

als Basis für theoretische Überlegungen verwendet werden können, so bekennen sie sich damit zu einer Selbstverständlichkeit. Diese von keinem Forscher angezweifelte Einsicht hat jedoch noch niemals verhindern können, daß Meinungsverschiedenheiten darüber, was nun eigentlich feststehende Tatsachen seien, aufgetreten sind, und solche werden auch künftig auftreten.

Wenn L. und A. Kofler die von ihnen kritisierten Schriften des Verfassers genauer studieren sollten, so wird ihnen vielleicht auch an anderen als den hier behandelten Stellen noch einleuchten, daß es in der chemischen Morphologie auch außerhalb des ihrer Methode zugänglichen Erkenntnisbereichs feststehende Tatsachen gibt.

#### 144. Kurt Wallenfels und Walter Möhle: Die Reduktions-Oxydationspotentiale der Naphthochinone.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin, Forschung, Heidelberg, Institut für Biologie.]  
(Eingegangen am 28. Juli 1943.)

Auf das verschieden starke Oxydationsvermögen von  $\alpha$ -,  $\beta$ - und *amphi*-Naphthochinon wurde zuerst von R. Willstätter und J. Parnas<sup>1)</sup> hingewiesen: Das 2,6-Chinon ist instande, aus verd. Jodwasserstoffsäure Jod in Freiheit zu setzen, während 1,2- und 1,4-Naphthochinon damit nicht reagieren; schweflige Säure wird von dem 2,6- und dem 1,2-Chinon dehydriert, vom 1,4-Chinon aber nicht verändert. Ähnliche Unterschiede zeigen sich gegenüber anderen Reagenzien, wie Guajakharz, Hämatoxylin und Brasilin. Der quantitative Ausdruck hierfür ist das verschiedene Reduktions-Oxydationspotential der 3 Naphthochinone.

Als Normal-Redoxpotential bezeichnet man<sup>2)</sup> das Potential, welches eine Mischung von gleichen Teilen reduzierter und oxydierter Stufe eines umkehrbar hydrierbar-de-

Tafel 1.

Substanz	$E_0$ in mV	Lösungsmittel	Autor
$\alpha$ -Naphthochinon .....	+469.8	0,2- <i>n</i> -HCl	3)
	+483	50-proz. Alkohol, 0,5- <i>n</i> . HCl	4)
	+493	95-proz. Alkohol, 0,5- <i>n</i> . HCl	4)
	+484	0,1- <i>n</i> . HCl, LiCl, 50-proz. Alk.	5)
	+485	0,1- <i>n</i> . HCl, LiCl, 50-proz. Alk.	6)
$\beta$ -Naphthochinon .....	+582	75-proz. Alkohol, 0,2- <i>n</i> . HCl	7)
	+579	95-proz. Alkohol, 0,2- <i>n</i> . HCl	7)
	+547	0,1- <i>n</i> . HCl	7)
	+555	Phosphat-Puffer pH 7	8)
	+576	0,2- <i>n</i> . HCl, LiCl, 50-proz. Alk.	9)
<i>amphi</i> -Naphthochinon .....	+758	Indirekte Bestimmung	10)

1) B. 40, 1406 [1907].

2) L. Michaelis, Oxydations-Reduktionspotentiale, Berlin 1933.

3) V. K. La Mer u. L. E. Baker, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1954 [1922].

4) J. B. Conant u. L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. 46, 1858 [1924].

5) L. F. Fieser u. M. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 1565 [1934].

6) W. H. Lugg, A. K. Macbeth u. E. L. Winzor, Journ. chem. Soc. London: 1936, 1457.

7) J. B. Conant u. L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. 44, 2480 [1922].

8) L. F. Fieser u. M. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 793 [1931].

9) L. F. Fieser u. M. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. 57, 491 [1935].

10) L. F. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 5204 [1930].

hydrierbaren Stoffes einer blanken Platinelektrode gegenüber der Normalwasserstoffelektrode erteilt. Im Jahre 1904 haben Haber und Ruß<sup>11)</sup> das Redoxpotential von Benzochinon elektrochemisch bestimmt. Die Naphthochinone (Tafel I) wurden erst viel später untersucht.

Eigene Messungen unter den im Versuchsteil angegebenen Bedingungen ergaben:

$$\alpha\text{-Naphthochinon } E_0 = +488 \text{ mV,}$$

$$\beta\text{-Naphthochinon } E_0 = +578 \text{ mV.}$$

#### Das Potential von *amphi*-Naphthochinon.

*amphi*-Naphthochinon erwies sich als zu instabil für eine direkte Messung des Redoxpotentials. Auf indirektem Wege wurde von Fieser<sup>10)</sup> das „kritische Oxydationspotential“ von 2.6-Dioxy-naphthalin zu  $E_c = +690 \text{ mV}$  bestimmt.

Er fügte eine gemessene Menge davon zu Mischungen verschiedenen Verhältnisses von Trikalium-oktacyano-molybdat und *p*-Oxy-diphenylamin mit definierten Potentialen. Aus der Änderung der Potentiale der verschiedenen Mischungen ließ sich graphisch extrapolieren, bei welchem Potential des Bezugssystems gerade keine Oxydation des zugefügten 2.6-Dioxy-naphthalins mehr eintrat. Dieser Wert wurde als „kritisches Potential“ bezeichnet. Das kritische Potential steht, wie vergleichende direkte Titrationen von reversiblen Systemen zeigten, in einer konstanten Beziehung zum Normalpotential. Für 2.6-Dioxy-naphthalin ergab sich so  $E_0 = +758 \text{ mV}$ . Voraussetzung für die Zulässigkeit dieses Verfahrens ist aber, daß man die gefundenen Potentialänderungen mit Sicherheit der Oxydo-Reduktion 2.6-Dioxy-naphthalin  $\rightleftharpoons$  Naphthochinon-(2.6) zuordnen kann. Fieser tat dies auf Grund von folgenden Analogieschlüssen: Er verglich das Potential mit dem von 2.7-Dioxy-naphthalin (I), dessen erste Oxydationsstufe das Radikal II ist, welches dann zu multimolekularen Produkten polymerisiert.

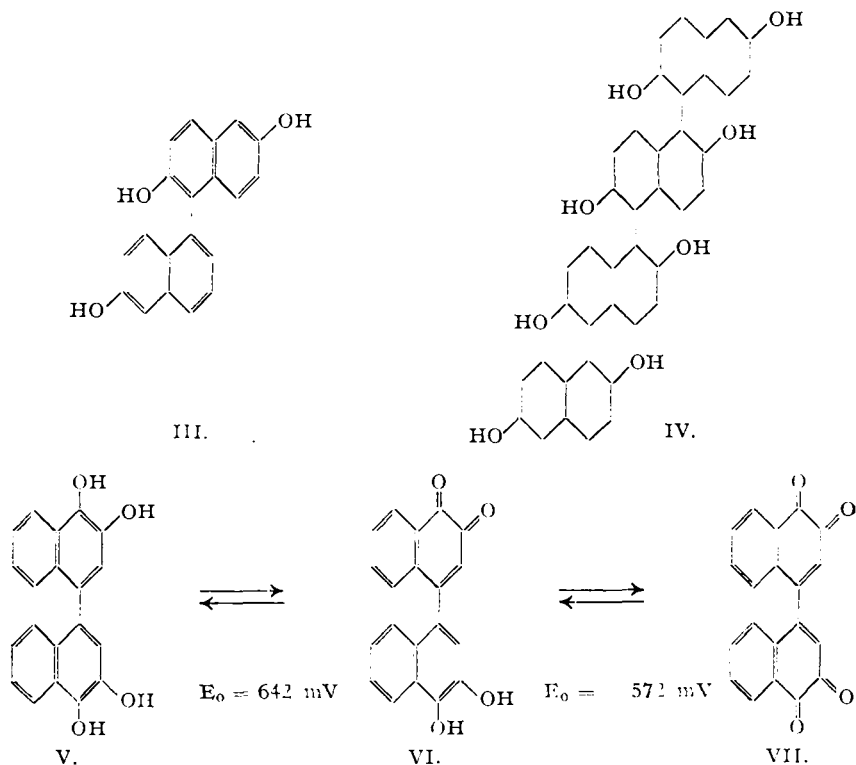


Das kritische Potential dieser Oxydation (1.007 V) stimmte sehr genau mit dem von  $\alpha$ -Naphthol überein, das nach dem gleichen Schema reagieren mußte. Da das kritische Potential von 2.6-Dioxy-naphthalin aber um 327 mV negativer liegt als das von 2.7-Dioxy-naphthalin und  $\alpha$ -Naphthol, nahm Fieser an, daß es nach einem anderen Schema reagiert, und daß sein Potential dem Hydrochinon  $\rightleftharpoons$  Chinon-Übergang entspricht. Nach Befunden von I. S. Joffe und S. G. Kusmetzow<sup>12)</sup> muß dies aber nicht unbedingt der Fall sein. Diese haben die alten Versuche von F. Sachs<sup>13)</sup>, 2.6-Dioxy-naphthalin in wäßriger Lösung zu oxydieren, wiederholt und erhielten bei vorsichtiger Zugabe von Eisen(III)-chlorid 2.6.2'.6'-Tetraoxy-dinaphthyl-(1.1') (III), bei einem Überschuß an Oxydationsmittel ein Tetrameres der Formel IV. Es ist denkbar, daß auch Fiesers Oxydationsversuch in diesem Sinne verläuft. Man weiß, daß auch  $\beta$ -Naphthochinon ein dimeres Reaktionsprodukt liefert, welches nach dem Schema V  $\rightleftharpoons$  VI  $\rightleftharpoons$  VII weiterdehydriert wird. Diese Reaktionen sind reversibel, und die Potentiale der beiden Übergänge lassen sich bestimmen.

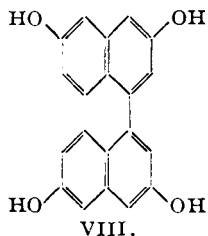
<sup>11)</sup> Ztschr. physik. Chem. **47**, 257 [1904].

<sup>12)</sup> Chem. Journ. Ser. A Journ. allgem. Chem. **5** [68], 877 [1935].

<sup>13)</sup> B. **39**, 3006 [1906].



Die polymeren Oxydationsprodukte von 2,6-Dioxy-naphthalin (III und IV) sind sehr wahrscheinlich auch zur Bildung derartiger reversibler Systeme befähigt, wobei die Zahl der möglichen Chinone bei dem tetrameren Oktaoxyderivat schon sehr groß ist. 2,7-Dioxy-naphthalin, welches Fieser zum Vergleich heranzieht, liefert ebenfalls ein Dinaphthyl (VIII), das aber offenbar kein Chinon bilden kann. Fiesers Schluß, daß es sich bei seiner Titration von 2,6-Dioxy-naphthalin um die Messung des Potentials des Übergangs ins *amphi*-Naphthochinon handeln müsse, wird deshalb als unsicher erscheinen.



Aus den eingangs erwähnten qualitativen Oxydationsversuchen von Willstätter und Parnas geht aber hervor, daß *amphi*-Naphthochinon ein bedeutend stärkeres Oxydationsmittel ist als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthochinon und vermutlich sogar noch stärker als *p*-Benzochinon. Mit diesen Erfahrungen stimmt Fiesers Wert überein.

Um für die *amphi*-Naphthochinonreihe exakte Potentialwerte zu bekommen, haben wir 1,5-Dihalogen-2,6-dioxy-naphthaline dargestellt und zu

den entsprechenden Chinonen dehydriert. Diese sind, wie schon R. Willstätter und J. Parnas<sup>14)</sup> gefunden haben, bedeutend stabiler als *amphi*-Naphthochinon. Die Bildung polymerer Produkte ist weniger wahrscheinlich, da die reaktionsfähigen Wasserstoffatome in 1- und 5-Stellung durch Halogen ersetzt sind. Tatsächlich ließen sich die Potentiale von 1.5-Dichlor- und 1.5-Dibrom-naphthochinon-(2.6) durch Titration mit Titantrichlorid in 50-proz. Essigsäure glatt und einwandfrei bestimmen. Die Werte lagen bei  $E_0 = +862$  mV für die Dichlor- und bei  $E_0 = +868$  mV für die Dibromverbindung. In Tafel 2 sind sie mit den anderen bisher bestimmten Halogenchinonen aus der Benzol- und Naphthalinreihe zusammengestellt. Der Vergleich mit den Potentialen der entsprechenden unsubstituierten Chinone zeigt, daß die Halogensubstitution sich nur in geringem Maße erhöhend auf das Potential auswirkt. Wir vermuten daher, daß dem Naphthochinon-(2.6) ein noch positiverer Wert zukommt als der von Fieser errechnete.

Tafel 2.

Substanz	$E_0$ in mV (wäbr. Lsg.)	Literatur
$\alpha$ -Naphthochinon .....	488	eigene Messung
2-Chlor-naphthochinon-(1.4) .....	508	5)
2-Brom-naphthochinon-(1.4) .....	506	5)
2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) .....	499	5)
<i>p</i> -Benzochinon .....	711 a, 696 b	a: 15), b: 50-proz. Essigsäure (eigene Messung)
Chlorbenzochinon .....	736	15)
2.3-Dichlor-benzochinon .....	711	15)
Brombenzochinon .....	715	
2.6-Dibrombenzochinon .....	722	15)
Tribrombenzochinon .....	709	15)
Tetrachlorbenzochinon .....	712	50-proz. Essigsäure (eigene Messung)
<i>amphi</i> -Naphthochinon .....	758 (?)	10)
1.5-Dichlor-naphthochinon-(2.6) .....	862	50-proz. Essigsäure (eigene Messung)
1.5-Dibrom-naphthochinon-(2.6) .....	868	50-proz. Essigsäure (eigene Messung)
<i>o</i> -Benzochinon .....	794	16)
4-Chlor- <i>o</i> -benzochinon .....	811	17)

### Substituierte $\alpha$ -Naphthochinone.

Tafel 3 zeigt die unter den gleichen Bedingungen gemessenen Potentiale substituierter  $\alpha$ -Naphthochinone. Die Substitution mit Alkyl, Hydroxyl und Alkoxy führt zu einer Erniedrigung des Potentialwertes der Stammverbindung. Je mehr Substituenten eingeführt werden, desto mehr verschiebt sich das Potential nach der Seite negativer Werte. Die erniedrigende

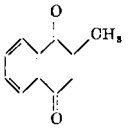
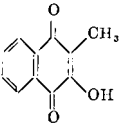
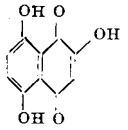
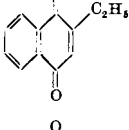
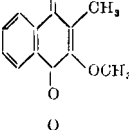
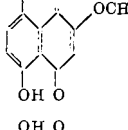
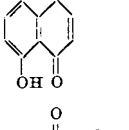
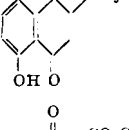
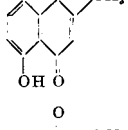
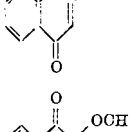
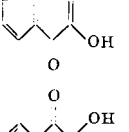
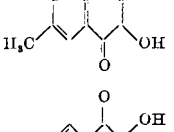
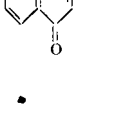
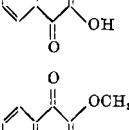
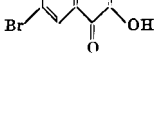
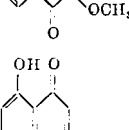
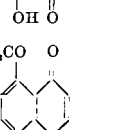
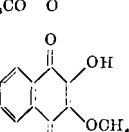

<sup>14)</sup> B. 40, 3971 [1907].

<sup>15)</sup> E. Biilman, Trans. Faraday Soc. 19, 676 [1923]; D. E. Kvalnes, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 667 [1934].

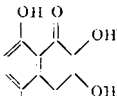
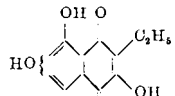
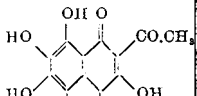
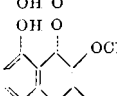
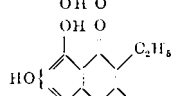
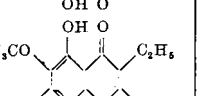
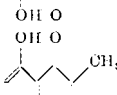
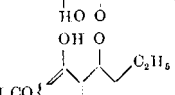
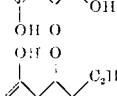
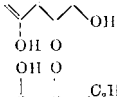
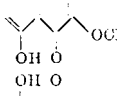
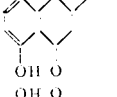
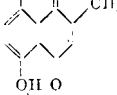
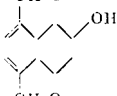
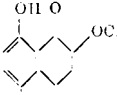
<sup>16)</sup> L. F. Fieser u. M. Peters, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 793 [1931].

<sup>17)</sup> D. E. Kvalnes, Journ. Amer. chem. Soc. 56, 2487 [1934].

Tafel 3.

Nr.	Naphthochinone m. 1 Substit.	E <sub>0</sub>	Nr.	Naphthochinone m. 2 Substit.	E <sub>0</sub>	Nr.	Naphthochinone m. 3 Substit.	E <sub>0</sub>
8		+ 422	13		+ 306	22		+ 256
9		+ 419	14		+ 381	23		+ 263
10		+ 450	15		+ 383	24		+ 323
11		+ 362	16		+ 392	25		+ 256
12		+ 369	17		+ 288	26		+ 321
			18		+ 393			
			19		+ 376			
			20		+ 392			
			21		+ 342			

Tafel 3 (Fortsetzung).

Nr.	Naphthochinone m. 4 Substit.	E <sub>0</sub>	Nr.	Naphthochinone m. 5 Substit.	E <sub>0</sub>	Nr.	Naphthochinone m. 6 Substit.	E <sub>0</sub>
27		+ 180	37		+ 129	40		+ 175
28		+ 287	38		+ 194	41		+ 228
29		+ 210	39		+ 204			
30		+ 205						
31		+ 286						
32		+ 214						
33		+ 225						
34		+ 188						
35		+ 190						
36		+ 272						

Wirkung mehrerer Substituenten ergibt sich im allgemeinen durch Addition der Einzelwirkungen. Die Einzelwirkungen betragen:

2-Methyl.....	— 66 mV	5-OH.....	— 38 mV
2-Äthyl.....	— 69 mV	6- oder 7-OH.....	~—50 <sup>18)</sup> mV
2-OH.....	—126 mV	2-OCH <sub>3</sub> .....	—119 mV

Wesentliche Abweichungen von der Additivitätsregel beobachtet man bei den Potentialen von Naphthazarin und Isonaphthazarin (Nr. 19 und 17, Tafel 3). 5.8-(OH)<sub>2</sub> erniedrigt um 112 mV statt um 76 (2×38), 2.3-(OH)<sub>2</sub> um 200 mV statt um 252 (2×126). Für 2.6- oder 7-(OH)<sub>2</sub> ergibt sich eine Erniedrigung um 188 mV. Legt man diese Werte der Berechnung zugrunde, so erhält man:

Naphthopurpurin.....	488 — (112 ÷ 126) = 250, gef. 256
Methylnaphthazarin.....	488 — (112 ÷ 66) = 310, gef. 321
2.3-Dioxy-naphthazarin.....	488 — (112 ÷ 200) = 176, gef. 180
Hydroxyroseron.....	488 — (112 ÷ 66 ÷ 126) = 184, gef. 210
2-Äthyl-3.5.6- oder 7.8-Tetraoxy- naphthochinon-(1.4).....	488 — (112 + 188 + 69) = 119, gef. 129

Die berechneten Werte liegen bei den hoch substituierten Verbindungen im allgemeinen um etwa 10 mV negativer als die gefundenen.

Die auf Grund seiner Untersuchungen des Lawsons und Naphthopurpurins von Fieser aufgestellte Regel<sup>18)</sup>, daß Hydroxyl- und Methoxylgruppen um etwa den gleichen Betrag potentialsenkend wirken, trifft für die von ihm untersuchten Fälle gerade zu, sie ist jedoch nicht allgemeingültig. Phthiocolmethyläther hat einen um 75 mV positiveren Wert als Phthiocol. Äthyl-naphthopurpurin liegt 76, 2-Äthyl-3-methoxy-5.6 oder 7.8-tetraoxy-naphthochinon-(1.4) 65 mV positiver als die entsprechenden freien OH-Verbindungen. Äthyl-naphthopurpurinmethyläther ist sogar noch um 23 mV positiver als Naphthopurpurinmethyläther, der Phthiocolmethyläther um 12 mV positiver als Lawsonmethyläther. Auch der Echinochrom-trimethyläther zeigt ein unerwartet positives Potential.

#### Das Potential von Echinochrom.

Aus der Additivitätsregel für die potentialsenkende Wirkung von Alkyl- und Hydroxylgruppen ergibt sich, daß das Potential von Echinochrom (IX) negativer sein muß als das aller anderen in Tafel 3 angeführten Verbindungen. Der von R. K. Cannan<sup>19)</sup> gemessene Wert von  $E_0 = 199.5$  mV kann danach nicht richtig sein. Er wurde an einem rohen, nicht krystallisierten Farbstoff gemessen, welcher durch Acetonextraktion von Arbacia-Schalen gewonnen war. Inzwischen konnte aber festgestellt werden, daß der Farbstoff der Schalen und Stacheln von Arbacia<sup>20)</sup> nicht identisch ist mit dem Echinochrom aus den Eiern<sup>21)</sup> und Elaeocyten<sup>22)</sup> des Tieres. Für reines Spinon A aus Stacheln und Schalen wurde ein Potential von  $E_0 = +175$  mV gemessen.

<sup>18)</sup> Nach Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 439 [1928], und Nr. 26—36, Tafel 3.

<sup>19)</sup> R. K. Cannan, Biochem. Journ. **21**, 184 [1924].

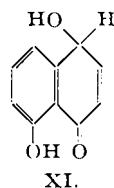
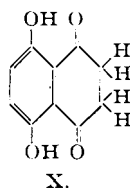
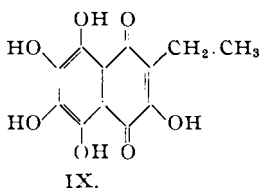
<sup>20)</sup> R. Kuhn u. K. Wallenfels, B. **74**, 1594 [1941].

<sup>21)</sup> R. Kuhn u. K. Wallenfels, B. **72**, 1407 [1939].

<sup>22)</sup> K. Wallenfels, B. **76**, 323 [1943].

Am kristallisierten Farbstoff der Eier von *Arbacia* ließ sich jedoch die Messung des Potentials nicht einwandfrei durchführen. Es stellten sich keine stabilen Werte ein, und die einzelnen Elektroden zeigten starke Unterschiede. Der Verlauf der Kurve zeigt aber, daß das Potential unterhalb von 100 mV liegen muß.

Auch die quantitative Mikrohydrierung mit Pt und Wasserstoff verläuft nicht normal. Die Lösung war nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff noch stark rotgefärbt. Offenbar verläuft die Hydrierung nicht über die Stufe der echten Leukoform, sondern der Wasserstoff wird — zumindest z. Tl. — sogleich an Kerndoppelbindungen angelagert. Auch bei Naphthazarin und Juglon erhält man durch Reduktion unter geeigneten Bedingungen



Isomere der Leukoformen, für welche die Konstitutionen X und XI nachgewiesen wurden<sup>23) 24)</sup>. Diese isomeren Hydroverbindungen stehen nicht in einem reversiblen Gleichgewicht mit den entsprechenden Chinonen.

Versucht man das Potential von Echinochrom A auf Grund der Additivitätsregel rechnerisch zu ermitteln, so erhält man folgende Werte:

- 1) Naphthochinon-(1.4) — (5.8-Dioxy + 3-Oxy + 2-Äthyl + 6.7-Dioxy) =  
488 — (112 + 126 + 69 + 100\*) = 81 mV.
  - 2) (Spinon A + 2-Acetyl-3-OH\*\*) — (2-Äthyl + 3-OH) =  
(175 + 96) — (69 + 126) = 76 mV.
  - 3) Tetraoxy-äthyl-naphthochinon-(1.4) — 6-OH = 129 — 50 = 79 mV.
- \* ) 2 × Einzelwirkung (s. Fußn. 18).      \*\* ) 488—392 (Nr. 16, Tafel 3).

Der Cannansche Wert von  $E_0 = 199.5$  mV für Echinochrom, der in alle Tafeln von Potentialen natürlicher Redoxsysteme aufgenommen wurde<sup>25)</sup>, ist hiernach zu streichen.

### Tautomerie von Oxynaphthochinonen.

Gewöhnlich wird Lawson als 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) formuliert. Es besitzt überwiegend die Eigenschaften eines  $\alpha$ -Naphthochinons, obwohl es auch mit *ortho*-Phenylendiamin wie  $\beta$ -Naphthochinon ein Phenazin zu bilden vermag. Läßt man Methyljodid auf das Silbersalz von Lawson einwirken, so erhält man ein Gemisch von 2 verschiedenen Methyläthern, von denen sich der eine als  $\alpha$ -, der andere als  $\beta$ -Naphthochinonderivat erwiesen

<sup>23)</sup> K. Zahn u. P. Ochwat, A. **462**, 72 [1928].

<sup>24)</sup> R. Willstätter u. A. S. Wheeler, B. **47**, 2796 [1914].

<sup>25)</sup> L. Michaelis, Oxydations-Reduktionspotentiale, Berlin 1933, S. 179; R. Wurmser, in Handbuch der Enzymologie, Leipzig 1940, S. 300; C. G. Holmberg, in Methoden der Fermentforschung, Leipzig 1941, S. 419; K. G. Stern, in *Tabulae biologicae* **5**, 4 [1935].





ist völlig unbekannt. Es erscheint uns jedenfalls nicht zulässig, für sie ohne weiteres Übereinstimmung der Potentialwerte anzunehmen. Damit verliert aber die Fiesersche Ableitung ihre Grundlage, die Größe von  $E_0^{\beta}$  bleibt unbekannt. Es ist daher nicht möglich, auf Grund der bisher gemessenen Redoxpotentiale eine Aussage zu machen, die über Dimroths qualitative Feststellung hinausgeht.

### Beschreibung der Versuche.

#### Die Messung der Reduktions-Oxydationspotentiale.

Zur Bestimmung der Redoxpotentiale diente die in Abbild. 1 (S. 934) dargestellte Anordnung. Im Prinzip wurden die Anweisungen von Michaelis<sup>28)</sup> befolgt. Zur Entfernung des im Glühlampenstickstoff noch in Spuren enthaltenen Sauerstoffs wurde er mit KOH und glühendem Kupfer behandelt, ehe er in das Titrationsgefäß gelangte. Es wurde stets beim Abkühlen und vor allem beim Anheizen durch das im Ofen befindliche Glasrohr Wasserstoff geschickt, so daß beim darauffolgenden Durchleiten von Stickstoff immer frisch reduziertes Kupfer zur Verfügung stand. Die vielfach angegebene Gasstromgeschwindigkeit von 10 ccm/Min. wurde weit überschritten. Es wurde durchschnittlich 1 l in 5–10 Min., also etwa die 10-fache Menge durchgeleitet. Es ergab sich dadurch gleichzeitig ein gutes Rühren und Durchmischen der Flüssigkeit im Titrationsgefäß, so daß sich die Verwendung eines besonderen Rührers erübrigte. Alle längeren Gummiverbindungen wurden vermieden. Für die doch notwendigen kurzen Gummiverbindungen wurde paraffinierter Schlauch verwendet.

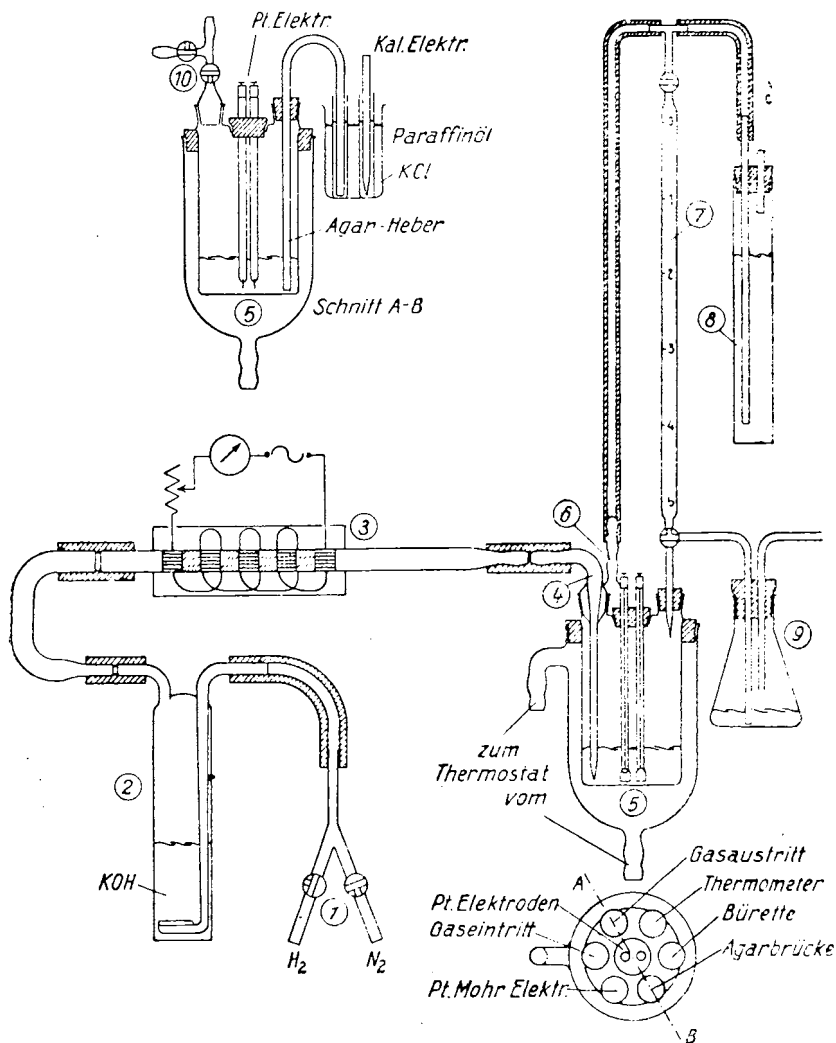
Die einzelnen Teile der Versuchsanordnung sind folgende: Das Verteilerstück 1, das mit 2 Schwanzzähnen ausgerüstet ist und es ermöglicht, je nach Bedarf die Apparatur mit Stickstoff oder Wasserstoff zu versorgen. Eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche 2, bei welcher das Gas durch ein Schottfilter 83 GO passieren muß. Das Duranglasrohr 3 mit Kupferfüllung und Heizofen. Die Kupferfüllung wurde besonders sorgfältig hergestellt und bestand abwechselnd aus in mehreren Lagen aufgerollter Kupferfolie und Kupferoxyd p. a. 1 mm  $\varnothing$ , das im Rohr reduziert wurde. In die Kupferfolie waren mittels Drahtgewebe kleine Erhebungen eingedrückt, so daß beim Aufrollen zwischen den einzelnen Lagen ein gleichmäßiger Abstand gewährleistet war. So konnte das durchströmende Gas den vollen Querschnitt des mit Kupfer ausgefüllten Duranglasrohres bestreichen. Die Temperatur des Heizofens war in bezug auf die Stromaufnahme geeicht. Diese betrug während des Versuchs bei einer Temperatur von 450° 0.58 Amp.

Teile 1–3 sitzen an einem Stativ, während alle übrigen Teile an einem zweiten Stativ befestigt sind. Der Gaseintrittsstutzen 4 ist durch einen Gummischlauch mit 3 verbunden und kann durch Kippen des Stativs in das Titrationsgefäß eingesetzt werden. Das Titrationsgefäß 5 besitzt einen Wassermantel, der durch einen Ultrathermostaten gespeist und temperaturkonstant gehalten wird. Der obere Teil des Gefäßes ist mit 6 Normalschliffen und einer weiteren Öffnung von etwa 20 mm  $\varnothing$  versehen. Die am meisten benutzte Verteilung der in das Titrationsgefäß eingeführten Zusatzgeräte ist aus der Abbild. 1 ersichtlich. Jede andere Kombination ist aber ebenfalls möglich. So z. B. die Pt-Elektroden auf die Normalschliffe zu verteilen und in die dadurch freierwerdende mittlere Öffnung eine Glaselektrode einzuführen. Das Gas, welches das Titrationsgefäß passiert hat, verläßt dieses durch den Gasaustrittsstutzen 6, es füllt einen Verbindungsschlauch zum oberen Teil der Bürette 7 und tritt durch den mit Wasser gefüllten Druckvorleger und Blaszähler 8 ins Freie oder wird durch die Bürette in einen Erlenmeyer-Kolben geschickt und dient zur Durchspülung des Lösungsmittels. Das Eindringen der im Erlenmeyer-Kolben befindlichen Flüssigkeit in die Bürette erfolgt mittels einer Injektionsspritze. Sollte im Kolben 9 Wasserstoff zum Reduzieren eines Farbstoffs gebraucht werden, dessen Leukoform man als Reduktionsmittel benutzen

<sup>28)</sup> Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. V, Tl. 10, I, S. 685.

will, dann erfolgt die Zuführung des Gases, wenn dieses nicht durch das Titrationsgefäß gehen kann, durch einen im Schnitt A--B gezeichneten Gasaustrittsstutzen 10.

Die Messung des Potentials erfolgte durch einen Kompensationsapparat, bei welchem 100 mV durch einen auf eine Walze aufgespannten Meßdraht von 50 cm Länge



Abbild. 1. Anordnung zur Bestimmung der Reduktions-Oxydationspotentiale der Naphthochinone.

dargestellt waren. Die Ablesung konnte auf 0.2 mV erfolgen. Als Nullinstrument wurde ein Spiegelgalvanometer benutzt.

Zur Messung wurden etwa 1—3 mg des Naphthochinons in 30 ccm 50-proz. Äthanol gelöst, das 0.1-n. an HCl und 0.2-n. an LiCl war. Es wurde dann mit 5 ccm derselben Lösung versetzt, die 1—2 Tropfen einer 1-proz. kolloidalen Palladiumlösung enthielt und gut durchgeschüttelt war. Dann

wurde gereinigter Wasserstoff eingeleitet, bis die Farbe des Chinons völlig verschwunden war, und der Wasserstoff durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Einleiten von Stickstoff wieder ausgetrieben. Anschließend wurde mit einer 0.05-proz. Benzochinonlösung titriert.

Die *amphi*-Naphthochinone wurden in 50-proz. Essigsäure gelöst und mit einer 0.15-proz. Titantrichloridlösung in dem gleichen Lösungsmittel reduktiv titriert. Zum Vergleich wurde das Potential von Chloranil und *p*-Benzochinon unter denselben Bedingungen bestimmt.

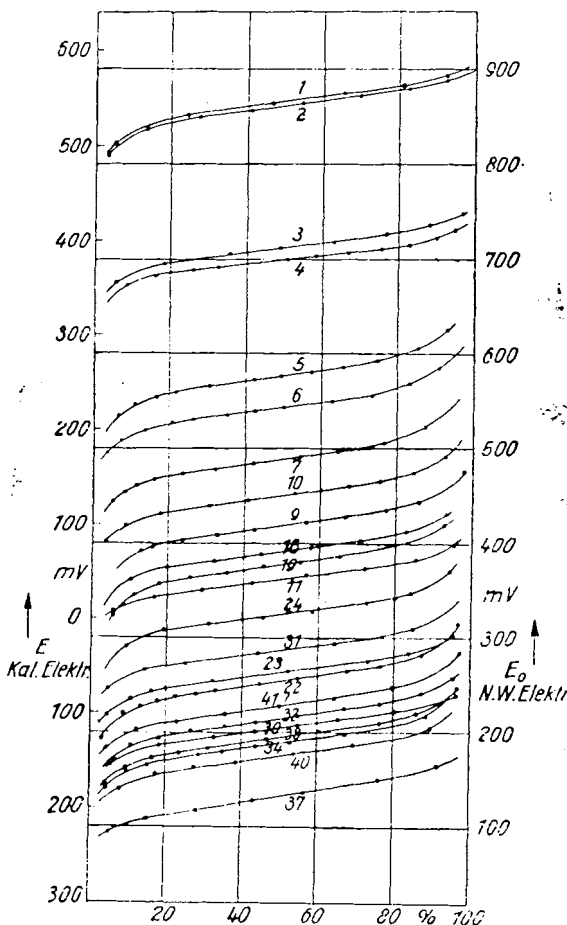


Abbildung 2. Titrationskurven verschiedener Naphthochinone aus Tafel 4.

Der Titrationsverlauf von 23 der in Tafel 4 angeführten Verbindungen ist in Abbild. 2 graphisch dargestellt. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurde auf die graphische Darstellung der übrigen Stoffe verzichtet, doch zeigte die Kurve stets eine entsprechende Gestalt. Die Nummern der in Tafel 3, 4 und Abbild. 2 enthaltenen Verbindungen stimmen überein.

Tafel 4.

Nr.	Substanz	Lösungs- Mittel	Titrations- Mittel	pH	Index- potential		E	E <sub>0</sub>
					1	2		
1	1.5-Dibrom-naphthochinon-(2.6) . . . . .	I	A	1.22	13.0	14.0	+546	+866
2	1.5-Dichlor-naphthochinon-(2.6) . . . . .	I	A	1.22	13.0	13.0	+542	+862
3	2.3.5.6-Tetrachlor-benzochinon . . . . .	I	A	1.20	13.0	14.0	+393	+712
4	p-Benzochinon . . . . .	I	A	1.16	12.0	12.0	+380	+696
5	β-Naphthochinon . . . . .	II	B	1.23	14.7	15.7	+257	+578
6	3-Methyl-naphthochinon-(1.2) . . . . .	II	B	1.24	14.2	15.4	+223	+543
7	α-Naphthochinon . . . . .	II	B	1.22	14.5	14.5	+169	+488
8	2-Methyl-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.22	15.0	15.0	+102	+422
9	2-Äthyl-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.23	14.0	15.0	+98	+419
10	5-Oxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.22	14.0	15.0	+130	+450
11	2-Oxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.23	13.0	13.5	+41	+362
12	2-Methoxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.22	14.0	13.5	+50	+369
13	2-Methyl-3-oxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.17	14.5	14.5	+11	+306
14	2-Methyl-3-methoxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.20	15.0	15.0	+63	+381
15	2-Methyl-5-oxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.21	17.0	15.0	+62	+381
16	2-Acetyl-3-oxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.25	14.0	14.5	+71	+392
17	2.3-Dioxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.23	17.0	15.0	+32	+288
18	2.3-Dimethoxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.23	17.0	16.0	+73	+393
19	5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.22	14.5	16.0	+57	+376
20	5.8-Dimethoxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.21	15.0	15.0	+72	+392
21	2-Oxy-3-methoxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.23	14.0	14.0	+21	+342
22	2.5.8-Trioxo-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.25	14.0	14.0	+66	+256
23	2-Methoxy-5.8-dioxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.22	14.5	13.5	+57	+263
24	2-Methyl-5.8-dioxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.22	14.0	14.0	+4	+323
25	6-Methyl-2.3-dioxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	A	1.27	14.5	15.5	+67	+256
26	6-Brom-2.3-dioxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	I	A	1.72	14.0	13.5	+28	+321
27	2.3.5.8-Tetraoxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.24	—	—	+140	+180*)
28	2.3-Dimethoxy-5.8-dioxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.22	15.0	15.0	+33	+287
29	2-Methyl-3.5.8-trioxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.21	16.0	16.0	+110	+210
30	2-Äthyl-3.5.8-trioxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.23	14.0	13.0	+115	+205
31	2-Äthyl-3-methoxy-5.8-dioxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.21	13.5	13.5	+34	+286
32	2-Methyl-5.6- oder -7.8-trioxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.24	16.0	16.0	+106	+214
33	2-Methyl-5.8-dioxy-6- oder -7-methoxy-naphtho- chinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.21	15.0	14.0	+96	+223
34	2.5.6- oder -7.8-Tetraoxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.22	14.0	14.0	+132	+188
35	2-Methoxy-5.6- oder -7.8-trioxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.24	18.5	18.0	+136	+190
36	2.3.6-Trioxo-7-brom-naphthochinon-(1.4) . . . . .	I	A	1.77	15.0	15.5	+80	+272
37	2-Äthyl-3.5.6- oder -7.8-trioxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.17	16.0	15.5	+188	+129
38	2-Äthyl-3-methoxy-5.6- oder -7.8-trioxy-naphtho- chinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.23	15.0	15.0	+126	+194
39	2-Äthyl-3.6- oder -7-dimethoxy-5.8-dioxy-naphtho- chinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.24	13.0	14.0	+116	+204
40	2-Acetyl-3.5.6.7.8-pentaoxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.24	15.0	14.0	+146	+175
41	2-Äthyl-3.6.7-trimethoxy-5.8-dioxy-naphthochinon-(1.4) . . . . .	II	B	1.22	15.5	15.0	+92	+228

\*) instabile Potentiale.

Lösungsmittel I: 50-proz. Essigsäure. Lösungsmittel II: 50-proz. Alkohol, 0,1-n. HCl, 0,2-n. LiCl. Titrationsmittel A: Titantrichlorid, 0,15-proz. Lösung. Titrationsmittel B: p-Benzochinon, 0,2-proz. Lösung. Indexpotential 1: Potentialdifferenz zwischen 25 und 50 % Oxydation. Indexpotential 2: Potentialdifferenz zwischen 50 und 75 % Oxydation.