

Untersuchungen über Chinone, 3. Mitt.:

Über o-Semichinone und ihre Verwendung als empfindliches
Reagenz auf Calcium

Von

R. Ott

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 17. Oktober 1960)

Alkalische Lösungen der Phenanthren-semichinon-carbon- bzw. -sulfonsäuren lassen sich als empfindliche Farbreagentien auf Ca, aber auch auf Sr und Ba verwenden. Die Natur dieser Komplexsalze wird diskutiert. Die Semichinonradikale sind auch die Ursache der Farbreaktion von *Bamberger*¹ bei o-Chinonen.

Beim Verküpen der Phenanthren-9,10-chinon-1-carbonsäure (I), die *A. Zinke* und Mitarb.^{2, 3} durch Oxydation der beim Abbau des 1,2;4,5-Dibenzpyrens entstehenden Phenanthren-1-carbonsäure erhielten, beobachteten die genannten Autoren einen Einfluß von Ca-Ionen auf die dabei auftretenden Farberscheinungen: Die gelbe alkalische Lösung von I gibt auf Zusatz von Natrium-dithionit über Orangerot — in Gegenwart von Ca⁺⁺ jedoch über Tiefgrün — eine grünlichgelbe Küpe. Beim Schütteln mit Luft erfolgt dasselbe Farbenspiel jeweils in umgekehrter Richtung. Mg-, Sr-, Ba-, Al-Ionen sollen hingegen den Farbumschlag nicht verändern². Nachdem es für Ca nur wenig spezifische Reaktionen gibt und der Ca-Nachweis erfahrungsgemäß den Anfängern besondere Schwierigkeiten bereitet, schien diese Reaktion von analytischem Interesse und sollte daher näher untersucht und auf ihre analytische Brauchbarkeit geprüft werden.

Da die der Unterscheidung dienende Zwischenfärbung beim Verküpen nur für wenige Sekunden auftritt, wurde zunächst nach einem

¹ Ber. dtseh. chem. Ges. **17**, 455 (1884); **18**, 865 (1885). — Vgl. auch *R. Ott*, Mh. Chem. **86**, 622 (1955).

² *A. Zinke* und *W. Zimmer*, Mh. Chem. **81**, 783 (1950).

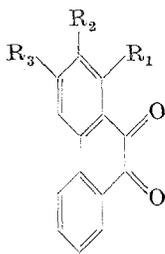
³ *A. Zinke*, *W. Zimmer* und *R. Ott*, Mh. Chem. **82**, 348 (1951).

Reduktionsmittel gesucht, dessen Redoxpotential gerade ausreicht, um die Säure I nur bis zu der gewünschten Zwischenstufe zu reduzieren. Von den verschiedenen untersuchten Reduktionsmitteln (wie Hydrazinhydrat, Glucose u. a.) erwies sich Ascorbinsäure als günstigstes: Zusatz von etwa der gleichen Menge wie I zu dessen alkalischer Lösung ergibt augenblicklich die orangerote bzw. grüne Färbung, die nun bis zu 1 Stde. und länger bestehen bleibt. Ein zu großer Überschuß an Ascorbinsäure reduziert wohl weiter bis zur hell grünlichgelben Hydrochinonstufe, kann jedoch durch Schütteln mit Luft wieder ausgeglichen werden. Zudem ist der Mengenspielraum ziemlich groß.

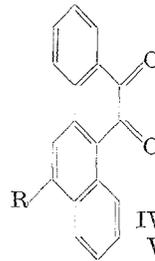
Einerseits, um festzustellen, ob dieser Farbeffekt mit der peri-Stellung der Carboxylgruppe zu einem Chinonsauerstoff in Beziehung steht, andererseits, weil die Phenanthren-1-carbonsäure auf keinem der bekannten Wege leicht zugänglich ist, wurden Phenanthrenchinonderivate, die die Säuregruppe in 2- bzw. 3-Stellung haben, auf ihr diesbezügliches Verhalten untersucht. Da die als Vorstufen benötigten Phenanthren-carbonsäuren am einfachsten über die entsprechenden Phenanthren-sulfonsäuren erhältlich sind, wurden sogleich deren Chinone dahingehend geprüft. Sowohl die alkalischen Lösungen der Phenanthren-9,10-chinon-2-sulfonsäure II, wie die der Phenanthren-9,10-chinon-3-sulfonsäure III, die beide in entsprechender Verdünnung farblos sind, färben sich auf Zusatz von Ascorbinsäure tief bräunlichrot, in Gegenwart von Ca^{++} tiefgrün. Dies weist darauf hin, daß nur die beiden o-ständigen Sauerstoffatome an dieser Farberscheinung beteiligt sind und die Säuregruppen nur die Wasserlöslichkeit der Phenanthrenchinonmolekel bewirken. Tatsächlich zeigt auch Phenanthrenchinon diese Farbreaktion: Die gesättigte alkoholische Lösung, mit etwas 10proz. Kalilauge und Ascorbinsäure versetzt, wird tiefrot und bleibt bei genügend Wasserzusatz klar; auf Zugabe von etwas verdünnter CaCl_2 -Lösung (100 μg Ca/ml) erfolgt sofort Umschlag nach Tiefgrün. Allerdings zersetzen sich diese Lösungen bald unter Abscheidung eines braunroten bzw. bräunlichgrünen Niederschlages. Die Reaktion steht auch nicht mit dem Phenanthrengerüst in Zusammenhang. So gibt Chrysen-1,2-chinon IV analog eine braunrote bzw. mit Ca^{++} eine grüne bis olivgrüne Färbung, ebenso verhält sich die Chrysen-1,2-chinon-8-carbonsäure V in wäßrig-alkalischer Lösung. Bei ersterem tritt wegen der geringen Löslichkeit meist gleichzeitig Fällung ein. Letztere gibt auch beim Verküpen den Farbumschlag analog wie I über Braunrot bzw. Grün nach Hellgelb. Bei den Chrysenabkömmlingen ist jedoch eine größere Ca^{++} -Konzentration nötig, um Grünfärbungen zu erreichen.

Kein Farbwechsel durch Ca^{++} konnte jedoch bei der rötlichvioletten Färbung beobachtet werden, die bei der Reduktion von Benzil in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Ascorbinsäure entsteht. Diese erfolgt nur sehr lang-

sam und führt zu schwachen Färbungen. Auch die mit Benzoin als Reduktionsmittel, also bei Ausführung der bekannten Benzil-Benzoin-Reaktion⁴ erhältliche tief violette Färbung wird durch Ca^{++} nicht verändert.



- I: $\text{R}_1 = \text{COOH}$; $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$
 II: $\text{R}_2 = \text{SO}_3\text{H}$; $\text{R}_1 = \text{R}_3 = \text{H}$
 III: $\text{R}_3 = \text{SO}_3\text{H}$; $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$



- IV: $\text{R} = \text{H}$
 V: $\text{R} = \text{COOH}$

Die nähere Untersuchung von I, II und III ergab, daß mit fast allen zweiwertigen Kationen sowie auch mit Bi und Tl unter Umständen (bei genügend hoher Konzentration dieser Ionen, z. B. n/2- oder n-Lösungen) Grünfärbung auftreten kann, wobei außerdem die entsprechenden Hydroxyde bzw. Oxyde ausfallen. Geprüft wurde auf Ag, Al, As^{III} , As^{V} , Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe^{II} , Fe^{III} , Hg^{I} , Hg^{II} , K, Li, Mg, Mn, Na, NH_4^+ , Ni, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn, Zr. Außer bei Ca^{++} , Sr^{++} und Ba^{++} läßt sich jedoch die Grünfärbung durch genügende OH' -Konzentration verhindern.

Doch nimmt auch bei diesen mit zunehmender OH' -Konzentration die Empfindlichkeit etwas ab. Größere Mengen an NH_4^+ bewirken Umfärbung sowohl der roten wie der grünen Lösungen nach Gelb, infolge Abfalls des pH. Zum Unterschied von I werden bei Verwendung von II und III auch mit n-Lösungen von Li^+ , Na^+ und K^+ olivgrüne Färbungen erhalten, ähnlich wie bei sehr geringen Mengen (1 $\mu\text{g}/\text{ml}$) Ca^{++} . Insbesondere Na^+ zeigt diese Erscheinung, so daß bei II und III schon beim Bereiten der Reagenslösung mit Natronlauge bei etwas größeren Konzentrationen diese olivgrüne Färbung auftritt, die nur bei genügender Verdünnung in Braunrot übergeht. Es wird demnach zweckmäßiger Kalilauge verwendet, bei der dies nur bei großen Konzentrationen an Chinon bzw. K^+ der Fall ist. Mit I hingegen ergibt auch eine kalt gesättigte NaCl -Lösung Rotfärbung mit nur kaum merklichem olivgrünem Stich. Dagegen ist aber auch die Empfindlichkeit gegenüber Ca bei II und III etwa 10mal größer als bei I. Außerdem läßt sich die durch Alkalien auftretende Grünfärbung durch Zugabe von etwas Komplexon von jener der Erdalkalien unterscheiden: Bei ersteren bleibt sie bestehen, bei letzteren erfolgt Umfärbung nach Rot. Durch Zusatz von SO_4^{--} läßt sich Ba^{++} ausschalten, Sr^{++} jedoch bei II und III nicht, bei I nicht mit Sicherheit*.

⁴ Siehe *Gattermann-Wieland*, Die Praxis des organischen Chemikers, 39. Aufl., Berlin 1959, S. 195.

* Ebenso tritt beim Verküpen die grüne Zwischenfärbung außer bei Ca^{++} auch bei Sr^{++} und Ba^{++} auf, wobei es gleichzeitig zu Fällungen kommt. Nur bei geringen Konzentrationen und genügend $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ kann durch die Ausfällungen die Grünfärbung bei Sr^{++} und Ba^{++} manchmal ausbleiben.

Eine Unterscheidung kann aber nach Fällung als Carbonat erfolgen. Als solches gibt nur Ca eine tiefgrüne, Sr und Ba dagegen eine olivgrüne Färbung der überstehenden Lösung, wobei bei Ba diese nach Sulfatzusatz in Rot übergeht. Mit den Phenanthrenchinon-Säurederivaten lassen sich demnach sehr empfindliche, selektive Reaktionen auf Ca^{++} , Sr^{++} und Ba^{++} durchführen. Bei entsprechender Ausführung läßt sich die Reaktion für Ca^{++} spezifisch gestalten. Der besondere Vorteil ist der auffallende Farbwechsel von Rot nach Grün. Die Empfindlichkeit für Ca^{++} übersteigt jene von Murexid. Die Möglichkeit der Verwendung als Indikator in der Komplexometrie soll noch geprüft werden.

Über die Natur dieser farbigen Salze lassen sich aus folgenden bisher vorliegenden Untersuchungen Rückschlüsse ziehen: Salze des Phenanthrenchinhydrons isolierten erstmals *St. Goldschmidt* und *F. Christmann*⁵, u. zw. das Na- und das Ba-Salz. Sie werden als tiefgrün beschrieben und sind in Pyridin beide, in Alkohol letzteres mit tiefgrüner, ersteres mit rotbrauner Farbe löslich, in Wasser unlöslich. Nach den genannten Autoren haben sie die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 + \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{Na}_2$ bzw. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 + \text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{Ba}$ und werden als dimere Chinhydronsalze formuliert. Später wiesen *L. Michaelis* und Mitarb. durch potentiometrische Titration⁶ und paramagnetische Messungen⁷ bei der Reduktion von Phenanthren-9,10-chinon-3-sulfonsäure in alkalischer Lösung das Auftreten von Radikalen (nach *E. Weitz*⁸ merichinoiden Radikalanionen) nach. Sie führen die Reduktion mit Glucose durch und beschreiben die Lösung als intensiv schwarzbraun. Nach *Michaelis* und Mitarb.^{6,7} enthält diese auch noch eine nicht paramagnetische dimere Form. Der Anteil am radikalischen Zustand nimmt mit der Verdünnung zu. In letzter Zeit haben *B. Venkataraman* und *G. K. Fraenkel*⁹ durch Untersuchung der Hyperfeinstruktur der paramagnetischen Resonanz bei der Reduktion von Phenanthrenchinon in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Glucose ebenfalls Radikale beobachtet. Meine Versuche mit Glucose als Reduktionsmittel zeigten, daß hierbei dieselben Färbungen wie bei der Reduktion mit Ascorbinsäure auftreten. (Jedoch im Gegensatz zu letzterer erst nach etwa 2 Min. schwach, nach 3 Min. mit genügender Intensivität.) Demnach sind wohl die mit Ca auftretenden grünen Verbindungen als Chelat-Komplexe mit semichinoiden Radikalanionen zu formulieren (VI). Dabei fällt auf, daß bei zwei der denkbaren mesomeren Formen zwei ungepaarte Elektronen einander sehr nahe kommen, ohne daß die beiden O-Atome in den Abstand einer normalen σ -Bindung zu gelangen vermögen.

Dies erinnert an die Verhältnisse beim N-Äthylphenacyl bzw. *Wursters-Blau-perchlorat*, welche normalerweise als freie Radikale vorliegen, bei tiefen Temperaturen aber zu diamagnetischen Dimeren assoziieren. Nach *K. H. Hausser* und *J. N. Murrell*¹⁰ soll die Antiparallelstellung der Elektronen-

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 711 (1924).

⁶ *L. Michaelis* und *E. S. Fetcher*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 2460 (1937).

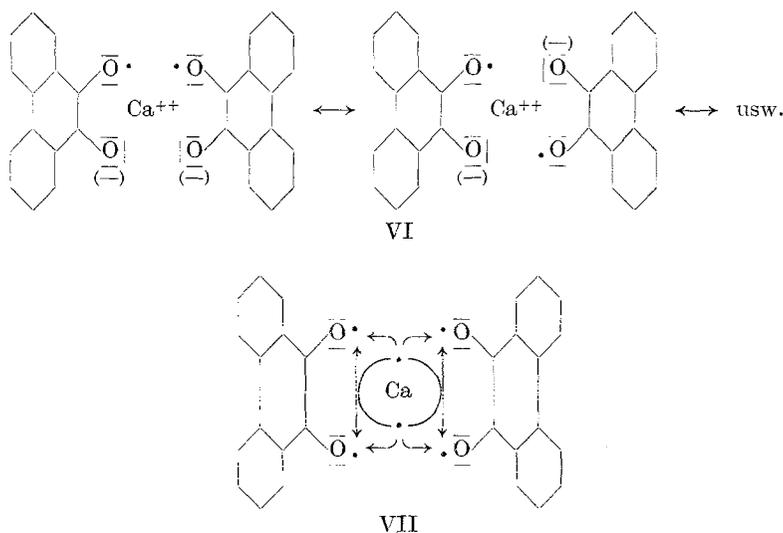
⁷ *L. Michaelis*, *G. F. Boeker* und *R. K. Reber*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 202 (1938).

⁸ *E. Weitz*, Angew. Chem. **66**, 668 (1954).

⁹ J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2707 (1955).

¹⁰ J. Chem. Physics **27**, 500 (1957).

spins durch eine schwache π -Elektronen-Wechselwirkung zwischen zwei parallel aufeinanderliegenden Monomeren zustande kommen. Dabei tritt eine intensive langwellige Bande auf und nicht wie bei einer normalen Dimerisierung Verschiebung der Absorption nach kurzen Wellen. Damit in Übereinstimmung stünde auch der Farbumschlag von Grün nach Rot beim Verdünnen der konzentrierten, Na-Ionen enthaltenden, reduzierten III-Lösungen, wobei ja die Radikal-Konzentration, wie auch die Messungen von *L. Michaelis*^{6,7} ergeben, zunehmen soll, also Farbvertiefung auftreten müßte, und auch der Temperatureinfluß: Erwärmt man nämlich die oben genannte grüne Lösung, tritt Farbumschlag nach Rot ein, beim Abkühlen kehrt die grüne Farbe zurück. Ebenso verhält sich die verdünnte, Ca-Ionen enthaltende tiefgrüne Lösung, wobei hier bis nahe zum Sieden erhitzt werden muß.



Eine Formulierung in Anlehnung an jene, wie sie *K. Ley* und *E. Müller*¹¹ für die Alkalisalze des 2,4-Di-tert.-butyl-semichinons-(1,2) verwenden, bringt die Chelatbildung und Mesomerie noch deutlicher zum Ausdruck (VII). Die geringere Empfindlichkeit von I im Vergleich zu II und III könnte auf die Raumwirkung der Carboxylgruppe in 1-Stellung zurückzuführen sein.

Nach obigen Vorstellungen müßten die grünen Lösungen diamagnetisch, die roten, vorwiegend die freien Radikale enthaltenden, paramagnetisch sein. Jedenfalls scheinen hier neue Möglichkeiten eröffnet, weitere Einblicke in die Konstitution der Salze der Chinhydrone zu erhalten¹².

Mit dieser Reaktion läßt sich auch nachweisen, daß die Farbreaktion auf o-Diketone von *E. Bamberger*^{1,13} bei den o-Chinonen auf der Bildung der

¹¹ *Angew. Chem.* **70**, 469 (1958).

¹² Vgl. auch *R. Kuhn*, *Angew. Chem.* **66**, 678 (1954).

¹³ *H. Meyer*, *Analyse und Konstitutionsermittlung org. Verb.*, 6. Aufl., Wien (1938), 575; *Houben-Weyl*, *Meth. d. org. Chemie*, 4. Aufl., Stuttgart (1953), Bd. 2, 474.

roten Radikalanionen der entsprechenden Semichinone beruht*. Fügt man nämlich zu der nach *Bamberger*¹ erhaltenen roten Lösung etwa die gleiche Menge Ca^{++} -Lösung (0,1 mg Ca/ml), färbt sie sich — insbesondere beim Abkühlen — tiefgrün, entfärbt sich beim Schütteln mit Luft und wird bei neuerlichem Erhitzen rot und Abkühlen grün.

Beim Benzil liegen die Verhältnisse anders¹³, wie aus den Untersuchungen von *A. Hantzsch* und *W. H. Glower*¹⁴ sowie *Weißberger* und Mitarb.¹⁵ hervorgeht. Danach sind die Substanzen bei der Ausführung nach *Bamberger*¹ und bei der Benzil-Benzoin-Reaktion nicht identisch. Bei letzterer treten nach *L. Michaelis* und *E. S. Fetcher*¹⁶, *W. Steinkopf*¹⁷ sowie *Venkataraman* und *Fraenkel*⁹ ebenfalls Radikalanionen auf. Daß hier eine ähnliche Farbreaktion mit Ca^{++} nicht beobachtet werden konnte, könnte mit der Konstellation des Moleküls zusammenhängen. Es ist hier wohl anzunehmen, daß die beiden O-Atome aus räumlichen und Mesomeriegründen, wie auch das *Stuart*-Modell zeigt, nicht auf derselben Seite der C—C-Bindung liegen und so nicht zur Komplexbildung geeignet sind.

Experimenteller Teil

Reagenzien

1. a) *Phenanthren-9,10-chinon-1-carbonsäure (I)*. Darstellung nach *A. Zinke* und Mitarb.³.

b) *Kalium-Phenanthren-9,10-chinon-2-sulfonat (II)*.

c) *Kalium-Phenanthren-9,10-chinon-3-sulfonat (III)*.

Beide werden aus Phenanthren über die Kalium-Phenanthren-sulfonate erhalten. Sulfonierung von Phenanthren nach *Organic Syntheses*¹⁸. Oxydation nach *A. Werner*¹⁹, analog auch zur Darstellung des bisher nicht beschriebenen Kalium-Phenanthren-9,10-chinon-2-sulfonats. Dieses wird aus Wasser-Alkohol in etwas heller gelben Kristallen als das 3-Salz erhalten und ist in Wasser schwerer löslich als dieses. Es kann jedoch auch das bei der Sulfonierung anfallende Gemisch der Sulfonsäuren in Form der K-Salze oxidiert und als Reagens verwendet werden. Die Substanzen sind unbegrenzt haltbar.

2. 10proz. KOH.

3. Ascorbinsäure.

4. Gesättigte K_2SO_4 -Lösung.

5. Äthylendiamintetraessigsäure (ÄDTE).

* Schon *St. Goldschmidt* und *F. Christmann*³ weisen in einer Fußnote darauf hin, daß Phenanthrenchinon und alkohol. Kali „Chinhydrone“ liefert, das sie in der zuerst entstehenden roten Lösung durch Ausfällen mit NaCl als grünes Salz nachgewiesen haben, ohne jedoch auf die Reaktion von *Bamberger*¹ Bezug zu nehmen. So findet sich in den referierenden Werken¹³ kein Hinweis darauf.

¹⁴ Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 1519 (1907).

¹⁵ *A. Weißberger*, *H. Mainz* und *E. Strasser*, Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 1942 (1929).

¹⁶ J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1246 (1937).

¹⁷ Ann. Chem. **540**, 17 (1939).

¹⁸ Org. Synth., New York, Coll. Vol. **2**, 482 (1943); s. a. *I. S. Ioffe*, Chem. Zbl. **1941**, I, 1540; *S. I. Cheifetz*, Chem. Zbl. **1940**, I, 1986.

¹⁹ Ann. Chem. **321**, 341 (1902).

Reagenzlösung

Sie muß jeweils frisch bereitet werden. Man löst hiezu bei I zwei, bei II und III eine Spatelspitze Substanz in 5 ml der auf das 3fache verd. Lauge und fügt eine Spatelspitze Ascorbinsäure zu. Die Lösung ist bei I tief rot, bei II und III tief dunkelbraunrot.

Durchführung der Reaktion

1 ml der neutralen oder schwach alkal. Lösung versetzt man in einem Reagenzglas mit einigen Tropfen der Reagenzlösung. Oder man gibt einige Körnchen festes Reagenz (bei I etwas mehr), 2 Tropfen KOH und etwas Ascorbinsäure zu, was besonders bei geringen Konzentrationen von Vorteil ist. Tiefgrünfärbung zeigt Anwesenheit von Ca, Sr oder Ba an, Rotfärbung Abwesenheit. Durch Zusatz von einigen Tropfen K_2SO_4 -Lösung kann Ba ausgeschaltet werden. Die tiefgrüne Färbung muß bei ÄDTE-Zugabe in Rot bzw. bei Anwesenheit größerer Mengen Alkalien, insbesondere Na, in Oliv übergehen. In entsprechend kleinen Reagenzgläsern kann die Reaktion auch mit dem zehnten Teil obiger Mengen durchgeführt werden. Bei sehr verd. Lösungen ist eine Vergleichsprobe und möglichst tiefe Temperatur von Vorteil.

	I	II bzw. III
Grenzverdünnung:	Ca 1:100.000	1:1.000.000
	Sr 1: 15.000	1: 200.000
	Ba 1: 5.000	1: 10.000
Erfassungsgrenze:	Ca 1 μ g	0,1 μ g
	Sr 7 μ g	0,5 μ g
	Ba 20 μ g	10,0 μ g

Unter den oben genannten Bedingungen können mit II bzw. III noch 10 μ g Ca neben 2500 μ g Mg oder Ba nachgewiesen werden.

Unterscheidung von Ca-, Sr- und Ba-Carbonat

Die Carbonate werden in etwas Wasser aufgeschlämmt und mit Reagens II oder III versetzt. Bei Anwesenheit von Ca ist die überstehende Lösung tiefgrün, bei Sr und Ba nur olivgrün; bei Ba schlägt sie auf Zusatz von 1 Tropfen K_2SO_4 -Lösung nach rot um.

Meinem hochgeehrten Lehrer und Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. A. Zinke, danke ich für die Überlassung der weiteren Bearbeitung dieser Reaktion.