

ANTHRACHINONFARBSTOFFE X.*

DEHYDRATISIERENDE CYCLISIERUNG
VON 1-PHENYLAMINOANTHRACHINON
UND SEINER DERIVATE
IN VERDÜNNTER SCHWEFELSÄURE

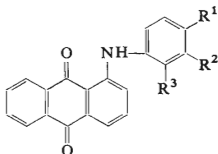
J. ARIENT, V. SLAVÍK, V. KRATOCHVÍL und M. NEPRAŠ

Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitov

Eingegangen am 5. Juni 1970

Es wurde die Cyclisierung von 1-Phenylaminoanthrachinon und einiger seiner Substitutionsderivate in verdünnter Schwefelsäure untersucht. Auf Grund der Meßresultate der Basizität des unsubstituierten 1-Phenylaminoanthrachinons ($pK_{a_1} = -2,75$, $pK_{a_2} = -10,59$) und des Studiums des Einflusses der Schwefelsäurekonzentration und der Substitution der Phenylgruppe dieser Ausgangssubstanz auf die Reaktionsgeschwindigkeit wurde der Mechanismus dieser Cyclisierungsreaktionen, bei denen Ceramidonderivate entstehen, vorgeschlagen.

In unserem Institut befassen wir uns bereits längere Zeit mit der Problematik der Phthaloylcarbazolfarbstoffe. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, daß 1-Phenylaminoanthrachinonderivate bei Einwirkung von sauren Cyclisierungsmitteln vorwiegend Ceramidonderivate ergeben, während Phthaloylcarbazolderi-



- I, $R^1 = R^2 = R^3 = H$
 II, $R^1 = CH_3$, $R^2 = R^3 = H$
 III, $R^1 = Cl$, $R^2 = R^3 = H$
 IV, $R^1 = NH_2$, $R^2 = R^3 = H$
 V, $R^1 = NO_2$, $R^2 = R^3 = H$

- VI, $R^2 = CH_3$, $R^1 = R^3 = H$
 VII, $R^2 = Cl$, $R^1 = R^3 = H$
 VIII, $R^2 = NH_2$, $R^1 = R^3 = H$
 IX, $R^2 = NO_2$, $R^1 = R^3 = H$
 X, $R^3 = Cl$, $R^1 = R^2 = H$

* IX. Mitteilung: diese Zeitschrift 35, 2510 (1970).

vate nur in Spezialfällen entstehen, die durch die Struktur der Ausgangsverbindung, die Zusammensetzung des Cyclisierungsmittels und die Reaktionsbedingungen eng spezifiziert sind¹. Da der Bildungsmechanismus der Ceramidonine bisher nicht beschrieben wurde, untersuchten wir jetzt diese Reaktion eingehender.

Als Cyclisierungsmittel wählten wir verdünnte Schwefelsäure, weil nach den Literaturangaben^{2,3} und den Stoffbilanzversuchen ihre Wirkung spezifisch ist und man bei ihrer Anwendung die Reaktion in Lösung vornehmen kann. Als Modell-Ausgangsverbindungen wählten wir die 1-Phenylaminoanthrachinonderivate *I-X*, wobei ihre Auswahl nach dem Gesichtspunkt erfolgte, daß diese Verbindungen womöglich sowohl typische positive als auch typische negative Substituenten enthalten sollen. Nicht aufgenommen in diese Verbindungsreihe wurden Methoxyderivate, die während des Cyclisierungsverlaufes die Methylgruppen abspalten⁴, und Hydroxyderivate, deren Darstellung in hinreichend reinem Zustand uns nicht gelang.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Stoffe und Methoden

Die Darstellung der Ausgangssubstanzen und der authentischen Ceramidoninpräparate wurde in der vorhergehenden Mitteilung¹ beschrieben und dort auch ihre physikalischen Konstanten aufgeführt. Die angewandten Schwefelsäurelösungen wurden aus 96%iger analysenreiner Schwefelsäure bereitete und ihre genauen Konzentrationen azidimetrisch bestimmt.

Die Absorptionsspektren der untersuchten Substanzen wurden mit dem registrierenden Spektrophotometer Unicam SP 700 aufgenommen und die kinetischen Messungen mit einem Hilger-Uvispek-Spektrophotometer ausgeführt. In beiden Fällen wurden Quarzküvetten von 10 mm Schichtdicke mit Schliffverschluß verwendet.

Arbeitsgang

Die kinetische Messung der dehydratisierenden Cyclisierung von 1-Phenylaminoanthrachinon wurde, wie folgt, vorgenommen. In einem Thermostaten befindlichen und mit Rückflußkühler und Rührer versehen 600 ml Dreihalskolben wurden 245 ml verdünnte Schwefelsäure auf die gewählte Temperatur gebracht und dann eine frisch bereitete Lösung von 50 mg 1-Phenylaminoanthrachinon (0,1675 mmol) in 5 ml 96%iger Schwefelsäure rasch zugefügt. In geeignet gewählten Zeitintervallen wurden aus dem Reaktionsgemisch annähernd 2 ml Proben entnommen, in denen die Reaktion durch rasche Unterkühlung abgebrochen wurde. Nach Temperieren auf Normaltemperatur wurde genau 1 ml in einen 10 ml Meßkolben pipettiert und mit 96%iger Schwefelsäure zur Marke aufgefüllt. Nach Verrühren und Temperieren auf 20°C wurde die Konzentration des gebildeten Ceramidonins durch Messung der Extinktion der einzelnen Lösungen im Spektralbereich um 500 nm bestimmt, in dem lediglich das gebildete Ceramidonin absorbiert. In gleicher Weise wurde die dehydratisierende Cyclisierung der 1-Phenylaminoanthrachinonderivate *II-X* untersucht. Die Messungen wurden bei den in Tabelle II aufgeführten Wellenlängen vorgenommen. Die genaue Schwefelsäurekonzentration im Reaktionsmedium wurde azidometrisch bestimmt. Während der kinetischen Messung wurde die gewählte Reaktionstemperatur des Reaktionsgemisches mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant gehalten.

Die erhaltenen Resultate wurden mit Hilfe eines Standardprogramms statistisch ausgewertet und die Berechnung mit der Rechenmaschine NE 803 ausgeführt. Zu Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurde die Beziehung für monomolekulare Reaktionen⁵ herangezogen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Voraussetzung für die Deutung der Cyclisierungsreaktionen von 1-Phenylaminoanthrachinon und seiner Derivate ist die Klärung der azidobasischen Gleichgewichte dieser Substanzen im Bereich der H_0 -Werte, die der Konzentration der für die Cyclisierung angewandten Säuren entsprechen.

Abb. 1 zeigt die Absorptionsspektren von 1-Phenylaminoanthrachinon in Methanol 1, 77,5%iger 2 und 98%iger Schwefelsäure 3. Beim Übergang von Methanol zu 77,5%iger Schwefelsäure kommt es im Spektrum von 1-Phenylaminoanthrachinon zum Verschwinden der ersten Absorptionsbande. Da den ersten Absorptionsbanden der Anthrachinonaminoderivate offenbar die Ladungsübertragung vom Stickstoffatom zum Anthrachinonskelett zugeordnet ist, läßt sich folgern, daß in 77,5%iger Schwefelsäure Protonierung des 1-Phenylaminoanthrachinons in die erste Stufe u.z.w. vornehmlich am Stickstoffatom eintritt. Dadurch wird die Konjugation des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms mit dem Skelett aufgehoben. Das so protonierte 1-Phenylaminoanthrachinon weist ein dem Spektrum des unsubstituierten Anthrachinons sehr ähnliches Absorptionsspektrum auf, und demnach ist der induktive Effekt der $C_6H_5NH_2^{(+)}$ -Gruppe sehr gering (Abb. 2). Aus unseren Erwägungen

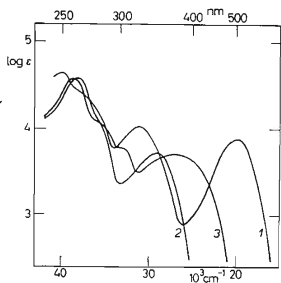


ABB. 1

Absorptionsspektrum von 1-Phenylaminoanthrachinon in 1 Methanol, 2 77,5%iger H_2SO_4 und 3 98,0%iger H_2SO_4

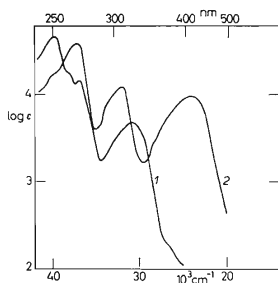


ABB. 2

Absorptionsspektrum von Anthrachinon in 1 Methanol und 2 95,6%iger H_2SO_4

gen können wir die Existenz des Gleichgewichtes $Ia \rightleftharpoons Ib$ nicht auszuschließen, das offensichtlich auf die Seite der am Stickstoff protonierten Form (Ia) verschoben ist. Mit Anstieg der Schwefelsäurekonzentration erfolgt bathochrome Verschiebung der Bande im Bereich von 350 nm. In 98%iger Schwefelsäure liegt das Maximum dieser Bande bei 370 nm und in 99,5%iger Schwefelsäure bei 404,9 nm. Aus der Analogie zu den Absorptionsspektren von protoniertem Anthrachinon^{6,7} ist anzunehmen, daß die Verschiebung dieser Bande mit der Protonierung von 1-Phenylaminoanthrachinon in die zweite Stufe u.zw. an einem der Carbonylsauerstoffatome zusammenhängt.

Durch Messung der Extinktion bei 505 nm im System wasserfreie Schwefelsäure-wasserfreie Essigsäure in Abhängigkeit von H_0 wurde die Gleichgewichtskonstante der 1-Phenylaminoanthrachinon-Protonierung in die erste Stufe ($pK_{a1} = -2,75$) und durch Messung der Extinktion bei 306 und 406,5 nm im System Schwefelsäure-Wasser in Abhängigkeit von H_0 die Gleichgewichtskonstante der 1-Phenylaminoanthrachinon-Protonierung in die zweite Stufe bestimmt ($pK_{a2} = -10,59$)⁸.

Das eigentliche Studium des Cyclisierungsverlaufes war erst nach Ausarbeitung der spektroskopischen Bestimmung der Ceramidoninderivate neben dem eingesetzten Arylaminoanthrachinon möglich. Die Absorptionsspektren von Ceramidonin in Methanol und in 70%iger und 95%iger Schwefelsäure sind in Abb. 3 dargestellt. Zur Verfolgung des Verlaufes der dehydratisierenden Cyclisierung wurde die Extinktion von Proben des Reaktionsgemisches in ca. 94%iger Schwefelsäure im Spektralbereich verfolgt, in dem bloß das gebildete Ceramidonin der zweifach protonierten Form absorbiert.

Eingehend wurde der Einfluß der Schwefelsäurekonzentration und der Temperatur auf die Geschwindigkeit der dehydratisierenden Cyclisierung von 1-Phenylaminoanthrachinon zu Ceramidonin untersucht. Aus den erhaltenen Resultaten (Tab. I) ist zu ersehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zunimmt und

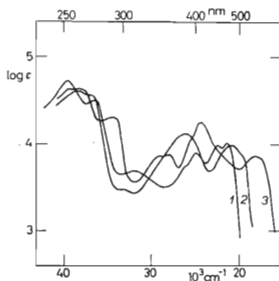


ABB. 3

Absorptionsspektrum von Ceramidonin in
1 Methanol, 2 70%iger H_2SO_4 und 3 95%iger
 H_2SO_4

im untersuchten Schwefelsäure-Konzentrationsbereich (57,2–81,1%) praktisch unabhängig von der H_2SO_4 -Konzentration ist. Aus den gefundenen pK_{a1} - (Protonierung am Stickstoff) und pK_{a2} -Werten (Protonierung am Sauerstoff) geht hervor, daß 1-Phenylaminoanthrachinon in 57,2%iger Schwefelsäure zu 96% in die erste Stufe und zu $1 \cdot 10^{-4}\%$ in die zweite Stufe und in 81,1%iger Schwefelsäure praktisch zu 100% in die erste Stufe und zu etwa 0,1% in die zweite Stufe protoniert ist. Bei der untersuchten dehydratisierenden Cyclisierung ist also die reaktive Form das einmal protonierte 1-Phenylaminoanthrachinon, wobei man im Hinblick auf die Deutung des Reaktionsmechanismus und des Substituenteneffektes voraussetzen muß, daß die am Sauerstoff protonierte Form *Ib* cyclisiert, obwohl sie im System nur in sehr

TABELLE I

Einfluß der Schwefelsäurekonzentration und der Temperatur auf die Cyclisierungsgeschwindigkeit von 1-Phenylaminoanthrachinon

H_2SO_4 -Konzentration, %	Temperatur °C	$k \cdot 10^5$ min ⁻¹
57,2	110	11,0
63,7	110	8,8
72,5	110	7,6
75,6	110	7,4
81,1	110	7,0
72,5	98	1,7
72,5	130	41,2

TABELLE II

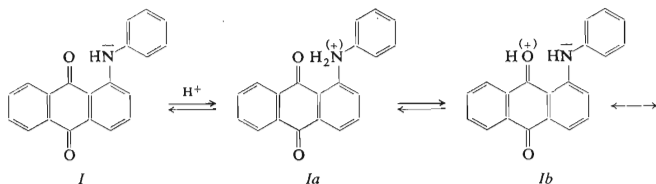
Cyclisierungsgeschwindigkeit der 1-Phenylaminoanthrachinon-Substitutionsderivate in 72,5%iger Schwefelsäure bei 110°C

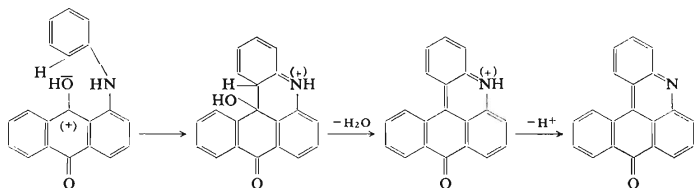
Verbindung	λ_{max} , nm	$k \cdot 10^5$, min ⁻¹
1-Phenylaminoanthrachinon (<i>I</i>)	549,5	7,6
1-(4-Tolylamino)anthrachinon (<i>II</i>)	581,4	7,1
1-(3-Tolylamino)anthrachinon (<i>VI</i>)	546,4	37,5
1-(4-Chlorphenylamino)anthrachinon (<i>III</i>)	580,0	3,0
1-(3-Chlorphenylamino)anthrachinon (<i>VII</i>)	537,0	22,4
1-(2-Chlorphenylamino)anthrachinon (<i>X</i>)	570,0	10,2
1-(4-Aminophenylamino)anthrachinon (<i>IV</i>)	510	2,5
1-(3-Aminophenylamino)anthrachinon (<i>VIII</i>)	—	0,0

geringer Menge vorliegt. Falls die reaktive Form bei der Cyclisierung das zweifach protonierte 1-Phenylaminoanthrachinon wäre, würde sich der Konzentrationsunterschied dieser Form in 57,2%iger und 81,1%iger Schwefelsäure in umgekehrter Weise auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken, als dies die erhaltenen Resultate zeigen. Unsere Bemühungen, den Einfluß der Konzentration der einmal protonierten Form des 1-Phenylaminoanthrachinons auf die Geschwindigkeit der dehydratisierenden Cyclisierung zu ermitteln, waren nicht erfolgreich, da die kinetischen Messungen im pK_{a1} -Bereich nicht ausgeführt werden konnten, weil im System Schwefelsäure-wasserfreie Essigsäure bei 110°C rasche Sulfurierung eintrat und im System Schwefelsäure-Wasser die geringe Löslichkeit in verdünnter Schwefelsäure (55%) die kinetische Messung unmöglich machte. Die Sulfurierungsreaktionen verhinderten auch die Ausführung der kinetischen Messung bei höherer Schwefelsäurekonzentration im Reaktionsmedium (über 81,1%).

Die Cyclisierungs-Geschwindigkeitskonstanten der untersuchten 1-Phenylaminoanthrachinon-Substitutionsderivate sind in Tabelle II aufgeführt. Aus dem Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der beiden Methylderivate *II* und *VI* geht hervor, daß die positive Substitution in *p*-Stellung zum substituierten Wasserstoffatom (in *m*-Stellung zur Iminogruppe) die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend erhöht. Wir setzen nämlich voraus, daß bei der Cyclisierung von *m*-phenylsubstituierten 1-Phenylaminoanthrachinonderivaten 3-substituierte Ceramidinderivate entstehen, da die Bildung des 1-Isomeren aus sterischen Gründen weniger wahrscheinlich ist. Umgekehrt verringert die negative Substitution in *m*-Stellung zur Iminogruppe (in *p*-Stellung zum Reaktionszentrum) die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich stärker als Substitution der Phenylgruppe in 4-Stellung. Als Beispiel sei auf die Cyclisierungsgeschwindigkeitskonstanten der beiden Aminoderivate verwiesen, deren Aminogruppen im Reaktionsmedium protoniert sind, so daß sie den Reaktionsverlauf wie stark negative Substituenten beeinflussen. Ähnlich verhalten sich die beiden Nitroderivate *V* und *IX*, von denen das erste Derivat unter den Reaktionsbedingungen langsam zu Ceramidin cyclisiert (die Reaktion ist nicht eindeutig und wurde deshalb nicht kinetisch verfolgt), während das zweite Derivat überhaupt nicht cyclisiert.

Auf Grund der angeführten Befunde kann man den Verlauf der Ceramidinbildung durch dehydratisierende Cyclisierung der Arylaminoanthrachinone in verdünnter Schwefelsäure durch folgendes Schema veranschaulichen:





Beim Vergleich mit den Hammettschen σ -Konstanten⁹ treten zwei Anomalien auf. Einmal die kleinere Cyclisierungsgeschwindigkeit des Methylderivats *II*, zum anderen die große Cyclisierungsgeschwindigkeit des Chlorderivats *VII*, beide gegenüber der Cyclisierungsgeschwindigkeit der unsubstituierten Verbindung. Diese beiden Anomalien lassen sich erklären, wenn man voraussetzt, daß die Substitution am Aryl die Cyclisierungsgeschwindigkeit nicht nur durch ihre Wirkung auf die Verteilung der Elektronendichte an der Phenylgruppe beeinflusst, sondern auch durch die Verschiebung des Gleichgewichtes der beiden verschieden protonierten Formen der Ausgangsverbindung. Der Methylsubstituent in *p*-Stellung zur Iminogruppe erhöht ihre Basizität [$\sigma(p\text{-CH}_3) = -0,170$], wodurch er das für die Reaktion bereits ungünstige Gleichgewicht weiter zuungunsten der reaktiven Form verschiebt. Die Erhöhung der Elektronendichte im Reaktionszentrum [$\sigma(m\text{-CH}_3) = -0,086$] kompensiert diesen Einfluß nur teilweise. Chlor in *p*-Stellung zur Iminogruppe verringert zwar ihre Basizität [$\sigma(p\text{-Cl}) = +0,226$], aber dieser Effekt wird durch den starken induktiven Effekt auf die reagierende *m*-Stellung überkompensiert [$\sigma(m\text{-Cl}) = +0,373$]. Demgegenüber verringert Chlor in *m*-Stellung zur Iminogruppe ihre Basizität in größerem Maß als im Fall des vorstehenden zweiten Isomeren, und außerdem ist der im Reaktionszentrum (in *p*-Stellung) sich auswirkende negative Effekt wesentlich kleiner.

LITERATUR

1. Arient J., Slavík V.: diese Zeitschrift 34, 3576 (1969).
2. Farbenfabriken Bayer: DRP 126 444 (1900).
3. Decker H., Schenk C.: Ann. 348, 242 (1906).
4. Cook A. H., Wadington W.: J. Chem. Soc. 1945, 402.
5. Van Senden K. G., Koning H. N.: Rec. Trav. Chim. 81, 52 (1962).
6. Kozlov V. V., Kolesnik I. A., Kazicyna L. A.: Teoret. Exper. Chim. 1, 452 (1965).
7. Ovčárenko I. E., Vinogradova N. P.: Teoret. Exper. Chim. 2, 687 (1966).
8. Nepraš M., Kratochvíl V.: diese Zeitschrift, im Druck.
9. Wiberg K. B.: *Physical Organic Chemistry*, S. 410. Wiley, New York 1964.

Übersetzt von M. Wichsová.