

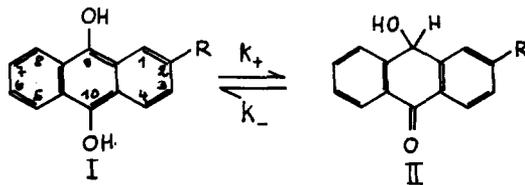
DIE REVERSIBLE TAUTOMERISIERUNG VON 9,10-ANTHRAHYDROCHINONEN

Von K. Bredereck und E.F. Sommermann⁺

Institut für Textilchemie,⁺⁺ Technische Hochschule Stuttgart

(Received 28 July 1966)

Im Rahmen der Untersuchungen über Nebenreaktionen beim Färben mit Küpenfarbstoffen interessierte uns die Frage, welchen Einfluß Substituenten auf die Keto - Enol - Umlagerung von Anthrahydrochinonen (I) haben. Wir fanden, daß in 2-Stellung elektroenziehende Substituenten R 2.Ordnung (z.B. SO₃H, COOH) die Umlagerung verhindern, während bei Substituenten 1.Ordnung (z.B. OH, NH₂) mit zunehmenden Elektronendonoreigenschaften das Gleichgewicht I \rightleftharpoons II mehr auf der Seite der Ketoform II liegt.



⁺ Teil der in Vorbereitung befindlichen Dissertation
TH Stuttgart

⁺⁺ Direktor Prof. Dr.Dr.h.c. H. Rath

Die Umlagerung wurde in alkoholischen Puffergemischen (50 Vol% Äthanol) konstanter Ionenstärke ($I = 0.1$) mit Hilfe der Gleichstrompolarographie verfolgt. 1 bis 5×10^{-4} molare Lösungen des Anthrachinons wurden mit Natriumdithionit zu 80 % zum Anthrahydrochinon (I) reduziert und die zeitliche Abnahme der Anthrahydrochinonstufe gemessen. Mit der gleichen Geschwindigkeit, mit der die Anthrahydrochinonstufe bis zu einem konstanten Gleichgewichtswert abnahm, erschien um -1.1 V je nach Art des Substituenten eine neue kathodische Stufe, die der Reduktion der Oxantronform (II) zuzuschreiben ist. Die Analyse der Zeit-Umsatzkurven für verschiedene Anthrahydrochinon- und Pufferkonzentrationen ergab eine reversible Reaktion pseudoerster Ordnung mit allgemeiner Säure-Base-Katalyse, wie sie kürzlich auch für einige wasserlösliche substituierte Anthrahydrochinone mitgeteilt wurde.^{1,2} Der Umlagerung sind Dissoziationsgleichgewichte des Anthrahydrochinons (I) vorgelagert und des tautomeren Oxantrons (II) nachgelagert.

Die Abhängigkeit der scheinbaren Gleichgewichtskonstanten $K' = (II)/(I)$ vom pH ergab, daß sich am vollständigsten das Anthrahydrochinon mit einer dissoziierten OH-Gruppe umlagert. Die undissoziierte Verbindung lagert sich 10 bis 15 mal langsamer um, wobei das Gleichgewicht im Vergleich zur einfach dissoziierten Verbindung mehr auf der Seite des Anthrahydrochinons liegt, während das Dianion unverändert bleibt.

Die wahre Gleichgewichtskonstante K der Reaktion $I \rightleftharpoons II$ erhält man nach $K = K'/q$, wobei q den Bruchteil an Anthrahydrochinonmolekülen bedeutet, der sich zum Oxantron (II) umlagert. q läßt sich aus den Dissoziationskonstanten der An-

thrahydrochinone (Tab.1) und dem pH-Wert des Puffers nach bekannten Methoden berechnen.³ Die in Tabelle 1 aufgeführten scheinbaren Dissoziationskonstanten wurden aus der pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale ermittelt.

TABELLE 1

Scheinbare Dissoziationskonstanten von I

R	K_1	K_2	K_3
H	1.4×10^{-9}	2.5×10^{-14}	-
HO	7.1×10^{-11}	3.2×10^{-12}	5.6×10^{-14}
HS	3.2×10^{-9}	1.4×10^{-11}	4.0×10^{-13}
H ₂ N	6.8×10^{-10}	2.0×10^{-14}	-
C ₂ H ₅	1.3×10^{-9}	2.8×10^{-14}	-

50 Vol% Äthanol, Ionenstärke 0.1, 25°C.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_+ und k_- der Tautomerisierung lassen sich aus dem integrierten Zeitgesetz⁴ für eine reversible Reaktion erster Ordnung berechnen (Tab.2) nach:

$$(1) \quad \ln \frac{A_0 - A_e}{A - A_e} = (k_+ + k_-) t$$

A_0 = Konzentration an Anthrahydrochinon zur Zeit $t = 0$

A_e = Konzentration an Anthrahydrochinon zur Zeit $t = \infty$

$$(2) \quad K = \frac{k_+}{k_-}$$

Zwischen den Logarithmen der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten K , k_+ und k_- und den Hammett'schen σ_p -Werten besteht eine lineare Abhängigkeit.

TABELLE 2

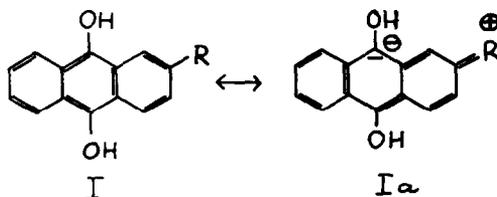
Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten
der Reaktion $I \rightleftharpoons II$

R	K	$k_+ \cdot 10^3$ (sec ⁻¹)	$k_- \cdot 10^3$ (sec ⁻¹)	σ_p	$E_{1/2}^0$ (V)
H	0.13	-a)	-a)	0.00	-0.71
C ₂ H ₅	0.44	1.24	2.85	-0.15 ^{b)}	-0.74
HS	1.31	2.06	1.57	-0.48 ^{d)}	-0.78
H ₂ N	2.5	2.62	1.04	-0.66 ^{b)}	-0.79
HO	13.9	6.14	0.44	-1.0 ^{c)}	-0.88

10^{-4} bis 5×10^{-4} molare Lösungen von I in 50% Äthanol, Äthanolaminpuffer, scheinbarer pH 9.4, Ionenstärke 0.1, Temp. 25°C.

- a) Konzentrationsänderung zu gering für polarographische Messung
- b) Werte nach H.H. Jaffé, Chem.Rev. 33, 191 (1953)
- c) σ_p -Wert für O⁻, E. Berliner, L.C. Monack, J.Amer. Chem.Soc. 74, 1574 (1952).
- d) Aus der graphischen Darstellung von $E_{1/2}^0$ gegen σ_p für neun 2-substituierte Anthrachinone ergibt sich für S⁻ ein σ_p -Wert von -0.48.

Eine Umlagerung von $I \rightleftharpoons II$ findet nur dann statt, wenn R ein Substituent mit negativem σ_p -Wert (Substituent 1.Ordnung) ist, wobei mit zunehmenden Elektronendonoreigenschaften von R das Gleichgewicht $I \rightleftharpoons II$ mehr auf der Seite der Ketoform II liegt und außerdem die Geschwindigkeit der Umlagerung zunimmt (Tab.2). Substituenten 1.Ordnung in 2-Stellung erhöhen durch ihren positiven mesomeren Effekt die Elektronendichte am Kohlenstoff in 9-Stellung und erleichtern damit die Protonenaddition an dieser Stelle.



Zugleich ist dieser Substituenteneinfluß ein Argument dafür, daß als Umlagerungsprodukt das 2-substituierte 9-Hydroxy-10-anthron (II) gebildet wird, wie es im Falle der 2-Hydroxy-Verbindung auch auf präparativem Wege bewiesen wurde und nicht das isomere 10-Hydroxy-9-anthron. Substituenten mit positiven σ_p -Werten (Substituenten 2.Ordnung) verhindern die Umlagerung vollständig.

Darüber hinaus lassen sich die Halbstufenpotentiale $E_{1/2}^{\circ}$ ^{†)} der entsprechenden 2-substituierten Anthrachinone mit den Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung $I \rightleftharpoons II$ nach Art der Dimroth-Gleichung⁵ (3) verknüpfen. (vergl. Abb.1)

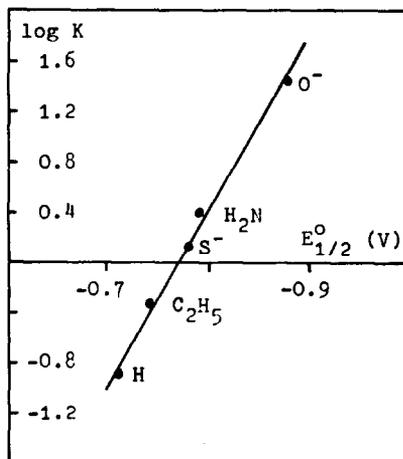
$$(3) \log K_1 - \log K_2 = a(E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) + b$$

So zeigt sich, daß das Redoxpotential 2-substituierter Anthrahydrochinone allgemein als Maß ihrer Reaktivität gelten kann.

†) Unter $E_{1/2}^{\circ}$ sei das Halbstufenpotential des vollständig dissoziierten Anthrahydrochinons (gemessen gegen eine ges. Ag/AgCl Bezugselektrode) verstanden, das mit dem Standard-Redoxpotential identisch ist⁵.

ABB. 1

Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K der Reaktion $I \rightleftharpoons II$ vom Halbstufenpotential $E_{1/2}^{\circ}$



10^{-4} bis 5×10^{-5} molare Lösungen von I in 50 Vol% Äthanol, Äthanolaminpuffer, scheinbarer pH 9.4, Ionenstärke 0.1, Temp. 25°C.

Literatur

1. A.D. Broadbent, Chem.Communications (1965), 107
2. A.D. Broadbent, E.F. Sommermann, Tetrahedron Letters (1965), 2649
3. W.M. Clark, "Oxidation Reduction Potentials of Organic Systems", The Williams and Wilkins Company, Baltimore 1960
4. A.A. Frost, R.G. Pearson, "Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen", Verlag Chemie Weinheim 1964, S. 173
5. O. Dimroth, Angew.Chemie **46**, 571 (1953)