

## Zum Mechanismus der Ninhydrin-Reduktion nach polarographischen Untersuchungen in methanolischen Lösungen

Der Einfluß von Protonendonatoren und Katalysatoren auf den Reduktionsprozeß

Von

A. M. Shams El Din und L. Holleck

Chemisches Institut der Hochschule in Bamberg

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 4. September 1967)

Ergebnisse der polarographischen Reduktion von Ninhydrin in wasserfr. methanol. Lösungen werden mitgeteilt. Der Einfluß von Protonendonatoren (z. B. Benzoesäure) sowie von Substanzen, welche Protonisierungsreaktionen und die Wasserstoffabscheidung katalysieren (z. B. *N,N*-Dimethyl-*p*-phenyldiamin = *DMPD*) wird ermittelt. Unter bestimmten Bedingungen wird auch die dritte, soloatisierte Ketogruppe reduzierbar. Die Desoloatation wird auf die stufenweise Abdissoziation von  $H^+$  und  $OH^-$  bzw.  $OR^-$  zurückgeführt.

Das an der Elektrodenoberfläche adsorbierte *DMPD* wirkt bei der Reduktion der freien Ketogruppen als Protonenüberträger, bei der Reduktion der soloatisierten aber auch als Protonenakzeptor.

Die exper. Ergebnisse der polarographischen Reduktion in methanol. Lösung stützen den aus vorangegangenen Untersuchungen in wäßr. Lösung aufgestellten Reduktionsmechanismus.

The polarographic behaviour of ninhydrin is investigated in water-free methanolic solutions. The effect of addition of proton-donors (e.g., benzoic acid) and of substances catalyzing proton-transfer- and hydrogen-discharge-reactions (e.g., *N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine = *DMPD*) on the characteristics of the polarographic waves is described. Under well defined conditions all three keto-groups can be reduced. The reduction of the soloated keto-group involves the elimination of water by stepwise dissociation of  $H^+$  and  $OH^-$  ( $OR^-$ ) ions.

*DMPD*, adsorbed on the surface of the electrode, acts as proton-carrier in the reduction of the two free keto-groups, and also as proton-acceptor in the reduction of the third, soloated group.

The experimental results of the polarographic reduction of ninhydrin in methanol confirm the mechanism of reduction in aqueous solutions previously presented.

Das polarographische Verhalten von Ninhydrin in wäßrigen Lösungen wurde von *Holleck* und Mitarbeitern<sup>1-6</sup> eingehender untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Reduktion grundsätzlich in zwei Hauptstufen erfolgt, deren jede dem Übergang von zwei Elektronen entspricht. In saurer Lösung wurde außerdem eine dritte, kleine, kinetisch bedingte Stufe beobachtet, während sich in neutralem und alkalischem Medium bei beträchtlich positiveren Potentialen als denen der Hauptstufen eine Vorstufe ausbildet, Die Reduktion erfolgt in diesen Lösungen unter geeigneten Bedingungen unter Übergang von insgesamt sechs Elektronen pro Ninhydrin-Molekül. Die elektrochemischen Reaktionen im Zuge der ersten<sup>4</sup> und zweiten<sup>6</sup> Stufe sowie die Besonderheiten der Vorstufe<sup>5</sup> wurden detailliert untersucht. Im Alkalischen erfolgt Umwandlung des Ninhydrins in *o*-Carboxymandelsäure; die Kinetik dieser Zersetzungsreaktion konnte ebenfalls ermittelt werden<sup>3</sup>. Auf der Grundlage polarographischer, präparativ-potentiostatischer und spektroskopischer Untersuchungen in Lösungen verschiedener pH-Werte wurde ein Reduktionsmechanismus des Ninhydrins vorgeschlagen, in den die verschiedenen Dissoziationsreaktionen, kinetisch bedingte, vor- und zwischengelagerte sowie Umwandlungs-Reaktionen, einbezogen wurden<sup>6</sup>.

Es schien nun von Interesse, die polarographischen Charakteristika des Ninhydrins in protonenarmen methanolischen Lösungen im Hinblick auf etwa auftretende Besonderheiten festzustellen und zu ermitteln, inwieweit die Zugabe einerseits von Protonendonatoren und andererseits von Substanzen, die Protonenübertragungsprozesse katalysieren, als weitere experimentelle Stütze für den vorgeschlagenen Reduktionsmechanismus dienen kann.

Ein in Abb. 1, Kurve 1, wiedergegebenes Polarogramm einer methanolischen Lösung von Ninhydrin ( $5 \cdot 10^{-4}$  *m* mit 0,1 *m*-LiCl als Leitsalz-

<sup>1</sup> *L. Holleck, S. E. Khalajalla und A. M. Shams El Din, Naturwiss.* **42**, 558 (1955).

<sup>2</sup> *L. Holleck, O. Lehmann und A. Mannl, Naturwiss.* **47**, 108 (1960).

<sup>3</sup> *G. A. Melkonian und L. Holleck, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physikal. Chemie* **64**, 1210 (1960).

<sup>4</sup> *L. Holleck und O. Lehmann, Mh. Chem.* **92**, 33 (1961).

<sup>5</sup> *L. Holleck und O. Lehmann, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physikal. Chemie* **67**, 609 (1963).

<sup>6</sup> *L. Holleck und O. Lehmann, Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 4024 (1965).

zusatz) zeigt einige für das Reduktionsverhalten charakteristische Merkmale: zwei — allerdings nicht rein diffusionsbedingte — 2-elektronige Stufen, denen eine kleine Vorstufe vorangeht. Die Gesamthöhe der drei Stufen weist auf die Beteiligung von mehr als 4 Elektronen pro Ninhydrin-Molekül hin, woraus schon mit Sicherheit geschlossen werden kann, daß

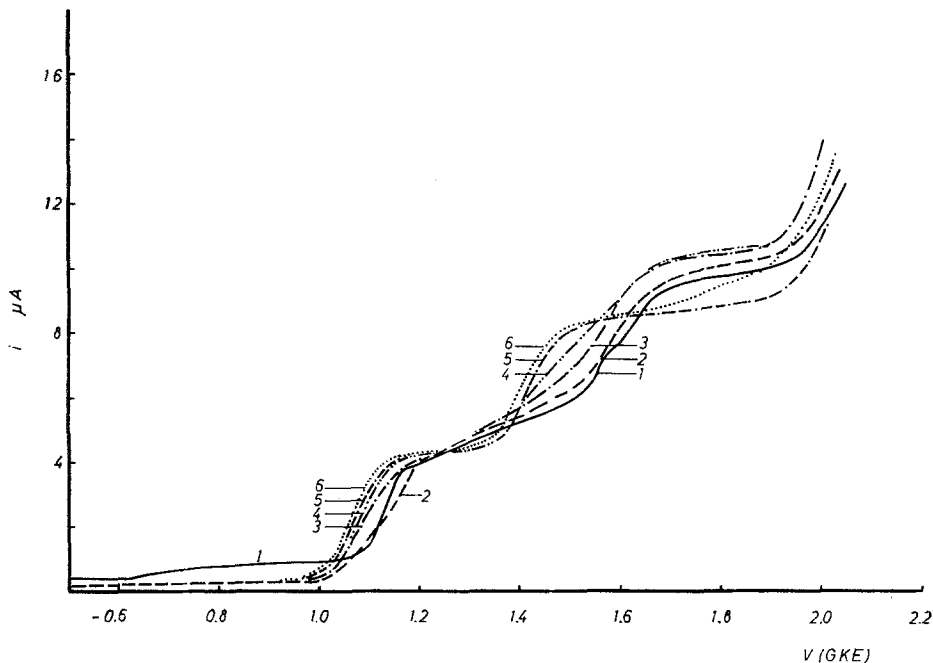


Abb. 1. Polarographische Strom—Spannungskurven von Ninhydrin ( $5 \cdot 10^{-4} m$ ) in Methanol mit  $0,1m$ -LiCl als Leitsalz, 1) ohne, 2—6) mit Zusatz von  $5 \cdot 10^{-4}$  bis  $35 \cdot 10^{-4} m$  (1 bis 7 Äquivalente) Benzoesäure als Protonendonator

auch in Methanol grundsätzlich alle drei Ketogruppen — auch die im Ninhydrin hydratisierte — reduzierbar sind.

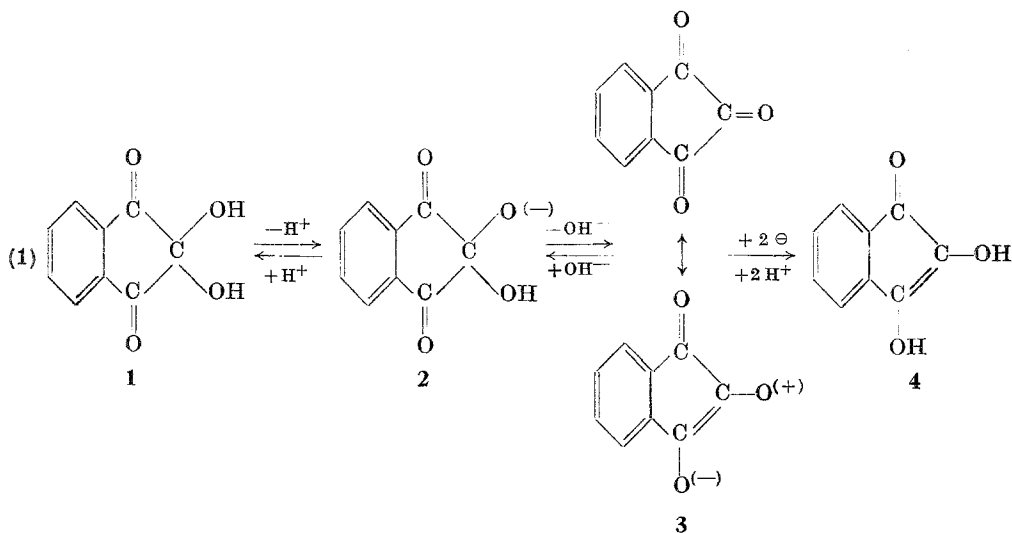
Der Einfluß eines Zusatzes von Benzoesäure als Protonendonator auf das Reduktionsverhalten von Ninhydrin in Methanol wird durch die Kurven 2 bis 6 in Abb. 1 veranschaulicht. Beim Zusatz geringster Mengen Säure verschwindet die Vorstufe vollständig (Kurve 2), wobei der übrige Kurvenverlauf sich wenig ändert, bis schließlich bei einem Zusatz von 3 Äquivalenten die erste Stufe ihre bis dahin irreguläre Gestalt verliert und die Form einer reversiblen 2-Elektronen-Stufe annimmt (Kurve 4). Steigert man die Säurekonzentration auf vier Äquivalente, so verliert die zweite Hauptstufe an Höhe und entwickelt ein gut ausgebildetes Grenzstromplateau entsprechend einem Gesamtumsatz von vier Elektronen pro Ninhydrinmolekül (Kurve 5). Eine weitere Erhöhung der Säurekon-

zentration, etwa auf sieben Äquivalente, bringt keine grundsätzliche Änderung im Verlauf der Elektrodenreaktion mit sich, sie verursacht nur eine geringfügige Positivierung der Potentiale beider Stufen.

Die in Abwesenheit der Benzoesäure beobachtete Vorstufe kann — analog zu wäßrigen Lösungen — durch Desolvatation der mittelständigen Carbonylgruppe, eine Polarisierung der Triketoverbindung in Nähe der Elektrode unter Ausbildung einer CC-Doppelbindung und Reduktion zum entsprechenden Endiol<sup>5</sup> erklärt werden (1).

Über die Solvatation des Indantrions in methanolischen Lösungen ist nichts Sicheres bekannt, daher soll es im folgenden mangels Kenntnis der Gleichgewichtsverhältnisse zwischen OH- und OCH<sub>3</sub>-Gruppen vorgezogen werden, die Formulierungen für wäßrige Lösungen (Hydratation, bzw. Dehydratation) zu übernehmen.

Auf das Vorliegen einer teilweisen Hydratation einer ringbenachbarten Ketogruppe des Ninhydrins<sup>7</sup>, für die die Reaktionsschemata u. U. noch etwas zu erweitern wären, braucht hier nicht eigens eingegangen zu werden.

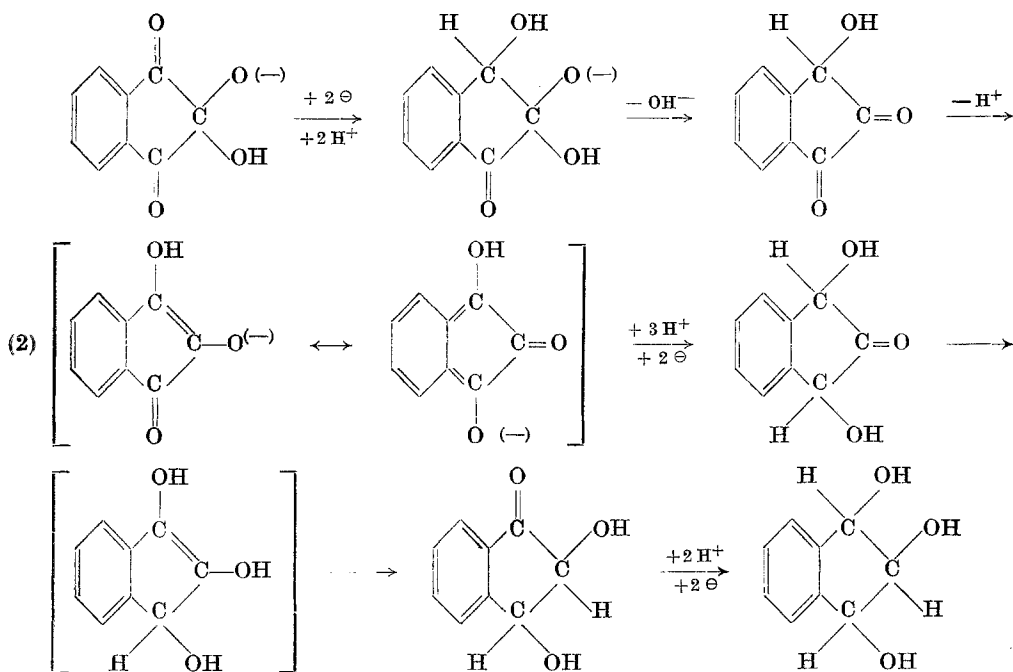


Daß die Dehydratation in zwei aufeinanderfolgenden Schritten unter Eliminierung von H<sup>+</sup> und OH<sup>-</sup> erfolgt, wird gestützt durch den experimentellen Befund, daß die Zugabe von Säuren das vollständige Verschwinden der Vorstufe zur Folge hat, offensichtlich durch Unterdrückung der Ionisierung des Ninhydrins.

<sup>7</sup> W. Knoche, H. Wendt, M.-L. Ahrens und H. Strehlow, Collect. Czechosl. Chem. Commun. **31**, 388 (1966).

Die Reduktion des Anions (2) in der ersten 2-Elektronen-Hauptstufe ermöglicht durch weitere stufenweise Dehydratation und Tautomerisierung in eine chinoiden Form die Reduktion über die zweite Ketogruppe hinaus auch der dritten.

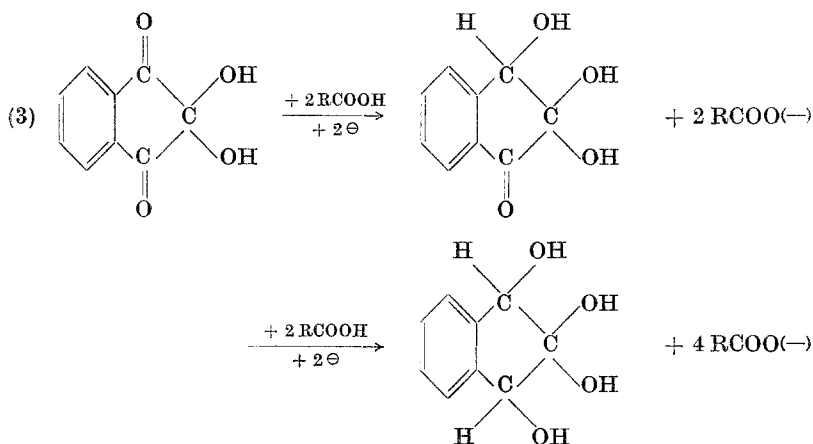
Der Reduktionsmechanismus in neutralem Medium wird nach *Holleck* und *Lehmann*<sup>6</sup> wie folgt formuliert:



Da sowohl Protonenübertragungen wie wahrscheinlich auch Tautomerisierungen in methanolischer Lösung schwieriger verlaufen als in wäßrigem Medium, sind die polarographischen Stufen von Ninhydrin in neutraler methanolischer Lösung offenbar weitgehend auch kinetisch bestimmt; dies erklärt die besondere Gestalt der Polarogramme und das Fehlen eines gut ausgebildeten Grenzstromplateaus.

Wie schon oben ausgeführt, verursacht der Zusatz eines Protonendonators (Benzoessäure) zur Untersuchungslösung das Verschwinden der Vorstufe und eine gute Ausbildung der ersten und zweiten 2-Elektronenstufe, wenn zwei bzw. vier Äquivalente der Säure pro Ninhydrinmolekül zugegen sind. Die Reduktion kann dementsprechend wie folgt formuliert werden. (Siehe Formel S. 217.)

Der bemerkenswerte Befund, daß die Reduktion in Gegenwart von Benzoessäure — im Gegensatz zu neutralen Lösungen — nicht über die Aufnahme von vier Elektronen hinaus fortschreitet, auch nicht bei einem



Säureüberschuß, läßt sich leicht verstehen, wenn man annimmt, daß vor einer weitergehenden Reduktion eine Desolvatation (eingeleitet durch die Abgabe eines Protons) und Umlagerung stattfinden muß und die Gegenwart des Protonendonators die Ionisation des Reduktionsprodukts (Protonenabgabe) nahezu vollständig unterdrückt.

Ein anderes Verhalten zeigt sich in den Polarogrammen von Ninhydrin bei gleichzeitiger Gegenwart von Protonendonatoren und von Substanzen, die den Protonenübergang katalysieren, z. B. *N,N*-Dimethyl-*p*-phenylendiamin (*DMPD*), das wir bereits in anderen Fällen als sehr geeigneten Protonenüberträger bei polarographischen Prozessen benutzten<sup>8</sup>.

Wie aus den Kurven in Abb. 2 hervorgeht, wirkt *DMPD* katalytisch nur auf die Vorstufe und läßt diese praktisch auf die doppelte Höhe anwachsen, wobei auch die Gesamtstufe um etwa diesen Zuwachs größer ist (vgl. die Kurven 1 und 2). Es zeigt dies, daß der Katalysator, der normalerweise bei Reduktionsprozessen als Protonenüberträger auf den Depolarisator wirkt, sich unter den hier gegebenen Bedingungen bei der vorgelagerten Dehydratationsreaktion als Akzeptor von Protonen aus dem Depolarisator betätigt.

In Gegenwart von *DMPD* verursacht der Zusatz eines Äquivalents Benzoesäure das Verschwinden der Vorstufe und gleichzeitig die Aufspaltung der 1. Hauptstufe in zwei etwa gleichhohe Teilstufen (Kurve 3 der Abb. 2). Die Hälfte des ersten 2-Elektronenprozesses wird durch den raschen Übergang von Protonen der Benzoesäure — über das an der Elektrodenoberfläche adsorbierte *DMPD* — verursacht. Durch

<sup>8</sup> L. Holleck, D. Jannakoudakis und A. Wildenau, *Electrochim. Acta* **12**, 1523 (1967); D. Jannakoudakis und A. Wildenau, *Z. Naturforsch.* **22 b**, 603 (1967).

Gegenwart eines zweiten Säureäquivalents wird auch der Rest der ersten Stufe zu positiverem Potential verschoben (Kurve 4).

Bei weiterer Steigerung des Säurezusatzes bis zu vier Äquivalenten (Kurven 5 und 6) wird auch die 2. Hauptstufe positiviert. Unter diesen Bedingungen wächst auch die Gesamthöhe des Polarogramms auf mehr

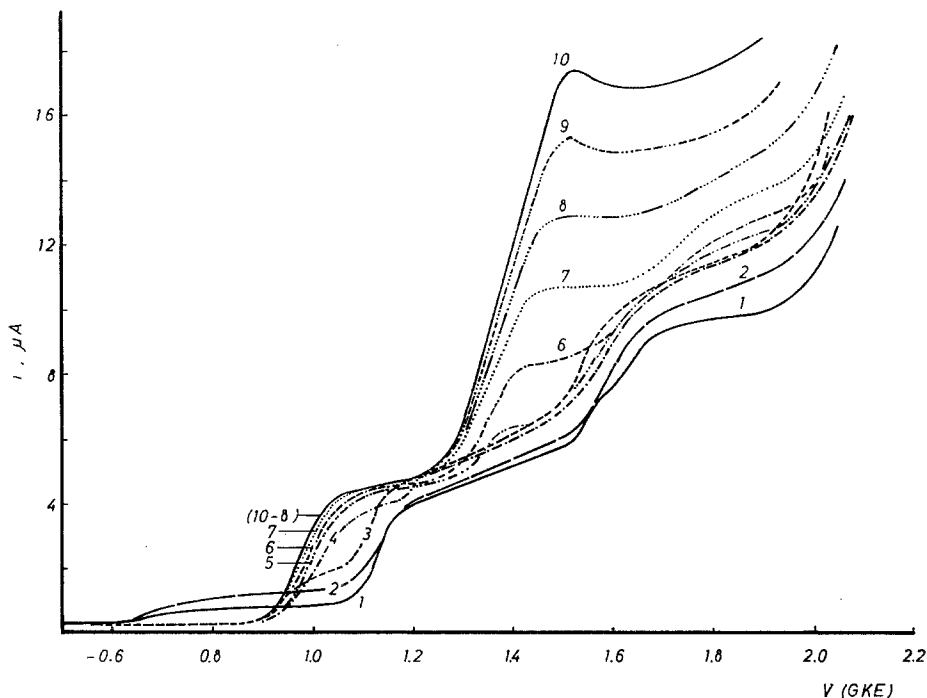


Abb. 2. Polarographische Strom—Spannungskurven von Ninhydrin in Methanol, 1) ohne Zusätze wie in Abb. 1; 2) mit Zusatz von  $5 \cdot 10^{-4} m$  DMPD als Katalysator, 3—10) wie Kurve 2, mit Benzoesäure steigender Konzentration ( $5 \cdot 10^{-4}$  bis  $40 \cdot 10^{-4} m$ )

als diejenige einer 4-Elektronen-Reduktion. Dies ist wiederum mit der Befähigung des Katalysators in Beziehung zu bringen, auch als Akzeptor von Protonen aus dem Depolarisatormolekül zu wirken, wodurch der Desolvatationsprozeß des Endprodukts in Reaktion (3) erleichtert und die Reduktion auch der dritten Ketogruppe ermöglicht wird.

Ein Säurezusatz von mehr als 4 Äquivalenten (Kurven 7 bis 10) bewirkt neben dem Anwachsen der Gesamtstufenhöhe auch die Positivierung der dritten Stufe, so daß diese bei 6 Äquivalenten Säure (Kurve 8) mit der vorhergehenden zusammenfällt, im Polarogramm somit nur insgesamt 2 Stufen auftreten. Ein über 6 Äquivalente hinausgehender Säurezusatz

läßt dann nur noch diese 2. Stufe anwachsen, nachdem bei gleichem Potential eine Wasserstoffabscheidung erfolgt.

Eine Wasserstoffabscheidung aus Benzoesäurelösungen, katalysiert durch *DMPD*, wurde bereits beschrieben<sup>9</sup>, ebenso wie das hierbei auftretende kleine Maximum, wie es auch hier bei 7 und 8 Äquivalenten Säure je Ninhydrinmolekül (Kurven 9 und 10) sich wiederfindet.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung über die polarographische Reduktion von Ninhydrin in methanolischen Lösungen zeigen eine weitgehende Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus vergleichbaren wäßrigen Lösungen. Es ist daher auch in Methanol eine korrespondierende Solvatation der mittelständigen Ketogruppe des Indantrions anzunehmen. Wie oben bereits erwähnt, wurden angesichts der bislang noch unbekanntenen Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Ninhydrin und dem Lösungsmittel Methanol die Schemata für das Reduktionsverhalten in wäßrigen Lösungen herangezogen. Es lassen sich damit die Natur der Desolvatations- bzw. die Rolle von Protonisierungs- und Dissoziations-Reaktionen auch in Methanol erklären; dies kann auch als Stütze des für die Reduktion in wäßrigen Lösungen aufgestellten Mechanismus gelten.

Der Alexander-von-Humboldt-Stiftung danken wir für das dem einen von uns (*A. M. Shams El Din*) gewährte Forschungsstipendium.

<sup>9</sup> *D. Jannakoudakis, A. Wildenau und L. Holleck, J. Electroanal. Chem.* **15**, 83 (1967).