

ANTHRACHINONFARBSTOFFE XVI.*

METHYLIERUNG, HYDROXYMETHYLIERUNG
UND AMINOMETHYLIERUNG IN DER 1-AMINOANTHRACHINON-REIHE

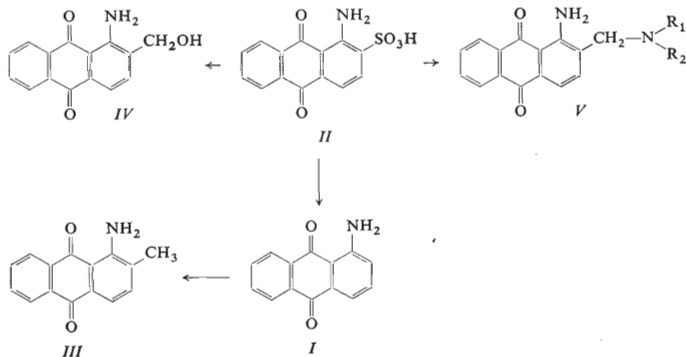
L. HAVLÍČKOVÁ

Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice - Rybitví

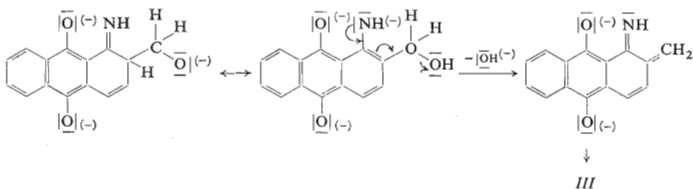
Eingegangen am 18. Juli 1972

1-Amino-2-methylanthrachinon entsteht durch Behandlung einer Lösung des Natriumsalzes des Leukoderivats des 1-Aminoanthrachinons (*I*) mit Formaldehyd auch im Fall, bei dem die Bildung dieser Verbindung in situ aus 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (*II*) erfolgt. Verbindung *II* ist eine Quelle für 1-Amino-2-hydroxymethylanthrachinon und 1-Amino-2-alkylaminomethyl- bzw. 1-Amino-2-dialkylaminomethylanthrachinon und reagiert in unreduzierter Form.

Vor einiger Zeit haben wir uns mit der Reaktion befaßt, bei der durch Behandlung von 1-Aminoanthrachinon (*I*) in Form der wäßrigen Natriumsalzlösung des Anthrahydrochinonderivats *I* mit Formaldehyd Substitution des Anthrachinonskeletts in 2-Stellung unter Bildung von 1-Amino-2-methylanthrachinon (*III*) erfolgt¹. In einem Patent² wird die Darstellung von 1-Amino-2-hydroxymethylanthrachinon (*IV*) beschrieben, wobei aber als Ausgangsverbindung die gut lösliche 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (*II*) angewendet wird.



* XV. Mitteilung: diese Zeitschrift 37, 1900 (1972).



In der vorliegenden Arbeit orientierten wir uns auf den Vergleich der beiden Reaktionstypen hinsichtlich der Reaktionsbedingungen und ferner auf die Darstellung der Mannichbasen vom Typus *V* aus 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure in aliphatischem Amin-Milieu. Die Marschalk-Reaktion von 1-Aminoanthrachinon, d. i. dessen Methylierung mit Formaldehyd in Stellung 2, wird in stark alkalischem Milieu bei Anwesenheit starker Reduktionsmittel, meist Natriumdithionit, bewerkstelligt. In diesem Milieu geht bei Temperaturen über 40°C das unlösliche 1-Aminoanthrachinon als Natriumsalz des Leukoderivats in Lösung. Auch das Reaktionsprodukt *III* bleibt als Leukoderivat in Lösung und wird schließlich durch Oxydation mit Luftsauerstoff isoliert. In dieser Weise läßt sich reines 1-Amino-2-methylantraquinon *III* mit quantitativer Ausbeute bereiten (siehe experimenteller Teil, grundlegender Versuch B; Tab. I, Versuch 8). Für die Reaktion schlugen wir¹ den Mechanismus vor, bei dem sich im Stadium der Leukoform des Additionszwischenproduktes, nach Umlagerung des Protons zum Sauerstoffatom, die Hydroxylgruppe von der Methylolgruppe absplattet und sich die gebildete Methylenverbindung, nach Entfernung des überschüssigen Reduktionsmittels, intramolekular umlagert unter Bildung der Verbindung *III*.

Bei der Reaktion von Formaldehyd mit 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (*II*) nach dem Verfahren gemäß Patent² werden zur alkalisch-wäßrigen Lösung der Verbindung *II* Natriumdithionit in annähernd äquimolekularer Menge und ein etwa zehnfacher molarer Formaldehyd-Überschuß zugefügt (siehe experimenteller Teil, Grundversuch A; Tab. I, Versuch 1). Die Menge des bei diesem Verfahren angewandten Reduktionsmittels reicht nicht zur Überführung der vorhandenen Anthrachinonverbindungen in die Leukoform aus, wirkt aber auf die Abspaltung des Substituenten in 2-Stellung günstig. Diese Wirkung von Natriumdithionit ist bekannt und wird in der Industrie zur Desulfurierung von Anthrachinon- α -aminoderivaten bei der Erzeugung von Dispersionsfarbstoffen benutzt. Durch diese Wirkung erklären wir uns die Bildung der Verbindung *I* neben den weiteren Produkten bei der Verküpfung der Substanz *IV*. Das sich bildende unlösliche Produkt *IV* scheidet sich während der Reaktion augenblicklich in chinoider Form aus dem Reaktionsgemisch aus. Bei Abwesenheit von Formaldehyd kommt es bei Temperaturen über 20°C bloß zur Abspaltung der Sulfogruppe vom Anthrachinonring. Wenn die übrigen Bedingun-

gen dem Verfahren A entsprechen, scheidet sich wieder ein unlösliches Produkt aus dem Reaktionsgemisch in chinoider Form aus, das diesmal 1-Aminoanthrachinon (*I*) ist (siehe Tab. I, Versuch 7). Diese Substanz erfährt unter den Patentbedingungen keine Änderung (Tab. I, Versuch 9). Bei Anwendung des Verfahrens B auf die Sulfonsäure *II* verläuft die Abspaltung der Sulfogruppe sehr glatt (Tab. I, Versuche 2–4). Die Desulfurierung verläuft leicht bereits bei 20°C, während die Methylierung des gebildeten Leukoderivats in bedeutendem Ausmaß erst bei einer Temperatur von über 40°C vor sich geht. Bei Anwesenheit von Natriumdithionit kommt es praktisch nicht zur Abspaltung der Sulfogruppe, und dies nicht einmal bei verlängerter Reaktionszeit und einer Temperatur von 60°C (Tab. I, Versuche 5 und 6). Dies gilt auch für die Substitution der Sulfogruppe durch kohlenstoffhaltige Reste. Während wir die Marschalk-Methylierung des 1-Aminoanthrachinon-Leukoderivats zu den

TABELLE I

Reaktion der 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (*II*) mit Formaldehyd

Ver- such	Verfahren ^c	mol Reagens/mol Ausgangsverb.			Anfangs- temperatur °C	Reaktions- temperatur °C	Haltezeit bei der Reaktions- temper. St.	Zusammensetzung des Produktes, % ^a			
		NaOH	Na ₂ S ₂ O ₄	CH ₂ O				<i>I</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	
1	A	13,6	1,2	11	0	60	1	●	—	+	
2	B	13,85	2	2	—	60	1	+	+	—	
3	B	13,85	2	2	0	0	1	●	—	●	
							20	+	●	●	
							40	+	+	●	
							60	+	+	●	
4	B	13,85	2	2	0	0	2	●	—	●	
							20	2	81	4,5	●
							40	2	77	11	●
							60	2	22	68	●
5	A	13,6	—	11	0	60	1	—	—	●	
6	A	13,6	—	11	40	60	6	●	●	●	
7	A	13,6	—	—	20	20	1	—	—	—	
							1	+	—	—	
							1	+	—	+	
							1	+	—	87	
8	B ^b	13,85	2	2	30	60	1	●	+	—	
9	A ^b	13,6	1,2	11	0	60	1	+	—	—	

^a Die Produktzusammensetzung wurde aus den Chromatogrammen photokolorimetrisch bestimmt; die qualitativen Angaben wurden chromatographisch erhalten. ^b Die Ausgangsverbindung war 1-Aminoanthrachinon (*I*). ^c Siehe experimenteller Teil. ● Spuren.

Additionsreaktionen vom Typus der Lederer–Manasse-Kondensation reihen, setzen wir bei der Hydroxymethylierung und Desulfurierung der 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (II) voraus, daß es sich um eine kationoide Substitution der Sulfo-Gruppe im ersten Fall durch einen kohlenstoffhaltigen Substituenten und im zweiten Fall durch ein Proton handelt, da die negative Ladung des Anions der in wäßrig-alkalischer Lösung dissoziierten Sulfo-Gruppe ihre Abspaltung aus der 2-Stellung ohne Elektronenpaar erleichtert.

Eine Übersicht der Versuche, aus denen die angeführten Befunde hervorgehen, gibt Tabelle I. In ihr sind die negativ verlaufenden Versuche unter Anwendung von Acetaldehyd anstelle von Formaldehyd nicht enthalten. Die Bereitung der Mannichbasen V aus 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure (II) war erfolgreich unter analogen Bedingungen wie bei der Hydroxymethylierung (d.i. gemäß Verfahren A), und je nach der Art des angewandten Amins wurden die betreffenden Basen Verhalten,

TABELLE II
Mannichbasen V

Ver- bindung	R ₁ R ₂	Smp., °C	R _F ^a	λ _{max} (Äthanol) nm	Gefunden/Berechnet		
					% C	% H	% N
Va	H CH ₃	175–177 Toluol	0,24	495,0	72,20	5,00	9,92
					72,16	5,30	10,51
Vb	H (CH ₃) ₂ CH	140–142 Benzol	0,41	476,2	73,55	5,88	9,17
					73,46	6,16	9,52
Vc	H CH ₃ (CH ₂) ₃	118–119 Äthanol	0,51	500,0	74,48	6,34	8,67
					74,00	6,54	9,08
Vd	H Cyclohexyl	151–151,5 Äthanol	0,48	505,1	75,70	6,40	8,11
					75,42	6,63	8,38
Ve	CH ₃ CH ₃	125–128 Äthanol	0,49	469,5	72,58	5,90	9,73
					72,84	5,75	9,99
Vf	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	94– 95 Benzol	0,65	478,5	74,31	6,80	9,35
					74,00	6,54	9,08
Vg	HO(CH ₂) ₂ HO(CH ₂) ₂	155–156,5 Äthanol	0,09	480,8	66,70	5,82	8,10
					67,05	5,91	8,23

^a Chromatographiert an der Silicagelfertigplatte der Handelsmarke Silufol unter Entwicklung mit Hexan–Aceton–Mischung 3 : 1.

die mit einer kleineren oder größeren Menge Substanz *IV* verunreinigt waren. Die Isolierung der Basen *V* wurde am besten durch fraktionierte Kristallisation bewerkstelligt, denn bei der säulenchromatographischen Trennung an Al_2O_3 erfolgte zum Teil ihre Zersetzung hauptsächlich unter Bildung von Verbindung *IV*. Die bereiteten Verbindungen vom Typ *V* sind in Tabelle II übersichtlich zusammengestellt. Die praktische Applikation der bereiteten Mannichbasen zur Färbung von Synthesefasern aus der Dispersion ist angesichts der geringen Licht- und Sublimationsechtheit der orangen bis roten Färbungen wenig bedeutsam.

EXPERIMENTELLER TEIL

*Grundlegender Versuch A. 1-Amino-2-hydroxymethylantrachinon*² (*IV*). In Stickstoffatmosphäre wird bei 0°C 1 mol 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure in einem Gemisch aus 13,6 mol NaOH und 8 100 ml Wasser gelöst und die Lösung während 10 Minuten mit 1,2 mol Natriumdithionit in 1 300 ml Wasser und anschließend mit 11,1 mol Formaldehyd in Form einer 37%igen Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde auf 60°C erhitzt, dann das Produkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt ca. 95%.

Grundlegender Versuch B. 1-Amino-2-methylantrachinon (*III*). In Stickstoffatmosphäre wird bei 30°C unter gleichzeitiger Reduktion zur Leukoverbindung 1 mol 1-Aminoanthrachinon in einer Lösung von 13,85 mol NaOH und 2 mol Natriumdithionit in 8 100 ml Wasser gelöst, und nach 30 Minuten werden 2 mol Formaldehyd in Form einer 37%igen Lösung zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde lang bei 60°C gehalten, wonach man einen Luftstrom bis zum Erkalten einleitet. Die Fällung wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt ca. 90%.

Darstellung der Mannichbasen. 1-Amino-2-diäthylaminomethylantrachinon (*V*). In einem Gemisch aus 300 ml Wasser und 10 g kristallisierter Soda wurden 0,02 mol 1-Aminoanthrachinon-2-sulfonsäure gelöst und die Lösung mit 0,1 mol Diäthylamin und 0,1 mol Formaldehyd in Form einer 36%igen Lösung versetzt. Dann wurden 0,03 mol Natriumdithionit in 60 ml 1,5M-NaOH zugetropft und das Reaktionsgemisch 6 Stunden auf 40°C erwärmt. Die Reaktion wurde in Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und durch Säulenchromatographie an Aluminiumoxid in Benzollösung 95% reines Produkt *V* erhalten. Als Beimischung des Rohproduktes wurden 1-Aminoanthrachinon und 1-Amino-2-hydroxymethylantrachinon identifiziert.

Für die Ausführung der Elementaranalysen danken wir der analytischen Abteilung unseres Instituts unter Leitung von Dipl.-Ing. L. Synek und für die Aufnahme der Elektronenspektren der Abteilung unter Leitung von Dipl.-Ing. M. Nepřaš,

LITERATUR

1. Havlíčková L., Arient J.: J. Chem. Soc. (C) 1970, 567.
2. Imperial Chemical Industry: Schweizer Pat. 479 513 (1969).

Übersetzt von M. Wichsová.