

## ELEKTROREDUKTION VON 4,7-DITHIA-4,5,6,7-TETRAHYDROPHTHALIMID

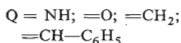
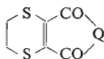
D. ZACHAROVÁ-KALAVSKÁ

*Institut für analytische Chemie,  
Komenský-Universität, 801 00 Bratislava*

Eingegangen am 28. Juni 1972

Die grundlegenden polarographischen Eigenschaften von 4,7-Dithia-4,5,6,7-tetrahydrophthalimid wurden untersucht und mit denen von Phthalimid verglichen, dessen polarographisches Verhalten bereits früher in der Literatur diskutiert wurde. Auf Grund der Resultate der polarographischen Messungen und der Ergebnisse der präparativen Elektroreduktion an einer großflächigen Quecksilberkathode folgt, daß der Elektroreduktion die CO-Gruppe unterliegt, die im gesamten pH-Bereich zweielektronig reduziert wird. Das Reduktionsprodukt, 4,7-Dithia-4,5,6,7-tetrahydro-1-hydroxyphthalimidin, reoxydiert sich an der Luft, so daß nach beendeter Elektroreduktion die ursprüngliche Verbindung isoliert wurde.

Das polarographische Verhalten von 4,7-Dithia-4,5,6,7-tetrahydrophthalimid und seiner Derivate ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden. Für das elektrochemische Studium dieser Verbindung zogen wir die folgenden Modellverbindungen heran: Phthalimid<sup>1</sup>, 2-Phenyl-1,3-indanion<sup>2,3</sup> und einige 3,6-Dithiaderivate (I).



I

### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Darstellung, Reinheit und Schmelzpunkte der untersuchten Dithiaverbindungen wurden in den Arbeiten<sup>4,5</sup> beschrieben. Die übrigen angewandten Chemikalien waren von analytischer Reinheit. Die polarographischen Messungen wurden unter Anwendung des Polarographen OH-102 der Fa. Radelkis (Budapest) in einem temperierten Kalouseckgefäß bei 20–0,5°C vorgenommen. Das Potential wurde gegen eine gesättigte Kalomelektrode (ges. KE) gemessen. Es wurden Britton–Robinson-Puffer, 0,1–0,01M-HCl bzw. NaOH-Lösungen und 0,1M Kaliumhydrogenphthalatlösungen angewandt. Bei den polarographischen Messungen und auch bei der Elektroreduktion an einer großflächigen Kathode betrug die Konzentration des Depolarisators unter Zusatz von 20% Äthanol  $2 \cdot 10^{-4}$ M. Einige wichtige Halbstufenpotentiale des 4,7-Dithia-4,5,6,7-tetrahydrophthalimids und der angewandten Modellverbindungen sind in Tabelle I aufgeführt. Die präparative Elektroreduktion an der großflächigen Quecksilberkathode wurde nach dem in Arbeit<sup>6</sup> beschriebenen Verfahren in der dort beschriebenen Einrichtung in 0,01 M-HCl- und NaOH-Lösungen bewerkstelligt. Das Reduktionspotential wurde aus dem Grenzstrom-

Anfangsbereich der zweielektronigen kathodischen Stufe gewählt. Die Arbeit wurde unter Stickstoffatmosphäre unter Anwendung vollständig entlüfteter Lösungen vorgenommen. Nach beendeter Elektroreduktion wurde die Lösung neutralisiert und aus ihr Äthanol unter vermindertem Druck abdestilliert. Die Elektroreduktionsprodukte wurden durch Extraktion mit Benzol isoliert. Nach Trocknen wurde das Produkt aus Tetrachlormethan umkristallisiert; sein Schmelzpunkt betrug 216–218°C (Kofler-Block).

Die Infrarotspektren des 4,7-Dithia-4,5,6-tetrahydrophthalimids und des nach beendeter Reduktion isolierten Produktes wurden mit einem Zeiss (Jena) Spektrophotometer, Modell UR-20 im Bereich von 1000–3800  $\text{cm}^{-1}$  in Chloroformlösungen von 0,2 molarer Konzentration in Küvetten der Schichtdicke 0,14 mm aufgenommen. Die Einheitlichkeit, Reinheit sowie die Identität der Reduktionsprodukte wurde *chromatographisch* auf Silufol-Folien UV 254 unter Anwendung von Benzol ermittelt.

## DISKUSSION

Im Fall des 4,7-Dithia-4,5,6,7-tetrahydrophthalimids als eines ungesättigten Phthalimid-Analogen, läßt sich bei der Gruppierung der C=C- und C=O-Bindungen nicht ausschließen, daß auch die C=C-Bindung der Elektroreduktion unterliegen kann. Die verhältnismäßig wenig negativen Werte seines Halbstufenpotentials gegen um ca. –200 mV negativeren Halbstufenpotentialen des Phthalimids deuten auf die Elektroreduktion der C=C-Bindung hin. In Pufferlösungen von pH 1–10 äußert sich diese Verbindung in einer einzigen kathodischen Stufe. Diese Stufe ist diffusionsbedingt, und ihr Grenzstrom hat in diesem pH-Bereich einen konstanten Wert, der mit dem Grenzstrom der zweielektronigen Stufe des Phthalimids<sup>1</sup> identisch ist. Dieser Wert des Grenzstroms der zweielektronigen Stufe ist auch mit den Grenzströmen der übrigen untersuchten Dithiaderivate sowie mit denen der anderen Dicarboxyl-Modellverbindungen vergleichbar. Eine zweite (negativere) Stufe tritt erst in Lösungen von pH  $\geq 10$  auf, und ihre Höhe erreicht bloß 5–10% der obigen zweielektronigen Stufe. In Lösungen von pH 1–7 ist das Halbstufenpotential erheblich pH-abhängig:  $\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH} \sim -60 \text{ mV/pH}$ . Mit weiterer pH-Zunahme verringert sich dieser Wert, und in basischem Milieu von pH  $\geq 10$  sind die Halbstufenpotentiale beider Stufen vollkommen unabhängig von der Protonenkonzentration. Die angeführte Tatsache deutet auf ein acidobasisches Gleichgewicht des Grundzustandes und der dissoziierten Form. Wie aus Tabelle I zu ersehen ist, übt die Gruppe Q einen großen Einfluß auf das Halbstufenpotential der kathodischen Stufe der untersuchten Dithiaderivate aus, was eindeutig dafür spricht, daß jener Molekülteil (die CO-Gruppe) der Elektroreduktion unterliegt, auf den sich die Wirkung der Gruppe Q weitgehend überträgt. Gegenüber den Halbstufenpotentialen der aromatischen Analogen ist bei allen Derivaten der Struktur I das Halbstufenpotential um ca. 100–200 mV weniger negativ.

Zur Bestätigung, daß in 4,7-Dithia-4,5,6,7-tetrahydrophthalimid, ebenso wie in Phthalimid, das Dicarboxylsystem der Elektroreduktion unterliegt, ergänzten wir die polarographische Messung durch die präparative Elektroreduktion in HCl- und NaOH-Medium. Bei der polaro-

TABELLE I

Halbstufenpotentiale einiger Modellverbindungen

Verbindung	$E_{1/2}$ , mV (ges. KE)			
	0,1N-HCl	pH 1,8 <sup>a</sup>	pH 4,0 <sup>b</sup>	0,1N-NaOH
Q = NH	-660	-680	-900	-1140
Phthalimid	-810	-870	-970	-1315
Q = CH <sub>2</sub>	-570	-600	-770	-1450
1,3-Indandion	-780	-800	-970	-1570
Q = CH—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-580	-600	-790	-1530
2-Phenyl-1,3-indandion	-780	-800	-980	-1570
Q = O	-790	-790	-1200	-1550

<sup>a</sup> Britton-Robinson-Pufferlösung; <sup>b</sup> KH-Phthalat-Pufferlösung.

graphischen Kontrolle der präparativen Elektroreduktion beobachteten wir keinen anomalen Verlauf. Die Lösungen entfärbten sich mit fortschreitender Reduktion unter gleichzeitigen Absinken der kathodischen Stufe. Nach Beendigung der Elektroreduktion wurden die Lösungen in der üblichen Weise<sup>6</sup> aufgearbeitet. Während des Stehens an der Luft oxydierte sich das Reduktionsprodukt bereits in der Lösung, die eine gelbe Farbe annahm, und von neuem trat die ursprüngliche kathodische Stufe wieder auf. In basischem Medium erfolgte die Oxydation rascher (im Verlauf von 5–7 Stunden).

Aus der Lösung, die der Elektroreduktion ausgesetzt war, isolierten wir durch wiederholte Extraktion quantitativ das Reduktionsprodukt, das der chromatographischen Bestimmung nach einheitlich und aus den beiden angewandten Lösungen identisch war. Der  $R_F$ -Wert des Produktes stimmte mit dem  $R_F$ -Wert von 4,7-Dithia-4,5,6,7-tetrahydrophthalimid überein. Der Schmelzpunkt des Reduktionsproduktes war in guter Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt von 4,7-Dithia-4,5,6,7-tetrahydrophthalimid<sup>4</sup>. Im Spektrum dieser Verbindung wie auch im Spektrum der Verbindung, die aus der der Elektroreduktion unterworfenen Lösungen isoliert wurde, beobachteten wir im Bereich der CO-Valenzschwingungen ein ausgeprägtes Dublett bei 1737 und 1781  $\text{cm}^{-1}$  und eine Bande bei 1560  $\text{cm}^{-1}$ , die der Valenzschwingung der C=C-Bindung zukommt. Bei 3440  $\text{cm}^{-1}$  tritt die der Valenzschwingung der NH-Gruppe zugeordnete Bande auf.

Unterläge die Bindung  $\text{>C=C<}$  der Elektroreduktion unter Bildung von  $\text{>CH-CH<}$ , müßte man ein stabiles Reduktionsprodukt voraussetzen, und auch die Infrarotspektren des Reduktionsproduktes und der ursprünglichen Verbindung wären verschieden. Da die verlaufende Elektroreduktion ein zweielektroniger Prozeß ist, kann man nicht wie bei 2-Benzyliden-1,3-indandion<sup>7</sup> und 2-(5-Furfuryliden)-1,3-indandion<sup>8</sup> die gleichzeitige Elektroreduktion der C=O und C=C-Bindungen voraussetzen, sondern auf Grund der angeführten Ergebnisse ist auszugagen, daß

in 4,7-Dithia-4,5,6,7-tetrahydrophthalimid im gesamten pH-Bereich die =CO-Gruppe der Elektroreduktion unter Bildung der =CH—OH-Gruppe unterliegt, die sich zur ursprünglichen Gruppe rückoxydiert. Das bei der Elektroreduktion gebildete 4,7-Dithia-4,5,6,7-tetrahydro-1-hydroxyphthalimidin ist an der Luft unbeständig und unterliegt der Oxydation ebenso wie 2-Phenoxy-3-hydroxy-1-indanon<sup>9</sup>. Bei 4,7-Dithia-4,5,6,7-tetrahydrophthalimid haben wir im Gebiet der Halbstufenpotentiale der erwähnten zweielektronigen Stufe einen radikalischen Reduktionsverlauf, der sich, wie bei Phthalimid<sup>1</sup>, durch einelektronige Stufen äußern würde, nicht gefaßt.

*Die Autorin ist Doz. RNDr. P. Hrnčiar und RNDr. A. Perjéssy für die Überlassung von Proben, sowie für die Aufnahme der IR-Spektren und die Durchsicht des Manuskripts zu herzlichem Dank verpflichtet.*

#### LITERATUR

1. Ryvolová-Kejharová A., Zuman P.: diese Zeitschrift 36, 1019 (1971).
2. Tutane I. K., Stradyň J. P.: Elektrochimija 4, 398 (1968).
3. Stradyň J. P., Kadyš V.: diese Zeitschrift 36, 698 (1971).
4. Schweizer H. R.: Helv. Chim. Acta 52, 2221 (1969).
5. Hrnčiar P.: Chem. zvesti, im Druck.
6. Zelenský I., Zacharová-Kalavská D., Vrabcová V., Perjéssy A.: diese Zeitschrift 35, 644 (1970).
7. Zacharová-Kalavská D., Perjéssy A.: diese Zeitschrift 36, 1406 (1971).
8. Zacharová-Kalavská D., Perjéssy A., Hrnčiar P.: diese Zeitschrift, im Druck.
9. Perjéssy A., Zacharová-Kalavská D., Lácová M.: diese Zeitschrift 37, 1161 (1972).

Übersetzt von M. Wichsová.