

202. Die Redox-Eigenschaften von Hydroxyanthrachinonsulfonsäuren II¹⁾

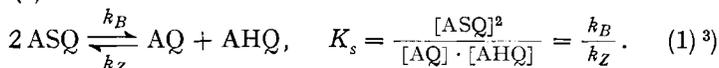
von A. D. Broadbent²⁾ und Hch. Zollinger

(25. V. 66)

Herrn Prof. Dr. H. HOPFF zum 70. Geburtstag gewidmet

1. Einleitung. - In einer früheren Mitteilung [1] wurden die Bildungskonstanten (K_s) der Semichinon-Radikale ermittelt, die bei der Reduktion von 1,4- und 2,7-Hydroxyanthrachinonsulfonsäure in wässrigen Natriumhydroxidlösungen entstehen. Im folgenden beschreiben wir Redox-Messungen, die in einem grossen pH-Bereich ausgeführt wurden.

Die Stabilität eines Anthrasemichinons (ASQ) hängt vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten seiner Bildung aus dem entsprechenden Anthrachinon- und Anthrahydrochinon-Derivat (AQ bzw. AHQ) k_B zu derjenigen seiner Disproportionierung k_Z ab (1).



Ein Semichinon ist ein monomolekulares freies Radikal, das als Zwischenstufe in einem reversiblen, zweistufigen Redoxvorgang auftritt und das deutlich vom (bimolekularen) Chinhydron unterschieden werden sollte. Die uns interessierende Beständigkeit des Radikals hängt von der Möglichkeit einer Mesomeriestabilisierung ab und ändert sich ausserdem mit dem pH-Wert des Lösungsmittels, da den Redoxreaktionen noch Säure-Basen-Gleichgewichte überlagert sind.

In dieser Arbeit diskutieren wir Stabilitätsmessungen der Semichinone von 1,4- und 2,7-Hydroxyanthrachinonsulfonsäure im pH-Bereich 2,9-12,7.

2. Experimentelles und Resultate

Die Einzelheiten der verwendeten Apparatur und der Versuchsdurchführung sind bereits veröffentlicht worden [1] [2]. Die Bildungskonstanten (K_s) wurden sowohl potentiometrisch wie polarographisch bestimmt. Die Berechnung des scheinbaren Standard-Redoxpotentials (E_0') oder des Halbwellenpotentials ($E_{1/2}$) aus dem linearen Zusammenhang zwischen dem Potential (E) und $\log [\text{AQ}]/[\text{AHQ}]$ ergab genaue Resultate [3]. Die Bestimmung des Indexpotentials (E_i) aus den linearisierten Kurven führt - obschon nicht streng gültig - zu den richtigen Werten, solange K_s nicht sehr gross ist ($K_s < 10$) [4].

Die Standard-Potentiale für die einstufigen Redoxsysteme $\text{AQ} \rightleftharpoons \text{ASQ}$ (E_1) und $\text{ASQ} \rightleftharpoons \text{AHQ}$ (E_2) wurden wie üblich berechnet. Nach MICHAELIS [5] stehen diese wie folgt mit der Bildungskonstanten K_s in Beziehung:

$$2 E_0' = E_1 + E_2, \quad (2) \quad \frac{R \cdot T}{F} \ln K_s = E_1 - E_2. \quad (3)$$

¹⁾ I. Teil vgl. [1].

²⁾ Jetzige Adresse: Dept. of Organic Chemistry, University of Adelaide, South Australia.

³⁾ Die im I. Teil [1] erwähnten Konstanten k_1 , k_2 , k_{-1} und k_{-2} beziehen sich auf die Bildung von Semichinonen durch Reduktion bzw. Oxydation von Chinonen bzw. Hydrochinonen.

Die verschiedenen gemessenen Standard-Potentiale sind in den Fig. 1 und 2 als Funktion der Acidität zusammengestellt. Zu den experimentellen Werten sind die Geraden mit der theoretisch zu erwartenden Neigung beigelegt. Die Neigungen hängen

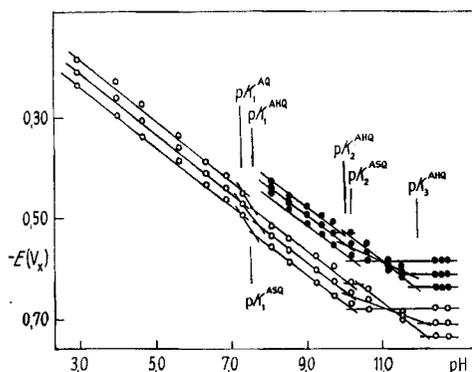


Fig. 1. Beziehungen zwischen pH und E_0' , $E_{\frac{1}{2}}$, E_1 und E_2 für 2,7-Hydroxyanthrachinon-sulfonsäure

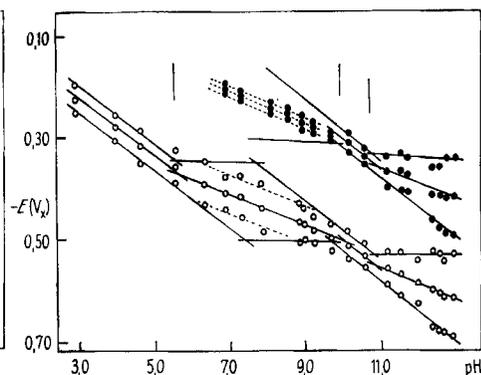


Fig. 2. Beziehungen zwischen pH und E_0' , $E_{\frac{1}{2}}$, E_1 und E_2 für 1,4-Hydroxyanthrachinon-sulfonsäure

(die polarographischen Resultate (●) sind gegenüber den potentiometrischen Messungen (○) um +0,20 V auf der Ordinate verschoben)

von der Zahl der Elektronen und der Protonen ab, die im betreffenden Vorgang übertragen werden. Aus den Schnittpunkten dieser Geraden erhält man (s. Tabelle) die Aciditätskonstanten (pK_a) der Hydroxylgruppen der verschiedenen Partikeln des gesamten Redoxsystems [6]. In einigen geeigneten Fällen war es möglich, die pK_a -Werte acidimetrisch und/oder spektrophotometrisch zu bestimmen. Dabei ergab sich eine gute Übereinstimmung mit den Redoxresultaten.

Die Bildungskonstanten K_s für 1,4- und 2,7-Hydroxyanthrasemichinonsulfonsäure sind in Fig. 3 als Funktion der Acidität des Mediums dargestellt.

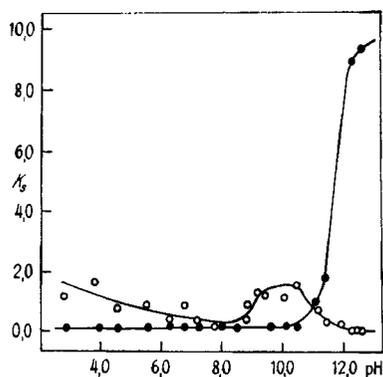


Fig. 3. K_s als Funktion der Acidität für 1,4- (○) und 2,7-Hydroxyanthrasemichinonsulfonsäure (●) (die K_s -Werte für das 1,4-Semichinon sind mit 10 multipliziert)

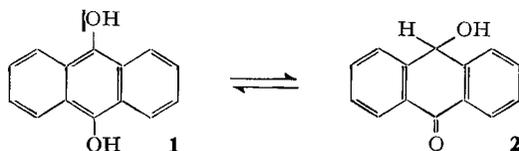
Da in saurer Lösung – vermutlich durch Adsorption der Anthrahydrochinone auf dem Quecksilber der Elektrode – unregelmässige Doppelwellen beobachtet wurden, haben wir keine polarographischen Resultate im sauren pH -Bereich angegeben. Bei beiden Chinonen war der Grenzstrom

der positiveren Welle bei Konzentrationen über 10^{-4} M konzentrationsunabhängig. Dieses Verhalten ist auch von anderen Autoren bei vergleichbaren Verbindungen beobachtet worden [7].

Mittelwerte der pK_a -Werte der Hydroxylgruppen von Verbindungen der untersuchten Redoxsysteme

Stellung der Substituenten	Anthrachinon pK_1^{AQ}	Anthrasemichinon		Anthrahydrochinon		
		pK_1^{ASQ}	pK_2^{ASQ}	pK_1^{AHQ}	pK_2^{AHQ}	pK_3^{AHQ}
1, 4	9,7			5,4	10,8	>13
2, 7	7,1	7,4	10,2	7,8	10,0	11,9

Die Messungen werden bei 1,4-Hydroxyanthrahydrochinonsulfonsäure unterhalb pH 7 und beim 2,7-Isomeren zwischen pH 6 und 12 durch die überlagerte, reversible tautomere Umlagerung der 9,10-Anthrahydrochinone (1) in die 10-Hydroxy-9-anthrone (2) beeinflusst [8]. Diese Umlagerungen sind in Borsäurepuffern nicht rasch genug, um die polarographische Reduktion der Anthrachinone zu stören; in Oxydationstitrationen von Anthrahydrochinonen verursachen sie jedoch eine allmähliche Verschiebung des Potentials der Platinelektroden. Durch Rapidtitrationen wurden jedoch symmetrische Kurven erhalten, die befriedigend ausgewertet werden konnten [2].



Eine kombinierte polarographische und spektrophotometrische Prüfung des Verhaltens der Chinon- und Hydrochinon-Stufe der 1,4-Verbindung führte in Äthanolamin- und Borsäure-Puffern von gleicher Wasserstoffionenkonzentration und Ionenstärke zum Nachweis einer spezifischen Wechselwirkung zwischen 1,4-Hydroxyanthrahydrochinonsulfonsäure und Borsäure (oder Borat). Die polarographischen Resultate sind in Fig. 4 dargestellt: Die anodische Welle der Hydrochinonstufe verschwindet

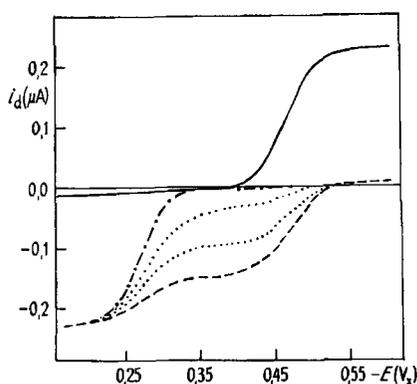
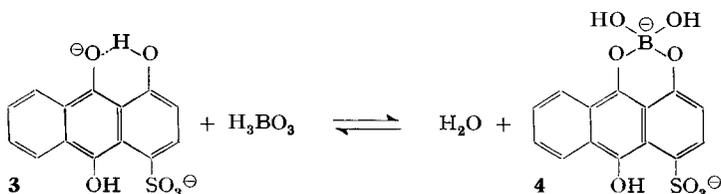


Fig. 4. Polarographische Wellen für 1,4-Hydroxyanthrachinonsulfonsäure (—) und sein Hydrochinon in einer Boratpufferlösung

- Hydrochinonstufe sofort nach der Reduktion (----)
- Hydrochinonstufe mit zunehmender Zeit (.....)
- Hydrochinonstufe beim Gleichgewicht (-.-.-)

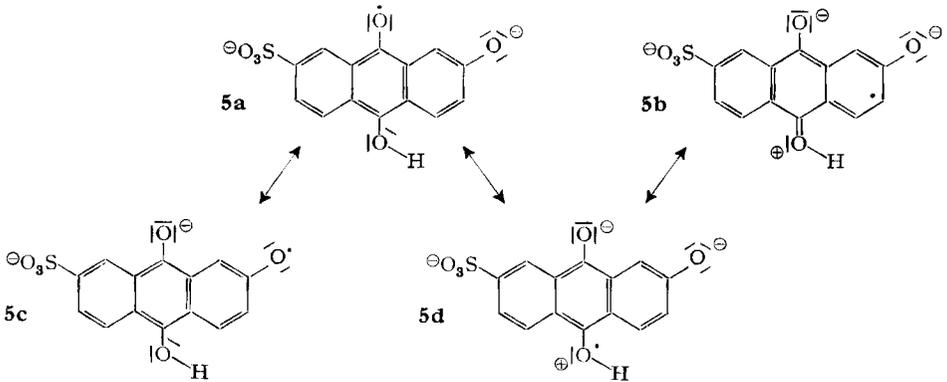
allmählich; gleichzeitig erscheint bei positiveren Potentialen eine neue anodische Welle. Wir deuten diese Erscheinung als Oxydation eines Boratkomplexes von 1,4-Hydroxyanthrahydrochinonsulfonsäure, dem vermutlich die Struktur **4** zukommt. Wegen des grossen Borsäureüberschusses des Systems ist es verständlich, dass das Gleichgewicht $3 \rightleftharpoons 4$ praktisch vollständig auf der Seite des Komplexes liegt. Die Bildung von **4** lässt sich auch an der Veränderung des sichtbaren Spektrums von **3** in Anwesenheit von Borsäure erkennen. Die Komplexbildung zwischen Dihydroxyverbindungen und Borat ist wohlbekannt [9].



Zur nähern Charakterisierung des Reduktionszwischenproduktes wurden potentiometrische Titrations bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt. Im Fall von 2,7-Hydroxyanthrachinonsulfonsäure waren die Titrationskurven in stark alkalischer Lösung von der Konzentration unabhängig, woraus sich die Anwesenheit eines (monomolekularen) Semichinons ergibt. Damit liessen sich unsere früheren Resultate [1], die auf spektrophotometrischem Wege und mit Hilfe von Elektronenspinresonanzmessungen erhalten worden waren, bestätigen. In sauren Lösungen hingegen sind die Indexpotentiale (E_1) nur bei kleinen Konzentrationen konstant; sie steigen stark, wenn die Einwaage an 2,7-Hydroxyanthrachinonsulfonsäure grösser als $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ist. Eine Auswertung der Titrationskurven nach MICHAELIS & SCHUBERT [10] bestätigte indirekt das Vorhandensein des (bimolekularen) Chinhydrons. Diese Zwischenstufe kann im Falle des 2,7-Derivats leicht wegen ihrer intensiven grünen Farbe erkannt werden. Analoge Untersuchungen mit 1,4-Hydroxyanthrachinonsulfonsäure waren durch die geringe Löslichkeit dieser Substanz in Pufferlösungen erschwert. Die Farbänderungen, die bei Reduktion in Lösungen kleiner Ionenstärke auftraten, lassen erkennen, dass auch hier ein grünes Chinhydron bei Einwaagen über $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ gebildet wird.

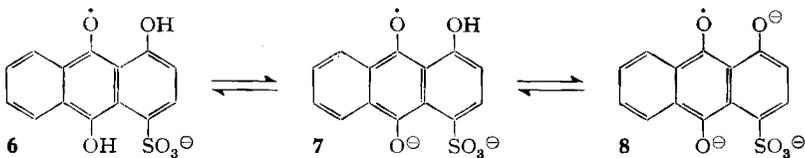
3. Diskussion. – Wir haben bereits den grossen Stabilitätsunterschied von 1,4- und 2,7-Hydroxyanthrasemichinonsulfonsäure in wässrigen Natriumhydroxidlösungen diskutiert [1]: 2-Hydroxyanthrasemichinone erreichen nur dann einen maximalen Stabilitätsgrad, wenn *alle* Hydroxylgruppen der Semichinonstufe dissoziiert sind. In dieser Dissoziationsstufe kann das ungepaarte Elektron am besten delocalisiert werden. Oberhalb pH 10,2 wird k_Z unabhängig von der Hydroxylionenkonzentration; K_s nimmt jedoch weiter zu, da k_B wegen der Dissoziation der Hydroxylgruppen in 2,7-Hydroxyanthrahydrochinonsulfonsäure grösser wird. K_s wird erst pH-unabhängig, wenn diese Säure-Basen-Gleichgewichte praktisch vollständig auf der Seite der konjugierten Basen liegen. Die Stabilität des 2,7-Semichinons wird durch die Anwesenheit einer nicht dissoziierten Hydroxylgruppe stark herabgesetzt. Auf dieser Protonierungsstufe tragen mehrere der Resonanz-Grenzstrukturen, welche zur Stabilisierung der Semichinonstufe wesentlich sind, getrennte positive und negative

Ladungen. Derartige Grenzstrukturen (z. B. **5b** und **5d**) tragen deshalb wenig zur Stabilität des Semichinons bei.



Der ausserordentlich niedrige Wert von K_s zwischen pH 7 und 10 deutet darauf hin, dass 2,7-Hydroxyanthrasemichinonsulfonsäure die nicht dissoziierte Hydroxylgruppe in 10-Stellung trägt (**5**). Falls das erste Proton an den anionischen Sauerstoff in 2- oder 9-Stellung angelagert würde, so entstünde ein Ion mit energetisch günstigeren Grenzstrukturen, so dass K_s auch in diesem pH-Bereich grösser wäre.

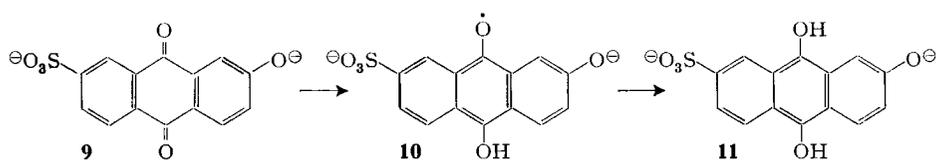
Die Stabilität von 1,4-Hydroxyanthrasemichinonsulfonsäure ist sowohl elektrostatisch wie sterisch beeinträchtigt [1]. Die zu erwartenden Säure-Basen-Stufen haben die Strukturen **6**, **7** und **8**. Die stabilste prototrope Form ist **7**, obschon die voluminöse negativ geladene Sulfogruppe die aus Mesomeriegründen wünschbare vollkommen koplanare Anordnung der Atome verhindert. Dissoziation zu **8** wie auch Protonierung zu **6** führt jedoch zu noch instabileren Gleichgewichtsformen. Dies erklärt die gefundene Beziehung zwischen K_s und dem pH-Wert. Leider sind die K_s -Werte beim 1,4-Semichinon sehr klein, so dass bei deren Bestimmung relativ grosse experimentelle Streuungen auftreten. Die gefundenen Werte stimmen jedoch mit denjenigen von 1,2-Dihydroxyanthrasemichinon [11] überein.



Die Säure-Basen-Eigenschaften der Chinon- wie auch der Hydrochinon-Stufen der 1,4- und 2,7-Verbindungen entsprechen den Erwartungen. 2-Hydroxyanthrachinonderivate sind relativ stark saure Phenole wegen der starken mesomeren Stabilisierung des Phenolat-Ions. Die Bildung der starken intramolekularen Wasserstoffbrücke in 1-Hydroxyanthrachinonen [12] ist für ihren schwach sauren Charakter verantwortlich. Die hohe Acidität von 1,4-Hydroxyanthrahydrochinonsulfonsäure kommt von der Dissoziation des Protons der einen *peri*-ständigen Hydroxylgruppe her. Die starke intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen den Hydroxylgruppen in 1,9-Stellung bewirkt, dass das nicht durch die H-Brücke gebundene Proton sehr leicht

abgespalten wird. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Verhalten von 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (Chromotropsäure), bei der die beiden Hydroxylgruppen pK_a -Werte von 5,36 bzw. 15,6 besitzen [13].

Korrelationen zwischen Potentialen und pH-Werte sind für die Säure-Basen-Eigenschaften von Partikeln in Redoxgleichgewichten aufschlussreich. Dies gilt auch für die Semichinon-Zwischenstufe, sofern sie in genügender Konzentration auftritt [6]. Zusätzlich zu den Aciditätskonstanten geben deshalb die Fig. 1 und 2 Aufschluss über die Zahl der Elektronen und Protonen, die bei jeder beliebigen Wasserstoffionen-konzentration innerhalb des Untersuchungsbereiches an den Redoxgleichgewichten beteiligt sind. So verbraucht z.B. die Reduktion von 2,7-Hydroxyanthrachinon-sulfonsäure bei pH 9 insgesamt 2 Elektronen und 2 Protonen ($\Delta E_0'/\Delta pH = 58$ mV) sowie jede Reduktionsstufe je ein Elektron und ein Proton ($\Delta E_1/\Delta pH$, $\Delta E_2/\Delta pH = 58$ mV). Die Reaktion folgt bei diesem pH-Wert also dem Weg **9** \rightarrow **10** \rightarrow **11**.



Die Eigenschaften von 2,7-Hydroxyanthrachinonsulfonsäure und den Produkten seiner reversiblen Reduktion sind derart, dass die dem zu erwartenden Reaktionsverlauf entsprechenden Geraden in Fig. 1 entweder einer stufenweisen einwertigen Reduktion über ein Semichinon *oder* einer stufenweisen zweiwertigen Reduktion über ein (bimolekulares) Chinhydron zugeordnet werden können. Der einzige Unterschied zwischen den polarographischen und den potentiometrischen Resultaten ist der etwas grössere Wert für $E_1 - E_2$ (und deshalb für K_s) bei der Polarographie unterhalb pH 10. Dies könnte auf potentiometrische Ungenauigkeiten in diesem Bereich zurückzuführen sein, da die Titrations wegen der tautomeren Umlagerung von 2,7-Hydroxyanthrahydrochinonsulfonsäure (Typ **1** \rightarrow **2**) rasch durchgeführt werden müssen.

Bei 1,4-Hydroxyanthrachinonsulfonsäure stimmen die beiden Messmethoden in stark alkalischem Gebiet gut miteinander überein. Zwischen pH 6,5 und 9,5 ergeben die experimentellen Daten für $\Delta E_1/\Delta pH$ und für $\Delta E_2/\Delta pH$ 29 mV, was der Übertragung von *zwei* Elektronen und *einem* Proton in Bildung und Weiterreduktion des Zwischenproduktes entsprechen würde. Auch wenn man die unvermeidlichen Fehler der Messwerte von E_1 und E_2 berücksichtigt, stehen die experimentellen Ergebnisse keinesfalls mit den theoretischen Geraden für eine Reduktion über zwei einwertige Stufen in Übereinstimmung. Die Gesamtheit der Messungen ergibt jedoch den Nachweis für die teilweise Entstehung eines Chinhydrons. Dies ist sogar in stark verdünnten Lösungen der Fall, obschon man sie dort direkt (z. B. spektrophotometrisch) kaum mehr nachweisen kann. In stark alkalischer Lösung verläuft die Reduktion ausschliesslich über das Semichinon als einziges Zwischenprodukt: Die starke intermolekulare elektrostatische Abstoßung der negativen Ladungen verhindert hier die Chinhydronbildung. Die polarographische Reduktion unterhalb pH 10 scheint die Entstehung des Chinhydrons als kinetisch, nicht thermodynamisch bedingtes Reaktionsprodukt zu begünstigen. Die Daten genügen jedoch nicht zur Aufklärung

des Bildungsmechanismus des Chinhydrons. Eine Disproportionierung des Semichinons mit nachfolgender Reaktion von Anthrachinon mit Anthrahydrochinon oder von Anthrachinon mit Anthrasemichinon [14] wäre mit den experimentellen Resultaten vereinbar.

SUMMARY

The formation of intermediates in the reduction of two hydroxyanthraquinone-sulphonic acids has been investigated by potentiometric and polarographic techniques. Acid-base properties of molecules in the redox sequences have been deduced. In certain pH regions measurements were hindered by specific physical and chemical side-reactions. Reduction in strongly alkaline solution only produces semiquinone free radical intermediates, but below pH 10 bimolecular quinhydrones may also be formed.

Technisch-chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. D. BROADBENT & HCH. ZOLLINGER, *Helv.* **47**, 2140 (1964).
 - [2] A. D. BROADBENT, Dissertation, ETH, Zürich 1963.
 - [3] *Technique of Organic Chemistry*, Vol. I, *Physical Methods of Organic Chemistry*, Part IV, Ed. A. WEISSBERGER, Interscience, New York 1960.
 - [4] A. D. BROADBENT, unveröffentlicht.
 - [5] L. MICHAELIS, *Chem. Reviews* **16**, 243 (1935).
 - [6] W. M. CLARK, *Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems*, Williams & Wilkins, Baltimore 1960.
 - [7] K. YASUKOUCHI & N. URABE, *Chem. Abstr.* **57**, 5712, 9576 (1962); F. PETER, G. PALYI & I. SZABADOS, *Magyar Chem. Folyóirat* **66**, 178 (1960); **67**, 428 (1961); **68**, 234 (1962).
 - [8] R. GILL & H. I. STONEHILL, *J. chem. Soc.* **1952**, 1857; A. D. BROADBENT, *Chem. Commun.* **1965**, 107; A. D. BROADBENT & E. F. SOMMERMANN, *Tetrahedron Letters* **1965**, 2649.
 - [9] Vgl. R. CIGÉN, *Acta chem. scand.* **16**, 1271 (1962).
 - [10] L. MICHAELIS & M. P. SCHUBERT, *Chem. Reviews* **22**, 437 (1938).
 - [11] R. GILL & H. I. STONEHILL, *J. chem. Soc.* **1952**, 1845.
 - [12] M. ST. C. FLETT, *J. chem. Soc.* **1948**, 1441.
 - [13] J. HELLER & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **34**, 1876 (1951); HCH. ZOLLINGER & W. BÜCHLER, *Helv.* **34**, 591 (1951).
 - [14] C. E. JOHNSON & S. WINSTEIN, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 3105 (1955).
-