

CHROM. 4894

Chromatographische Nachweisreaktionen von chinoiden Verbindungen

Als Chinone bezeichnet man Verbindungen, bei denen zwei, an einem aromatischen Kern stehende Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind. Die meisten Chinone lassen sich leicht reduzieren und reoxidieren, was wir hier als Nachweisreaktion nach einer papier- oder dünnschichtchromatographischen Trennung benutzten.

Einige Farbreaktionen, die zur Charakterisierung chinoider Verbindungen im Schrifttum bereits beschrieben worden sind, eignen sich auch als Nachweis-Reagenzien für die Papier- und Dünnschicht-Chromatographie.

Beschreibung der Versuche

In den meisten Fällen zeichneten sich die chinoiden Verbindungen auf den entwickelten Chromatogrammen schon durch ihre Eigenfarbe aus. Eine Betrachtung im langwelligen UV-Licht ergab weitere Hinweise auf die mögliche Struktur des Chinons. So zeigten Benzochinon-Derivate keine, Naphthochinone dagegen eine stumpf-violette Fluoreszenz. Eine Ausnahme bildeten Furanonaphthochinone¹⁰, die ähnlich wie die meisten Anthrachinon-Derivate eine leuchtende Fluoreszenzfarbe erkennen liessen.

Papierchromatographie. Bei Behandlung mit Ammoniakdämpfen zeigten Hydroxychinone auf dem Papier charakteristische Färbungen. Zum weiteren Nachweis wurden solche Flecke aus dem Papierchromatogramm ausgeschnitten, mit verdünnter KOH-Lösung eluiert und mit einer wässrigen Natriumdithionitlösung zum farblosen Hydrochinon reduziert.

Anschliessendes Schütteln der ungefärbten Lösung führte zur Reoxidation des Chinons, wodurch die chinoide Struktur der Verbindung bestätigt wurde. Trat mit Ammoniak keine typische Färbung auf, so wurden die farbigen Flecken mit Methanol eluiert und anschliessend mit Kalium- oder Natriumborhydrid (10%ige Lösung in Methanol) reduziert. Beim Schütteln der Lösung trat bei chinoiden Verbindungen eine Reoxidation ein (Tabelle I).

TABELLE I

REDUKTION EINIGER CHINONE MIT KBH_4

Verbindung	Farbe		
	In Methanol	In KBH_4 -Lösung	Geschüttelt
<i>p</i> -Naphthochinon ^a	gelb	braunrot über farblos	braunrot
2-Hydroxynaphthochinon-(1,4) ^a	gelborange	farblos	gelbrot
Lapachol ^{a,b}	gelb	farblos	rötlich
Anthrachinon ^a	gelblich	farblos	gelbgrün
Tectochinon ^{a,b}	gelb	farblos	gelbgrün

^a Fa. Carl Roth AG.^b Isoliert aus *Tectona grandis* (Teak).

TABELLE II

REAKTION EINIGER CHINONE MIT NH_3 -DÄMPFEN AUF DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAMMEN
Fertigplatte (Kieselgel F₂₅₄ Merck AG). Laufmittel: Chloroform⁷.

Verbindung	Farbe		
	Auf DC-Platten	Mit NH_3	Nach Verdunsten von NH_3
2-Hydroxynaphthochinon-(1,4)	orange	etwas intensiver	orange
Lapachol ^a	orange	kräftig rot	orange
S-4,4'-Dimethoxydalbergion ^{b,a}	gelb	grün	violet
Desoxylapachol ^{a,b}	gelb	violet	braun
1-Hydroxy-3-methylantrachinon ^c	gelb	orange	gelb

^a Isoliert aus *Dalbergia nigra* (Palisander).

^b Isoliert aus *Tectona grandis* (Teak).

^c Synthetisch hergestellt.

Dünnschichtchromatographie. Auch auf Dünnschichtplatten zeigten die getrennten Hydroxychinone nach der Behandlung mit Ammoniak typische Färbungen, die nach dem Verdunsten der Dämpfe wieder verschwanden.

Chinone, die auf Grund einer Allylgruppierung in der Seitenkette positiv auf den Dam-Karrer-Test⁸ reagierten, gaben mit Ammoniak ebenfalls eine Farbvertiefung (Tabelle II).

Die Reduktion zum farblosen Hydrochinon liess sich durch Besprühen mit einer 10%igen Lösung (in Methanol) von Natriumdithionit bzw. Natriumborhydrid erreichen. Natriumborhydrid entfärbte dabei stärker als Natriumdithionit. Nach kurzem Trocknen an der Luft (Abzug) kehrte die ursprüngliche Farbe der mit Natriumdithionit besprühten Chinone wieder zurück, während die mit Natriumborhydrid behandelten nur sehr langsam reoxidiert wurden. Die Oxidation konnte durch Einbringen (1–2 min) der Platten in HCl-Dämpfe beschleunigt werden.

Die Reduzierung und anschliessende Reoxidation war weiterhin abhängig von der Zugehörigkeit zu den verschiedenen Gruppen. So liessen sich die Benzochinon-Derivate sehr schnell und leicht entfärben und ihre Farbe kehrte nach dem Trocknen auch als erste zurück. Die Anthrachinone konnten dagegen nicht vollständig zum farblosen Hydrochinon reduziert werden, vermutlich durch die Bildung farbiger Chinhydrinverbindungen. Ihre Reoxidation dauerte dementsprechend länger. Die Naphthochinone nahmen dazwischen eine Mittelstellung ein.

Zum Vergleich wurde das gelbe Flavon Quercetin herangezogen. Bei diesem bewirkte Natriumborhydrid eine Farbvertiefung, die nicht rückgängig gemacht werden konnte (Tabelle III).

Zur weiteren Charakterisierung besprühten wir die entwickelten Chromatogramme mit einer 0,1%igen 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (in 2 N äthanolischem HCl). Nach kurzem Trocknen wurden die Platten in NH_3 -Gase gebracht¹¹. Die untersuchten Benzochinon-Derivate bildeten mit 2,4-DNPH Kondensationsprodukte, die unter dem Einfluss von NH_3 violett oder grün wurden. Bei den Naphthochinon-Derivaten konnten diese Färbungen mit 2,4-DNPH nur bei Verbindungen mit min-

TABELLE III

REDUKTION EINIGER CHINONE AUF EINER DC-PLATTE

Fertigplatte (Kieselgel F₂₅₄ Merck AG). Laufmittel: Chloroform.

Derivat	Farbe	Nach dem Besprühen mit		Nach dem Trocknen bzw. nach HCl-Dampfbehandlung ^a mit		
		Auf dem Chromatogramm	Na-dithionit	Na-borhydrid	Na-dithionit	Na-borhydrid
Benzochinon	S-4,4'-Dimethoxydalbergion ^b	gelb	fast farblos	farblos	gelb	gelb
Naphthochinon	Lapachol ^{b,a}	rot	fast farblos	farblos	rot	rosa
	Desoxylapachol ^b	gelb	fast farblos	farblos	gelb	rosa
	Plumbagin ^{a,b}	gelb	fast farblos	farblos	gelb	gelb
Anthrachinon	1-Hydroxy-3-methylantrachinon ^c	gelb	blassgelb	fast farblos	gelb	gelb
	1,4-Dihydroxy-2-methylantrachinon ^c	rot	blassrot	fast farblos	rot	rosa
Flavon	Quercetin ^d	gelb	gelb	gelb	gelb	stark gelb

^a Isoliert aus *Tabebuia serratifolia* (Bethabara).^b Isoliert aus *Plumbago capensis* (Kap Bleiwurz, Wurzelrinde).^c Synthetisch hergestellt.^d Carl Roth AG.

TABELLE IV

REAKTION EINIGER CHINONE MIT 2,4-DINITROPHENYLHYDRAZIN AUF EINER DC-PLATTE

Fertigplatte (Kieselgel F₂₅₄ Merck AG). Laufmittel: Chloroform.

Verbindung	Farbe		
	Auf dem Chromatogramm	Mit 2,4-DNPH	Mit NH ₃
<i>p</i> -Benzochinon	gelbbraun	gelbbraun	violett
S-4,4'-Dimethoxydalbergion ^b	gelb	orange	grün
<i>p</i> -Naphthochinon	gelbbraun	bräunlich orange	grün
2-Hydroxynaphthochinon-(1,4)	orange	schwach rötlich	orangebraun
Lapachol ^a	rot	bräunlich	rot
Desoxylapachol ^b	gelb	rot	violett
α -Lapachon ^{a,b}	gelb	gelb	gelb
β -Lapachon ^{a,b}	orange	orange	bräunlich + etwas grünlich
β -Isopropenyl-dihydrofurano-naphthochinon ^{1,4,10,b}	gelb	gelb	bräunlich + grünlich
Makassar-chinon ^{1,c}	rot	rot	rot
Anthrachinon	—	gelblich	gelblich
1-Hydroxy-3-methylantrachinon	gelb	gelb	rötlich

^a Hergestellt aus Lapachol.^b Isoliert aus *Paratecoma peroba*.^c Isoliert aus *Diospyros celebica* (Makassar).

destens einem freien H-Atom in Nachbarschaft zu einer Keto-Gruppe deutlich beobachtet werden. Diese färbten sich unter dem Einfluss von Ammoniakdämpfen ebenfalls grün oder violett. Alle untersuchten Anthrachinon-Derivate ergaben mit dem Reagenz keine Farbreaktionen. Lediglich Anthrachinon, das im Tageslicht kaum wahrzunehmen war, färbte sich durch 2,4-DNPH etwas gelb⁷ (Tabelle IV).

Nähere Angaben über die Struktur des Chinons konnten auf den entwickelten Chromatogrammen auch durch den Craven-Test² und den Dam-Karrer-Test³ gewonnen werden. Für den Craven-Test wurde die Platte mit einem Gemisch aus gleichen Teilen Äthanol (96%) und konzentriertem Ammoniak unter Zugabe von 0.5% Cyanessigsäureäthylester besprüht, begossen oder kurz in das Reagenz getaucht.

Eine grüne oder blaue Färbung deutet bei Benzo- und Naphthochinonen auf das Vorhandensein eines freien H-Atoms in Nachbarschaft zu einer Keto-Gruppe hin.

Beim Dam-Karrer-Test wurde das entwickelte Chromatogramm mit einer 10%igen äthanolischen KOH-Lösung besprüht, begossen oder in das Reagenz getaucht. Eine Farbvertiefung deutet auf eine Allylgruppierung in der Seitenkette des Chinons. Das Bedampfen mit NH₃ ergab den gleichen Effekt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung dieser Arbeit.

*Institut für Holzchemie und chemische Technologie
des Holzes der Bundesforschungsanstalt für Forst- und
Holzwirtschaft, 205 Hamburg 80 (B.R.D.)*

M. H. SIMATUPANG
B. M. HAUSEN

- 1 A. G. BROWN, J. C. LOVIE UND D. U. THOMSON, *J. Chem. Soc.*, (1965) 2355.
- 2 R. CRAVEN, *J. Chem. Soc.*, (1931) 1605.
- 3 D. DAM, A. GEIGER, J. GLAVIND, P. KARRER, W. KARRER, E. ROTHSCHILD UND H. SALOMON, *Helv. Chim. Acta*, 22 (1939) 310.
- 4 DULONG D'ASTAFORT, *J. Pharm.*, 14, No. 9 (1828) 441.
- 5 W. B. EYTON, W. D. OLLIS, I. O. SUTHERLAND, O. R. GOTTLIEB, M. T. MAGALHAES UND L. M. JACKMAN, *Tetrahedron*, 21 (1965) 2683.
- 6 S. C. HOOKER, *J. Chem. Soc.*, 69 (1896) 1355.
- 7 H.-J. PETROWITZ, *J. Chromatog.*, 26 (1967) 515.
- 8 R. ROMANIS, *J. Chem. Soc.*, 51 (1887) 868; *Chem. News*, 58 (1888) 290.
- 9 W. SANDERMANN UND M. H. SIMATUPANG, *Angew. Chem.*, 74 (1962) 116.
- 10 W. SANDERMANN, M. H. SIMATUPANG UND W. WENDEBORN, *Naturwiss.*, 55 (1968) 38.
- 11 H. SCHILDKNECHT, H. WINKLER UND U. MASCHWITZ, *Z. Naturforsch.*, 23b (1968) 637.

Eingegangen am 12. Januar 1970; geänderte Fassung am 5. Juni 1970

J. Chromatog., 52 (1970) 180-183