

45. Einar Biilmann und Jytte Muus: Über das Reduktionspotential des Thymochinhydrons.

(Eingegangen am 15. Dezember 1930.)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen im hiesigen Laboratorium über die Reduktionspotentiale der Chinhydrone¹⁾ haben wir das Reduktionspotential des Thymochinhydrons gemessen. Das für die Messung benutzte Thymochinhydron-Präparat wurde aus reinem Thymohydrochinon und reinem Thymochinon dargestellt und durch Krystallisation aus Wasser gereinigt.

Das Thymochinon wurde nach dem von C. Liebermann und M. Ilinsky²⁾ angegebenen, von E. Kremers, N. Wakeman und R. M. Hixon in „Organic Synthesis“, Band VI, S. 92 weiter ausgearbeiteten Verfahren dargestellt. Die Ausbeute an Thymochinon war 85 g aus 100 g Thymol. Das Präparat schmolz bei 45°. Auf Reinheit wurde auf die gewöhnliche Weise durch Titration in alkohol. Lösung mit Titanchlorid untersucht, wobei mit einer Lösung von Eisen-ammonium-alau zurücktitriert wurde.

0.1444 g. 0.1150 g Subst.: 13.51, 11.36 ccm Titanlösung und 1.30, 1.81 ccm Eisenlösung (10 ccm Titanlösung = 11.98 ccm 0.1181-n. Eisenlösung). Gef. 99.88, 99.40 % Thymochinon.

Thymohydrochinon hat Carstanjen³⁾ dargestellt aus Thymochinon durch Reduktion mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von Schwefeldioxyd bei gewöhnlicher Temperatur. Die Reaktion geht jedoch sehr langsam von statten. Schneller verläuft die von Giacalone⁴⁾ empfohlene Reduktion mit Phenyl-hydrazin. Die Ausbeute war aber nicht ganz befriedigend, etwa 50 % der berechneten.

Uns an Angaben von C. Liebermann und M. Ilinsky (l. c.) anlehnend, haben wir dann das folgende Verfahren ausgearbeitet: Man löst 20 g Stannochlorid ($\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$) in einem Gemisch von 200 ccm Wasser und 50 ccm konz. Salzsäure (spezif. Gew. 1.19) und versetzt die Lösung mit 10 g Thymochinon. Es wird zum Sieden erhitzt. Zuerst entsteht ein schwarzes Öl, nämlich Thymochinhydron, das sich infolge noch unvollständiger Reduktion von Thymochinon bildet. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis das Gemisch farblos geworden ist. Nach dem Erkalten wird filtriert und mit Wasser gewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt wurde aus Benzol krystallisiert. Ausbeute 8 g. Schmp. 143°.

Das Präparat wurde durch Titration in bicarbonat-alkalischer Lösung mit Jod untersucht. 0.1144, 0.2187 g Subst.: 14.27, 27.33 ccm 0.0964-n. Jodlösung. Gef. 99.86, 100.05 % Thymohydrochinon.

Das Thymochinhydron kann man nach den Angaben von Liebermann darstellen durch Auflösen äquimolarer Mengen Thymochinon und Thymohydrochinon in Alkohol oder Äther und Eindunsten der gemischten Lösungen. Auf diese Weise erhält man als Rückstand eine schöne, schwarze Krystallmasse. Sie besteht aus Thymochinhydron. Wegen der Darstellungsweise muß sie Thymochinon und Thymohydrochinon in äquimolaren Mengen enthalten, und eine Analyse kann somit nicht sagen, ob sie ein einheitlicher

¹⁾ vergl. besonders: Biilmann, Kinhydrone's Brintning Festschrift der Universität Kopenhagen, 1920. — Sur l'hydrogénation des quinhydrone, Ann. Chim. [9], 15, 119 [1921]. — Biilmann u. Lund, Sur l'électrode à quinhydrone, Ann. Chim. [9], 16, 321 [1921]. — Biilmann u. Krarup, The Temperature Coefficient of the Quinhydrone Electrode, Journ. chem. Soc. London 125, 1954 [1924]. — Biilmann, Langseth-Jensen u. K. O. Pedersen, Method of Measuring the Reduction Potentials of Quinhydrone, Journ. chem. Soc. London 127, 199 [1925]. ²⁾ B. 18, 3196 [1885].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 3, 54 [1871]. ⁴⁾ Gazz. chim. Ital. 58, 411 [1924].

Körper oder ein Gemenge ist. Für unsere Zwecke war es deshalb wünschenswert, ein aus einer Lösung krystallisiertes Präparat zu benutzen. Krystallisation aus Methylalkohol, Äthylalkohol oder Äther gelang nicht, weil das Chinhydron darin zu leicht löslich ist. In Benzol, Toluol und Chloroform ist Thymohydrochinon so schwer löslich, daß beim Erkalten der Lösung des Thymochinhydrons in diesen Solvenzien eine Trennung der Komponenten des in der Lösung schon dissoziierten Chinhydrons eintritt, wobei sich Thymohydrochinon krystallinisch abscheidet, während Thymochinon in der Lösung verbleibt. Dagegen gelang es, das Thymochinhydron aus Wasser krystallinisch abzuscheiden, wenn 4 g Thymochinon und 4.2 g Thymohydrochinon in 2000 ccm siedendem Wasser gelöst und dann auf etwa 60° abgekühlt wurden. Bei dieser Temperatur wurde etwas Thymochinhydron ölig ausgefällt. Dieses Öl wurde abfiltriert; das Filtrat schied dann bei weiterem Erkalten das Thymochinhydron in Krystallen ab. Die Ausbeute war nur 3–3.5 g, also ziemlich schlecht, was jedoch in vorliegendem Falle ohne Bedeutung ist. Das aus Wasser abgeschiedene Chinhydron scheint einheitlicher als das durch Verdunsten der alkohol. Lösung erhaltene Präparat zu sein. Der Schmelzpunkt ist höher: Bei raschem Erhitzen schmilzt das Präparat bei 72–74°. Wird der Körper langsam erhitzt, so verdampfen wesentliche Mengen von Thymochinon, und man findet dann noch höhere Schmelzpunkte.

Die Reinheit des Präparats wurde durch eine Titration mit Titanchlorid-Lösung kontrolliert, durch welche das Chinon bestimmt wird. 0.2309, 0.2079 g Sbst.: 12.00, 10.28 ccm Titanlösung und 2.58, 1.64 ccm Eisenlösung. Gef. 49.51, 49.76 % Thymochinon, ber. 49.70 %.

Thymochinhydron ist in wasser-haltigen Lösungsmitteln weit weniger löslich als z. B. Benzochinhydron; seine gesättigte Lösung in (0.01-n. HCl, 0.09-n. KCl) ist 0.00276-molar, während die gesättigte Lösung von Benzochinhydron in 0.01-n. H₂SO₄ bei 25° 0.0181-molar ist. Während das Benzochinhydron in der Lösung zwar weitgehend, nämlich zu 93%, in seine Komponenten dissoziiert ist, ist das Thymochinhydron fast vollständig dissoziiert. Es ergibt sich dies durch Bestimmung der Löslichkeit des Thymochinhydrons für sich und in Gegenwart von der einen oder der anderen seiner Komponenten.

Tabelle I.

| Nr. | 500 ccm (0.01-n. HCl, 0.09-n. KCl), geschüttelt mit g: | | | Molare Konzentration von | | | | A × B |
|-----|--|------------------|-----------------|--------------------------|---------|----------------------|---------|-------------------------|
| | Thymochinon | Thymohydrochinon | Thymochinhydron | Thymochinon | | Thymohydrochinon | | |
| | | | | A | B | Einzelbestimm. | Mittel | |
| 1 | 0 | 0 | 0.7 | 0.002775 0.002758 | 0.00276 | 0.002743 0.002762 | 0.00275 | 7.59 × 10 ⁻⁶ |
| 2 | 0.5 | 0 | 0.5 | 0.003626 0.003649 | 0.00364 | 0.002082 0.002092 | 0.00209 | 7.61 × 10 ⁻⁶ |
| 3 | 0 | 1.0 | 0.5 | 0.001190 0.00119 | 0.00119 | 0.006362 0.006382 | 0.00637 | 7.58 × 10 ⁻⁶ |

In Tabelle I findet man links die Mengen von Thymochinon, Thymohydrochinon und Thymochinhydrone, die mit 500 ccm (0.01-n. HCl, 0.09-n. KCl) bei 25° bis zur Sättigung geschüttelt worden sind. A und B geben die bei der Titration mit Titan- bzw. Jodlösung gefundenen molaren Konzentrationen an Thymochinon bzw. Thymohydrochinon und die Mittelwerte der Doppelbestimmungen an.

Versucht man, aus den Werten A und B die Konzentrationen u an undissoziiertem Thymochinhydrone, analog wie für Benzochinhydrone⁵⁾, zu berechnen, dann findet man folgende Werte:

$$\begin{array}{l} \text{aus Versuch 1 und 2} \dots u = 0.00008\text{-molar,} \\ \text{,, ,, 1 ,, 3} \dots u = -0.000005\text{ ,, ,} \\ \text{,, ,, 2 ,, 3} \dots u = -0.000015\text{ ,, ,} \end{array}$$

während für Benzochinhydrone 0.00126-molar beobachtet wurde. Man sieht, daß die gefundenen undissoziierten Mengen so klein sind, daß sie weit unter der Genauigkeitsgrenze der Analysen liegen; es ist deshalb ganz ohne Bedeutung, daß sie sogar mit negativen Werten auftreten. Die Messungen sagen deutlich aus, daß das Thymochinhydrone innerhalb der Grenze der Genauigkeit der quantitativen Bestimmungen vollständig dissoziiert ist. Dies ergibt sich schon daraus, daß das Produkt $A \times B$ aus den Thymochinon- und den Thymohydrochinon-Konzentrationen konstant ist.

Die erwähnte Schwerlöslichkeit des Thymochinhydrone machte sich bei den Messungen des Reduktionspotentials auf ungünstige Weise geltend. Doch gelang es, Elektroden mit hinlänglich festen Potentialen herzustellen, als wir das Thymochinhydrone mit dem benutzten Elektrolyten in einem Mörser zerrieben und das Elektroden-Gefäß mit dem so erhaltenen Gemisch von Thymochinhydrone und Thymochinhydrone-Lösung beschickten. Wurde dagegen, wie bei der Zubereitung der gewöhnlichen Benzochinhydrone-Elektroden, der Elektrolyt einfach einige Sekunden mit einem Überschuß von Thymochinhydrone-Krystallen geschüttelt und dann das Gemisch in das Elektroden-Gefäß gegeben, dann waren die so erhaltenen Lösungen noch so verdünnt, daß die Elektroden nicht hinlänglich genau definierte Potentiale auswiesen.

Die Thymochinhydrone-Elektroden wurden gegenüber Benzochinhydrone-Elektroden gemessen. Beide Elektroden, wie auch das Verbindungsgefäß, in welchem die Heberöhren der Elektroden-Gefäße eintauchten, waren mit demselben Elektrolyten beschickt; dann wurde die ganze Kette im Wasser-Thermostaten auf die Versuchs-Temperatur (18° oder 25°) erwärmt. Die gemessenen Ketten hatten somit kein Diffusions-Potential. Jedes Elektroden-Gefäß war mit 3 blanken Platin-Elektroden versehen; bezüglich Form und Behandlung der Elektroden vergl. Biilmann: „Sur l'électrode à quinhydrone et ses applications“⁶⁾.

Die in den Tabellen angegebenen Potentiale sind die Spannungen (in Volt) zwischen einem der Platin-Folien der Benzochinhydrone-Elektrode und je einem der drei Platin-Folien (I, II und III) der Thymochinhydrone-Elektrode.

⁵⁾ Biilmann, Ann. Chim. [9] 15, 150 [1921]. An der zitierten Stelle steht „quinone non dissociée“, es soll aber „quinhydrone non dissociée“ heißen.

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [4] 51, 213—286 [1927].

Tabelle 2.

+ Pt | Benzochinhydrone, 0.1-n. HCl, Thymochinhydrone | Pt —

Temperatur 18°.

| Zeit | I | II | III |
|-----------------|---------|---------|---------|
| 0 Stdn. 35 Min. | 0.11212 | 0.11214 | 0.11214 |
| 1 „ 25 „ | 0.11205 | 0.11209 | 0.11209 |
| 1 „ 55 „ | 0.11215 | 0.11216 | 0.11218 |
| 2 „ 25 „ | 0.11218 | 0.11219 | 0.11219 |
| 3 „ 20 „ | 0.11227 | 0.11229 | 0.11229 |

Temperatur 25°

| Zeit | I | II | III |
|----------|---------|---------|---------|
| 0 „ 45 „ | 0.11232 | 0.11228 | 0.11226 |
| 2 „ 35 „ | 0.11250 | 0.11246 | 0.11248 |
| 3 „ 40 „ | 0.11261 | 0.11258 | 0.11260 |
| 4 „ 25 „ | 0.11267 | 0.11265 | 0.11264 |
| 5 „ 50 „ | 0.11278 | 0.11272 | 0.11271 |
| 6 „ 40 „ | 0.11279 | 0.11275 | 0.11277 |

Man sieht, daß die Thymochinhydrone-Elektroden nicht sehr stabil sind, sondern langsam ihr Potential ändern. Die Anfangswerte sind wahrscheinlich die richtigsten Werte, da Chinhydrone-Elektroden sozusagen momentan das den Konzentrationen und der Temperatur der Lösung entsprechende Potential erhalten.

Rechnen wir deshalb mit den Werten 0.1121 Volt bei 18° und 0.1123 Volt bei 25° für die gemessene Kette und benutzen für die Kette:

+ Pt | Benzochinhydrone, 0.1-n. HCl, H₂ (760 mm) | Pt —

die Werte 0.7044 Volt bei 18° und 0.6990 Volt bei 25°, dann haben wir für:

+ Pt | Thymochinhydrone, 0.1-n. HCl, H₂ (760 mm) | Pt —

EMK bei 18° 0.7044 — 0.1121 = 0.5923 Volt,

EMK bei 25° 0.6990 — 0.1123 = 0.5867 Volt.

Eine andere Reihe von Messungen wurde unter Verwendung von (0.01-n. HCl, 0.09-n. KCl) als Elektrolyt ausgeführt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 mitgeteilt.

Tabelle 3.

+ Pt | Benzochinhydrone (0.01-n. HCl; 0.09-n. KCl), Thymochinhydrone | Pt

Temperatur 18°

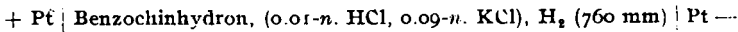
| Zeit | I | II | III |
|-----------------|---------|---------|---------|
| 0 Stdn. 40 Min. | 0.11152 | 0.11156 | 0.11152 |
| 1 „ 10 „ | 0.11168 | 0.11170 | 0.11164 |
| 1 „ 50 „ | 0.11174 | 0.11176 | 0.11172 |
| 2 „ 20 „ | 0.11182 | 0.11186 | 0.11188 |
| 2 „ 50 „ | 0.11192 | 0.11196 | 0.11202 |
| 3 „ 35 „ | 0.11204 | 0.11200 | 0.11206 |

Temperatur 25°.

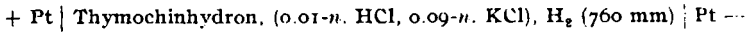
| Zeit | I | II | III |
|----------|---------|---------|---------|
| 0 „ 50 „ | 0.11262 | 0.11261 | 0.11266 |
| 1 „ 15 „ | 0.11264 | 0.11268 | 0.11272 |
| 1 „ 45 „ | 0.11279 | 0.11282 | 0.11280 |
| 2 „ 30 „ | 0.11299 | 0.11302 | 0.11299 |
| 4 „ 10 „ | 0.11327 | 0.11331 | 0.11326 |
| 5 „ 05 „ | 0.11319 | 0.11326 | 0.11326 |

Wir benutzen wie im vorigen Falle die Anfangspotentiale 0.1115 und 0.1126 Volt für die Berechnung des Reduktionspotentials.

Für die Kette:



haben wir die EMK 0.7042 Volt bei 18° und 0.6992 Volt bei 25° und somit für die Kette:



$$\text{EMK bei } 18^\circ \text{ } 0.7042 - 0.1115 = 0.5927 \text{ Volt,}$$

$$\text{EMK bei } 25^\circ \text{ } 0.6992 - 0.1126 = 0.5866 \text{ Volt.}$$

Andere Versuchsreihen gaben ungefähr dieselben Zahlen.

Die Genauigkeit der Werte ist jedoch nur etwa ± 0.0005 Volt, also bedeutend geringer als bei den entsprechenden Bestimmungen des Reduktionspotentials des Benzochinhydrone, wo die Unsicherheit weniger als 0.0001 Volt beträgt. Die größere Unsicherheit bei dem Thymochinhydrone rührt wahrscheinlich von der geringen Löslichkeit her. Auch bei Benzochinhydrone wurde gefunden, daß bei großer Verdünnung die Potentiale weniger genau definiert sind als bei höheren Konzentrationen an Benzochinhydrone.

Der Einfluß der Temperatur auf das Reduktionspotential hat innerhalb der Genauigkeit der Messung ungefähr denselben Wert wie für Benzochinhydrone.

Das Reduktionspotential ist, wie die Messungen ergaben, nicht unwesentlich niedriger als beim Benzochinhydrone. Berechnet man auf die gewöhnliche Weise⁷⁾ den Wasserstoff-Druck, der bei 18° und 25° mit Thymochinon und Thymohydrochinon in äquimolaren Konzentrationen im Gleichgewicht ist: $\text{Thymochinon} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Thymohydrochinon}$, dann findet man für 0.1-n. HCl als Lösungsmittel:

$$\text{Thymochinhydrone bei } 18^\circ \text{ } 10^{-20.5} \text{ Atm., bei } 25^\circ \text{ } 10^{-19.8} \text{ Atm.,}$$

$$\text{Benzochinhydrone bei } 18^\circ \text{ } 10^{-24.4} \text{ Atm., bei } 25^\circ \text{ } 10^{-23.0} \text{ Atm.}$$

Der Wasserstoff-Druck ist beim Thymochinhydrone somit rund 10000-mal größer als beim Benzochinhydrone bei den gleichen Temperaturen. In beiden Fällen, wie auch bei anderen Chinhydrone, steigt der Wasserstoff-Druck, wenn die Temperatur erhöht wird.

Chem. Laborat. d. Universität Kopenhagen.

⁷⁾ vergl. z. B. Biilmann, Ann. Chim. [9] 15, 112.