)* (**5**): Aus 237 mg (1 mMol) *1-Methylamino-anthrachinon*, 0.1 ccm (1.2 mMol) 35proz. *Formaldehyd*-Lösung und 264 mg *Natriumdithionit* wurden nach obiger Vorschrift 194 mg (72%) **5** vom Zers.-P. 90–91° erhalten.

$C_{16}H_{15}NO_3$  (269.3) Ber. C 71.36 H 5.62 N 5.20 Gef. C 71.31 H 5.58 N 5.38

IR (KBr):  $\nu_{OH}$  3440 (Schulter);  $\nu_{NH}$  3320;  $\nu_{CO}$  1629/cm.

Erhitzt man **5** unter Reinststickstoff auf 90°, so entsteht unter Abspaltung von *Formaldehyd 1-Methylamino-10-hydroxy-anthron-(9)* (**6**), das durch Vergleich seines Halbstufenpotentials  $E_{1/2}$  (pH 10.9) = -1.30 V und des Schmp. 195° (Zers.) mit authentischem Material<sup>8)</sup> [ $E_{1/2}$  (pH 10.9) = -1.30; Schmp. 196° (Zers.)] identifiziert wurde.

*Reduktion von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon mit Natriumdithionit*: 2.37 g (0.01 Mol) *1-Amino-2-methyl-anthrachinon* wurden in 10 ccm Äthanol und 100 ccm 4proz. *Natronlauge* mit 8 g (0.03 Mol) *Natriumdithionit* unter Stickstoff reduziert. Nach 15 Min. Rühren unter Rückfluß wurde mit Eiswasser gekühlt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Ausb. 2.0 g (89%) *1-Amino-2-methyl-anthron-(9)* (**10**) vom Schmp. 182–183° (Lit.<sup>13)</sup>: 183°).

Der obige Ansatz wurde nach Zusatz von 8.6 ccm (0.1 Mol) 35proz. wäßriger *Formaldehyd*-Lösung wiederholt. Es wurden 1 g Niederschlag isoliert, der überwiegend aus *1-Amino-2-methyl-anthrachinon* neben sehr wenig **10** bestand. Durch Einleiten von Luft in das Filtrat konnte der fehlende Anteil an *1-Amino-2-methyl-anthrachinon* erhalten werden.

#### *Polarographische Messungen*

Als Polarograph wurde der „Polariter PO 4“ (Radiometer Kopenhagen) verwendet. Als Bezugs­elektrode diente eine gesättigte Silber/Silberchlorid-Elektrode, deren Potential gegen die Normalwasserstoffelektrode + 0.197 V und gegen eine Kalomel-Elektrode -0.045 V betrug. Der innere Widerstand der Zelle einschließlich Bezugs­elektrode überschritt in keinem Fall 500  $\Omega$ , so daß eine Korrektur der Halbstufenpotentiale für einen Spannungsabfall nicht notwendig war. Die Meßzelle und die Durchführung der Messungen entsprechen denen in I. c.<sup>5)</sup> Der *Formaldehyd* wurde jeweils vor der Reduktion der Anthrachinone zugegeben.

<sup>13)</sup> H. Römer und W. Link, Ber. dtsh. chem. Ges. 16, 703 (1883).