

Notizen

Die Tautomerisierung von 2-Aminoanthrahydrochinon

John C. Anderson und Arthur D. Broadbent*

Department of Chemistry, Mount Allison University, Sackville,
New Brunswick, Canada, E0A 3C0

Eingegangen am 19. Juli 1982

The Tautomerism of 2-Aminoanthrahydroquinone

The equilibrium constants for tautomerism of 2-aminoanthrahydroquinone (**5**) to the corresponding 2-amino-9-hydroxy-10-anthrone (**8**) have been measured in aqueous ethanolic buffer solutions of pH 6–14 by DC polarography. In contrast to previous results, the present data closely match those expected from the derived tautomeric equilibrium model.

Das prototrope Gleichgewicht zwischen Anthrahydrochinon (**1**) und dem tautomeren Oxantron (**2**) ist seit den Arbeiten von K. H. Meyer bekannt^{1,2}.



| R | | |
|----------|--------|----------|
| 1 | H | 2 |
| 3 | NHCOPh | 4 |

Solche tautomeren Umlagerungen substituierter Anthrahydrochinone sind unerwünschte Nebenreaktionen in der Küpe beim Färben mit anthrachinoiden Farbstoffen³; z. B. lagert sich bei zu geringer Alkalikonzentration das 1,4-(Dibenzoylamino)anthrahydrochinon **3** leicht in das unlösliche Oxantron **4** um⁴.

In neuerer Zeit ist die Tautomerisierung einer Reihe einfach substituierter Anthrahydrochinone von K. Brederick und Mitarbeitern untersucht worden⁵. Im folgenden beschreiben wir die pH-Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante der Tautomerisierung des 2-Aminoanthrahydrochinons (**5**). Die Resultate sind auf das Gleichgewichtsmodell zurückzuführen und stehen mit den früheren Daten nicht in Einklang.

Gleichgewichtsmodell für die Tautomerisierung

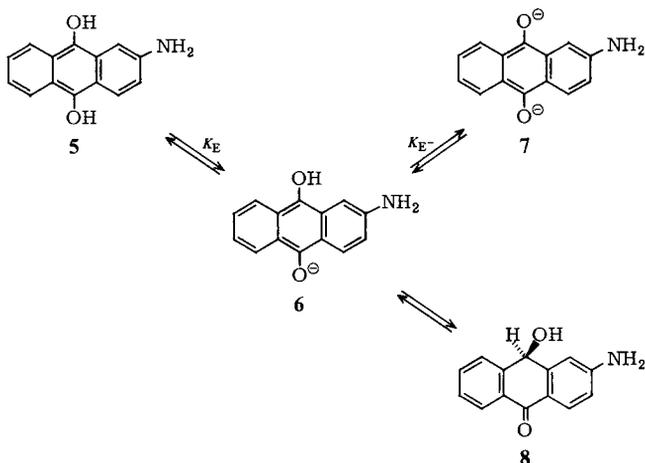
Die prototrope Tautomerie zwischen einem Anthrahydrochinon (Enolform) und einem Oxantron (Ketoform) besteht aus zwei gekoppelten Säure-Base-Gleichgewichten mit dem Enolat-Anion als gemeinsamer konjugierter Base. Das folgende Schema stellt die verschiedenen Dissoziations- und Tautomerisierungsgleichgewichte des 2-Aminoanthrahydrochinons dar. Auf den Unterschied zwischen den zwei Arten von Gleichgewichten ist ausdrücklich hinzuweisen.

Chem. Ber. **116**, 1252–1256 (1983)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983

0009–2940/83/0303–1252 \$ 02.50/0

Nach *Bredereck*⁵⁾ wird die Ketoform als 2-Amino-9-hydroxy-10-anthron (**8**) formuliert. Es ist zu beachten, daß die Struktur **8** wegen der Konjugation der Amino- und Carbonylgruppe bevorzugt wird. Im Gegensatz zu *Bredereck*'s Arbeit ist das Gleichgewicht zwischen dem Monoanion **6** des Anthrahydrochinons und dem Oxanthron **8** nicht als Tautomerisierungsreaktion sondern, richtiger, als Protonenübertragungsprozeß anzusehen.



Für die Bruttogleichgewichtskonstante der Tautomerisierung gilt:

$$K' = \frac{[\mathbf{8}]}{([\mathbf{5}] + [\mathbf{6}] + [\mathbf{7}])}$$

$$= \frac{[\mathbf{8}]}{[\mathbf{5}] (1 + K_E/[\text{H}^+] + K_E \cdot K_{E-}/[\text{H}^+]^2)}$$

Im pH-Bereich 1 – 14 ist das Verhältnis $K_E \cdot K_{E-}/[\text{H}^+]^2$ immer vernachlässigbar, so daß

$$K' = \frac{K_T}{(1 + K_E/[\text{H}^+])}, \quad K_T = \frac{[\mathbf{8}]}{[\mathbf{5}]}$$

Die erwartete pH-Abhängigkeit der Bruttogleichgewichtskonstante K' zeigt Abb. 1. Die früheren Ergebnisse werden dabei mit aufgeführt. Wegen des Widerspruchs zwischen Theorie und Experiment haben wir die Messungen der Gleichgewichtskonstanten für die Tautomerisierung des 2-Aminoanthrahydrochinons wiederholt.

Ergebnisse

Die gepufferten Lösungen des 2-Aminoanthrahydrochinons werden durch Reduktion des entsprechenden Anthrachinons mit Natriumdithionitlösung hergestellt. Die Reduktion wurde amperometrisch durch Registrierung der Abnahme der kathodischen Stufe des Chinons verfolgt. Auf diese Weise konnte die vollständige Reduktion des Chinons ohne Überschuß an polarographisch aktivem Reduktionsmittel erzielt werden. Die Tautomerisierung zur Ketoform wurde in der zeitlichen Abnahme der anodischen Stufe des Anthrahydrochinons erkennbar. Bei Aufstellung des tautomeren Gleichgewichts ließ sich die Anwesenheit des Oxanthrons durch Messung seiner kathodischen Stufe beweisen.

Die kathodische Reduktion des Oxanthrons wird bei einer kinetischen Stufe von negativeren Potentialen begleitet. Die Reduktion der Ketogruppe in **8** liefert ein 9,10-Diol, aus welchem nach Dehydratisierung und Ketonisierung das entsprechende Anthron entsteht. Der Strom der zweiten kathodischen Stufe hängt von den Geschwindigkeiten dieser Reaktionen ab⁶⁾.

Im Falle der kathodischen Stufe des Oxanthrons **8** und der anodischen Stufe des Anthrahydrochinons handelt es sich um diffusionsbestimmte Ströme. Die Konstante K' läßt sich als Verhältnis dieser Diffusionsströme angeben, d. h.

$$K' = \frac{i_8}{(i_5 + i_6 + i_7)}$$

Die Konzentration des Hydrochinons oder des Oxanthrons ist dem diffusionsbestimmten Strom proportional, und die Annahme gleicher Diffusionskonstanten für die verschiedenen Formen in der Tautomerisierungsreaktion führt keine großen Fehler ein. Die Resultate zeigt Abb. 1.

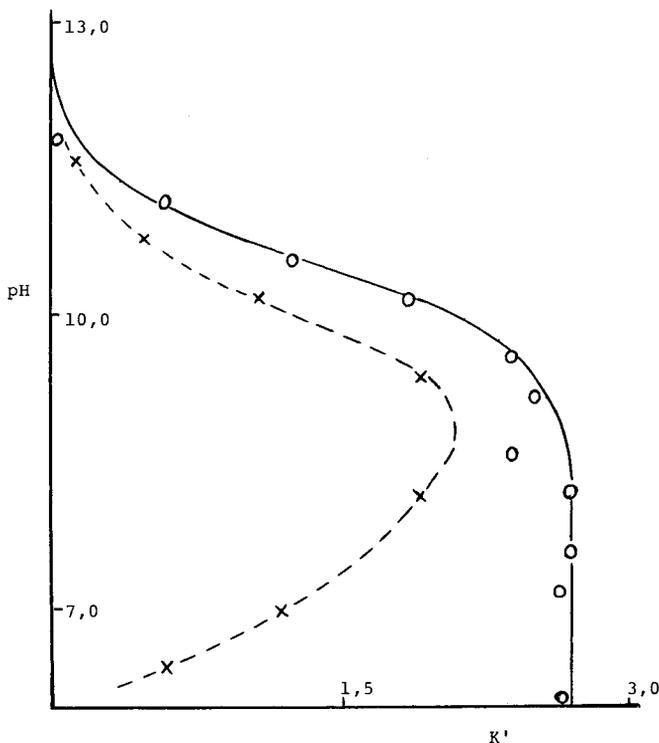


Abb. 1. Die Abhängigkeit von K' vom pH-Wert für die Tautomerisierung des 2-Aminoanthrahydrochinons.

— Experimentelle Daten, \circ Experimentelle Daten, $-\times-$ Resultate von Brederick⁵⁾

Diskussion

Die Resultate zeigen, daß K' nach der vorher abgeleiteten Gleichung vom pH-Wert abhängt. Das Gleichgewichtsmodell erwies sich als signifikant bei der Erklärung des Widerspruchs zwischen den jetzigen und den früheren Resultaten. Im pH-Gebiet $> \text{pH } 9$ stimmt die Form der Kurven der experimentellen Beziehungen zwischen K' und pH mäßig gut überein. Der Unterschied resultiert aus der Tatsache, daß die pH-Werte der alkoholischen Pufferlösungen dieses Versuchs um 0,5 pH-Einheiten höher liegen. Die Abnahme von K' im pH-Bereich 6–8 von *Bredereck*⁵⁾ ließe sich als Protonenübertragungsreaktion zur Aminogruppe des Anthrahydrochinons **5** erklären. Ein solcher Schluß ist aber unwahrscheinlich, weil die meisten aromatischen Amine $\text{p}K_a$ -Werte im Bereich um 4–5 besitzen. Der $\text{p}K_a$ -Wert der Aminogruppe des 2-Aminoanthracens selbst in 50proz. Ethanol/Wasser beträgt 3,4⁷⁾. Unterhalb von pH 9 sind die großen Unterschiede zwischen den zwei Kurven eine Folge der Abnahme der Tautomerisierungsgeschwindigkeit mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration, welche die Konzentration des Anions **6** verringert. Bei pH 7 muß man ungefähr 60 Stunden warten, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Wie das Gleichgewichtsmodell vorhersagt, ist die Tautomerisierung in neutraler Lösung stärker ausgeprägt, aber die Gleichgewichtseinstellung ist, im Gegensatz zur Reaktion bei pH 9–10, äußerst langsam.

Katritzky und *Lagowski*⁸⁾ betonen, daß die Dissoziation einer Säure und ihre Tautomerie klar differenziert werden müssen. *Bredereck* und Mitarbeiter⁵⁾ haben die Tautomerisierung verschiedener substituierter Anthrahydrochinone verglichen. Die von *Bredereck* so bezeichnete Tautomerie zwischen der einfach dissoziierten Form des Anthrahydrochinons **6** und dem Oxantron **8** ist in Wirklichkeit keine Tautomerie sondern ein Gleichgewicht zwischen einer Säure **8** und ihrer konjugierten Base **6**. Die Gleichung für die Gleichgewichtskonstante des letzteren Prozesses mußte die Wasserstoffionenkonzentration beinhalten. *Brederecks* und *Sommermanns* Darstellung der linearen Freie-Energie-Beziehung zwischen den Gleichgewichtskonstanten für die Tautomerie der substituierten Anthrahydrochinone und den *Hammettschen* Werten⁹⁾ beschreibt also nicht den Einfluß der Substituenten auf die Tautomerie sondern auf die Aciditätskonstanten der C–H-Bindungen in den Oxantronen.

Wir danken dem *Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada* für die Unterstützung dieser Forschungsarbeit. Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise durch Chemikalienspenden von der *Ciba AG* (Basel) und auch durch *Marjorie Young Bell Junior Research Fellowships* (Mount Allison University) an die Studenten Lisa Lugtig, Christopher Milley und Mary Secord gefördert.

Experimenteller Teil

2-Aminoanthrahydrochinon wurde durch Säulenchromatographie an Silikagel mit Chloroform gereinigt. Die untersuchten 2-Aminoanthrachinonlösungen bestanden aus 100proz. ethanolischer Chinonstammllösung (50 ml) und wäßriger Pufferlösung, wobei das Gesamtvolumen von 100 ml durch Zusatz von Wasser erreicht wurde. Die Ionenstärke betrug 0,1 M. Durch sorgfältige ampèrometrische Titration einer Anthrachinonlösung (50 ml) mit basischer Natriumdithionitlösung (1 ml) konnte die vollständige Reduktion des Chinons zum Hydrochinon ohne Überschuß an polarographisch aktivem Reduktionsmittel erzielt werden. Alle Messungen wurden unter Stickstoff ausgeführt, wobei die Oxidation des Anthrahydrochinons nie 2–3% überschritt.

Die polarographische Untersuchung dieser Tautomerisierung hat *Bredereck* schon eingehend beschrieben⁵⁾. Als Polarograph wurde das Polarecord E 261 der Metrohm AG mit gesättigter Kalomelektrode verwendet. Die pH-Werte wurden mit dem Beckman-Research-pH-Meter bestimmt.

Die Glaselektrode wurde mit den käuflichen wäßrigen Pufferlösungen kalibriert. Die gemessenen Werte lagen um 0.5 pH-Einheiten über den früheren Messungen⁵⁾.

Es ist zu beachten, daß in Pufferlösungen mit pH >9 die Tautomerisierung zum Oxanthron rasch verläuft, sich aber mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration deutlich verlangsamt. Bei pH 6 wird der Gleichgewichtszustand erst nach ungefähr 3 Tagen erreicht.

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

⁴⁾ S. Coffey, Chem. Ind. (London) **1953**, 1068.

⁵⁾ K. Brederick, F. Sommermann und M. Diamontaglou, Chem. Ber. **102**, 1053 (1969); **103**, 1748 (1970).

⁶⁾ A. D. Broadbent und F. Sommermann, J. Chem. Soc. B, **1967**, 376; **1968**, 519.

⁷⁾ J. J. Elliott und S. F. Mason, J. Chem. Soc. **1959**, 2352.

⁸⁾ A. R. Katritzky und J. M. Lagowski, Adv. Heterocycl. Chem. **1**, 311, 339 (1963).

⁹⁾ K. Brederick und F. Sommermann, Tetrahedron Lett. **1966**, 5009.