

### 135. A. Winkel und G. Proske: Über die elektrolytische Reduktion organischer Verbindungen an der Quecksilber-Tropfelektrode (I. Mittel.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 21. Februar 1936.)

#### Einleitung.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Absicht, eine neue elektrochemische Untersuchungs-Methode, die sich bei anorganisch-analytischen Untersuchungen außerordentlich bewährt hat, für die Struktur-Ermittlung organischer Verbindungen auszunutzen<sup>1)</sup>. Für diese Methode kommen nur solche Verbindungen in Betracht, die reduzierbare Gruppen enthalten. Wir beschränkten uns zunächst auf CO-Verbindungen.

Die Carbonyl-(bzw. Carboxyl-)Verbindungen lassen sich größtenteils elektrolytisch bei einem für jede Verbindung charakteristischen Potential reduzieren. Der Zahlenwert des leicht meßbaren Reduktions-Potentials ändert sich außerordentlich stark mit der Konstitution. Man erhält daher unmittelbar gewisse Aufschlüsse über die Energie-Verhältnisse im Molekül. Dies soll im experimentellen Teil dieser Arbeit gezeigt werden.

#### Die Meßmethode.

Grundsätzlich ist die elektrolytische Reduktion an jeder Kathoden-Oberfläche möglich. Früher sind schon zahlreiche organische Moleküle auf ihre Reduzierbarkeit an Elektroden aus den verschiedensten Materialien untersucht worden. Hierbei interessierte jedoch lediglich die Verwendung für präparative Zwecke.

Eine Kathode ist dann für die Bestimmung des Reduktionspotentials brauchbar, wenn sie möglichst weitgehend polarisierbar ist. Am besten eignen sich Quecksilber-Elektroden, weil die Überspannung des Wasserstoffs am Quecksilber am größten ist. Deshalb erfolgt die Abscheidung auch der unedelesten Metalle, der Alkalien, besonders in neutraler Lösung, ohne Wasserstoff-Entwicklung. Man benutzt das Quecksilber in Form einer Tropfelektrode, wie sie schon von Kučera im Jahre 1903 zur Aufnahme von Elektro-Capillarkurven verwendet wurde.

Stellt man der kleinen Oberfläche der Tropfelektrode eine große und deshalb praktisch unpolarisierbare Quecksilber-Anode gegenüber, so ergeben sich folgende weitere Vorteile:

1) Durch die ständige regelmäßige Erneuerung der Kathoden-Oberfläche wird eine Konzentrations-Polarisation vermieden. Aus dem gleichen Grunde ist eine strenge Reproduzierbarkeit der Kurven gewährleistet. 2) Da die große ruhende Quecksilber-Anode praktisch unpolarisierbar ist, kann eine Strom-Änderung im wesentlichen auf den Kathoden-Vorgang zurückgeführt werden. Das Potential der Anode bleibt während der Elektrolyse konstant.

Die Quecksilber-Tropfelektrode wurde von J. Heyrovský zur Untersuchung von elektrolytischen Reduktionen eingeführt. Er hat als erster das Verhalten von Lösungen, die Elektrolyte oder neutrale reduzierbare Moleküle enthalten, an der Quecksilber-Tropfelektrode studiert<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Dabei wurde jedoch nicht die Anwendung auf analytische Fragen außer acht gelassen

<sup>2)</sup> J. Heyrovský, Philos. Mag. 45, 303 [1923].

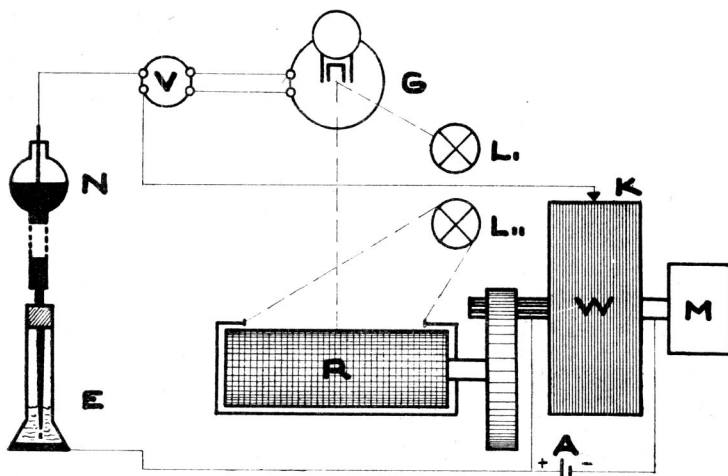
Der durch eine solche Lösung fließende Strom ist solange praktisch gleich Null, als keine Reduktion stattfindet. Erst beim Überschreiten einer ganz bestimmten, für jedes Kation bzw. reduzierbare neutrale Molekül charakteristischen Spannung erfolgt starker Strom-Anstieg, jedoch nicht über einen bestimmten Endwert hinaus; dieser ist dadurch bedingt, daß die unmittelbare Umgebung der Kathode durch den Reduktionsprozeß an dem reduzierbaren Bestandteil verarmt. Der Strom wird dann nur noch durch die zur Kathode diffundierende Menge bestimmt.

Dieses Verhalten der Elektrolyte bzw. der neutralen Moleküle macht es möglich, mehrere Stoffe nebeneinander gleichzeitig zu bestimmen. Voraussetzung hierfür ist, daß die Werte der Reduktionspotentiale einen genügend großen Abstand von einander besitzen. Die Bestimmung kann leicht quantitativ gestaltet werden, da bei den Kationen und auch bei den meisten neutralen Molekülen die Größe des durch die Diffusion gegebenen Sättigungsstromes streng proportional der Konzentration ist.

Die Untersuchungen an der Tropfelektrode wurden nun dadurch wesentlich erleichtert und verbessert, daß von J. Heyrovský und M. Shikata ein Apparat gebaut wurde, der den Stromverlauf bei der Reduktion in Abhängigkeit von der angelegten Spannung selbsttätig photographisch registriert. Man nennt diesen Apparat „Polarograph“, das gesamte Meßverfahren polarographische Methode<sup>3)</sup>.

#### Die Apparatur.

In Abbild. 1 ist das Schema der polarographischen Meßanordnung gegeben.



Abbild. 1. Die polarographische Meßanordnung.

An die Walzenbrücke W, die durch den Motor M gedreht werden kann, legt man die Spannung des Akkumulators A. Mit dem Gleitkontakt K wird die Spannung für die

<sup>3)</sup> Neuere zusammenfassende Literatur hierüber:

- a) W. Böttger, Physikal. Methoden d. analyt. Chemie, 2. Tl., S. 261--322 [1936].
- b) Mikrochemie **12**, 25—64 [1933].
- c) Ztschr. Elektrochem. **37**, 779—795 [1931].
- d) E. Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeits-Methoden, Abt. 3, Teil A, 2. S. 1413—1442 [1930].

Tropfelektrode abzweigt. Die Tropfgeschwindigkeit wird mit dem Niveaufäß N reguliert. Der durch das Elektrolysergefäß E fließende Strom wird mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer G gemessen, dessen Strom-Empfindlichkeit durch eine besondere Widerstands-Anordnung V verändert werden kann. Der auf den Spiegel des Galvanometers fallende Lichtstrahl der Lichtquelle  $L_1$  wird durch einen schmalen Spalt in der Registriertrommel R auf das in ihr befindliche photographische Papier geworfen. Die Trommel R ist durch Zahnrad-Übersetzung so mit der Walzenbrücke verbunden, daß sie eine volle Umdrehung macht, wenn der Gleitkontakt K sämtliche Windungen der Brücke durchlaufen hat. Nach jeder vollen Umdrehung der Walze W wird der Spalt von der Lichtquelle  $L_2$  beleuchtet. Man kann so auf dem photographischen Papier die Spannungs-Abszissen kennzeichnen.

Für die Tropfelektrode benutzt man feine Glas-Capillaren, die so abgeschnitten sind, daß bei gegebener Höhe des Gefäßes (etwa 30—40 cm) in einer Elektrolyt-Lösung alle 3—4 Sek. ein Tropfen abreißt.

Bei polarographischen Messungen macht sich der in jeder Lösung enthaltene Luft-Sauerstoff sehr störend bemerkbar, da er ebenfalls an der Quecksilber-Elektrode reduziert wird. Man entfernt ihn daher, indem man längere Zeit —15 bis 20 Min. genügen meist — reinen Wasserstoff durch die Lösung leitet. Hierdurch kann bei leicht flüchtigen Substanzen eine Konzentrations-Abnahme eintreten. Um dies zu vermeiden, wurde der Wasserstoff zunächst durch eine Waschflasche geleitet, die die Untersuchungs-Lösung enthielt. Man erreicht dadurch, daß eine merkliche Konzentrations-Änderung tatsächlich nicht eintritt. Ein weiteres Bedenken gegen die Wasserstoff-Durchleitung besteht darin, daß leicht reduzierbare Stoffe reduziert werden können. Dies wurde jedoch niemals beobachtet. Die für die vorliegende Untersuchung benutzten Elektrolysergefäße waren so gestaltet, daß Wasserstoff vor der Elektrolyse durch die Lösung und während der Elektrolyse über die Oberfläche der Lösung geleitet werden konnte.

Für die strenge Reproduzierbarkeit der Kurven ist es erforderlich, zu der Untersuchungs-Lösung einen Überschuß an einem indifferenten Elektrolyten zuzusetzen. Man benutzt hierfür zweckmäßig Elektrolyte, die ein hohes Abscheidungs-Potential besitzen. Für neutrale Lösungen eignen sich am besten Lithium-, Ammonium- und Tetramethyl-ammoniumchlorid. Die Lösung soll an Zusatz-Elektrolyt etwa  $\frac{1}{10}$ -normal sein. Jedoch kann diese Konzentration in weiten Grenzen geändert werden.

### Die Auswertung der Kurven.

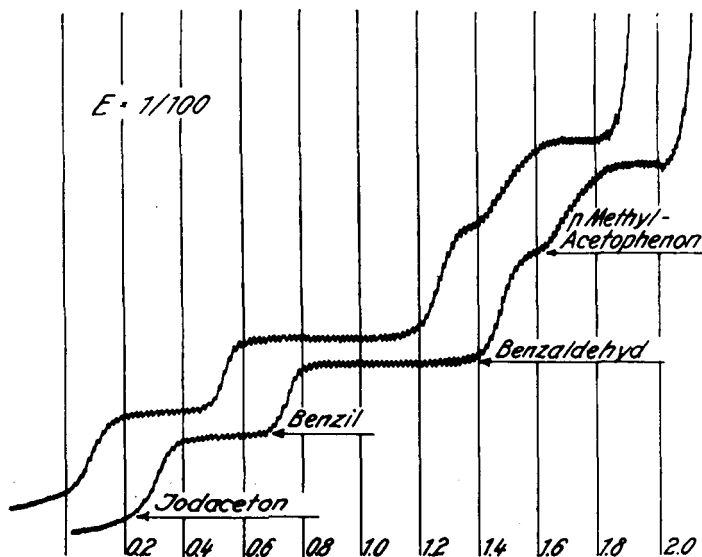
Mit der beschriebenen Anordnung erhält man Stromspannungs-Diagramme, Polarogramme, von denen ein Beispiel in Abbild. 2 gegeben ist.

Abbild. 2 zeigt, daß elektro-reduzierbare organische Moleküle genau wie anorganische Kationen polarographische „Stufen“ hervorrufen, deren Höhe der Konzentration des reduzierten Stoffes proportional ist. Der bei etwa 2.0 Volt erfolgende starke Strom-Anstieg ist auf den Zusatz-Elektrolyten, in diesem Fall  $\frac{1}{10}$ -n. Ammoniumchlorid, zurückzuführen. Die gleiche Kurve wurde zweimal aufgenommen, um die Reproduzierbarkeit zu zeigen.

Aus dem Polarogramm erhält man 2 Größen, das Reduktions-Potential und die Stufen-Höhe; die Ausmessung beider Größen im Polarogramm und die rechnerische Auswertung werden im folgenden besprochen.

#### 1) Das Reduktions-Potential.

Die Potential-Bestimmung wurde von den verschiedenen Verfassern bisher nicht einheitlich durchgeführt; der Abszissen-Wert zu Beginn der Stufe wurde verschieden festgelegt. M. Shikata wählte den Punkt der Strom-Spannungskurve, bei dem der Strom-Zuwachs auf 10 Millivolt  $1.9 \times 10^{-8}$  Amp.



Abbild. 2. Polarogramm einiger Carbonyl-Verbindungen.

beträgt<sup>4)</sup>. Nach G. Semerano muß als Bezugspunkt für das Potential der singuläre Punkt der größten Biegung genommen werden<sup>5)</sup>. J. Heyrovský gibt in neuester Zeit das Potential des Punktes an, bei dem die Stufe gerade die Hälfte ihres Gesamtwertes erreicht hat<sup>6)</sup>. Bei organischen Molekülen behält er allerdings vorläufig seine alte Definition bei, die etwa mit der von Shikata übereinstimmt.

Nach unserer Ansicht bestimmt man am zweckmäßigsten das Potential genau so, wie man seit langem Zersetzungsspannungen von Elektrolyten mißt. Man geht dabei so vor, wie es Abbild. 3 zeigt<sup>7)</sup>.

Da die Stromspannungskurve exponentiell verläuft, muß der Maßstab, d. h. die Galvanometer-Empfindlichkeit, so gewählt werden, daß auch der Kurventeil erfaßt wird, bei dem die Stromstärke annähernd linear ansteigt. Diese Bedingung ist mit Sicherheit erfüllt, wenn der durch den Diffusionsstrom bedingte zweite Knick auf dem Polarogramm enthalten ist. Ist dies nicht der Fall, so ist die Potential-Bestimmung unsicher.

Das auf diese Weise gemessene Gesamt-Potential setzt sich aus drei Größen zusammen: Kathoden-Potential + Anoden-Potential + Spannungs-Abfall in der Lösung  $E = i \cdot R$ .

Der Spannungs-Abfall in der Lösung kann bei nicht zu großen Stromstärken vernachlässigt werden, da der Widerstand der Lösung infolge des Zusatz-Elektrolyten klein ist. Das Produkt  $i \cdot R$  geht nur dann in die Berechnung ein, wenn man mit großen Konzentrationen arbeitet, da dann die Stromstärke  $i$  erhebliche Werte annimmt.

<sup>4)</sup> Memoirs College Agriculture, Kyoto Imp. University, 1930, Nr. 8, Art. 1, S. 2.

<sup>5)</sup> Gazz. chim. Ital. 62, 518 ff.

<sup>6)</sup> J. Heyrovský, in W. Böttgers Physikal. Methoden d. analyt. Chemie, 2. Teil, S. 266 ff.

<sup>7)</sup> s. hierzu H. G. Möller, Ztschr. physikal. Chem. 65, 232 ff.

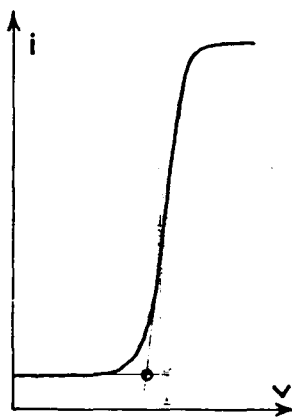


Abbildung 3.  
Messung des Reduktions-Potentials.

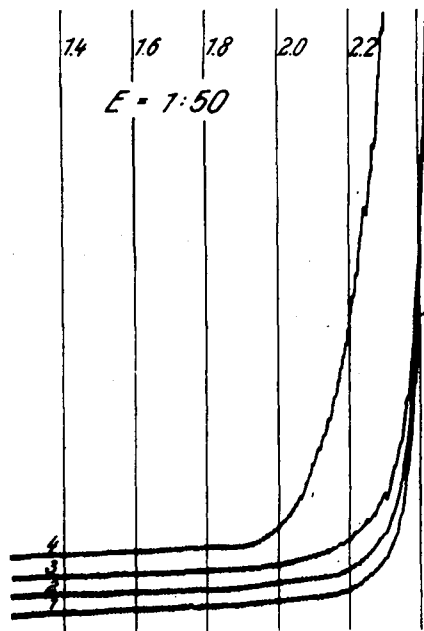


Abbildung 4. 1)  $n_{/10}$ -LiCl, 2)  $n_{/10}$ -LiCl +  $m_{/1000}$ -Aceton, 3)  $n_{/10}$ -LiCl +  $m_{/100}$ -Aceton, 4)  $n_{/10}$ -LiCl +  $m_{/10}$ -Aceton.

Das Anoden-Potential wurde gegen eine gesättigte Kalomel-Elektrode gemessen. Die von uns angegebenen Potentialwerte unterscheiden sich von denen anderer Verfasser — die gegen die  $n_{/1}$ -Kalomel-Elektrode maßen — durch den Wert von 0.038 Volt. (Spannungs-Unterschied der  $n_{/1}$ - gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode.)

Das Kathoden-Potential berechnet man nun nach:

$$P_{\text{Kathode}} = P_{\text{gemessen}} - P_{\text{Anode}} \quad (-i, R).$$

Das so erhaltene Reduktions-Potential ist von der Konzentration der Substanz, der Temperatur und dem Zusatz-Elektrolyten abhängig. Wir führten daher sämtliche Untersuchungen bei der gleichen Konzentration ( $1/1000$ -molar) durch, wobei meist Ammoniumchlorid als Zusatz-Elektrolyt verwendet wurde. Die Temperatur wurde auf etwa  $20^{\circ}$  gehalten. Die Anwendung eines Thermostaten ist nicht nötig, da der Temperatur-Gang des Potentials klein ist.

Bei Untersuchungen an organischen Substanzen ließ sich oft ein größerer Zusatz von Alkohol zur Erhöhung der Löslichkeit der Untersuchungs-Substanz nicht vermeiden. Hierdurch wird das Potential zu negativeren Werten verschoben. 50% Alkohol verschieben um etwa 100 Millivolt, jedoch schwankt dieser Wert beträchtlich für die einzelnen Substanzen.

Die Genauigkeit der beschriebenen Potential-Bestimmung beträgt  $\pm 0.01$  Volt.

## 2) Die Stufen-Höhe.

Die Messung der Stufen-Höhe bereitet an guten Kurven keine Schwierigkeiten, man hat nur die Strom-Differenz zwischen den waagerechten Kurven-Ästen vor und nach der Reduktion zu messen. Bei den meist auf Millimeter-Papier aufgenommenen Kurven kann die Stufen-Höhe direkt abgelesen werden. Es erfolgt dann die Umrechnung auf Ampere unter Berücksichtigung der Galvanometer-Empfindlichkeit und des Abstandes der Registrier-Trommel vom Galvanometer-Spiegel.

Der erhaltene Wert ist abhängig: 1) von der Konzentration und dem Diffusions-Vermögen der Untersuchungs-Substanz, 2) von dem  $p_H$  der Lösung, 3) von der Empfindlichkeit des Galvanometers, 4) von der verwendeten Capillare, 5) von der Temperatur.

Die Konzentration war stets  $1/1000$ -molar. Das Diffusions-Vermögen ist unter den gegebenen Bedingungen praktisch konstant. Der  $p_H$ -Wert schwankte etwa in den Grenzen 5—7. Da die Stufen-Höhe genau proportional der Galvanometer-Empfindlichkeit ist, ist die Umrechnung auf eine bestimmte Konzentration leicht durchzuführen.

Die Stufen-Höhe ist von der für die Tropfelektrode verwendeten Glas-Capillare abhängig. Jede neue Capillare muß daher mit einer bekannten Lösung geeicht werden. Das Einstellen einer bestimmten Tropfgeschwindigkeit genügt nicht, da bei gleicher Tropfgeschwindigkeit die Tropfenoberfläche sehr verschieden groß sein kann.

Der Temperatur-Koeffizient kann unberücksichtigt bleiben, solange es sich nur um Schwankungen der Zimmer-Temperatur innerhalb weniger Grade handelt.

## 3) Die Kurven-Steilheit.

Die Steilheit der Kurven hängt ebenfalls von der Art der Substanz ab. In den bisher erschienenen Arbeiten ist sie nicht berücksichtigt worden. Zweifellos wird sie durch die Vorgänge, die sich an der Kathode abspielen, besonders stark beeinflusst. Bei dem bis jetzt vorliegenden Material ist uns eine eindeutige Stellungnahme noch nicht möglich; dies bleibt einer späteren Arbeit vorbehalten.

## Beschreibung der Versuche.

Es wird im folgenden eine größere Zahl von Carbonyl-Verbindungen polarographisch untersucht. Wir gingen von der einfachsten CO-Verbindung, dem Formaldehyd, aus.

Der bis jetzt abgeschlossene Teil dieser Untersuchungen umfaßt folgende Abschnitte: 1) Einfache Aldehyde, 2) Aceton und seine Homologen, 3) Halogen-derivate des Acetons, 4) Aromatische Aceton-Derivate, 5) Gesättigte Monocarbonsäuren. Sämtliche Präparate wurden durch Destillation oder Krystallisation auf möglichst große Reinheit gebracht.

### 1) Einfache Aldehyde.

Es wurden Formaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd, Propionaldehyd und Benzaldehyd untersucht.

Tabelle 1.

Substanz	Anoden-Potential	Redukt.-Potential	Werte von Shikata	Stufen-Höhe (.10 <sup>-3</sup> Amp.)
Formaldehyd .....	0.075 V	1.38 V*)	1.50 V	0.05
Acetaldehyd .....	0.078 V	1.60 V	1.60 V	3.2
Paraldehyd .....	—	—	—	—
Propionaldehyd .....	0.076 V	1.60 V	1.60 V	3.0
Benzaldehyd .....	0.074 V	1.25 V	1.25 V	5.1 (1 % Alkoh.)

\*) Bei einer  $m/1000$ -Lösung dürfte dieser Wert negativer sein.

Formaldehyd ergab erst in  $1/10$ -molarer Lösung eine meßbare Stufe, während die  $1/1000$ -molare Lösung eine kaum erkennbare Stufe zeigte. Dies beruht vermutlich auf Polymerisation und Hydratation; denn nur die freie Aldehydgruppe ist polarographisch wirksam, wie wir am Paraldehyd zeigen konnten. Während Acetaldehyd (Sdp. 21°), Propionaldehyd (Sdp. 50°) und Benzaldehyd (Sdp. 179°) in  $1/1000$ -molarer Lösung normale Stufen ergeben, ist das Trimere des Acetaldehyds, Paraldehyd, nicht reduzierbar.

Diese Aldehyde sind bereits von Shikata und Tachi untersucht worden<sup>8)</sup>. Ihre Ergebnisse enthält Tabelle 1.

## 2) Aceton und seine Homologen.

Auch Aceton ist bereits polarographisch untersucht worden<sup>9)</sup><sup>10)</sup>. Die Aceton-Konzentration wurde von  $1/1000$ — $1/10$ -molar variiert. (Zusatz-Elektrolyt Ammonium- und Lithiumchlorid.) Abbild. 4 zeigt ein Beispiel einer Aceton-Untersuchung.

Diese und ebenso alle anderen zahlreichen Kurven des Acetons machen es wahrscheinlich, daß das Aceton unter den gegebenen Bedingungen nicht reduziert wird. Bei größeren Konzentrationen ( $1/10$ -molar) zeigt sich zwar ein allmählicher Stromanstieg vor der Abscheidung des Zusatz-Elektrolyten (in Abbild. 4 beginnt der Strom-Anstieg bei der  $1/10$ -molaren Lösung um etwa 200 Millivolt früher als bei der  $1/1000$ -molaren Lösung), es kann jedoch hieraus nicht geschlossen werden, daß das Aceton bei diesem Potential reduziert wird, wie Shikata und Semerano annehmen.

Es ist möglich, daß die beim Aceton bekannten<sup>11)</sup> Anlagerungs-Verbindungen mit Alkalihalogeniden, die als Zusatz-Elektrolyt benutzt wurden, den anomalen Strom-Anstieg bei größeren Konzentrationen bedingen.

Unter den gleichen Versuchs-Bedingungen wurden Methyl-äthylketon (Sdp. 79°), Äthyl-isobutylketon (Sdp. 136°), Methyl-hexylketon (Sdp. 172°) und Methyl-nonylketon (Sdp. 226°) untersucht. Diese Ketone verhalten sich genau so wie Aceton, sie geben keine Stufen.

<sup>8)</sup> s. Tabelle S. 296 in W. Böttgers „Physikal. Methoden d. analyt. Chemie“, II. Teil.

<sup>9)</sup> M. Shikata, Memoirs College Agriculture Kyoto, 1930, Nr. 8. Er stellt das Aceton an den Anfang einer Untersuchungsreihe, die sich mit den Beziehungen zwischen Reduktions-Potentialen von Ketonen und ihrer Konstitution befaßt. Er fand, daß Aceton reduzierbar ist ( $m/1000$ -Lösung mit  $n/10$ -NH<sub>4</sub>Cl hat das Potential 1.677 V). Dieses Ergebnis können wir nicht bestätigen.

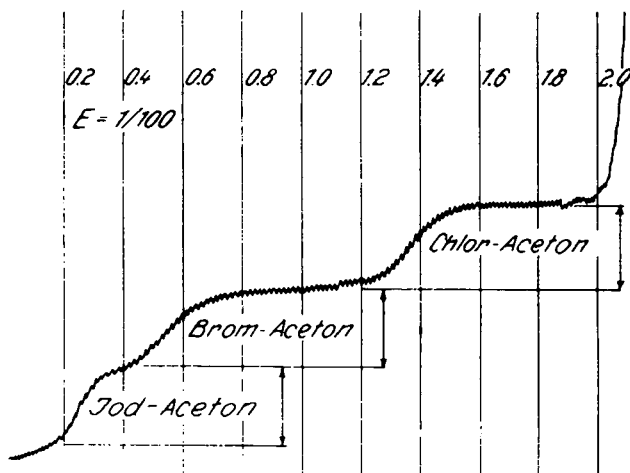
<sup>10)</sup> G. Semerano, Gazz. chim. Ital. 62, 959.

<sup>11)</sup> Laszczyński, B. 27, 2285 [1894].

Die den aliphatischen Ketonen im chemischen Verhalten nahestehenden alicyclischen Ketone Cyclopentanon (Sdp. 128°) und Cyclohexanon (Sdp. 155°) ergeben die gleichen Polarogramme wie Aceton, auch sie werden offenbar nicht reduziert.

### 3) Halogenderivate des Acetons.

Die Halogen-acetone ergeben im Gegensatz zu ihrer Grundsubstanz, dem Aceton, sämtlich ausgeprägte Stufen. Bei den besonders eingehend untersuchten Monohalogen-acetonen fehlt das Fluor-aceton, welches uns bisher nicht zugänglich war. Chlor-, Brom- und Jod-aceton wurden sofort nach der Destillation untersucht<sup>13)</sup>. Abbild. 5 zeigt das Chlor-aceton neben der entsprechenden Brom- und Jodverbindung.



Abbild. 5.

<sup>1/1000</sup>-molare Lösung der 3 Monohalogen-acetone,  $n_{10}^{-1}$ -NH<sub>4</sub>Cl.

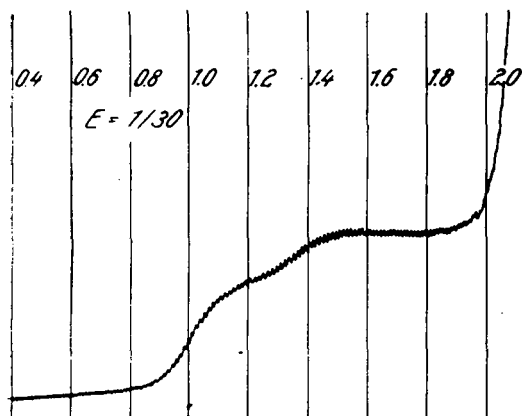
Tabelle 2.

Substanz	Zusatz-Elektrolyt.	Anoden-Potential	Redukt.-Potential	Stufen-Höhe ( $\cdot 10^{-3}$ Amp.)
Chlor-aceton .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.069 V	1.13 V	5.4
Chlor-aceton .....	LiCl	0.068 V	1.18 V	6.0
Brom-aceton .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.065 V	0.30 V	4.9
Brom-aceton .....	LiCl	0.067 V	0.29 V	4.9
Jod-aceton .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.028 V	0.14 V	4.6
Jod-aceton .....	LiCl	0.025 V	0.14 V	4.8
Dichlor-aceton (symm.) .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.064 V	0.83 V	1.0

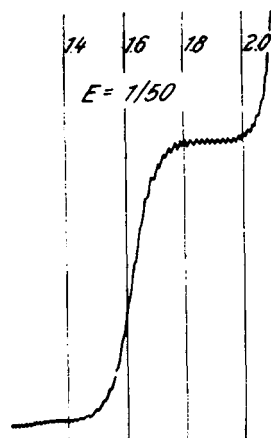
<sup>13)</sup> Die Monohalogen-acetone mußten gleich nach Herstellung der Lösung untersucht werden, da sie leicht hydrolysieren. Eine genaue Untersuchung der polarographisch leicht verfolgbaren Hydrolyse ergab: Während eine wäßrige Chloraceton-Lösung noch nach mehreren Monaten unzersetzt war, waren Brom- und Jodaceton-Lösungen erheblich hydrolysiert, was sich deutlich am Auftreten neuer Stufen zeigte.



Den Kurvenverlauf des *symm.* Dichlor-acetons zeigt Abbild. 6.



Abbild. 6.  
 $1/1000$ -molare Lösung von *symm.*  
Dichlor-aceton,  $n/10$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



Abbild. 7.  
 $m/1000$ -Acetophenon,  $n/10$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Tabelle 2 gibt die Werte der ersten größeren Stufe wieder; die zweite kleinere (Reduktions-Potential 1.16 V, Stufen-Höhe  $0.3 \times 10^{-5}$  Amp.) ist zweifellos durch das als Verunreinigung enthaltene Chlor-aceton bedingt.

#### 4) Aromatische Derivate des Acetons.

Die Einführung von Benzol-Kernen in das Aceton-Molekül hat eine durchgreifende Änderung des Verhaltens an der Quecksilber-Tropfelektrode zur Folge. Zunächst seien in Tabelle 3 die Meßergebnisse wiedergegeben.

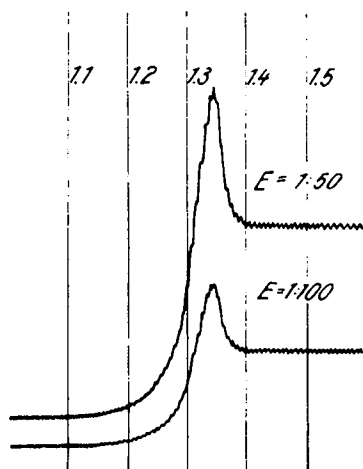
Tabelle 3.

Substanz	Sdp.	Zusatz-Elektrolyt.	Anoden-Potential	Redukt.-Potential	Stufen-Höhe ( $\cdot 10^{-5}$ Amp.)
Acetophenon .....	201°	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.067 V	1.44 V	5.3 1% Alk.
Acetophenon .....	201°	LiCl	0.068 V	1.56 V	4.7 1% Alk.
<i>p</i> -Methyl-acetophenon ...	223°	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.060 V	1.48 V	5.5 1% Alk.
<i>p</i> -Methyl-acetophenon ...	223°	LiCl	0.058 V	1.63 V	4.8 1% Alk.
<i>p</i> -Chlor-acetophenon.....	231°	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.064 V	1.39 V	5.5 2% Alk.
<i>p</i> -Chlor-acetophenon.....	231°	LiCl	0.065 V	1.52 V	4.1 2% Alk.
Methyl- $\alpha$ -naphthylketon .	296°	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.056 V	1.35 V	4.1 24% Alk.
Methyl- $\alpha$ -naphthylketon .	296°	LiCl	0.055 V	1.51 V	3.1 24% Alk.
Benzophenon .....	—	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.050 V	1.23 V	3.8 24% Alk.
Benzophenon .....	—	LiCl	0.050 V	1.37 V	3.6 24% Alk.
Michlers Keton .....	—	$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.012 V	1.33 V	4.1 50% Alk.
Michlers Keton .....	—	LiCl	-0.026 V	1.71 V	2.6 60% Alk.
Methyl-benzylketon .....	209°	$\text{NH}_4\text{Cl}$	—	—	—
Methyl-benzylketon .....	209°	LiCl	—	—	—

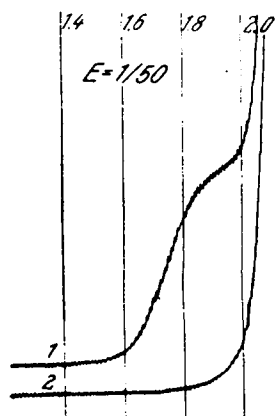
Acetophenon gibt eine gut ausgeprägte Stufe (Abbild. 7).

*p*-Methyl-acetophenon, *p*-Chlor-acetophenon und Methyl- $\alpha$ -naphthylketon haben die gleiche Kurvenform wie Acetophenon, nur ist beim *p*-Methyl-

acetophenon die Steilheit geringer. Die Stufe des Benzophenons wird von einem Maximum begleitet (Abbild. 8)<sup>13)</sup>. Michlers Keton zeigt ebenfalls ein durch Säure-Fuchsin nicht zu beseitigendes Maximum. Das Methyl-benzylketon ist nicht reduzierbar; es verhält sich wie Aceton und seine Homologen.



Abbild. 8.  
 $m/1000$ -Benzophenon,  $n/10$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



Abbild. 9. 1)  $m/1000$ -Benzoesäure,  $n/10$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 2)  $m/1000$ -Benzoesäure +  $n/1000$ -Natronlauge,  $n/10$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

### 5) Gesättigte Monocarbonsäuren.

Die chemischen Eigenschaften der CO-Gruppe werden grundlegend geändert durch Einführung eines Hydroxyls am gleichen Kohlenstoffatom. Dies äußert sich auch im polarographischen Verhalten.

Ameisensäure ergab eine beträchtliche Stufe beim Reduktionspotential 1.54 V. Bei diesem Potential findet die Entladung von Wasserstoff-Ionen statt. Die erhaltene Stufe war daher wahrscheinlich auf die Dissoziation der Ameisensäure zurückzuführen. Durch Zugabe eines großen Überschusses an Natriumformiat konnte dies bestätigt werden. Die Dissoziation wird hierdurch zurückgedrängt, und die Stufen-Höhe sinkt. Bei genügend großem Überschuss an Formiat verschwindet die Stufe ganz. Das undissoziierte Ameisensäure-Molekül ist also nicht reduzierbar.

Auch die Essigsäure besitzt eine Stufe (kleiner als die der Ameisensäure), die jedoch ebenfalls durch genügenden Zusatz von Ammoniumacetat völlig verschwindet.

Man darf aus dem Verhalten dieser beiden Säuren folgern, daß alle gesättigten Fettsäuren nicht reduzierbar sind.

Benzoessäure zeigte das gleiche polarographische Verhalten wie die untersuchten Fettsäuren. Kurve 1 in Abbild. 9 zeigt die durch die Wasserstoff-Ionen der Benzoessäure verursachte Stufe, Kurve 2 zeigt Benzoessäure, die durch Natronlauge neutralisiert wurde. Es tritt keine Stufe mehr auf.

<sup>13)</sup> Dieses konnte auch nicht durch das oberflächen-aktive Säure-Fuchsin unterdrückt werden. Solche oberflächen-aktiven Stoffe werden allgemein zur Beseitigung derartiger häufig auftretender Maxima angewendet.

Das Verhalten der Monocarbonsäuren läßt erwarten, daß die polarographische Methode zur Bestimmung von Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen herangezogen werden kann; somit ist auch auf diesem Wege die Bestimmung von Dissoziationskonstanten möglich.

#### Diskussion der Meßergebnisse.

Die Beeinflussung der Reduzierbarkeit durch Substituenten ist leicht zu übersehen, wenn man vom Formaldehyd ausgeht. Durch Einführung einer Methylgruppe sinkt die Reduzierbarkeit (Formaldehyd 1.38 V, Acetaldehyd 1.60 V)<sup>14</sup>). Eine zweite Methylgruppe verstärkt diese Wirkung, wenn sie ebenfalls direkt am Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe sitzt wie die Methylgruppe des Acetaldehyds (Acetaldehyd 1.60 V, Aceton nicht reduzierbar). Führt man sie jedoch in das Acetaldehyd-Molekül ein, indem man ein Wasserstoffatom der schon vorhandenen Methylgruppe substituiert, so wird hierdurch das Reduktions-Potential nicht geändert; die Methylgruppe ist offenbar zu weit von der Carbonylgruppe entfernt (Propionaldehyd 1.60 V).

Allgemein ist die Stellung der Substituenten zur Carbonylgruppe entscheidend für die Beeinflussung des Reduktions-Potentials.

Die Einführung weiterer Methylgruppen in das Aceton-Molekül ändert nichts im Verhalten an der Tropfelektrode. Der nahezu gleiche elektrische Aufbau des Acetons und seiner Homologen wird durch Dipol-Messungen von K. L. Wolf bestätigt<sup>15</sup>).

Die alicyclischen Ketone Cyclohexanon und Cyclopentanon schließen sich in ihrem Verhalten ganz an die aliphatischen Ketone an, sie werden nicht reduziert.

Die Phenylgruppe hat ebenso wie die Methylgruppe großen, aber entgegengesetzt gerichteten Einfluß auf das Reduktions-Potential. Ersetzt man ein Wasserstoffatom des Formaldehyds durch die Phenylgruppe, so sinkt das Reduktions-Potential von 1.38 V auf 1.25 V (Benzaldehyd). Durch Einführung einer Phenylgruppe in das Molekül des Benzaldehyds wird das Reduktions-Potential noch positiver (Benzophenon 1.23 V). Beim Benzophenon kommt die Wirkung der Phenylgruppen deswegen wenig zur Geltung, weil zur Erhöhung der Löslichkeit 24 % Alkohol notwendig waren. Hierdurch wird aber erfahrungsgemäß das Reduktions-Potential zu negativeren Werten verschoben.

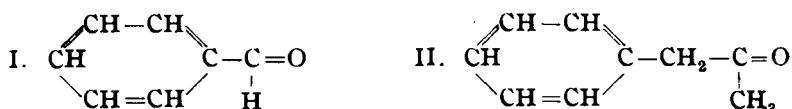
Für alle aromatischen Carbonylverbindungen ist charakteristisch, daß ihre polarographischen Stufen außerordentlich steil und scharf ausgeprägt sind. Dies macht die polarographische Methode für Untersuchungen in der aromatischen Reihe besonders geeignet.

Die Wirksamkeit der Phenylgruppe geht völlig verloren, wenn sie in  $\alpha$ -Stellung zur CO-Gruppe steht. Methyl-benzyl-ke-ton ist nicht reduzierbar. Hieraus kann man schließen, daß Doppelbindungen, wie sie im Benzol-Kern vorliegen, nur dann die Reduktion der CO-Gruppe beeinflussen, wenn sie zur Carbonyl-Doppelbindung konjugiert sind, z. B. Benzaldehyd (I), dagegen

<sup>14</sup>) Sämtliche Potential-Angaben beziehen sich auf  $m/1000$ -Lösungen mit  $n/10$ -NH<sub>4</sub>Cl als Zusatz-Elektrolyt.

<sup>15</sup>) K. L. Wolf, Ztschr. physikal. Chem. (B) 2, 39 [1929]. Aceton und seine Homologen besitzen ein nahezu gleiches Moment.

nicht Methyl-benzyl-ke-ton (II). Die Bedeutung der konjugierten Doppelbindungen wurde schon von J. Heyrovský erkannt (s. Actualités scientif. industr., 10, 12).



Sind der CO-Gruppe eine Phenyl- und eine Alkylgruppe direkt benachbart, so kompensieren sich ihre Wirkungen annähernd, die Methylgruppe ist nur wenig stärker (Acetophenon 1.44 V).

Kondensierte Ringe verschieben das Reduktions-Potential noch stärker zu positiven Werten als die Phenylgruppe. Dies zeigt das Methyl- $\alpha$ -naphthyl-ke-ton (1.35 V). Allgemein werden kondensierte Ringsysteme das Reduktions-Potential stärker beeinflussen als die Phenylgruppe. Dies ist jedoch noch nicht untersucht worden.

Führt man in den Benzol-Kern des Acetophenons in *para*-Stellung eine Methylgruppe ein, so steigt das Reduktions-Potential von 1.44 V auf 1.48 V (*p*-Methyl-acetophenon)<sup>16)</sup>.

Michlers Keton ist einer genauen Diskussion noch nicht zugänglich, da die Beeinflussung des Reduktions-Potentials durch die Aminogruppe noch nicht untersucht wurde.

Außerordentlich stark wird das Reduktions-Potential durch Halogen beeinflusst. Bisher wurden fast nur Verbindungen untersucht, die das Halogen in  $\alpha$ -Stellung zur CO-Gruppe enthielten. Am größten ist die Wirksamkeit beim Jod. Das nicht reduzierbare Aceton wird z. B. durch ein Jodatome sehr leicht reduzierbar (Jod-aceton 0.14 V). Es ist bemerkenswert, daß die Potentialdifferenzen zwischen Brom- und Jod-aceton einerseits (0.16 V) und Brom- und Chlor-aceton andererseits (0.83 V) so sehr verschieden sind (s. Abbild. 5).

Die Einführung eines zweiten Halogens verstärkt die Wirkung des ersten (Chlor-aceton 1.13 V, *symm.* Dichlor-aceton 0.83 V).

Auch in *para*-Stellung zur CO-Gruppe ist Halogen auf die Reduzierbarkeit von Einfluß (Acetophenon 1.44 V, *para*-Chlor-acetophenon 1.39 V).

Halogen-ähnliche Substituenten, wie CN, SCN, sind noch nicht untersucht worden. Jedoch dürften sie das Reduktions-Potential ebenfalls zu positiveren Werten verschieben.

Eine Hydroxylgruppe, die direkt an die CO-Gruppe gebunden ist, stabilisiert diese derartig, daß die Reduktion nicht mehr möglich ist. Daher sind die gesättigten Fettsäuren, sowie Benzoesäure nicht reduzierbar.

Eine ähnliche Wirkung ist bei den Halogenverbindungen zu erwarten, in denen das Halogen direkt an die CO-Gruppe gebunden ist. Die Säurehalogenide können aber in wäßriger Lösung nicht untersucht werden; vermutlich sind sie nicht reduzierbar.

<sup>16)</sup> Da hiernach voraussichtlich auch Substitution in *ortho*- und *meta*-Stellung auf das Reduktions-Potential von Einfluß sein wird, ist unter Umständen eine polarographische Unterscheidung der 3 Isomeren möglich.

Zusammenfassend lassen sich die untersuchten Gruppen danach in zwei Klassen einteilen, ob sie das Reduktions-Potential der Verbindung, in die sie durch Substitution von Wasserstoffatomen eingeführt wurden, nach positiven oder negativen Werten verschieben. Ordnet man sie in einer Reihe an, indem man von dem Substituenten ausgeht, der am stärksten zu positiven Werten verschiebt, so erhält man:  $C_2H_4J-$ ,  $C_2H_4Br-$ ,  $C_2H_4Cl-$ ,  $C_{10}H_7-$  ( $\alpha$ -Naphthyl),  $C_6H_5-$ ; bei den Substituenten, die zu negativen Werten verschieben, ergibt sich die Reihenfolge:  $OH-$ ,  $CH_3-$ .

Die Wirkung aller dieser Gruppen wird verstärkt, wenn man nicht nur ein, sondern mehrere Wasserstoffatome (z. B. beim Formaldehyd) durch den gleichen Substituenten ersetzt.

Die Beeinflussung des Reduktions-Potentials durch verschiedene Gruppen kann qualitativ durch Addition (bzw. Subtraktion, was von der Verschiebungs-Richtung der betreffenden Gruppe abhängt) der Einzelwirkungen jeder Gruppe gefunden werden.

Eine quantitative Auswertung der Meßergebnisse war bisher noch nicht möglich, weil die durch die Gruppen bewirkte Potential-Verschiebung von der Absolutgröße des Potentials abhängt. Diese Abhängigkeit muß zuvor genau untersucht werden.

Für die Untersuchungen über die Reduzierbarkeit ist das Reduktionsprodukt zunächst von untergeordneter Bedeutung. Sein analytischer Nachweis wäre auch bei den sehr geringen Mengen, die gebildet werden, kaum möglich. Man hat jedoch in der Stufen-Höhe einen wichtigen Anhalt, da man aus ihr ungefähr die Zahl der verbrauchten Wasserstoffatome ersehen kann.

Die Ketone werden zu sekundären, die Aldehyde zu primären Alkoholen reduziert. Sie verbrauchen hierzu 2 Wasserstoffatome; dies entspricht einer mittleren Stufen-Höhe von  $5.0 \times 10^{-5}$  Amp. Alle gefundenen Werte weichen von diesem Mittelwert um höchstens  $\pm 0.9 \times 10^{-5}$  Amp. ab (Substanzen, bei denen ein größerer Alkohol-Zusatz notwendig war, können hierbei nicht berücksichtigt werden, da die Stufen-Höhe mit steigendem Alkohol-Gehalt stark absinkt). Immerhin kann als Faustregel gelten, daß einer Stufen-Höhe von etwa  $5 \times 10^{-5}$  Amp. ein Verbrauch von 2 Wasserstoffatomen entspricht.

Obwohl alle bisher gegebenen Regeln zunächst nur qualitativ zu bewerten sind, darf schon jetzt behauptet werden, daß die polarographische Methode für Konstitutions-Untersuchungen von hohem Wert ist. Eine quantitative Erfassung der Zusammenhänge zwischen Reduktions-Potential und Konstitution ist noch nicht erreicht, aber durchaus erreichbar. Dieses Ziel scheint uns deshalb besonders lohnend zu sein, weil man auf diesem Wege von einer ganz anderen Seite Einblick in die elektrische Struktur der Molekel erhält als durch die Messung des Dipol-Momentes.

Die Untersuchungen werden von uns fortgesetzt. Zunächst ist beabsichtigt, die gegenseitige Beeinflussung zweier CO-Gruppen, die Wirkung der  $\alpha$ -ständigen Hydroxylgruppe, sowie der Aminogruppe zu untersuchen. Weiterhin soll der Einfluß von *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigen Substituenten untersucht werden. Ein lohnendes Feld bieten ferner die zahlreichen Verbindungen mit chinoider Struktur, sowie die kondensierten Ringsysteme. Zweifellos wird sich die polarographische Methode auch zum Studium der Kinetik von Umlagerungen verwenden lassen.

Bisher wurde nur von der CO-Gruppe gesprochen; es sind jedoch auch andere Gruppen an der Quecksilber-Tropfelektrode reduzierbar, z. B. die Nitro- und die Oxim-Gruppe. Die Reduzierbarkeit der letzteren beruht auf dem doppelt-gebundenen Stickstoff. Auch andere Verbindungen mit doppelt-gebundenem Stickstoff sind reduzierbar, z. B. die Chinoxaline, von denen wir ein Beispiel im 2. Teil bringen werden.

Vermutlich werden auch Verbindungen mit mehreren Äthylen-Doppelbindungen reduziert werden können, etwa Butadien und seine Derivate. Hierauf beabsichtigen wir später einzugehen.

#### Zusammenfassung.

1) Entgegen den bisherigen, nicht einheitlichen Messungen des Reduktions-Potentials, das man in der gewöhnlichen polarographischen Meßanordnung erhält, wird seine Messung in dieser Arbeit an das in der Elektrochemie übliche Verfahren der Messung von Zersetzungs-Spannungen angeschlossen. — 2) Die Reduktions-Potentiale einer größeren Anzahl von organischen Verbindungen, vornehmlich von Ketonen und Aldehyden, werden gemessen. — 3) Es wird der enge Zusammenhang zwischen Reduktions-Potential und Konstitution aufgezeigt; es ergibt sich hieraus die Bedeutung der Methode für die Aufklärung von Konstitutionsfragen.

Wir sind Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen, dem Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, für die gütige Bereitstellung der erforderlichen Mittel und seine ständige Beratung bei der Ausführung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

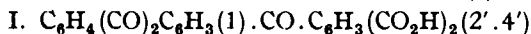
### 136. Roland Scholl, Günther von Hornuff und H. Kurt Meyer: Über eine Synthese der *angul.* 1.2-Phthaloyl-anthrachinon-6-carbonsäure.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 25. Februar 1936.)

Wir haben die seinerzeit mitgeteilte<sup>1)</sup>, zur Synthese der *trans-bisangul.* 1.2,5.6-Diphthaloyl-anthrachinon-dicarbonensäure führende Reaktionsfolge vom 1.5-Di-xyloyl-anthrachinon auf das leicht zugängliche 1-Xyloyl-anthrachinon übertragen in dem Gedanken, auf glatten Wegen zu einer *angul.* Phthaloyl-anthrachinon-carbonsäure IX und von dieser durch Abspaltung von CO<sub>2</sub> zum *angul.* Phthaloyl-anthrachinon selbst zu gelangen, das als ein für Ringsynthesen besonders geeignetes Material betrachtet werden dürfte, aber damals noch ein kostbares Präparat darstellte.

1-Xyloyl-anthrachinon läßt sich sowohl direkt mit verd. Salpetersäure bei 180°, als auch über das  $\omega$ -Hexachlor-Derivat mit guten Ausbeuten in 1-Benzoyl-anthrachinon-2'.4'-dicarbonensäure (I) verwandeln. Diese



Säure haben wir nicht unmittelbar zur *angul.* Phthaloyl-anthrachinon-carbonsäure kondensieren können. Es mußte auch hier der Umweg über Reduktionsprodukte eingeschlagen werden. Die Dicarbonensäure wird durch Zinkstaub und 30-proz. Natronlauge bei 170° glatt zu der farblosen, in Lösung

<sup>1)</sup> Scholl u. Meyer, B. 65, 1396 [1932].