

Anwendung der Titanometrie bei Titrationen im alkalischen Milieu. VII.*

Bestimmung der Chinone und einiger ihrer Derivate in Dimethylformamid

E. RUŽIČKA und Z. ČERMÁKOVÁ

*Lehrstuhl für Analytische und Organische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Palacký-Universität, 771 46 Olomouc*

Eingegangen am 26. Januar 1978

Einige Chinone und ihre Derivate sind im Dimethylformamidmedium unter Verwendung des Ti(III)-Formiatkomplexes im Gemisch Glycerin—DMF reduzierbar. Zur Indikation des Äquivalenzpunktes wurden Potentiometrie und daneben die Redoxindikatoren Gallocyanin, 7-Aminophenoxazon-(3) und Resazurin benutzt.

Some quinones as well as their derivatives may be reduced in dimethylformamide medium using formate Ti(III) complex in glycerol—DMF mixture. For equivalence point indications potentiometry and redox indicators gallocyanine, 7-aminophenoxazone-(3), and resazurin were applied.

Некоторые хиноны и их производные можно восстанавливать в среде диметилформамида с использованием формиатного комплекса Ti(III) в смеси глицерин—ДМФ. Для определения точки эквивалентности была использована потенциометрия, а также окислительно-восстановительные индикаторы галлоцианин, 7-аминофеноксазон-(3) и ресазурин.

Die Chinone sind aufgrund ihrer charakteristischen Elektronenanordnung leicht reduzierbar. Auf diesem Prinzip beruht die von *Kolthoff* und *Robinson* [2] ausgearbeitete titanometrische Bestimmung der Chinone unter Verwendung von Metylenblau als Indikator. Von den elektroanalytischen Methoden wurden Potentiometrie [3], Amperometrie [4] und Polarographie [5] benutzt. Das polarographische Verhalten der Chinone stellt die reversible Reduktion Chinon-/Hydrochinon dar. Den Einfluß der Substituenten auf die Halbwellenpotentiale verschiedener Chinone diskutierte *Zuman* [6]. Die polarographische Reduktion der Chinone in DMF studierten *Wawzonek* und Mitarb. [7] und stellten fest, daß die Reduktion in zwei Stufen verläuft. Zunächst entsteht das Semichinon und

* Teil VI siehe [1].

darauf das Dianion des Hydrochinons. Durch Zugabe von Wasser gehen beide Wellen ineinander über. Die Reduktion des Anthrachinons in 50%igem DMF erreichte, wie *Umemoto* [8] zeigte, fast zwei Elektronenhöhen.

Es wurde auch die Wirkung von Metallionen auf die Reduktion des Anthrachinons [9] und des 1,2- und 1,4-Naphtochinons [10] in DMF studiert und festgestellt, daß die entsprechenden Hydrochinone Komplexe bilden und die dazugehörigen Wellen zu positiveren Potentialen hin verschoben sind.

Die Möglichkeit einer Reduktion der Chinone und einiger ihrer Derivate und deren Bestimmung wurde in dieser Arbeit unter Verwendung des mit Glycerin stabilisierten Ti(III)-Formiatkomplexes im DMF-Milieu [11] unter Anwendung von Potentiometrie und einiger Indikatoren aus der Reihe der Phenoxazine geprüft.

Experimenteller Teil

Lösungen und Geräte

Die Herstellung der Stammlösung des 0,1 M Ti(III)-Formiatkomplexes in Glycerin—DMF und die Bestimmung ihres Titors mit einer Standardlösung von $K_3[Fe(CN)_6]$ wurde wie üblich durchgeführt [12].

Die 0,005 M Lösungen der studierten Chinone wurden hergestellt durch Auflösen der gewogenen Substanzmenge in jeweils 250 ml DMF: 1,4-Benzochinon (*I*) (Lachema, p. a.), 2,6-Dibromchinon-4-chlorimin (*II*) (Lachema, p. a.); durch Auflösen in je 100 ml DMF: 2,6-Dichlorchinon-4-chlorimin (*III*) (Lachema, p. a.), Chloranil (*IV*) (Lachema), 2,5-Dihydroxy-1,4-benzochinon (*V*) (Fluka), 1,4-Naphtochinon (*VI*) (Lachema), 2-Hydroxy-1,4-naphtochinon (*VII*) (Fluka), 2,3-Dichlor-1,4-naphtochinon (*VIII*) (Lachema), Natriumsalz der 2,3-Dichlor-1,4-naphtochinon-6-sulfonsäure (*IX*) (Fluka), 4-Anilido-1,2-naphtochinon (*X*) (Fluka), 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon (*XI*) (Urxovy závody, n. p.), 1,2-Dihydroxy-9,10-anthrachinon (Alizarin) (*XII*) (Lachema; wurde aus heißem Äthanol umkristallisiert, Reinheitskontrolle durch Analyse von C, H), 1,2,5,8-Tetrahydroxy-9,10-anthrachinon (Chinalizarin) (*XIII*) (Lachema; durch Umkristallisation aus heißer Essigsäure bei Gegenwart von Aktivkohle gereinigt, Reinheitskontrolle durch Analyse von C, H), 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon (Chinizarin) (*XIV*) (Urxovy závody, n. p.; durch Umkristallisieren aus heißem Äthanol gereinigt), Phenanthrenchinon (*XV*) (Urxovy závody, n. p.), Benzanthron (*XVI*) (Urxovy závody, n. p.), 9,10-Anthrachinon-1-sulfonsäure (*XVII*) (Urxovy závody, n. p.).

Falls die Reinheit der bestimmten Substanzen nicht anders angegeben wurde, wurde diese mittels Analyse von H und C, eventuell auch N kontrolliert.

Alle bereiteten Lösungen der Chinone in DMF wurden im Dunkeln aufbewahrt [13].

Die Lösungen der benutzten Indikatoren wurden in DMF [14] hergestellt und zwar eine 1%ige Lösung des Gallocyanins, eine 1%ige Lösung des Natriumsalzes des Resazurins und eine 0,5%ige Lösung des 7-Aminophenoxazon-(3).

Tabelle 1. Maßanalytische Bestimmungen der Chinone

Gegebene Substanz mg	Indikation des Äquivalenzpunktes	Farbumschlag im Äquivalenzpunkt	Potentialsprung im Äquivalenzpunkt pro 0,1 ml	Gefunden mg	Relat. Fehler %	
<i>I</i> 5,404	<i>a</i>	braun—hellgelb	250	5,361	-0,61	
				5,350	-0,95	
				5,370	-0,55	
	<i>c</i> ₁	gelblich—blauviolett			5,431	0,49
					5,431	0,49
					5,431	0,49
					5,376	-0,50
<i>c</i> ₂	gelblich—rot			5,431	0,49	
				5,431	0,49	
<i>II</i> 9,970	<i>a</i>	dunkelviolett—gelbbraun	340	9,950	-0,21	
				9,999	0,29	
				10,019	0,49	
	<i>b</i> ₁	blauviolett—gelbbraun			10,019	0,49
					9,920	-0,49
					10,019	0,49
					9,920	-0,49
<i>b</i> ₂	rot—gelb			9,920	-0,49	
				9,920	-0,49	
<i>b</i> ₃	rot—gelb			9,920	-0,49	
				9,920	-0,49	
<i>III</i> 10,522	<i>a</i>	violett—gelbbraun	520	10,509	-0,12	
				10,509	-0,12	
				10,500	-0,18	
	<i>b</i> ₁	blauviolett—braun			10,593	-0,69
					10,467	0,49
					10,467	-0,49
					10,467	-0,49
<i>b</i> ₂	rot—gelbbraun			10,467	-0,49	
				10,467	-0,49	
<i>b</i> ₃	erdbeerrot—gelb			10,593	0,69	
				10,467	-0,49	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Gegebene Substanz mg	Indikation des Äquivalenzpunktes	Farbumschlag im Äquivalenzpunkt	Potentialsprung im Äquivalenzpunkt pro 0,1 ml	Gefunden mg	Relat. Fehler %	
IV 12,294	a	rotbraun—hellgelb	300	12,401	0,90	
				12,350	0,49	
				12,297	0,03	
	b ₁	blauviolett—braunorang			12,294	0,00
					12,294	0,00
					12,220	−0,59
					12,294	0,00
b ₂	erdbeerrot—grüngelb			12,220	−0,59	
				12,294	0,00	
b ₃	dunkelrot—gelbbraun			12,220	−0,59	
				12,220	−0,59	
V 7,004	a	rot—dunkelviolet	310	7,039	0,49	
				7,032	0,39	
				7,053	0,69	
VI 7,908	a	gelb—farblos	350	7,900	−0,10	
				7,947	0,49	
				7,900	−0,10	
	c ₁	schwachgelb—blauviolett			7,971	0,79
					7,892	−0,20
					7,971	0,79
					7,971	0,79
c ₂	schwach gelblich—rot			7,971	0,79	
				7,971	0,79	
c ₃	farblos—rot			7,971	0,79	
				7,971	0,79	
VII 8,708	a	rot—violett	310	8,704	−0,04	
				8,716	0,09	
				8,734	0,29	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Gegebene Substanz mg	Indikation des Äquivalenzpunktes	Farbumschlag im Äquivalenzpunkt	Potentialsprung im Äquivalenzpunkt pro 0,1 ml	Gefunden mg	Relat. Fehler %
<i>VIII</i> 11,352	<i>a</i>	rot—gelb	340	11,462	0,90
				11,461	0,90
				11,302	−0,51
	<i>d</i>	rot—gelb		11,240	−0,98
				11,240	−0,98
<i>IX</i> 16,455	<i>a</i>	rot—gelborang	320	16,356	−0,60
				16,372	−0,50
				16,370	−0,52
	<i>d</i>	rot—schwach gelborang		16,356	−0,60
				16,372	−0,50
<i>X</i> 12,463	<i>a</i>	rot—rotbraun	280	12,525	0,49
				12,537	0,59
				12,537	0,59
<i>XI</i> 11,210	<i>a</i>	hellgrün—dunkelgrün	200	11,290	0,71
				11,141	−0,63
				11,302	0,82
<i>XII</i> 12,00	<i>a</i>	rot—dunkelgrün	150	12,03	0,25
				12,06	0,50
				12,05	0,42
<i>XIII</i> 13,60	<i>a</i>	rot—dunkelgrün	190	13,54	−0,45
				13,65	0,36
				13,67	0,52
<i>XIV</i> 12,01	<i>a</i>	rot—grün	210	11,96	−0,42
				12,09	0,66
				11,94	−0,59

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Gegebene Substanz mg	Indikation des Äquivalenzpunktes	Farbumschlag im Äquivalenzpunkt	Potentialsprung im Äquivalenzpunkt pro 0,1 ml	Gefunden mg	Relat. Fehler %
XV 10,41	<i>a</i> Cd(CH ₃ COO) ₂ 45—50°C	gelb—dunkelviolet	400	10,44	0,28
				10,47	0,57
				10,36	-0,42
XVI 11,56	<i>a</i>	gelb—grün	260	11,63	0,60
				11,61	0,43
				11,50	-0,52
XVII 14,96	<i>a</i>	rotviolett—violett	230	14,90	-0,41
				14,91	-0,34
				14,89	-0,47

a) Potentiometrisch; *b*) unter Verwendung der Indikatoren *b*₁ Gallocyanin, *b*₂ 7-Aminophenoxazon-(3), *b*₃ Resazurin; *c*) Überschuß der 0,1 N-Ti(III) mit 0,1 M-CuCl₂ in DMF titriert; Indikatoren: *c*₁ Gallocyanin, *c*₂ 7-Aminophenoxazon-(3), *c*₃ Resazurin; *d*) direkte maßanalytische Bestimmung.

Zur indirekten Bestimmung einiger Chinone wurde 0,1 M-CuCl₂ · 2H₂O in DMF benutzt.

Es wurde am Potentiometer "Radelkis" Typ OP 205 titriert; als Indikationselektrode wurde eine Goldblechelektrode benutzt, als Bezugslektrode eine gesättigte Kalomelektrode. Bei den Titrationsen wurden Mikrobüretten mit einer 0,01 ml-Graduierung und elektromagnetische Mischgeräte benutzt.

Maßanalytische Bestimmung der Chinone und einiger ihrer Derivate

In die Titrierkolben wurden 10 ml einer 0,005 M Lösung des entsprechenden Chinons in DMF pipettiert. Die Lösung wurde mit Argon durchblasen (Argon wurde durch Durchblasen einer Ti(III)-Lösung seiner Sauerstoffspuren entledigt), und nach Entfernen der Luft aus dem Titriergefäß wurde aus der Mikropipette die 0,01 M Lösung des Ti(III)-Formiatkomplexes im Glycerin—DMF-Gemisch zugegeben. Nach jeder Zugabe der Maßlösung wurde die Lösung gemischt und das Potential abgelesen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt. Bei Verwendung eines Indikators wurde zu 10 ml der geprüften Lösung ein Tropfen des Indikators zugegeben und mit der Maßlösung bis zum Farbumschlag titriert. Die Farbübergänge der Indikatoren sind in Tabelle 1 angeführt. In Tabelle 1 sind ebenfalls die Potentialsprünge im Äquivalenzpunkt für 0,1 ml der Titrierlösung angegeben.

Diskussion und Ergebnisse

Es wurde die Möglichkeit einer reduktometrischen Bestimmung einiger Derivate des Benzo-, Naphto- und Anthrachinons sowie des Phenanthrenchinons und Benzanthrone geprüft. Als Maßreagenz wurde der Ti(III)-Formiatkomplex im Glycerin—DMF-Gemisch [12] benutzt und als Titrationsmedium diente Dimethylformamid. Dimethylformamid bewährte sich auch als geeignetes Lösungsmittel für die studierten Substanzen. Die Lösungen aller studierten Chinone im DMF sind aber lichtempfindlich, und deshalb mußten sie im Dunkeln aufbewahrt werden [13].

Die Reduktion einiger Chinone im DMF wurde durch *Wawzonek* und Mitarb. [7] polarographisch studiert. Die Autoren stellten fest, daß sie in zwei Stufen verläuft: zum Semichinon und darauf zum Hydrochinon. *Umemoto* [8] stellte fest, daß die Welle des Anthrachinons durch Zugabe eines stark polaren Stoffes nahezu eine Zweielektronenhöhe erreicht, auch wenn die Semichinonform in Lösung eine deutliche Lebensdauer aufweist. Die Mengen der bei der Reduktion der studierten Chinone in DMF durch Ti(III)-Komplexlösung ausgetauschten Elektronen wurden aus den Formalpotentialen, die aus den Titrationskurven gewonnen wurden, errechnet und bewegten sich immer um zwei Elektronen. Es kann daher gefolgert werden, daß die Gegenwart des Ti(III)-Formiatkomplexes eindeutig die Reduktion der studierten Verbindungen ermöglicht, die wahrscheinlich durch Disproportionierung verläuft [8]. Bei den Hydroxyderivaten der studierten Chinone wird

begreiflicherweise im größeren Maße der Chelationseinfluß der Ti(IV)-ionen bzw. ihrer Komplexe geltend, was durch eine Farbveränderung beobachtet werden kann. Nach der ersten Zugabe des Titrierreagenz kam es immer zu einer ausdrucksvollen Farbveränderung. *Peover* und *Davies* [9] studierten polarographisch die Wirkung von Metallperchloraten auf die Reduktion des Anthrachinons und stellten fest, daß das entstandene Dianion mit Kationen Komplexe bildet. Das hat eine Verschiebung der Reduktionswelle zu positiveren Potentialen zur Folge. Zu ähnlichen Schlußfolgerungen gelangten auch *Fujinaga* und Mitarb. [10].

Die Hydroxyderivate der Chinone bilden hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Reduktion mit Ti(III)-Formiatkomplex in Glycerin eine selbständige Gruppe. Alle diese Stoffe wurden potentiometrisch bestimmt. Das Potential stellte sich anfangs langsam ein, in der Umgebung des Äquivalenzpunktes bzw. im Äquivalenzpunkt fast augenblicklich. Für die studierten Hydroxyderivate des 9,10-Anthrachinons ist bei Reduktion mit dem benutzten Reagenz das Entstehen einer typisch grünen Farbe charakteristisch. Vergleichen wir diese Hydroxyderivate mit den Hydroxyderivaten des 1,4-Benzochinons oder 1,4-Naphtochinons, kommt es hier zu einer Verschiebung des Formalpotentials dieser Stoffe zu negativeren Werten hin, was wahrscheinlich, wie dies *Zuman* [15] beschrieb, durch die wachsende Zahl der kondensierten aromatischen Ringe in der Reihe Benzochinone < Naphtochinone < Anthrachinone bewirkt wird.

Auch bei den übrigen studierten Chinonen entstanden sofort nach Zugabe der Ti(III)-Lösung intensiv gefärbte Lösungen und zwar rote bis violette, die aber nach vollständiger Reduktion des entsprechenden Chinons zum Hydrochinon in gelbe bis gelbliche Lösungen übergingen. Diese Farbveränderungen wurden bei der Möglichkeit einer direkten maßanalytischen Bestimmung des 2,3-Dichlor-1,4-naphtochinons (*VIII*) und des Natriumsalzes der 2,3-Dichlor-1,4-naphtochinon-6-sulfonsäure (*IX*) ausgenutzt (der Farbumschlag im Äquivalenzpunkt ist genügend scharf), oder es wurden zur Verdeutlichung des Äquivalenzpunktes die Indikatoren Gallocyanin, 7-Aminophenoxazon-(3) und Resazurin und zwar bei der Bestimmung des 2,6-Dibromchinon-4-chlorimins (*II*), 2,6-Dichlorchinon-4-chlorimins (*III*) und des Chloranils (*IV*) zugesetzt. Diese Indikatoren wurden auch bei der indirekten Bestimmung [16] des 1,4-Benzochinons (*I*) und des 1,4-Naphtochinons (*VI*) benutzt, deren Potential sich beim potentiometrischen Verfolgen nur langsam einstellte. Daher wurde eine bekannte Menge der Ti(III)-Lösung zugegeben und nach der Reaktion ihr Überschuß mit einer CuCl_2 -Lösung in DMF titriert [17—20]. Bei allen studierten Modellchinonen und ihren Derivaten bewährte sich zu ihrer Bestimmung die potentiometrische Methode. Beim Phenanthrenchinon wurde ein quantitativer Reduktionsverlauf nur bei Gegenwart von $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und bei einer Arbeitstemperatur von 45—50°C erreicht, während sich 9,10-Anthrachinon unter keiner der angeführten Bedingungen bestimmen läßt. Hier kann die bekannte Tatsache [15] beobachtet werden, daß *o*-Chinone

leichter als Chinone mit einer Carboxylgruppe in *p*-Stellung reduzierbar sind. Ebenso gelang nicht die Bestimmung der Derivate des 9,10-Anthrachinons in Stellung 2 zur Carbonylgruppe und zwar das 2-Methyl-9,10-anthrachinon, 2-Carboxy-8,10-anthrachinon und 2-Amino-9,10-anthrachinon. Alle Titrationsen wurden in einer inerten Argonatmosphäre durchgeführt. Die Ergebnisse der Bestimmungen sind in Tabelle 1 angeführt. Der relative Fehler der Bestimmung betrug für die einzelnen Indikationsarten des Äquivalenzpunktes weniger als $\pm 1\%$. Die Bestimmungen werden durch alle organischen Substanzen, die durch Ti(III)-Lösungen reduziert werden, gestört.

Literatur

1. Ružička, E., *Acta Univ. Palacki. Olomuc., Fac. Rerum Natur.*, im Druck.
2. Kolthoff, I. M. und Robinson, C., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **45**, 169 (1926).
3. Matrka, M. und Ságner, Z., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **22**, 1131 (1957).
4. Kurvta, M. und Kubota, W., *Jap. Analyst* **4**, 361 (1955).
5. Dilsent, E., *Zavod. Lab.* **24**, 951 (1958).
6. Zuman, P., *Vplyvy substituentov v organickej polarografii*. (Einflüsse von Substituenten in der organischen Polarographie.) Alfa, Bratislava 1970.
7. Wawzonek, S., Berkey, R., Blaha, E. und Runner, M. E., *J. Electrochem. Soc.* **103**, 456 (1956).
8. Umemoto, K., *Bull. Chem. Soc. Jap.* **40**, 1058 (1967).
9. Peover, M. E. und Davies, J., *J. Electroanal. Chem.* **6**, 46 (1963).
10. Fujinaga, T., Izutsu, K. und Nomura, T., *J. Electroanal. Chem.* **29**, 203 (1971).
11. Stähler, A. und Bachzan, F., *Ber.* **44**, 2912 (1911).
12. Ružička, E., *Chem. Zvesti* **26**, 516 (1972).
13. Tkalčec, M. und Piljac, I., *Anal. Chem.* **11**, 475 (1975).
14. Ružička, E., *Chem. Zvesti* **28**, 774 (1974).
15. Zuman, P., *Chem. Listy* **48**, 94 (1954).
16. Ružička, E., *Chem. Zvesti* **30**, 160 (1976).
17. Hladký, Z. und Vřešťál, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34**, 908 (1969).
18. Hladký, Z. und Vřešťál, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **34**, 1098 (1969).
19. Stock, J. T. und Braun, D. R., *Microchem. J.* **15**, 519 (1970).
20. Braun, D. R. und Stock, J. T., *Anal. Chim. Acta* **60**, 519 (1972).

Übersetzt von A. Muchová