

- [5] L. MAIER, Preparation and Properties of Primary, Secondary and Tertiary Phosphine, in Progress in Inorganic Chemistry, ed., F. A. COTTON, Interscience Publishers Inc., New York 1963, Vol. 5, Seite 27.
- [6] H. E. ULMER, L. D. C. GROENWEGHE & L. MAIER, J. inorg. nuclear Chemistry 20, 82 (1961), und L. MAIER, Helv. 46, 2026 (1963).
- [7] G. PETERS, J. Amer. chem. Soc. 82, 4751 (1960); J. org. Chemistry 27, 2198 (1962).
- [8] L. HORNER, P. BECK & H. HOFFMANN, Chem. Ber. 92, 2088 (1959).
- [9] G. M. KOSOLAPOFF, Organophosphorus Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York 1950, Seite 32.
- [10] W. A. HENDERSON JR. & S. A. BUCKLER, J. Amer. chem. Soc. 82, 5794 (1960).

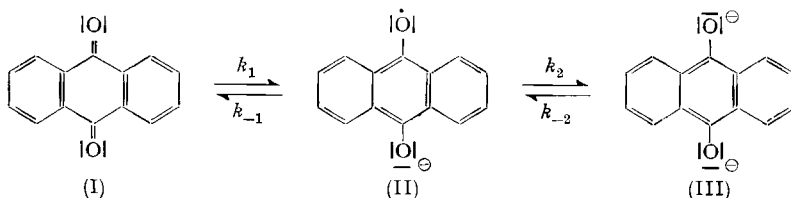
240. Über die Redox-Eigenschaften von Hydroxyanthrachinonsulfonsäuren¹⁾

von A. D. Broadbent und Hch. Zollinger

(8. X. 64)

1. *Problemstellung.* Die technische Bedeutung der Anthrachinon-Verbindungen (I) (Küpenfarbstoffe, Herstellung von Wasserstoffsuperoxid, Sensibilisatoren für photochemische Reaktionen usw.) beruht auf ihrer Fähigkeit, *reversible* Reduktionen zu Anthrahydrochinonen eingehen zu können.

Aus den bisherigen Untersuchungen [2-4]²⁾ über diese Reduktionsreaktionen geht hervor, dass offenbar stets Anthrasemichinone (II) als Zwischenprodukte gebildet werden. Über die Eigenschaften der Anthrasemichinone weiss man jedoch noch sehr wenig.



Falls die Reduktion allgemein über diese Zwischenstufe zu den Anthrahydrochinonen (III) führt, muss die Konzentration des Semichinons kinetisch kontrolliert sein; seine Stabilität ist von den entsprechenden Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten (k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2}) abhängig. In den Untersuchungen früherer Bearbeiter [2-4] ist die Kinetik der Radikalbildung nicht gemessen worden. Der Zweck der vorliegenden Untersuchung und von Arbeiten, die noch nicht abgeschlossen sind, besteht darin, die Kinetik und den Mechanismus der Reduktion solcher wasserlöslicher Anthrachinonderivate zu untersuchen, die sich auf Grund der Stellung von Substituenten am Anthrachinonkern bezüglich Stabilität der Zwischenstufen *stark* unterscheiden.

Im folgenden beschreiben wir die Messung der Redox-Eigenschaften von 1-Hydroxyanthrachinon-4-sulfonsäure (1,4-AQ) bzw. 2-Hydroxyanthrachinon-7-sulfon-

¹⁾ Vorläufige Mitteilung, Auszug aus [1]²⁾.

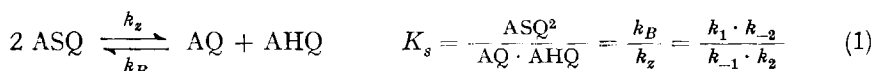
²⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 2145.

säure (2,7-AQ), die bei Halbreduktion in stark alkalischen Lösungen sehr kleine bzw. grosse Mengen der entsprechenden Anthrasemichinone bilden [1].

2. *Polarographie und Potentiometrie.* Die polarographische Reduktion von 1,4-AQ und 2,7-AQ und die oxydative potentiometrische Titration der entsprechenden Anthrahydrochinone (1,4-AHQ und 2,7-AHQ) wurden in wässrigen Natriumhydroxidlösungen bei konstanter Ionenstärke ($I = 0,10\text{M}$) und bei Zimmertemperatur ($22,5\text{--}23,5^\circ$) gemäss den üblichen elektroanalytischen Methoden [5] untersucht. Messungen in neutralem und saurem Medium sind erschwert durch die Komplexbildung zwischen 1,4-AHQ und Boraten (des Puffers), durch die Adsorption der Anthrahydrochinone am Quecksilber während der polarographischen Bestimmung, sowie durch die Tautomerie der Anthrahydrochinone und die Bildung von polymeren Reduktionszwischenprodukten [1]. Diese Reaktionen werden zur Zeit untersucht. Die polarographischen und potentiometrischen Kurven wurden nach der üblichen logarithmischen Methode analysiert. Die linearisierten Kurven liefern auf direktem Wege das Halbwertspotential ($E_{1/2}$) oder das Standard-Redoxpotential (E'_0) und das Indexpotential (E_i). In stark alkalischen Lösungen erwies sich im untersuchten Konzentrationsbereich das Indexpotential E_i als unabhängig von der Konzentration der beiden Verbindungen.

Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass 1,4-AQ und 2,7-AQ monomolekulare Semichinone bilden, da die Werte von E_i grösser sind als diejenigen, die für eine bivalente Reduktion ohne Zwischenprodukt erwartet werden ($14,2\text{mV}$). Die beiden Redoxprozesse erwiesen sich als polarographisch und thermodynamisch reversibel.

Die Bildungskonstanten (K_s) der Semichinone (ASQ) beider Verbindungen sind stark voneinander verschieden. K_s wird in üblicher Weise definiert:



und lässt sich nach (2) und (3) aus den Indexpotentialen bestimmen:

$$K_s = (10^x - 3/10^x)^2 \quad (2)$$

$$x = \frac{E_i \cdot F}{R \cdot T} \quad (3)$$

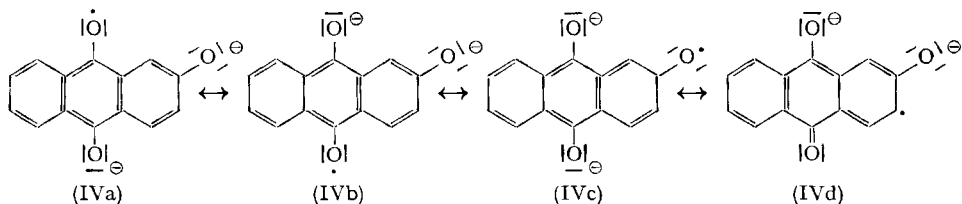
Tabelle 1. Messresultate für 1,4- und 2,7-AQ

	1,4-AQ		Potentiometrie		2,7-AQ		Potentiometrie	
	Polarographie	Potentiometrie	Potentiometrie	E_i	Polarographie	Potentiometrie	Potentiometrie	E_i (mV)
	0,5 mM	0,5–0,1 mM	0,5–0,1 mM		0,5 mM	0,5–0,1 mM	0,5–0,1 mM	
pH	$E_{1/2}$	E_i	E'_0	E_i	$E_{1/2}$	E_i	E'_0	E_i (mV)
12,69	612	14,4	608	14,5	707	34,9	707	34,4
12,58	614	14,7	601	14,4	704	33,7		
12,38	609	15,0	594	14,4	705	34,9	704	34,0

Resultate: 1,4-AQ: $K_s < 0,01$, 2,7-AQ: $K_s = 9,71$.

Der grosse Stabilitätsunterschied der beiden isomeren Hydroxyanthrasemichinonsulfonsäuren ist eine direkte Folge der Orientierungseffekte der Substituenten. Im Falle von 2,7-ASQ ist das Semichinon bei $\text{pH} > 12$ praktisch vollständig ionisiert; 60% der gesamten Anthrachinonmenge liegt oberhalb $\text{pH} 12$ in dieser Form vor. Im allgemeinen zeigen die freien Semichinon-Radikale die grösste Beständigkeit bei den

Bedingungen, die die Mesomeriestabilisierung am stärksten begünstigen. Durch die Delokalisierungsmöglichkeiten des einsamen Elektrons sind 2-Hydroxyanthrasemichinone stabilisiert (z. B. IVa–IVd). Die Protonierung erniedrigt die Stabilität der



Hydroxyanthrasemichinone (schwach alkalische Medien), was aus den Stabilisierungsmöglichkeiten der Grenzstrukturen hervorgeht. Befinden sich die Hydroxy- und Sulfon-Gruppen jedoch in 1-Stellung, so wird die Stabilität durch die gegenseitige elektrostatische Abstossung zwischen benachbarten anionischen Zentren verringert, was man leicht an entsprechenden Grenzstrukturen erkennen kann. Die voluminöse Sulfo-Gruppe erschwert ausserdem die für die Mesomerie notwendige koplanare Anordnung. In 1,4-ASQ wirken die elektrostatischen und sterischen Effekte in diesem Sinne; diese Verbindung ist deshalb äusserst instabil.

Die Reduktion der Anthrachinone ist mit Elektronen- und Protonen-Übertragungen verbunden. In stark alkalischen Lösungen sind alle phenolischen Hydroxylgruppen ionisiert, so dass die Standard-Redoxpotentiale (E_o') in diesem pH-Gebiet unabhängig von der Hydroxylionkonzentration sind. Wir bezeichnen das Standard-Redoxpotential unter den Bedingungen, unter denen die sauren Gruppen der Chinon-, Semichinon- und Hydrochinon-Stufe praktisch vollständig dissoziiert sind, mit E_o . Vergleichende Messungen verschiedener Anthrachinonderivate zeigen, dass E_o durch Einführung einer Sulfo-Gruppe in 2-Stellung um +77 mV, und einer dissoziierten Hydroxygruppe in 2-Stellung um -131 mV verändert wird [1]. Diese Differenzen stimmen mit den Werten von GILL [3] sehr gut überein und zeigen, dass einfache Additionsgesetze angewendet werden können. Wir haben mit Untersuchungen über den Einfluss von weiteren Substituenten auf die Redox-Eigenschaften von Anthrachinon, insbesondere in bezug auf Kinetik und Thermodynamik der beiden Reduktionsstufen, begonnen.

Standard-Redoxpotentiale (E_o) von β -substituierten Anthrachinonen bei $pH > 12$

Anthrachinon-2-sulfonsäure	$E_o = -574$ mV
2-Hydroxyanthrachinon	$E_o = -782$ mV
2-Hydroxyanthrachinon-7-sulfonsäure	$E_o = -705$ mV

3. *Spektrophotometrie.* Stark alkalische Lösungen ($pH > 12$), die halb-reduziertes 2,7-AQ enthalten, sind tief olivgrün, die Anthrachinone und Anthrahydrochinone sind rotorange, bzw. weinrot. Die Farbänderungen, die während der Reduktion und Reoxydation stattfinden, sind ein zusätzlicher Hinweis für das Vorliegen eines Zwischenproduktes im Redoxprozess. Eine spektrophotometrische Untersuchung war deshalb naheliegend.

Das Absorptionsspektrum von 2,7-ASQ in wässriger 0,1M Natronlauge (Fig. 1) wurde durch Subtraktion der Summe der berechneten Extinktionen von Anthrachi-

non und Anthrahydrochinon von der gesamten Extinktion der halbreduzierten Substanz unter der Annahme erhalten, dass als einzige weitere Komponente das freie monomolekulare Semichinonradikal-Ion vorliegt. Die Extinktionen von 2,7-AQ und 2,7-AHQ in der Lösung wurden aus ihren molaren Extinktionskoeffizienten und der Semichinonbildungskonstante berechnet. Die optische Dichte bei λ_{max} für Chinon und Hydrochinon der beiden Verbindungen erwies sich als direkt proportional zu ihren Konzentrationen, was Assoziationseffekte ausschliesst. Dies konnte auch für 2,7-ASQ bestätigt werden. Die Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes beweist somit, dass es sich beim grünen Zwischenprodukt um ein monomolekulares Radikal handelt. Bei 1,4-AQ war das Spektrum der halbreduzierten Substanz gleich demjenigen, das durch Addition der Extinktionen der oxydierten und reduzierten Verbindungen erhalten wurde, was gegen das Vorliegen von messbaren Mengen eines intermediären Zwischenproduktes spricht (Fig. 2). Zwei scharfe isosbestische Punkte konnten beobachtet werden. Da die Anthrahydrochinone mit Chinonlösungen titriert wurden, ist die totale Konzentration des halbreduzierten Gemisches die doppelte der ursprünglichen Lösung.

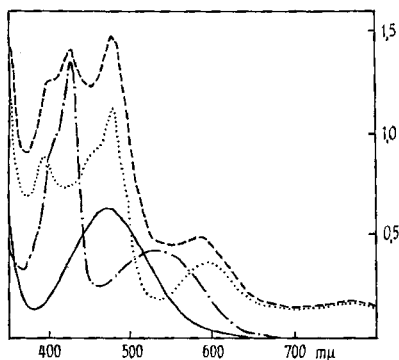


Fig. 1

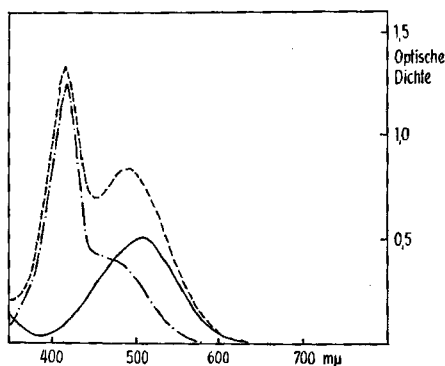


Fig. 2

Absorptionsspektren der halbreduzierten Anthrachinone 2,7-AQ (Fig. 1) und 1,4-AQ (Fig. 2) in 0,10 M Natronlauge

Absorptionsspektren der Anthrachinone (—), der Anthrahydrochinone (— · —) sowie der halb-reduzierten Substanzen bei doppelter Konzentration (---) und des berechneten Spektrums der 2,7-ASQ (·····).

4. Elektronenspinresonanz-Spektroskopie. Da weder durch die polarographische und potentiometrische Bestimmung des Semichinon-Bildungsgleichgewichtes (1) noch auf spektrophotometrischem Wege bei der Reduktion von 1,4-AQ eine Zwischenstufe nachgewiesen werden konnte, wurden Elektronenspinresonanzspektren aufgenommen. Halb-reduzierte Lösungen von 1,4- und 2,7-AQ in wässriger Natronlauge ergaben schön aufgelöste ESR.-Spektren, was das Vorliegen der freien Radikale beweist. In beiden Spektren konnten hyperfeine Aufspaltungen der magnetischen Energieniveaus nachgewiesen werden (2,7-ASQ: 30 Linien, 1,4-ASQ: 26 Linien), was mit der Erwartung für Semichinone, die eine grosse Anzahl nicht äquivalenter Protonen enthalten, übereinstimmt. Die Spektren waren vollständig symmetrisch. Das Signal für

1,4-ASQ war sehr schwach, aber signifikant: Allein diese Methode ermöglichte bei diesem Anthrachinonderivat den Nachweis des freien Radikals.

Diese Resultate stehen in Übereinstimmung mit Untersuchungen an anderen Anthrachinonderivaten [6], bei deren Reduktion Radikalzwischenstufen mit Hilfe der ESR.-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten.

Im Gegensatz dazu gelang es uns jedoch nicht, 1,4-ASQ und 2,7-ASQ durch Messung der magnetischen Suszeptibilität nachzuweisen. Dies ist auf den hohen Diamagnetismus der Umgebung beim Vorliegen kleiner Mengen paramagnetischer Verbindungen in Lösung zurückzuführen.

Die ESR.-Ergebnisse zeigen deutlich, dass die gemessenen Indexpotentiale bei 1,4-AQ ($E_i = 14,4 - 15,0$ mV) vom theoretischen Wert ($E_i = 14,2$ mV) *signifikant* abweichen und deshalb für eine zweistufige Reduktion *signifikant* sind, obschon sie nicht für die genaue Bestimmung der Semichinonbildungskonstanten K_s genügen. Wir glauben deshalb, dass der *kombinierte* Einsatz der Elektronenspinresonanz mit elektrischen Methoden in diesem Arbeitsgebiet für zukünftige Untersuchungen wegweisend sein wird.

Experimenteller Teil

Es wurden *1-Hydroxyanthrachinon-4-sulfonsäure* nach FRIES & SCHÜRMAN [7] und *2-Hydroxyanthrachinon-7-sulfonsäure* (Natriumsalz) durch partielle Hydroxylierung von Anthrachinon-2,7-disulfonsäure (Natriumsalz) hergestellt [8]. Die beiden hygroskopischen Verbindungen wurden durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. – Die *polarographischen Messungen* erfolgten mit einem POLARECORD-Gerät E261 R und einem Polarographierstand E354 (METROHM AG) nach den normalen und nicht nach den raschen Arbeitsmethoden. Die Potentiale der Indikatorelektroden wurden mit gesättigten Silber-Silberchlorid-Referenzelektroden gemessen. Alle Potentiale beziehen sich auf diesen Standard. – Die *potentiometrischen Oxydationstitrationen* wurden mit Hilfe der mit einer Mikrobürette und Platinelektrode versehenen polarographischen Apparatur durchgeführt. Die Anthrahydrochinone wurden durch Reduktion mittels Natriumdithionit in 5 Mol% Überschuss unter Stickstoff erhalten. Die Titration erfolgte mit gepufferten, sauerstofffreien Kaliumhexacyanoferrat(III)Lösungen. Die Potentiale der Platinelektrode wurden mit Hilfe des POLARECORD R361 R oder des pH-Meters 42 (POLYMETRON AG) gemessen. Der Stickstoff wurde mit BTS-Katalysator [9] gereinigt. – Die *spektrophotometrischen Messungen* erfolgten auf einem registrierenden Spektrophotometer, Modell Cary 11 (ALLIED PHYSICS CORP.). – Die *amperometrischen Titrationen und Absorptionsmessungen* konnten gleichzeitig in inerter Atmosphäre durchgeführt werden [1]: Das dazu benötigte Zusatzstück war ein schwarzes Aluminiumkästchen mit beweglicher Seitentüre, das direkt am Küvettenraum angebracht wurde. Die Glaszelle innerhalb des Kästchens bestand aus einem Elektrodenträger, einer Gaseinführungsanlage und einem Bürettenhalter, verbunden mit einem Bodenglas, woran ein flachbodiges Röhrchen mit optischen Fenstern angebracht wurde. Die Elektrodenkontakte, die Schläuche zum äusseren Quecksilberreservoir und die Büretten wurden durch kleine, für das Licht gut abgedichtete Löcher in den Wandungen eingeführt. Die Zelle war nicht starr fixiert und konnte zwischen den Fenstern des Raumes leicht zentriert werden. – Die *halbreduzierte Lösung* wurde durch vollständige Reduktion des Anthrachinons mit Wasserstoff und kleinen Mengen eines kolloidalen Palladium-Katalysators hergestellt. Nach dem Austausch von Wasserstoff durch Stickstoff erfolgte die amperometrische Titration des Anthrahydrochinons mit einer konzentrierten sauerstofffreien ungepufferten Lösung des Anthrachinons. Die kleinen Änderungen im Volumen und pH konnten vernachlässigt werden. Die Transmission wurde durch die fallenden Quecksilbertropfen oder das Palladium in Suspension nicht beeinträchtigt.

Die *ESR.-Spektren* wurden auf einem VARIAN-V-4502-EPR.-Spektrophotometer in 0,1M wässriger Natronlauge aufgenommen. Bei konstanter Radiofrequenz von 9520 MHz konnten die Signale bei einer Magnetfeldstärke von ca. 3400 Gauss erhalten werden, was mit den Erwartungen für einen ungepaarten Elektronenspin in einem freien Radikal in Übereinstimmung steht. Die

halbreduzierten Lösungen wurden wie oben hergestellt und unter Stickstoffdruck in die VARIAN-Zellenanordnung gepumpt.

Die CIBA AKTIENGESELLSCHAFT ermöglichte dem einen von uns (A. D. B.) in verdankenswerter Weise den Aufenthalt an der ETH, was die Ausführung dieser Untersuchung erleichterte. Herrn Dr. H. JUCKER (POLYMETRON AG., jetzt METTLER WAAGEN, Zollikon) danken wir für viele anregende Diskussionen.

SUMMARY

The existence of monomolecular semiquinone free radicals as intermediate products of the alkaline reduction of 1,4- and 2,7-hydroxyanthraquinone-sulphonic acids could be proved by means of potentiometry, polarography, spectrophotometry and ESR.-spectroscopy. The semiquinone formation constants have been determined.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich
und Department of Colour Chemistry and Dyeing,
The University Leeds

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. D. BROADBENT, Dissertation, ETH Zürich 1963.
- [2] E. S. HILL & P. A. SCHAFFER, *J. biol. Chemistry* **114**, li (1936); A. GEAKE & J. T. LEMON, *Trans. Farad. Soc.* **34**, 1409 (1938); D. APPLETON & A. GEAKE, *ibid.* **37**, 45 (1941); E. BURSTEIN & A. W. DAVIDSON, *Trans. Electrochem. Soc.* **80**, 175 (1941); N. H. FURMAN & K. G. STONE, *J. Amer. chem. Soc.* **70**, 3055 (1948).
- [3] R. GILL & H. I. STONEHILL, *J. chem. Soc.* **1952**, 1845.
- [4] H. W. MEYER & W. D. TREADWELL, *Helv.* **35**, 1444 (1952); V. E. DITSENT, *Z. obšč. Chim.* **29**, 1370 (1959).
- [5] I. M. KOLTHOFF & J. J. LINGANE, *Polarography*, Interscience, New York 1952; W. M. CLARK, *Oxidations-Reduction Potentials of Organic Systems*, Williams & Wilkins, Baltimore 1960.
- [6] M. S. BLOIS, *Biochem. biophysica Acta* **78**, 165 (1955); R. W. BRANDON & E. A. C. LUCKEN, *J. chem. Soc.* **1961**, 4273.
- [7] K. FRIES & G. SCHÜRMAN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **52**, 2182 (1919).
- [8] DRP 106505, MLB Hoechst.
- [9] M. SCHÜTZE, *Angew. Chem.* **70**, 697 (1958).

241. Nucleophile Ringöffnung und Fragmentierung von 1-Aza-bicyclo[2.2.0]hexan

Fragmentierungs-Reaktionen, 11. Mitteilung [1]¹⁾

von C. A. Grob und V. Krasnobajew

(8. X. 64)

Ein Versuch zur Herstellung des bisher unbekanntenen 1-Azabicyclo[2.2.0]hexans (1) wurde erstmals von PRELOG *et al.* [2] beschrieben. Diese Autoren behandelten 3-Amino-1,5-dibrom-pentan (2) mit verdünntem Natriumhydroxid, erhielten aber kein flüchtiges Amin. Später schrieben NAZAROV *et al.* [3] den Salzen, welche beim Erhitzen

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 2154.