

Aminomethylierung von Aminoanthrachinonen¹⁾

von K. Brederick und L. Banzhaf

Institut für Textilchemie, Universität Stuttgart, Germany

(Received in Germany 10 September 1970; received in UK for publication 28th September 1970)

1-Amino- und 1-Hydroxy-anthrachinone lassen sich bekanntlich durch Umsetzungen ihrer Anthrahydrochinonformen mit Aldehyden im alkalischen Milieu in 2-Stellung alkylieren²⁾. Es gelang uns, im Falle der Umsetzungen mit Formaldehyd Hydroxymethyl-anthrahydrochinone als Zwischenstufen der Kernmethylierungsreaktion nachzuweisen³⁾. So konnten wir bei der Reaktion von 1-Amino-anthrahydrochinon mit Formaldehyd in 0,1 n NaOH 1-Amino-2-hydroxymethyl-anthrachinon (II) in ca. 80 % Ausb. isolieren, als wir die Reaktion schon nach kurzer Zeit durch Oxidation unterbrachen. Durch ähnliche Umsetzungen von 1-Amino-anthrahydrochinon mit Formaldehyd und Dialkylaminen gelang auch die Einführung von Dialkylaminomethyl-Gruppen in 2-Stellung, jedoch sind Versuchsdurchführung und Ausbeuten unbefriedigend.

So ist die Löslichkeit von 1-Amino-anthrahydrochinon in Wasser nur im stark alkalischen Bereich ausreichend. Hohe pH-Werte bei der Umsetzung begünstigen jedoch die Hydroxymethylierung und Methylierung in 2-Stellung.

Wir fanden nun, daß man auf einfachere Weise und in ausgezeichneten Ausbeuten 1-Amino-2-dialkylaminomethyl-anthrachinone (III) erhält, wenn man ein 1-Amino-anthrachinon einsetzt, das am reagierenden Kohlenstoffatom in 2-Stellung eine leicht abspaltbare und wasserlöslich-machende Gruppe wie z.B. die Sulfonsäuregruppe trägt. Reduziert man 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (I) in wässriger Lösung bei Raumtemperatur in Gegenwart von Formaldehyd und Aminen mit äquimolarer Menge Natriumthionit, so fallen die Aminomethylverbindungen (III) schon nach kurzer Zeit aus der wässrigen Reaktionslösung in sehr guten Ausbeuten und hoher Reinheit aus (Beispiele s. Tabelle 1).

Am besten verläuft die Reaktion im alkalischen Bereich bis pH 11. Bei höheren pH-Werten können wachsende Mengen an 1-Amino-2-hydroxymethyl-anthrachinon (II) entstehen, das bei Abwesenheit von Amin in beinahe quantitativer Ausbeute anfällt.

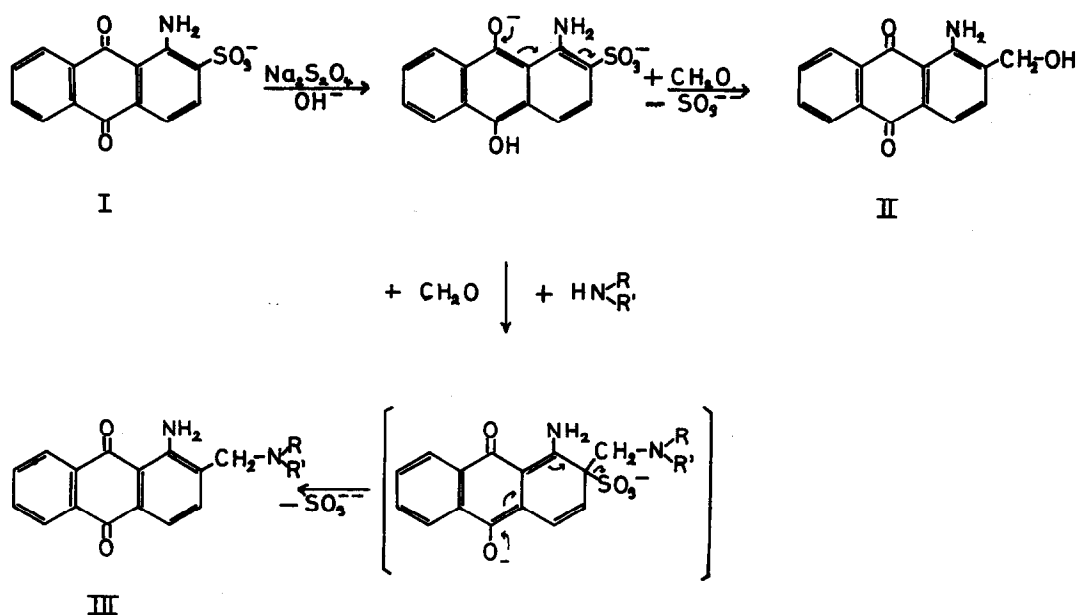


Tabelle 1

Dargestellte 1-Amino-2-dialkylaminomethyl-anthrachinone (III)

R, R'	Ausb. (%)	Fp. (°C)	λ_{max} [a] (nm)	log ϵ
III a R = R' = CH_3	92	122	475	3,87
III b R = R' = C_2H_5	90	85	475	3,87
III c R + R' = $-(\text{CH}_2)_5-$	86	119	474	3,88
III d R + R' = $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$	84	169	470	3,88

[a] in Benzol

Wir nehmen an, daß die Reaktion wie im Formelschema gezeigt abläuft.

Wie orientierende Versuche weiter gezeigt haben, läßt sich diese Aminoalkylierung auch bei anderen 1-Amino- und 1-Hydroxy-anthrachinon-sulfonsäuren-(2), wie z.B. 4-Brom-1-amino- und 1.4-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), durchführen.

1-Amino-2-dimethylaminomethyl-anthrachinon (III a)

Eine Lösung von 3 g (0,01 Mol) I in 150 ml Wasser (mit Na_2CO_3 und NaHCO_3 auf pH 10-11 gepuffert) wird durch Durchleiten von Stickstoff entlüftet, 5,6 ml 40-proz. wässrige Dimethylaminlösung (0,05 Mol) und 3,9 ml 35-proz. wässrige Formaldehydlösung (0,05 Mol) werden zugegeben, und anschließend wird durch Zugabe von 3,1 g Natriumdithionit, gelöst in 30 ml 0,1 n NaOH, bei Raumtemperatur reduziert. Nach vorübergehender Dunkelfärbung der Lösung fällt III a nach kurzer Zeit aus. Es wird noch 1 Stde. unter Stickstoff weitergerührt, dann der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Nach Umkristallisieren aus wenig Aceton Ausb. 2,6 g (92 %), Fp. 122°C .

Auf dieselbe Weise wurden die anderen Anthrachinone (III) gewonnen. Ihre Reinheit wurde jeweils dünnschichtchromatographisch (DC-Platten Kieselgel F, Merck, Laufmittel Benzol/Aceton (16:1)) überprüft. Sind Nebenprodukte wie II enthalten, so empfiehlt sich eine säulenchromatographische Reinigung mit Kieselgel als Träger und Benzol bzw. Benzol/Aceton als Elutionsmittel.

Literatur

1. Über Anthrachinone und ihre Reduktionsprodukte, 3. Mitteilung

2. Mitteilung: K. Brederick, M. Diamantoglou u. F. Sommermann, Chem. Ber. **103**, 1748
(1970)

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

2. C. Marschalk, F. Koenig u. N. Ouroussoff, Bull. Soc. chim. France **3**, 1545 (1936)

C. Marschalk, Bull. Soc. chim. France **6**, 655 (1939)

3. L. Banzhaf, Dissertation Univ. Stuttgart, in Vorbereitung