

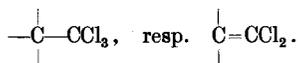
96. Polarographische und spektrographische Untersuchungen an organischen Halogenverbindungen

von H. Keller, M. Hochweber und H. v. Halban.

(6. IV. 46.)

*Brdizka*¹⁾ sowie *Pasternak* und *v. Halban*²⁾ haben gezeigt, dass organisch gebundenes Halogen polarographisch (kathodisch) wirksam sein kann. Wir haben es als wünschenswert erachtet, weitere Untersuchungen in dieser Richtung durchzuführen.

Es war vor allem von Interesse, über die Art der Halogenbindung der polarographisch wirksamen Halogenverbindungen etwas zu erfahren. Zu diesem Zweck haben wir einige Verbindungen aus dem Gebiet der Halogen-diphenyl-äthane polarographisch untersucht. Wie aus der angeführten Tabelle zu entnehmen ist, wurden Verbindungen untersucht, welche aromatisch und aliphatisch (I, II, III, IV, VI, VII), nur aromatisch (VIII) und nur aliphatisch (V) gebundenes Halogen enthalten. Wir konnten mit diesen Versuchen zeigen, dass nur aliphatisch gebundenes Halogen in den untersuchten Verbindungen polarographisch wirksam ist, denn es geben alle untersuchten Halogen-diphenyl-äthane eine Halogenstufe mit Ausnahme von Dichlordiphenyl-äthan (VIII). Es kann somit gesagt werden, dass bei den untersuchten Verbindungen nur Halogen abgespalten wird aus der Atomgruppe



Diese Versuchsergebnisse waren zu erwarten; es ist früher schon von *Proske*³⁾ gezeigt worden, dass bei den Halogen-benzaldehyden nur eine polarographisch wirksame Gruppe vorliegt, die aromatische Halogenbindung ist offensichtlich derart stabil, dass in dem bei den polarographischen Arbeitsmethoden zur Verfügung stehenden Potentialbereich keine Reduktion eintritt.

Nachdem wir festgestellt hatten, dass aliphatisch gebundenes und durch die Anwesenheit von aktivierenden Gruppen reaktionsfähig gewordenen Halogen in offener Kette an der Hg-Elektrode reduziert wird, war es auch von Interesse, an einem cyclischen Halogenderivat polarographische Messungen auszuführen.

Hexachlor-cyclohexan (X) lässt sich ebenfalls polarographisch reduzieren, d. h. also, dass auch cyclisch gebundenes Halogen polarographisch erfassbar sein kann.

¹⁾ *Brdizka, R.*, J. gen. Physiol. **19**, 899 (1936).

²⁾ *Pasternak, R.*, und *v. Halban, H.*, Helv. **29**, 190 (1946).

³⁾ *Proske, G.*, Chemie **56**, 24 (1943).

	Substanz	Halbstufenpotential gegenüber Normal-Kalomel = 0	Stufen- höhe
I		-0,82 Volt	1
II		-0,84 Volt	1
III		-0,90 Volt	1
IV		-0,91 Volt	1,25
V		-0,93 Volt	1,5
VI		-1,98 Volt	2
VII		-2,02 Volt	2
VIII		nicht reduzierbar	
IX		-1,25 Volt	1
X		-1,85 Volt	2

Was nun die Werte der einzelnen Halbstufenpotentiale der untersuchten Halogen-diphenyl-äthane anbetrifft, so ist zu bemerken, dass die Halbstufenpotentiale (mit Ausnahme der Verbindungen VI und VII) aller Verbindungen innerhalb eines Spannungsbereiches von $-0,82$ bis $-0,93$ Volt liegen.

G. Proske¹⁾ hat an CO-Verbindungen, welche er polarographisch untersuchte, nachgewiesen, dass Phenylgruppen und Halogen in organischer Bindung auflockernd wirken, d. h. die Halbstufenpotentiale der CO-Bindungen werden durch diese aktivierend wirkenden Gruppen nach positiveren Werten verschoben, während Methylgruppen einen stabilisierenden Einfluss ausüben. Auch das Ansteigen der auflockernden Wirkung von Halogen auf die CO-Bindung innerhalb der Halogenreihe (Cl, Br, J, F) konnte Proske an dem Beispiel der Halogen-Benzaldehyde zeigen; so wird die Jod-Verbindung vor dem Bromderivat und letzteres vor dem Chlor-benzaldehyd reduziert.

Bei der Halogenstufe ist ein ähnlicher Effekt feststellbar; so wird das Bromderivat (Verbindung I) vor dem Chlorderivat, dem Dichlordiphenyl-trichlor-äthan (Verbindung II), reduziert.

Die Stellung der Chloratome in den beiden Phenylkernen übt auf die Grösse des Halbstufenpotentials einen Einfluss aus, die p,p'-Dichlordiphenyl-Verbindung wird vor der o,p'-Dichlordiphenyl-Verbindung reduziert. Weiter ist die verstärkend auflockernde Wirkung von Halogen + Phenylkern im Gegensatz zur Wirkung vom Phenylkern allein in der Molekel auch bei der Halogenstufe deutlich zu erkennen, das Halbstufenpotential von Diphenyl-trichlor-äthan liegt bei negativeren Werten als dasjenige von Verbindung II. Diese durch induktive Effekte hervorgerufenen Verschiebungen der Abscheidungspotentiale sind in den untersuchten Verbindungen relativ klein, so dass eine Trennung oder Identifizierung der einzelnen Halogen-diphenyl-äthane, sofern sie in einem Gemisch vorliegen, kaum möglich ist. Bedeutend ausgeprägter kommen diese induktiven Effekte in den Absorptionsspektren zum Ausdruck. Die polarographischen Messungen an den besprochenen Derivaten aus der Halogen-diphenyl-äthanreihe eignen sich zur Unterscheidung der einzelnen Verbindungen kaum. Dagegen ist vor allem hervorzuheben, dass in den technischen Produkten eine quantitative Gehaltsbestimmung an Aktivsubstanz polarographisch äusserst lohnend ist. Wir konnten Dichlordiphenyl-trichlor-äthan mit der polarographischen Methode bis zu einem Gehalt von $3 \gamma/\text{cm}^3$ Lösung bestimmen.

(Zur polarographischen Bestimmung genügen Bruchteile eines cm^3 , so dass mit $0,2$ bis $0,5 \text{ cm}^3$ gearbeitet werden kann, d. h. es sind $0,6$ bis $1,5 \gamma$ Aktivsubstanz direkt bestimmbar.)

¹⁾ Proske, G., Chemie **56**, 24 (1943).

Bei diesen Bestimmungsversuchen konnten wir auch zeigen, dass bei Konzentrationen unter $3\gamma/\text{cm}^3$ das Dichlordiphenyl-trichlor-äthan zersetzt wird, es tritt HCl-Abspaltung ein, was polarographisch festgestellt werden kann, da sich das Halbstufenpotential der entstehenden Verbindung, des Dichlordiphenyl-dichlor-äthylens (VI), sehr deutlich vom Abscheidungspotential der Verbindung I unterscheidet. Zur Illustration sei hier noch eine Aufnahme von Dichlordiphenyl-trichlor-äthan und dem Hydrolyseprodukt mit der Doppelbindung aufgeführt. (Fig. 1) (Konzentration von Dichlordiphenyl-trichlor-äthan = 10^{-3} , Konzentration von Dichlordiphenyl-dichlor-äthylen = 10^{-4} molar). Ein weiterer Vorteil der polarographischen Dichlordiphenyl-trichlor-äthan-Bestimmung gegenüber der chemischen Bestimmungsmethode besteht darin, dass unter gewissen Voraussetzungen die Aktivsubstanz auch in technischen Produkten, so z. B. in Emulsionen, direkt bestimmbar ist. Figur 2 zeigt eine Bestimmung einer solchen Emulsion.

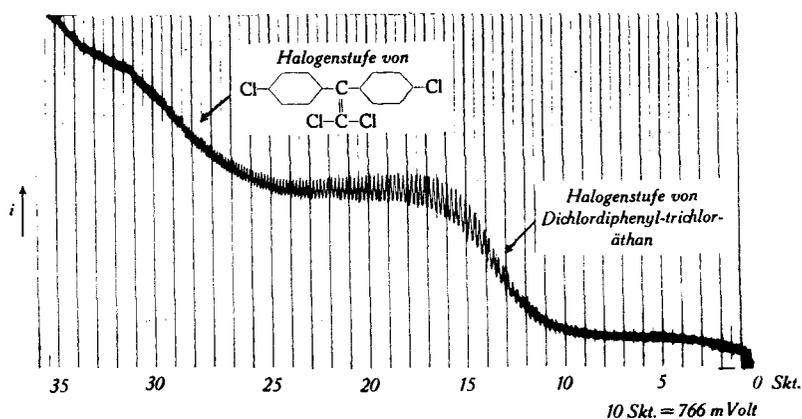


Fig. 1.

Ein bemerkenswerter Unterschied gegenüber den übrigen Verbindungen aus dem Gebiet der Halogen-diphenyl-äthane ist bei den beiden Verbindungen VI und VII festzustellen; Dichlordiphenyl-dichlor-äthylen (VI) und Dichlordiphenyl-tetrachlor-äthan (VII) werden erst bei sehr hohen negativen Werten reduziert. Diese Verschiebung des Abscheidungspotentials bei den beiden Verbindungen VI und VII dürfte auf die stabilisierende Wirkung der Doppelbindung bei Verbindung VI und auf das in der Tetrachloräthan-Verbindung (VII) befindliche Chloratom zurückzuführen sein.

Weiter sei noch einiges über die Stufenhöhen der einzelnen Verbindungen erwähnt. Wir haben beim Triphenyl-chlormethan (IX) ebenfalls eine Halogenstufe erhalten. Da hier nur ein Chloratom durch

die Reduktion abgespalten werden kann, haben wir für unsere Überlegungen die auftretende Stufenhöhe als Mass für die Abspaltung von einem Chloratom gewählt (sämtliche polarographischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden unter genau gleichen Versuchsbedingungen und bei gleicher Konzentration durchgeführt). Beim Vergleich der Höhen der einzelnen Halogenstufen ist festzustellen, dass bei den Verbindungen I, II, III und IX die Stufenhöhen alle gleich gross sind, während bei den Verbindungen VI, VII und X doppelt so grosse Halogenstufen auftreten.

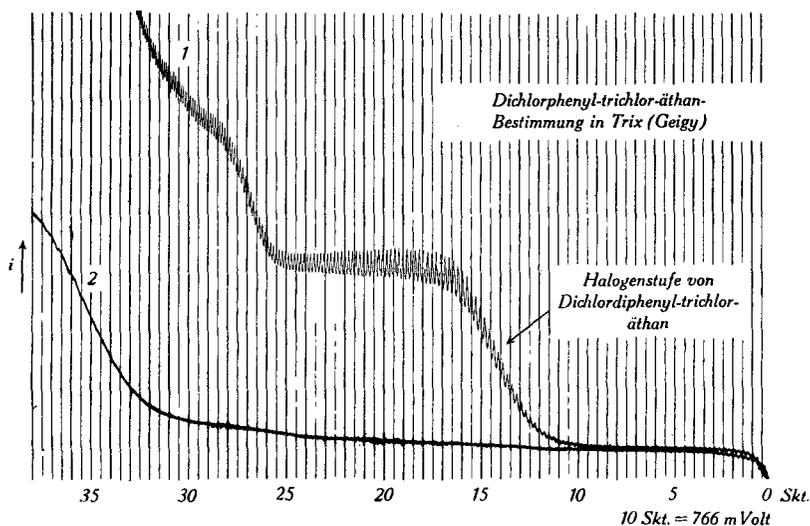


Fig. 2.

1. Dichlordiphenyl-trichlor-äthan-Bestimmung in der Emulsion.
2. Grundlösung $(\text{CH}_2)_4\text{NBr}$ 0,01-m.

Dieser Befund macht es wahrscheinlich, dass bei der Reduktion an der H_2 -Hg-Tropfelektrode die erstgenannten Verbindungen ein Halogenatom abspalten, während die Verbindungen VII und X zwei Chloratome abspalten, die doppelte Stufenhöhe von VI wäre dann der Reduktion der Doppelbindung und eines Chloratoms zuzuschreiben.

Eine endgültige Aufklärung des Reaktionsmechanismus an der Hg-Tropfelektrode bei den untersuchten Verbindungen kann selbstverständlich erst dann gegeben werden, wenn die bei der Reduktion entstandenen Verbindungen auch als Substanz isoliert vorliegen¹⁾.

¹⁾ Elektrochemische Reduktionen von Diphenyl-trichlor-äthanen wurden bereits von K. Brand und Mitarbeitern mit Blei- und Cu-Elektroden ausgeführt, vgl. B. 46, 2938, 2940 (1913); B. 54, 2017 (1921); J. pr. [2] 127, 231 (1930); 115, 335, 339, 340 (1927).

Weiter haben wir von den Verbindungen aus der Halogendiphenyl-äthanreihe die Absorptionsspektren aufgenommen. Wir können die erhaltenen Spektren in zwei Gruppen aufteilen, in eine erste Gruppe der Verbindungen II, III, V und VIII und in eine zweite, welche aus den Verbindungen I, IV und VII besteht. Die erste Gruppe zeigt eine aus mehreren Banden bestehende Feinstruktur im Frequenzgebiet von $1,080 \times 10^{15}$ bis $1,215 \times 10^{15}$ ($n = 36000$ — 40000), während bei der zweiten Gruppe diese Bandengruppen in Einzelbanden und verdeckte Banden übergehen. (Fig. 3 und 5.)

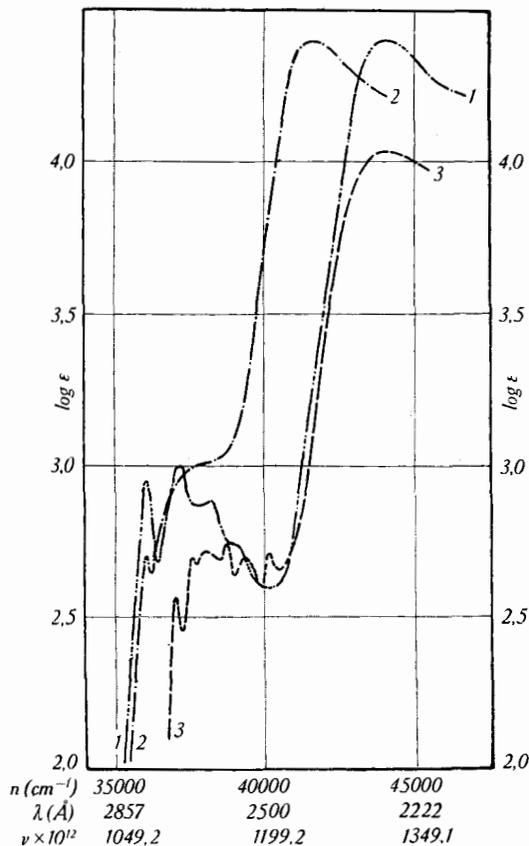
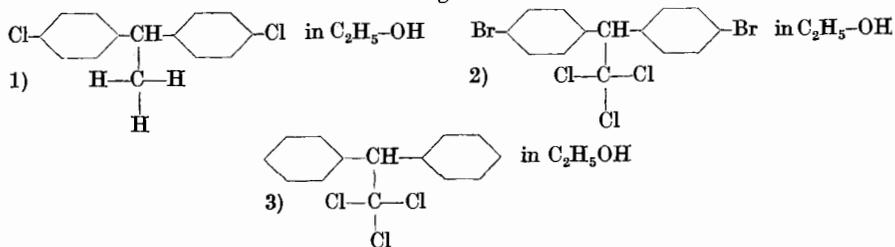


Fig. 3.



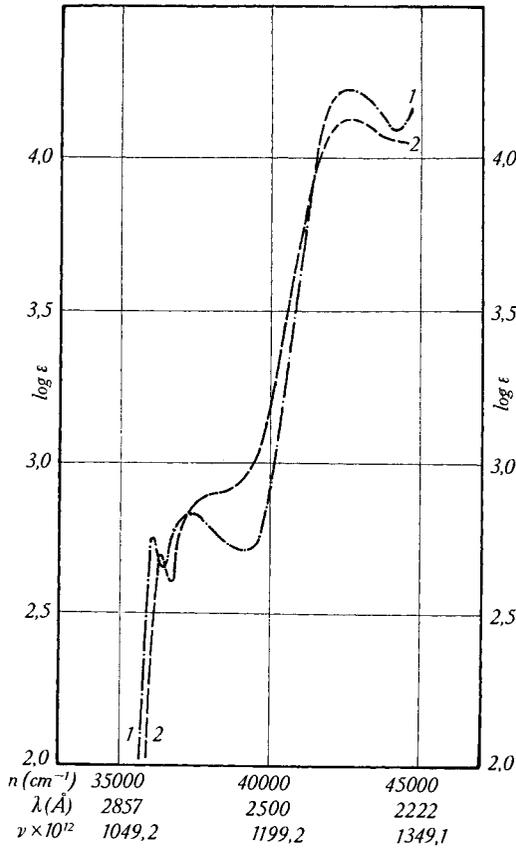
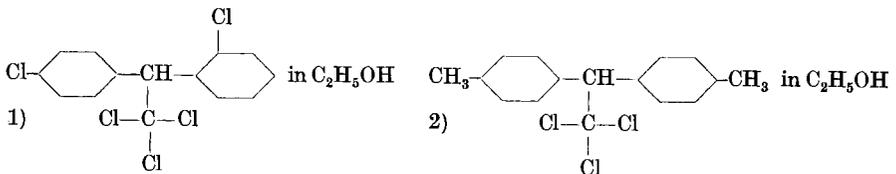


Fig. 5.



Im Gegensatz zu den polarographischen Messungen lassen sich die einzelnen Verbindungen durch ihre Spektren sehr deutlich charakterisieren.

Vergleicht man die polarographisch erhaltenen Abscheidungspotentiale der Verbindungen I—V mit der Lage der entsprechenden Absorptionsspektren, so kann festgestellt werden, dass mit steigendem negativem Abscheidungspotential auch das entsprechende Spektrum sich ins ultraviolette Spektralgebiet verschiebt. Von den Verbindungen I bis V absorbiert p,p'-Dibromdiphenyl-trichlor-äthan am

langwelligsten und weist polarographisch das kleinste negative Abscheidungspotential auf, dann folgen p,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan, o,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan, p,p'-Dimethyl-diphenyl-trichlor-äthan und zuletzt folgt Diphenyl-trichlor-äthan mit dem grössten negativen Abscheidungspotential und dem am weitesten ins ultraviolette Spektralgebiet verschobenen Absorptionsspektrum.

Es liegen hier somit ähnliche Verhältnisse wie bei den Ketoverbindungen und den zugehörigen Spektren vor¹⁾), d. h. dass polarographisch auflockernde Gruppen auch das Absorptionsspektrum beeinflussen können. Die durch induktive Effekte hervorgerufenen Verschiebungen der Abscheidungspotentiale nach positiveren Werten gehen mit der Verschiebung der Spektren nach längeren Wellen parallel.

Das Absorptionsspektrum der Verbindung VI unterscheidet sich der Form und Lage nach sehr deutlich von den übrigen Spektren der Halogen-diphenyl-äthanreihe, was übrigens zu erwarten war, da das Valenzelektronensystem durch das Vorhandensein der Doppelbindung in Verbindung VI grundlegend geändert wurde. Auch das Abscheidungspotential liegt bei sehr hohen negativen Potentialwerten, so dass ein Vergleich mit den übrigen Derivaten kaum angebracht erscheint. (Fig. 4.)

Bemerkenswert ist auch der Einfluss von aromatisch gebundenem Halogen auf die Übergangswahrscheinlichkeit [ϵ] der einzelnen Spektren]. Vergleicht man die Verbindungen I bis V, (welche alle gleichviel aliphatisch gebundenes Halogen enthalten), so kann festgestellt werden, dass p,p'-Dibromdiphenyl-trichlor-äthan (I) mit der grössten Übergangswahrscheinlichkeit an der Spitze steht, gefolgt von p,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan (II), o,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan (III), p,p'-Dimethyl-diphenyl-trichlor-äthan (IV) und Diphenyl-trichlor-äthan (V), welches die kleinsten Wert von ϵ aufweist.

Ein bedeutend kleinerer Unterschied besteht in den Werten von ϵ zwischen p,p'-Dichlordiphenyl-trichlor-äthan (II), p,p'-Dichlordiphenyl-tetrachlor-äthan (VII) und p,p'-Dichlordiphenyl-äthan (VIII), d. h. das in aliphatischer Bindung befindliche Halogen vermag auf das für die Lichtabsorption verantwortliche Valenzelektronensystem keinen grossen Einfluss auszuüben.

Die Spektren wurden in der im Institut üblichen Art aufgenommen, das gleiche gilt für die Aufnahme der Polarogramme (vgl. Helv. **29**, 512 (1946) und die dort aufgeführten Literaturangaben.)

Konzentration der untersuchten Lösung	1×10^{-3} molar
Konzentration der Grundlösung	1×10^{-2} (CH ₃) ₄ NBr
Lösungsmittel:	80-proz. Alkohol.

¹⁾ Vgl. Proske, G., Chemie **56**, (1943) sowie

²⁾ Keller, H., Pasternak, R., und v. Halban, H., Helv. **29**, 512 (1946).

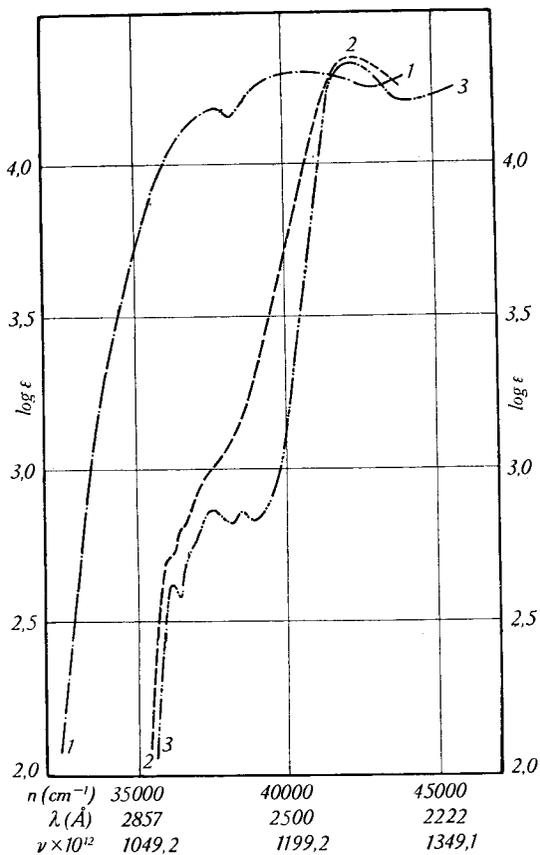
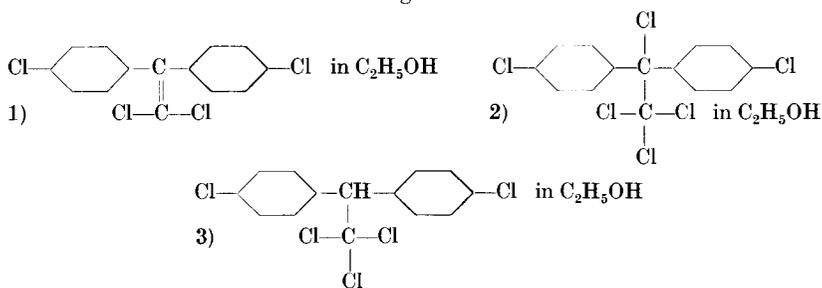


Fig. 4.



Den Frl. U. Lauchenauer und C. Ebnöther sind wir für ihre experimentelle Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

Der Firma J. R. Geigy A.G. in Basel möchten wir auch an dieser Stelle für die Überlassung der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Präparate aus der Halogen-diphenyläthanreihe verbindlichst danken.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.
März 1946.