

Karl Bredereck, Lothar Banzhaf und Ekkehard Koch

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

## Untersuchungen zur Methylierung, Hydroxymethylierung und Aminomethylierung von Anthrachinonen

Aus dem Institut für Textilchemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 8. November 1971)

Bei der Methylierung von 1-Amino-anthrahydrochinon mit Formaldehyd wurde 1-Amino-2-hydroxymethyl-anthrahydrochinon (4) als Zwischenstufe nachgewiesen.

Durch nucleofuge Abgangsgruppen in 2-Stellung substituierte 1-Amino-anthrachinone reagieren mit Formaldehyd bzw. Formaldehyd/primären und sekundären aliphatischen Aminen und Natriumdithionit als Reduktionsmittel zu 2-Hydroxymethyl- (2) bzw. 2-Aminomethyl-substituierten 1-Amino-anthrachinonen (z. B. 8a–d).

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

Studies on the Methylation, Hydroxymethylation, and Aminomethylation of Anthraquinones

As intermediate of the methylation reaction of 1-aminoanthrahydroquinone with formaldehyde 1-amino-2-(hydroxymethyl)anthrahydroquinone (4) is proved. It was found further, that nucleofugic leaving groups in position-2 of 1-aminoanthraquinones were replaced by hydroxymethyl (2) or aminomethyl groups (e. g. 8a–d) on reaction with formaldehyde or formaldehyde/primary and secondary aliphatic amines and sodium dithionite as reducing agent.

In der vorangegangenen Mitteilung<sup>1)</sup> hatten wir über die Reaktion von Anthrahydrochinonen mit Formaldehyd zu 10-Hydroxy-10-hydroxymethyl-anthronen-(9) (z. B. 1) berichtet. Bei 1-Amino-anthrahydrochinon hatten wir neben Bildung von 1 auch die Reaktion zu 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (3) beobachtet.

Eine Ringmethylierung von 1-Amino- und 1-Hydroxy-anthrachinon in 2-Stellung sowie von 2-Hydroxy-anthrachinon in 1-Stellung durch Umsetzung mit Formaldehyd hatten erstmals Marschalk und Mitarbb. beschrieben<sup>2)</sup>. Auch auf die Alkylierung durch andere Aldehyde haben diese Autoren schon hingewiesen. Weitere Ringalky-

<sup>1)</sup> IV. Mittel.: K. Bredereck, L. Banzhaf und E. Koch, Chem. Ber. 105, 377 (1972).

<sup>2)</sup> C. Marschalk, F. Koenig und N. Ourousoff, Bull. Soc. chim. France 3, 1545 (1936); C. Marschalk, ebenda 6, 655 (1939).

<sup>3)</sup> A. T. Peters jr. und A. T. Peters, J. chem. Soc. [London] 1960, 1125.

<sup>4)</sup> C. G. Yates und A. T. Peters, J. chem. Soc. [London] 1965, 626.

<sup>5)</sup> L. Havličková und J. Arient, J. chem. Soc. [London] C 1970, 570.

<sup>6)</sup> J. M. Straley, The Chemistry of Synthetic Dyes, Edit. K. Venkataraman, Vol. III, S. 396, Academic Press, New York and London 1970.

lierungsreaktionen an Anthrachinonen wurden in den letzten Jahren beschrieben<sup>3-6</sup> und ringalkylierte Anthrachinone als Dispersionsfarbstoffe zum Färben von Polyesterfasern vorgeschlagen<sup>7</sup>.

### Zum Mechanismus der Ringmethylierung

Unsere gleichstrom-polarographischen Untersuchungen von 1-Amino-anthrahydrochinon in Gegenwart von Formaldehyd in wäßrigem Äthanol<sup>8</sup>) im pH-Bereich 7–14 hatten gezeigt, daß bis pH 13 in einer reversiblen Reaktion schnell 1-Amino-10-hydroxy-10-hydroxymethyl-anthron-(9) (1) entsteht. Gleichzeitig bildet sich in langsamer irreversibler Reaktion auch 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (3), das als Endprodukt der Umsetzung schließlich quantitativ entsteht<sup>1)</sup>.

Wir haben die Kinetik der Ringmethylierung von 1-Amino-anthrahydrochinon in 0.1 *n* NaOH – die intermediäre Bildung von 1 findet bei diesem pH-Wert nicht statt – polarographisch näher untersucht. Das zunächst aufgenommene Grundpolarogramm zeigt die kathodische Stufe für die Reduktion von 1-Amino-anthrachinon bei –0.83 V. Reduziert man mit Natriumdithionit zu ca. 80–90%, so bildet sich bei gleichem Potential die dem 1-Amino-anthrahydrochinon zukommende anodische Stufe. Während diese Stufe bei Abwesenheit von Formaldehyd mit konstanter Höhe bestehen bleibt, beobachtet man bei Anwesenheit von Formaldehyd eine stetige Abnahme der Anthrahydrochinon-Stufe bis zum völligen Verschwinden und eine entsprechende Zunahme der Anthrachinon-Stufe. Das Endprodukt hat zwar dasselbe Halbstufenpotential wie das eingesetzte 1-Amino-anthrachinon, erweist sich im Dünnschichtchromatogramm jedoch als 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (3). 1-Amino-anthrahydrochinon setzt sich demnach unter Sauerstoffausschluß mit Formaldehyd quantitativ zu 3 um. Die logarithmische Analyse der polarographisch ermittelten Zeit-Umsatzkurve ergab für die Ringmethylierung eine Reaktion erster Ordnung.

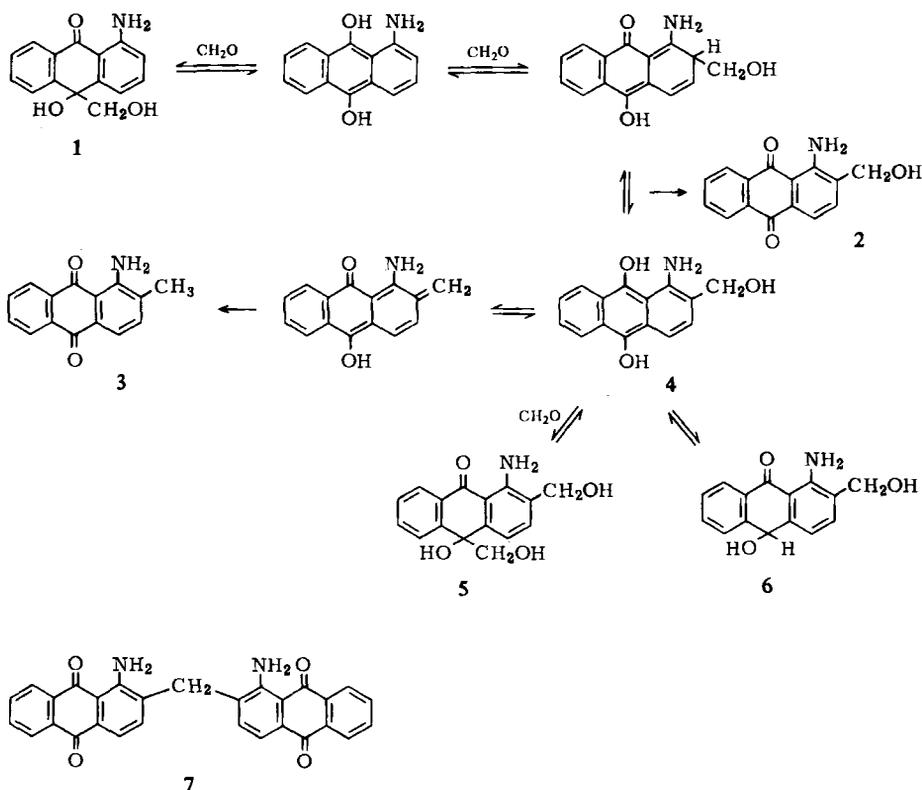
Die Annahme liegt nahe, daß Formaldehyd mit 1-Amino-anthrahydrochinon in einer raschen Reaktion zu einem Zwischenprodukt reagiert, das dann in einer die Gesamtgeschwindigkeit bestimmenden Reaktion in die Methylverbindung 3 übergeht. Das Hydroxymethyl-oxanthron 1 kommt als Zwischenprodukt nicht in Frage. In 0.1 *n* NaOH ist es polarographisch nicht nachzuweisen. Denkbar ist aber die intermediäre Bildung von 1-Amino-2-hydroxymethyl-anthrahydrochinon (4). Hydroxymethyl-anthrahydrochinone konnten bisher als Zwischenprodukte bei den Ringmethylierungsreaktionen noch nicht nachgewiesen werden. Die gefundene Reaktionsordnung ließ aber erwarten, daß nach der primären Addition von Formaldehyd durch Abbruch der Reaktion zu einem geeigneten Zeitpunkt ein Zwischenprodukt zu isolieren sein müßte.

In 0.1 *n* NaOH haben wir unter Stickstoff 1-Amino-anthrachinon reduziert, Formaldehyd zugegeben und nach verschiedenen Zeiten die Reaktion durch Einleiten von Luft unterbrochen und anschließend die Reaktionsmischung dünnschichtchromatographisch untersucht. Unterbricht man die Reaktion nach 5, 20 und 30 Min., so lassen sich wachsende Mengen an 3 neben wenig 1-Amino-anthrachinon nachweisen.

<sup>7)</sup> *Imperial Chemical Industries*, Neth. Appl. 6, 503, 253, C. A. 64, 11355 b (1966).

<sup>8)</sup> Untersuchungen wurden, sofern nicht anders angegeben, immer in 50proz. Äthanol durchgeführt.

Noch eine dritte Verbindung mit einem sehr kleinen  $R_F$ -Wert wurde sichtbar, die allerdings mit zunehmender Reaktionsdauer in ihrer Konzentration abnahm. In hoher Ausbeute (ca. 80%) entsteht diese Verbindung, wenn die Reaktion schon nach 30–60 Sek. abgebrochen wird. Noch kürzere Reaktionszeiten ergeben überwiegend nur das eingesetzte 1-Amino-anthrachinon. Das durch säulenchromatographische Reinigung erhaltene Produkt erwies sich auf Grund der Elementaranalyse, des IR-Spektrums und seines polarographischen Verhaltens als 1-Amino-2-hydroxymethyl-anthrachinon (2). Die Ringmethylierung dürfte demnach tatsächlich über 4 als Zwischenstufe verlaufen, die dann in einer intramolekularen Redoxreaktion, die für die Gesamtreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, in 3 übergeht. Unterbricht man die Reaktion zu einem geeigneten Zeitpunkt durch Einleiten von Luft oder Zugabe von  $H_2O_2$ , so erhält man aus dem Zwischenprodukt 4 die Verbindung 2.



Nach einer kürzlich erschienenen Arbeit<sup>9)</sup> soll als Zwischenprodukt der Ringmethylierung von 1-Amino-anthrachinon 2,2'-Methylen-bis-[1-amino-anthrahydrochinon] entstehen, das dann unter den Reaktionsbedingungen in 3 übergehen soll. Es wurde die Isolierung von 7 nach kurzen Reaktionszeiten beschrieben. Wir konnten dagegen unter entsprechenden Reaktionsbedingungen neben etwas 1-Amino-anthrachinon nur 1-Amino-2-methyl-(3) und 1-Amino-2-hydroxymethyl-anthrachinon (2) nachweisen.

<sup>9)</sup> L. Havlíčková und J. Arient, J. chem. Soc. [London] C 1970, 567.

Wir haben das polarographische Verhalten von **4** etwas näher untersucht. Reduziert man **2** in 0.1*n* NaOH, so tritt zunächst die anodische Stufe von **4** bei 0.81 V auf, die jedoch langsam wieder verschwindet, wobei mit der gleichen Geschwindigkeit die kathodische Stufe von **3** bei -0.83 V erscheint. Im schwächer alkalischen Medium (pH 10.9) beobachtet man polarographisch nach der Reduktion von **2** eine sehr rasche Abnahme (Halbwertszeit = 90 Sek.) der anodischen Stufe von **4** bei -0.78 V bis zu einem Gleichgewichtswert. Mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der diese Stufe abnimmt, erscheint bei negativerem Potential (-1.29 V) eine neue kathodische Stufe. Der Potentialbereich für diese kathodische Stufe zeigt, daß es sich hierbei um die Umlagerung von **4** in die Oxanthronform **6** handeln muß<sup>10</sup>. Das Gleichgewicht  $4 \rightleftharpoons 6$  bleibt jedoch nicht erhalten, da in langsamer Reaktion (Halbwertszeit = 7 Stdn.; 25°) auch im mäßig alkalischen Medium quantitativ aus **4** 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (**3**) entsteht.

Die polarographische Untersuchung von **4** in Gegenwart von Formaldehyd zeigte, daß aus **4** zunächst das Oxanthron **5** entsteht, was sich in der Ausbildung einer kathodischen Oxanthronstufe bei etwas negativerem Potential (-1.36 V; pH 10.9) als bei Abwesenheit von Formaldehyd zu erkennen gibt. Auch das Gleichgewicht  $4 \rightleftharpoons 5$  bleibt nicht bestehen. Langsam bildet sich in quantitativer Reaktion **3**.

Bei der polarographischen Untersuchung von 1-Amino-anthrahydrochinon in Gegenwart von überschüssigem Formaldehyd hatten wir nur die intermediäre Bildung von **1** und nicht von **5** formuliert<sup>1)</sup>. Daß dies tatsächlich zutrifft, zeigt folgende Beobachtung: Reduziert man 1-Amino-anthrachinon ( $c = 5 \cdot 10^{-4} m$ ) in Gegenwart von 4fach molarem Überschuß an Formaldehyd mit einer stöchiometrischen Menge Natriumdithionit bei pH 10.9, so erfolgt eine schnelle Reaktion mit Formaldehyd (Halbwertszeit 18 Sek.). Oxydiert man dann das Reaktionsgemisch nach 60 Sek. durch Einleiten von Luft und untersucht es dünnschichtchromatographisch, so findet man fast ausschließlich wieder 1-Amino-anthrachinon. Das spricht dafür, daß in der Lösung überwiegend das Hydroxymethyl-oxanthron **1** und nicht **5** vorgelegen haben mußte. Im letzteren Fall hätte 1-Amino-2-hydroxymethyl-anthrachinon (**2**) nach der Luftoxydation entstehen müssen. Formaldehyd reagiert demnach schneller in 10-Stellung zu **1** als die Hydroxymethylierung von 1-Amino-anthrahydrochinon in 2-Stellung erfolgt. Eine weitere Umsetzung von **1** mit Formaldehyd zu **5** erfolgt nicht.

Bei 2-Hydroxy- und 2-Amino-anthrahydrochinon hatten wir polarographisch im pH-Bereich 7–14 nur die Umsetzung mit Formaldehyd zu den entsprechenden Hydroxymethyl-oxanthronen nachweisen können<sup>1)</sup>. Eine Ringmethylierung in 1-Stellung findet bei 25° nicht statt. Bei 2-Hydroxy-anthrahydrochinon erfolgt sie jedoch quantitativ bei 90–95°<sup>2)</sup>. Es gelang uns nicht, 2-Hydroxy-1-hydroxymethyl-anthrahydrochinon als Zwischenprodukt der Ringmethylierung nachzuweisen. Unterbricht man die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen und zu verschiedenen Zeiten durch Oxydation, so isoliert man nur 2-Hydroxy-anthrachinon und 2-Hydroxy-1-methyl-anthrachinon. Aus sterischen Gründen scheint die primäre Hydroxymethylierung in 1-Stellung langsamer zu verlaufen als die nachfolgende Redoxreaktion unter Bildung von 2-Hydroxy-1-methyl-anthrachinon. Bei 2-Amino-anthrahydrochinon gelang die Ringmethylierung auch bei 90–100° nicht.

<sup>10)</sup> K. Bredereck, M. Diamantoglou und F. Sommermann, Chem. Ber. **103**, 1748 (1970).

## Hydroxymethylierung

Die Untersuchungen zum Mechanismus der Ringmethylierung von 1-Amino-anthrahydrochinon hatten gezeigt, daß man bei einer Unterbrechung der Reaktion durch Oxydation zu einem geeigneten Zeitpunkt 1-Amino-2-hydroxymethyl-anthrachinon (**2**) isolieren kann. Es interessierte, ob sich **2** auch ohne zusätzliche Luftoxydation bildet, wenn 1-Amino-anthrahydrochinone mit nucleofugen Abgangsgruppen in 2-Stellung eingesetzt werden. Die reduktive Abspaltung solcher Gruppen vom Anthrachinonringsystem ist bekannt und von uns auch polarographisch untersucht worden<sup>9)</sup>. Nach der Addition des Formaldehyds in 2-Stellung sollte sich die nucleofuge Gruppe unter Mitnahme des Bindungselektronenpaares aus der Zwischenstufe abspalten und so direkt **2** entstehen.

Reduziert man 2-Brom-1-amino-anthrachinon in 0.1*n* NaOH in Gegenwart von Formaldehyd mit stöchiometrischer Menge Natriumdithionit unter Stickstoff, so erhält man **2** mit über 90% Ausb.

2-Brom-1-methylamino-anthrachinon wird unter den gleichen Bedingungen in 2-Stellung nicht hydroxymethyliert. Es findet nur eine reduktive Bromabspaltung unter Bildung von 1-Methylamino-anthrachinon statt. Das Ausbleiben der Reaktion dürfte sterische Ursachen haben. Eine Ringmethylierung von 1-Methylamino-anthrachinon ist ebenfalls nicht möglich<sup>1)</sup>.

1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) läßt sich in wäßriger 0.1*n* NaOH in Gegenwart von Formaldehyd durch Reduktion mit stöchiometrischer Menge Natriumdithionit in ausgezeichneter Ausbeute zu **2** umsetzen. Wie auch beim 2-Brom-Derivat erfolgt im schwächer alkalischen Medium (pH ca. 11) überwiegend nur die reduktive Abspaltung der nucleofugen Gruppe unter Bildung von 1-Amino-anthrachinon.

Nach Beendigung unserer Untersuchungen erhielten wir Kenntnis von einer französischen Patentschrift<sup>11)</sup>, in der die Substitution von Sulfogruppen in Amino- und Hydroxy-anthrachinonen durch die Hydroxymethylgruppe auf analoge Weise beschrieben wird.

## Aminomethylierung

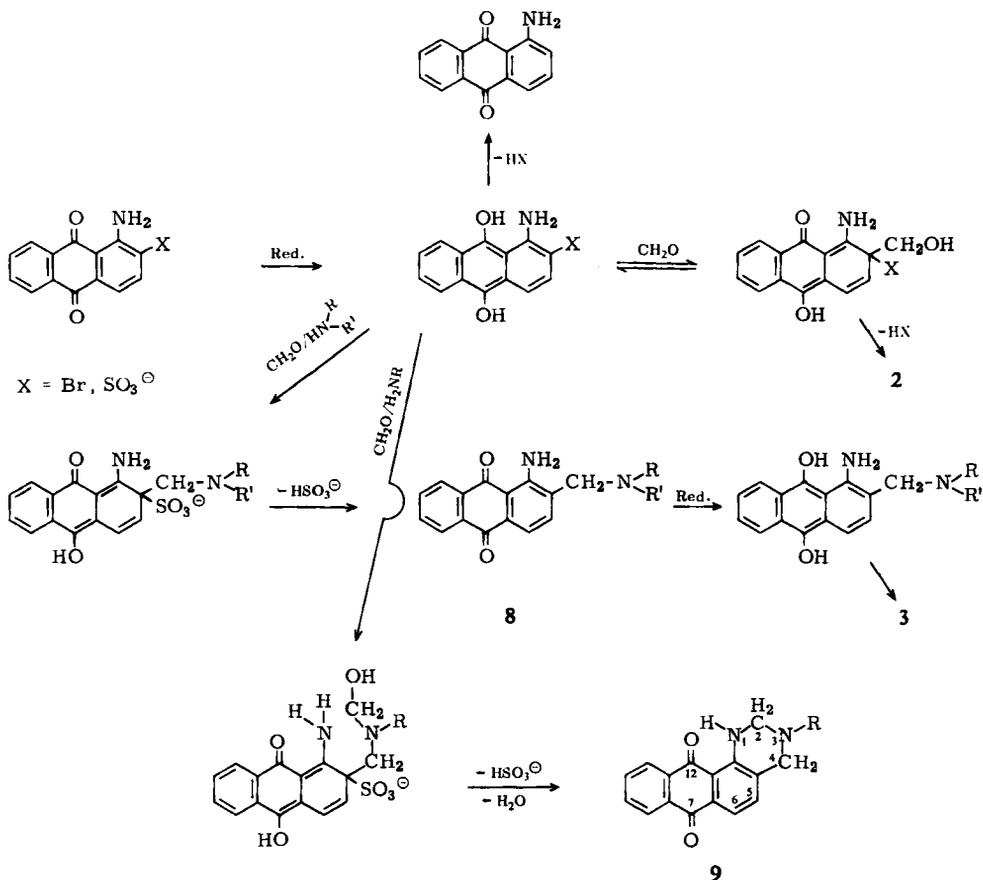
Nach dem glatten Verlauf der Hydroxymethylierung von 1-Amino-anthrachinonen mit reduktiv leicht abspaltbaren Gruppen in 2-Stellung lag es nahe, analog auch Aminomethylierungsreaktionen zu versuchen.

Wir fanden, daß man auf einfache Weise 1-Amino-2-dialkylaminomethyl-anthraquinone **8** erhält, wenn man 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur in Gegenwart von Formaldehyd und sekundären Aminen unter Stickstoff mit äquimolarer Menge Natriumdithionit reduziert<sup>12)</sup>. Aus der tief dunklen Lösung fällt nach kurzer Zeit ein roter Niederschlag aus. In Abhängigkeit vom pH-Wert während der Reaktion enthält der Niederschlag unterschiedliche Mengen an 1-Amino-anthrachinon, 1-Amino-2-hydroxymethyl-anthrachinon (**2**) und den Dialkylaminomethyl-Verbindungen **8**. Letztere entstehen in ausgezeichneten Ausbeuten bei ca. pH 11 (Tab. 1). Ihre Reinheit wurde jeweils dünnschichtchromatographisch überprüft. Gegebenenfalls empfiehlt sich eine säulenchromatographische Reinigung mit Kieselgel als Träger und Benzol bzw. Benzol/Aceton als Elutionsmittel.

<sup>11)</sup> *Imperial Chemical Industries*, Franz. Pat. 1,530,985, C. A. 71, 114151 w (1969).

<sup>12)</sup> *K. Bredereck und L. Banzhaf*, *Tetrahedron Letters* [London] 1970, 4323.

Im stärker alkalischen Medium entsteht neben **8** ein wachsender Anteil **2**, der in 0.1 *n* NaOH bis zu 30–40% der Rohausbeute ausmachen kann. Bei pH-Werten unter 10 beobachtet man verstärkt die Bildung von 1-Amino-anthrachinon.



Tab. I. Dargestellte 1-Amino-2-dialkylaminomethyl-anthrachinone (**8**)

	R	R	Ausb. (%)	Schmp.	$\lambda_{\max}^a)$ (nm)	lg $\epsilon$
<b>8a</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	92	122°	475	3.87
<b>b</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	85°	475	3.87
<b>c</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -		86	118–119°	474	3.88
<b>d</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -O-[CH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> -		84	168–169°	470	3.88

<sup>a)</sup> In Benzol.

Die Struktur der Verbindungen **8** entspricht den Elementaranalysen, den IR-Spektren und den chemischen Eigenschaften. Das IR-Spektrum (KBr) von **8d** zeigt zwei Carbonylbanden bei 1632 und 1663/cm, wie sie auch beim 1-Amino-anthrachinon

aufzutreten. Zwei NH-Valenzschwingungsbanden bei 3295 und 3400/cm beweisen das Vorliegen der primären Aminogruppe in 1-Stellung. Die Aminomethylierung findet also nicht an der NH<sub>2</sub>-Gruppe in 1-Stellung statt.

Reduziert man **8a** in 0.1*n* NaOH mit Natriumdithionit und oxydiert nach 5 Min. wieder, so erhält man es quantitativ zurück. Oxydiert man jedoch erst nach 12 Stdn., so hat sich quantitativ 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (**3**) gebildet.

Versuche, die Aminomethylierung auch mit 1-Amino-anthrahydrochinonen direkt durchzuführen, verliefen im Gegensatz zur Hydroxymethylierung wenig erfolgreich. Wir haben 1-Amino-anthrachinon in 50proz. Äthanol bei pH-Werten zwischen 10 und 14 in Gegenwart von Formaldehyd und Dimethylamin mit Natriumdithionit unter Stickstoff reduziert und nach 5 Min. den Reaktionsansatz durch Einleiten von Luft oxydiert. Als Reaktionsprodukte bei pH 10–12 traten (Dünnschichtchromatogramm) neben 1-Amino-anthrachinon in geringer Menge 1-Amino-2-hydroxymethyl- (**2**) und 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (**3**) und ganz schwach 1-Amino-2-dimethylaminomethyl-anthrachinon (**8a**) auf. In stärker alkalischen Lösungen wurden überwiegend **3** und **2** neben wenig 1-Amino-anthrachinon und sehr wenig **8a** erhalten.

Bei der Umsetzung von 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit überschüssigem Formaldehyd und primären aliphatischen Aminen in Gegenwart von Natriumdithionit gelingen ebenfalls Aminomethylierungsreaktionen. Dabei kommt es jedoch gleichzeitig auch noch zu einem Ringschluß zwischen der eingeführten Aminoalkylgruppe in 2-Stellung und der Aminogruppe in 1-Stellung über eine Methylenbrücke unter Bildung der Verbindungen **9** (Tab. 2).

Tab. 2. Charakteristische Daten der dargestellten Anthrachinone **9**

R	Schmp.	$\lambda_{\max}^a)$ (nm)	lg $\epsilon$	IR-Absorption (KBr) in cm <sup>-1</sup> $\nu_{C=O}$ $\nu_{NH}$ $\nu_{OH}$
<b>9a</b> CH <sub>3</sub>	189–190°	500	3.78	1663, 1624      3308      —
<b>b</b> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	176–177°	505	3.84	1665, 1621      3310      —
<b>c</b> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	140–141°	495	3.88	1660, 1623      3315      —
<b>d</b> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	170–172°	500	3.83	1661, 1624      3305      3700

a) In Methanol.

Die Reaktionsbedingungen, die für die Bildung der Dialkylaminomethyl-Verbindungen **8** optimal sind, eignen sich für die Aminomethylierung mit primären Aminen nicht so gut. Man kann unter diesen Bedingungen verstärkt die Bildung von 1-Amino-anthrachinon beobachten. Bessere Ausbeuten erhält man, wenn die wäßrige Lösung von 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) und des primären Amins mit Reinstickstoff entlüftet, bei 0–5° die wäßrige Formaldehyd-Lösung und anschließend sofort die Natriumdithionit-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung noch einige Zeit auf 45–50° erwärmt wird.

Die Elementaranalysen und die IR-Spektren sichern die Strukturen **9**. Die IR-Spektren von **9** (Tab. 2) zeigen zwei Carbonylbanden, wie sie auch beim 1-Amino-anthrachinon auftreten. Im Gegensatz zum 1-Amino-anthrachinon und den Dialkylaminomethyl-anthrachinonen **8**, die zwei NH<sub>2</sub>-Valenzschwingungsbanden aufweisen, findet man erwartungsgemäß für **9** nur eine NH-Valenzschwingungsbande. Das Fehlen einer OH-Valenzschwingungsbande (Ausnahme **9d**) beweist, daß auch keine Hydroxymethylgruppen vorliegen können.

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

Für die polarographischen Messungen wurde der Polarograph „Polariter PO 4“ (Radiometer Kopenhagen) verwendet. Als Bezugselektrode diente eine gesättigte Silber/Silberchlorid-Elektrode, deren Potential gegen die Normalwasserstoffelektrode  $+0.197\text{ V}$  und gegen eine Kalomelektrode  $-0.045\text{ V}$  betrug.

Eine Korrektur der gemessenen Halbstenpotentiale für einen Spannungsabfall innerhalb der Meßanordnung war nicht erforderlich, da der innere Widerstand der Meßzelle einschließlich der Bezugselektrode  $500\ \Omega$  nicht überschritt. Die Meßzelle bestand aus einem U-förmigen Glasgefäß zur Aufnahme der Probelösung mit ca.  $100\text{ ccm}$  Inhalt und einem leicht gewölbten Deckel mit mehreren eingelassenen Normalschliffen, durch die die Tropfelektrode, die Bezugselektrode, Gaseinleitung, Gasauslaß und eine Injektionsspritze eingeführt wurden. Der Einlaß für die Spritze war mit einer zähen dichtschließenden Wachsfolie verschlossen, durch die mit einer Injektionsspritze die Reduktionslösung oder andere Zusätze unter Luftausschluß eingespritzt werden konnten.

Für die Reduktion der Anthrachinone wurde Natriumdithionit (Merck, für analytische Zwecke), Gehalt jodometrisch mind.  $87\%$ , verwendet. Der zum Entlüften der Probelösung verwendete Reinstickstoff wurde in einer  $1\text{ m}$  langen Säule, die mit BTS Katalysator (BASF) gefüllt war, nachgereinigt.

Die pH-Bestimmungen vor und nach jeder polarographischen Messung wurden mit dem „Knick“-Labor-pH-Meter, Type 260, und mit einer Methrom-Glaselektrode, Type EA 120 UX, durchgeführt.

Eine ausführlichere Beschreibung der Meßanordnung und der polarographischen Messung kann man l. c.<sup>13)</sup> entnehmen.

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

Die eingesetzten Anthrachinone waren technische Muster. Säulenchromatographisch wurden an Kieselgel 1-Amino-anthrachinon (Laufmittel: Benzol/Aceton 20:1) und 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Laufmittel: Benzol/Methanol 8:1) gereinigt. Die anderen Anthrachinone wurden mehrmals aus Äthanol umkristallisiert.

### *1-Amino-2-hydroxymethyl-anthrachinon (2)*

a)  $2.23\text{ g}$  ( $0.01\text{ Mol}$ ) feinpulverisiertes *1-Amino-anthrachinon* wurden in einer Mischung aus  $50\text{ ccm}$  Äthanol,  $10\text{ ccm}$  Wasser und  $15\text{ ccm}$   $1\text{ n}$  NaOH unter Stickstoff suspendiert. Nach Zugabe von  $2.64\text{ g}$  ( $0.01\text{ Mol}$ ) *Natriumdithionit* in  $25\text{ ccm}$   $1\text{ n}$  NaOH und Erwärmen der Reaktionsmischung auf  $60^\circ$  wurde eine tiefrote Lösung erhalten, die wieder auf Raumtemp. abgekühlt wurde. Zu dieser Lösung wurden unter Stickstoff und starkem Rühren  $7.8\text{ ccm}$  ( $0.1\text{ Mol}$ )  $35\text{ proz.}$  wäßrige *Formaldehyd-Lösung* gegeben und die Reaktion nach  $40\text{ Sek.}$  durch Einleiten von Preßluft abgebrochen. Dabei fiel ein roter Niederschlag aus, der abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Das Rohprodukt ( $2.48\text{ g}$ ) wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Aceton (8:1) getrennt. Die ersten Frak-

<sup>13)</sup> K. Brederick, F. Sommermann und M. Diamantoglou, Chem. Ber. **102**, 1053 (1969).

tionen bestanden aus *1-Amino-* und *1-Amino-2-methyl-anthrachinon* (**3**), insgesamt 0.43 g. Die Hauptfraktion ergab nach Umkristallisation aus Aceton 2.02 g (79.8%) **2** vom Schmp. 200–201°.

$C_{15}H_{11}NO_3$  (253.2) Ber. C 71.14 H 4.38 N 5.53 Gef. C 70.55 H 4.62 N 5.41

b) Aus *2-Brom-1-amino-anthrachinon*: Zu 1.51 g (5 mMol) *2-Brom-1-amino-anthrachinon* und 1.95 ccm (25 mMol) 35proz. wäßriger *Formaldehyd*-Lösung in 1 l Äthanol und 500 ccm 0.4 n NaOH wurden unter Stickstoff 1.32 g (5 mMol) *Natriumdithionit* in 5 ccm 1 n NaOH gegeben. Nach 3 Stdn. Stehenlassen unter Stickstoff wurde eingeeengt, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Aus 1.21 g Rohprodukt wurden nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel mit Benzol/Aceton (8 : 1) 1.17 g (92.4%) **2** vom Schmp. 200° erhalten.

c) Aus *1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure*-(2): Zu 3.03 g (0.01 Mol) *1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure*-(2) und 4.3 ccm (0.05 Mol) 35proz. wäßrige *Formaldehyd*-Lösung in 100 ccm 0.1 n NaOH wurden nach Entlüften mit Reinstickstoff 2.64 g (0.01 Mol) *Natriumdithionit* in 20 ccm 0.1 n NaOH gegeben. Aus der tiefroten Lösung fiel ein rotbrauner Niederschlag aus, der nach 1 Stde. abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Ausb. 2.42 g (95.7%) **2**, Schmp. 198°. Aus Aceton Schmp. 200–201°.

*Reduktion von 2 zu 1-Amino-2-methyl-anthrachinon* (**3**): 1.27 g (5 mMol) **2** wurden in 200 ccm Äthanol unter Erwärmen gelöst. Nach Zugabe von 150 ccm 0.2 n NaOH und sorgfältigem Entlüften der Lösung mit Reinstickstoff wurde bei Raumtemp. durch Zugabe von 1.32 g (5 mMol) *Natriumdithionit* in 50 ccm 0.2 n NaOH reduziert. Nach 4 Stdn. wurde eingeeengt, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 1.14 g (96.7%) **3**, Schmp. 204° (Lit.<sup>4</sup>): 202°).

*1-Amino-2-dimethylaminomethyl-anthrachinon* (**8a**): Eine entlüftete Lösung von 3.03 g (0.01 Mol) *1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure*-(2) in 150 ccm Wasser (mit  $Na_2CO_3$  und  $NaHCO_3$  auf pH 10–11 gepuffert) wurde unter  $N_2$  mit 5.6 ccm (0.05 Mol) 40proz. wäßriger *Dimethylamin*-Lösung und 3.9 ccm (0.05 Mol) 35proz. wäßriger *Formaldehyd*-Lösung versetzt und anschließend durch Zugabe von 2.64 g (0.01 Mol) *Natriumdithionit* in 30 ccm 0.1 n NaOH bei Raumtemp. unter Rühren reduziert. Nach vorübergehender Dunkelfärbung der Lösung fiel nach kurzer Zeit ein Niederschlag aus, der nach 1 Stde. Weiterühren (unter Stickstoff) abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Nach Umkristallisation aus wenig Aceton Ausb. 2.6 g (92%) **8a**, Schmp. 122°.

$C_{17}H_{16}N_2O_2$  (280.3) Ber. C 72.84 H 5.76 N 10.00 Gef. C 72.75 H 5.53 N 10.01

*1-Amino-2-diäthylaminomethyl-anthrachinon* (**8b**): 3.03 g (0.01 Mol) *1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure*-(2) wurden wie vorstehend mit 3.65 g (0.05 Mol) *Diäthylamin*, 3.9 ccm (0.05 Mol) 35proz. wäßriger *Formaldehyd*-Lösung und 2.64 g (0.01 Mol) *Natriumdithionit* umgesetzt. Das Rohprodukt der Umsetzung, eine ölige Masse, wurde säulenchromatographisch an Kieselgel mit Benzol/Aceton (10 : 1) gereinigt. Nach Umkristallisation aus wenig Aceton Ausb. 2.76 g (89.5%) **8b**, Schmp. 85°.

$C_{19}H_{20}N_2O_2$  (308.4) Ber. C 73.99 H 6.54 N 9.09 Gef. C 73.23 H 6.21 N 8.58

*1-Amino-2-piperidinomethyl-anthrachinon* (**8c**): 3.03 g (0.01 Mol) *1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure*-(2) wurden wie bei **8a** mit 4.25 g (0.05 Mol) *Piperidin*, 3.9 ccm (0.05 Mol) 35proz. wäßriger *Formaldehyd*-Lösung und 2.64 g (0.01 Mol) *Natriumdithionit* umgesetzt. Der dabei ausgefallene Niederschlag wurde nach Waschen mit Wasser aus wenig Aceton umkristallisiert. Ausb. 2.79 g (86.4%) **8c**, Schmp. 118–119°.

$C_{20}H_{20}N_2O_2$  (320.4) Ber. C 74.97 H 6.29 N 8.75 Gef. C 74.60 H 6.61 N 8.54

*1-Amino-2-morpholinomethyl-anthrachinon (8d)*: 3.03 g (0.01 Mol) *1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2)* wurden wie bei **8a** mit 4.35 g (0.05 Mol) *Morpholin*, 3.9 ccm (0.05 Mol) 35proz. wäßriger *Formaldehyd*-Lösung und 2.64 g (0.01 Mol) *Natriumdithionit* umgesetzt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser gewaschen und aus wenig Aceton umkristallisiert. Ausb. 2.68 g (84%) **8d**, Schmp. 168–169°.

$C_{19}H_{18}N_2O_3$  (322.2) Ber. C 70.79 H 5.63 N 8.69 Gef. C 70.52 H 5.54 N 8.41

*7.12-Dioxo-3-methyl-1.2.3.4.7.12-hexahydro-naphtho[2.3-h]chinazolin (9a)*: Eine entlüftete Lösung von 1.0 g (3.3 mMol) *1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2)* und 1.2 g (16.5 mMol) 40proz. wäßrige *Methylamin*-Lösung wurde bei 0–5° unter  $N_2$  mit 2.5 g (33 mMol) 40proz. wäßrige *Formaldehyd*-Lösung und sofort darauf mit 0.9 g (3.3 mMol) *Natriumdithionit* in 10 ccm 0.1 *n* NaOH versetzt und unter Stickstoff und Rühren nach Entfernen des Kühlbades 45 Min. bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion wurde anschließend 1 Stde. bei 45–50° fortgesetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wurde der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Rohprodukt, 0.70 g, wurde aus Aceton umkristallisiert, wobei 0.1 g eines dunklen Produktes (Zers.-P. 300°) ungelöst blieben. Ausb. 0.45 g (49%) **9a**, Schmp. 185–187°. Nach nochmaliger Umkristallisation aus Aceton Schmp. 189–190°.

$C_{17}H_{14}N_2O_2$  (278.3) Ber. C 73.36 H 5.07 N 10.06 Gef. C 72.71 H 4.62 N 9.52

*7.12-Dioxo-3-äthyl-1.2.3.4.7.12-hexahydro-naphtho[2.3-h]chinazolin (9b)*: 1.0 g (3.3 mMol) *1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2)* wurde wie vorstehend mit 1.5 g (16.5 mMol) 50proz. wäßriger *Äthylamin*-Lösung, 2.5 g (33 mMol) 40proz. wäßriger *Formaldehyd*-Lösung und 0.9 g (3.3 mMol) *Natriumdithionit* umgesetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wurden 0.71 g Rohprodukt, Schmp. 169°, das nach dem Dünnschichtchromatogramm schon weitgehend rein war, abgesaugt. Eine säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel mit Benzol/Aceton (8 : 1) und Umkristallisieren aus Aceton ergaben 0.45 g (47%) **9b**, Schmp. 176–177°.

$C_{18}H_{16}N_2O_2$  (292.3) Ber. C 73.95 H 5.51 N 9.58 Gef. C 74.45 H 6.12 N 10.05

*7.12-Dioxo-3-propyl-1.2.3.4.7.12-hexahydro-naphtho[2.3-h]chinazolin (9c)*: 1.0 g (3.3 mMol) *1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2)* wurde wie bei **9a** mit 0.97 g (16.5 mMol) *Propylamin*, 2.5 g (33 mMol) 40proz. wäßriger *Formaldehyd*-Lösung und 0.9 g (3.3 mMol) *Natriumdithionit* umgesetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wurden die ausgefallenen roten Kristalle abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 0.48 g, Schmp. 129–130°. Im Dünnschichtchromatogramm wird nur **9c** sichtbar. Nach Umkristallisieren aus Aceton Ausb. 0.41 g (40%), Schmp. 140–141°.

$C_{19}H_{18}N_2O_2$  (306.4) Ber. C 74.43 H 5.91 N 9.14 Gef. C 74.38 H 5.81 N 8.76

*7.12-Dioxo-3-[2-hydroxy-äthyl]-1.2.3.4.7.12-hexahydro-naphtho[2.3-h]chinazolin (9d)*: 1.0 g (3.3 mMol) *1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2)* wurde wie bei **9a** mit 1.5 g (25 mMol) *Äthanolamin*, 2.5 g (33 mMol) 40proz. wäßriger *Formaldehyd*-Lösung und 0.9 g (3.3 mMol) *Natriumdithionit* umgesetzt. Der Reaktionsansatz wurde nach Stehenlassen über Nacht i. Vak. zur Trockene eingengt und der klebrige Rückstand mehrmals mit heißem Benzol extrahiert. Aus den vereinigten Benzolextrakten wurden beim Einengen 0.5 g rotes kristallines Produkt vom Schmp. 167–168° erhalten. Im Dünnschichtchromatogramm wird nur eine farbige Komponente sichtbar. Nach Umkristallisieren aus Aceton Ausb. 0.45 g (45%) **9d**, Schmp. 170–172°.

$C_{18}H_{16}N_2O_3$  (308.3) Ber. C 70.10 H 5.24 N 9.09 Gef. C 69.42 H 5.42 N 8.62