

halten. Nach weiterem Erwärmen während 1 Std. wurde 10 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt, filtriert, die Ätherschicht abgetrennt, getrocknet und eingedampft. Es blieben ca. 350 mg orangerote Kristalle zurück, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 66—67° schmolzen; Misch-Smp. mit Azobenzol ebenso.

Die Mikroanalyse verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA-Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel).

## SUMMARY.

Phenylphosphine was obtained from benzenephosphonous acid by reduction with LiAlH<sub>4</sub>.

Universität Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

## 22. Zur Kenntnis der Sesquiterpene und Azulene.

105. Mitteilung<sup>1)</sup>.

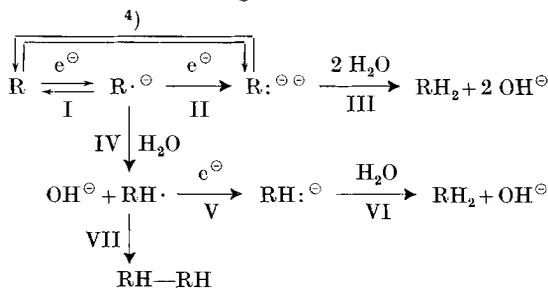
### Die polarographische Reduktion der Azulene (Teil I)

von L. H. Chopard-dit-Jean<sup>2)</sup> und E. Heilbronner.

(5. XII. 52.)

#### 1. Einleitung.

Gestützt auf die experimentellen Resultate zahlreicher polarographischer Reduktionen, haben vor allem *Wawzonek & Laitinen*<sup>3)</sup> das folgende, zusammengefasste Reaktions-Schema für die Reduktion eines aromatischen Kohlenwasserstoffes R an der Quecksilber-Tropfelektrode wahrscheinlich gemacht:



<sup>1)</sup> 104. Mitteilung: *Helv.* **35**, 2395 (1952).

<sup>2)</sup> Vgl. Diss. *L. H. Chopard-dit-Jean*, erscheint demnächst im Druck.

<sup>3)</sup> *H. A. Laitinen & S. Wawzonek*, *Am. Soc.* **64**, 1765 (1942); *S. Wawzonek & H. A. Laitinen*, *Am. Soc.* **64**, 2365 (1942); *S. Wawzonek & Joyce Wang-Fan*, *Am. Soc.* **68**, 2541 (1946). Siehe ausserdem: *R. A. Burdett & B. E. Gordon*, *Anal. Chem.* **19**, 843 (1947); *F. Goulden & F. L. Warren*, *Biochem. J.* **42**, 420 (1948); *M. von Stackelberg & H. Stracke*, *Z. Elektrochem.* **53**, 118 (1949); *R. M. Elofson*, *Anal. Chem.* **21**, 917 (1949). Vgl. auch die Zusammenfassung der Resultate durch: *P. Zuman*, *Coll. trav. chim. Tchecoslov.* **15**, 1107 (1950), sowie die Zusammenfassung der Theorie durch: *J. E. Page*, *Quart. Rev.* **6**, 262 (1952).

<sup>4)</sup> Vgl. Fussnote 6, Seite 145.

Da alle alternierenden Kohlenwasserstoffe eine zwei-elektronige erste Stufe aufweisen, deren Halbstufenpotential  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ <sup>1)</sup> nicht vom pH abhängt, verläuft die Reduktion innerhalb des obigen Schemas entweder in der Reihenfolge I – II – III<sup>2)</sup> oder in der Reihenfolge I – IV – V – VI. Manche nicht alternierende Kohlenwasserstoffe<sup>3)</sup> zeigen eine nur ein-elektronige erste Stufe, deren Halbstufenpotential  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  ebenfalls nicht vom pH der Grundlösung abhängt. Der Reaktionsablauf ist dann, immer noch innerhalb des angegebenen Schemas, vom Typus I – IV – VII, wobei sich das entstehende Radikal  $\text{RH}\cdot$  nicht mehr beim ersten Halbstufenpotential  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  zum Ion  $\text{RH}^{\ominus}$  reduzieren lässt<sup>4)</sup>. Man nimmt an, dass die Radikale  $\text{RH}\cdot$  in Analogie zu den Reaktionsabläufen bei der Reduktion solcher Verbindungen mit Metallen<sup>5)</sup> sich zur Verbindung  $\text{RH} - \text{RH}$  dimerisieren (Teilreaktion VII).

Dabei ist nach *Maccoll*<sup>6)</sup> in beiden Fällen der erste Schritt (I) die reversible und potentialbestimmende Einlagerung eines oder zweier Elektronen in die unterste unbesetzte MO  $\Phi_{\text{uu}}$  des  $\pi$ -Elektronensystems der Molekel R. Basierend auf dieser Vorstellung ist es unter gewissen vereinfachenden Annahmen möglich, für eine Reihe von gegebenen Molekeln  $\text{R}_j$  bei Kenntnis der verschiedenen Eigenwerte  $E_{\text{uu},j}$  der zu besetzenden MOs  $\Phi_{\text{uu},j}$  Aussagen über die relativen Lagen der Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  dieser Molekeln zu machen<sup>7)</sup>. Ausserdem lässt sich der Einfluss eines Substituenten auf das Halbstufenpotential  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  auf dem Umweg über die Störungsenergie  $\Delta E_{\text{uu}}$  des Eigenwertes  $E_{\text{uu}}$ , die durch den Substituenten hervorgerufen wird, abschätzen<sup>8)</sup>.

In diesem Rahmen war es von Interesse, eine möglichst umfassende Untersuchung über die polarographische Reduktion des Azu-

<sup>1)</sup> Alle Symbole die die Polarographie betreffen entstammen dem Buch: *I. M. Kolthoff & J. J. Lingane*, Polarography, New York 1946. Wir werden die Kenngrössen der einzelnen Stufen, von positiven Potentialen herkommend, mit oberen Indizes (1), (2) und (3) versehen.

<sup>2)</sup> Wobei natürlich beim Schritt III ein Radikal-Ion  $\text{RH}^{\ominus}$ , entsprechend demjenigen zwischen den Schritten V und VI, auftreten kann.

<sup>3)</sup> Es sind dies zum Beispiel Fluoranthren, Cinnamyliden-fluoren, Dibiphenylen-äthylen und, wie weiter unten gezeigt werden soll, die Azulene.

<sup>4)</sup> Im Teil II soll das oben angegebene Reaktions-Schema eingehend diskutiert werden. Es lässt sich, gestützt auf die Elektronen-Theorie organischer Verbindungen, zeigen, dass es erst nach einigen Abänderungen den beobachteten Tatsachen gerecht werden kann.

<sup>5)</sup> *W. Schenk & E. Bergmann*, A. **463**, 1 (1928); *K. Ziegler, H. Colonius & O. Schafer*, A. **473**, 36 (1929).

<sup>6)</sup> *A. Maccoll*, Nature **163**, 178 (1949). In dieser Arbeit wird auch die gleichzeitige, reversible und potentialbestimmende Einlagerung zweier Elektronen in die unterste MO in Betracht gezogen. Vgl. dazu den Teil II und das oben angegebene Reaktions-Schema, Teilreaktion 4).

<sup>7)</sup> *A. Maccoll*, l. c.; *L. E. Lyons*, Nature **166**, 193 (1950); *Mme A. Pullman, B. Pullman & G. Berthier*, Bl. **17**, 591 (1950); *A. T. Watson & F. A. Matsen*, J. Chem. Phys. **18**, 1305 (1950).

<sup>8)</sup> *L. E. Lyons*, Research **2**, 587 (1949).

lens und alkyl-substituierter Azulene durchzuführen. Erstens werden dadurch weitere Beispiele zur Reduktion nicht alternierender Kohlenwasserstoffe geliefert und zweitens bietet sich hier erstmals die Gelegenheit, den Einfluss von Alkyl-Substituenten (vorwiegend Methyl-Gruppen) auf das Halbstufenpotential  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  an einer grösseren Reihe isomerer Verbindungen systematisch zu untersuchen<sup>1)</sup>.

Im vorliegenden Teil I haben wir die experimentellen Daten zusammengestellt, während der Vergleich dieser Daten mit der Theorie auf einen in Vorbereitung befindlichen Teil II verlegt wurde.

Herrn Prof. Dr. *Pl. A. Plattner*, Herrn dipl. ing. Dr. *H. Pommer* und Herrn P.-D. Dr. *A. Furst* möchten wir an dieser Stelle für die grosszügige Überlassung der verwendeten Präparate, Herrn *T. Gäumann* für die Durchsicht des Manuskriptes unseren herzlichsten Dank aussprechen.

## 2. Ergebnisse.

a) Die polarographische Kurve. Die Azulene geben je nach Substitution polarographische Kurven ( $i = i(E)$ ), die drei oder zwei wohldefinierte Stufen aufweisen. Diese beiden Kurventypen sollen im folgenden als Typ A (drei-stufig) und Typ B (zwei-stufig) bezeichnet werden (vgl. Fig. 1).

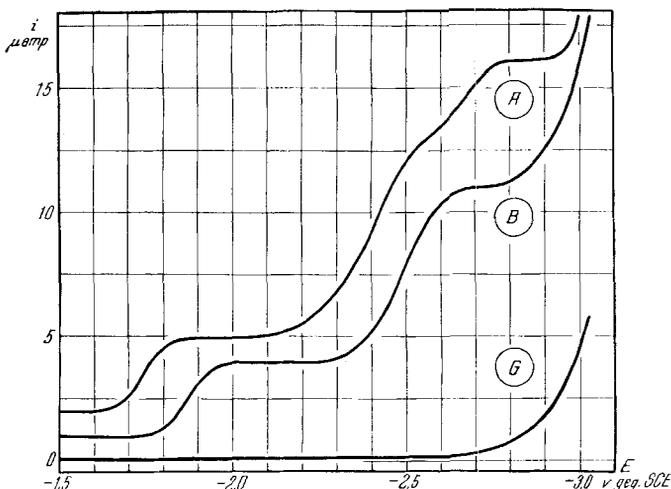


Fig. 1.

Polarographische Kurven der Azulene. A = Typ A (2-Äthyl-azulen,  $C_2 = 2,50 \cdot 10^{-3}$ -m.). B = Typ B (Vetiv-azulen,  $C_2 = 2,50 \cdot 10^{-3}$ -m.). G = Grundstrom, 0,175-m. Tetrabutylammonium-jodid in Dioxan-Wasser 3:1. Die Kurven A und B sind gegenüber G um 2  $\mu$ amp respektive, 1  $\mu$ amp, entlang der Ordinate verschoben.

<sup>1)</sup> Auf die bereits existierenden Arbeiten über  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-naphtalin (*R. A. Burdett & B. E. Gordon*, l. c.) sowie über alkyl-substituierte Stilbene (*F. Goulden & F. L. Warren*, l. c.) soll im Teil II zurückgekommen werden.

Beide Kurventypen besitzen eine erste Stufe (Halbstufenpotential  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)} \approx -1,7$  v gegenüber SCE<sup>1)</sup>) deren Diffusionsstrom  $i_d^{(1)}$  und logarithmische Auftragung auf den Verbrauch eines einzigen Elektrons beim ersten Schritt der Reduktion hinweist. (Schritt I im Reaktions-Schema der Einleitung.)

Die zweite Stufe (Halbstufenpotential  $E_{\frac{1}{2}}^{(2)} \approx -2,4$  v gegenüber SCE) ist ebenfalls beiden Typen A und B gemeinsam. Ihr Diffusionsstrom  $i_d^{(2)}$  lässt sich im Gegensatz zur Stufe 1 durch den Verbrauch von drei Elektronen deuten<sup>2)</sup>.

Der Unterschied zwischen den polarographischen Kurven vom Typ A oder B liegt in der Anwesenheit, respektive Abwesenheit einer dritten zwei-elektronigen Stufe (Halbstufenpotential  $E_{\frac{1}{2}}^{(3)} \approx -2,6$  v gegenüber SCE) mit dem Diffusionsstrom  $i_d^{(3)}$ .

Die Zugehörigkeit der in dieser Arbeit untersuchten Azulene zum einen oder anderen Typ verteilt sich wie folgt:

Typ A<sup>3)</sup>: Azulen, 1-Methyl-azulen, 2-Methyl-azulen, 5-Methyl-azulen, 2-Äthyl-azulen, 2-Isopropyl-azulen, 1,2-Dimethyl-azulen, 1,3-Dimethyl-azulen, 4,8-Dimethyl-azulen.

Typ B: 4-Methyl-azulen, 6-Methyl-azulen, 1,4-Dimethyl-azulen, 1,8-Dimethyl-azulen, 4,7-Dimethyl-azulen, 4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulen, Guaj-azulen, Cham-azulen, Vetiv-azulen.

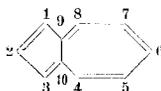
b) Die Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$ . Die Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$  wurden wie üblich durch Halbierung der Stufenhöhe bestimmt. Die so gefundenen Werte wurden sowohl für den Potentialabfall  $i \cdot R$ , verursacht durch den inneren Widerstand  $R$  der Zelle, als auch für die scheinbaren Potentialverschiebungen, die sich bei verschiedenen Empfindlichkeiten unseres Tintenschreibers einstellen, korrigiert.

Da sich die so gefundenen Halbstufenpotentiale auf das Potential der Anode (Quecksilber-Elektrode grosser Oberfläche) beziehen, wurde ihnen der Wert  $-0,484 \pm 0,006$  v<sup>4)</sup>, das heisst das Potential der Anode gegenüber der gesättigten Kalomel-Elektrode (SCE) zugezählt. Alle in dieser Arbeit angegebenen Potentiale verstehen sich deshalb gegenüber dieser Referenz-Elektrode.

<sup>1)</sup> SCE = Gesättigte Kalomel-Elektrode (saturated calomel electrode).

<sup>2)</sup> Eine Ausnahme bildet in der von uns untersuchten Reihe einzig das 1,3-Dimethyl-azulen. Dieses besitzt eine nur ein-elektronige zweite Stufe und eine zwei-elektronige dritte Stufe. (Vgl. weiter unten im Text.)

<sup>3)</sup> Es sei hier an die Numerierung der Kohlenstoffatome im Azulen erinnert:



Bei den natürlichen Azulenen handelt es sich um: Guaj-azulen = 1,4-Dimethyl-7-isopropyl-azulen, Vetiv-azulen = 4,8-Dimethyl-2-isopropyl-azulen und Cham-azulen, angenommen als 1,5-Dimethyl-8-isopropyl-azulen (?).

<sup>4)</sup> Mittelwert aus rund 50 einzelnen Messungen. Vgl. den experimentellen Teil.

Die Mittelwerte<sup>1)</sup> der so erhaltenen Standard-Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$  sind in der Tabelle 1 vereinigt. Die dort angegebenen Differenzen  $\Delta E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$  sind wie folgt definiert:

$$\Delta E_{\frac{1}{2}}^{(k)} = E_{\frac{1}{2}, \text{substituiertes Azulen}}^{(k)} - E_{\frac{1}{2}, \text{Azulen}}^{(k) 2)}.$$

Da die Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}, \text{substituiertes Azulen}}^{(k)}$  alle auf der negativen Seite der Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}, \text{Azulen}}^{(k)}$  liegen, ist die Differenz  $\Delta E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$  immer negativ.

Die Werte für das erste Halbstufenpotential  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  sind, gemessen gegen das Bodenquecksilber<sup>3)</sup>, mit einem Fehler von  $\pm 0,008$  v behaftet. (Die in der Tab. 1 angegebenen Differenzen  $\Delta E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  würden also einen mittleren Fehler von  $\pm 0,016$  v aufweisen.) Gestützt auf unsere Erfahrungen kann aber gesagt werden, dass die Differenzen  $\Delta E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  der Halbstufenpotentiale zweier Azulene, die unter gleichen Bedingungen gemessen wurden, ziemlich konstant waren. Wir glauben deshalb, dass die Fehlergrenzen der Differenzen  $\Delta E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  denjenigen der Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  und nicht den doppelten Fehlergrenzen dieser Potentiale gleichzusetzen sind. Durch die oben angegebene Ungenauigkeit von  $\pm 0,006$  v bei der Bestimmung des Potentials des Bodenquecksilbers gegenüber der SCE erhöht sich der Fehler in den Werten  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  gegenüber einer absoluten Skala auf  $\pm 0,014$  v.

Da die experimentellen Bedingungen bei der Bestimmung von  $E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$  und  $E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$  etwas weniger günstig liegen, betragen hier die Fehler für die zweite Stufe  $\pm 0,010$  v gegenüber dem Bodenquecksilber und  $\pm 0,016$  v gegenüber einer absoluten Skala (SCE), und für die dritte Stufe  $\pm 0,020$  v gegenüber dem Bodenquecksilber sowie  $\pm 0,026$  v gegenüber SCE.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auf den Polarogrammen mancher Azulene eine sehr schlecht definierte vierte Stufe bei ungefähr  $-2,9$  v gegenüber SCE zu erkennen ist<sup>4)</sup>.

Es wurde beobachtet, dass das Potential der Anode erst nach einem bestimmten minimalen Stromdurchsatz seinen Gleichgewichtswert erreicht, so dass die erste Stufe des an einer frischen Lösung erstgemessenen Polarogramms jeweils um  $0,021 \pm 0,006$  v zu positiv ausfällt. Diese systematische Verschiebung wurde bei der Berechnung der Werte der Tab. 1 berücksichtigt.

<sup>1)</sup> Es wurden jeweils mindestens drei Messungen zur Mittelwert-Bildung herangezogen.

<sup>2)</sup> Unter „substituiertes Azulene“ soll hier immer ein alkyl-substituiertes Azulene verstanden werden.

<sup>3)</sup> Es sind dies die Werte  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  der Tab. 1 minus das Potential der Anode gegen die SCE, das heisst:  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)} + 0,484$  v.

<sup>4)</sup> Das ist der Fall beim Azulene, 2-Methyl-azulene, 4-Methylazulene, 5-Methyl-azulene, 1,3-Dimethyl-azulene, 4,8-Dimethyl-azulene, 5-Methyl-azulene, 1,3-Dimethyl-azulene, 4,8-Dimethyl-azulene, und beim 4,8-Dimethyl-6-isopropyl-azulene. Über den Diffusionsstrom dieser Stufe lässt sich wegen der an der gleichen Stelle einsetzenden Wasserstoffabscheidung nichts aussagen.

Tabelle 1.

Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$ . Alle Halbstufenpotentiale verstehen sich in Volt gegenüber dem Potential der gesättigten Kalomel-Elektrode (SCE).

Verbindung	Bem.	$C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3}$ -m.					$C_2 = 2,50 \cdot 10^{-3}$ -m.					
		$E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$\Delta E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$\Delta E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$	$\Delta E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$\Delta E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$\Delta E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$
Azulen		-1,633	-0,000	-2,276	-0,000	-2,524	-0,000	-1,640	-0,000	-2,305	-0,000	-2,564
1-Methyl-azulen		-1,691	-0,058	-2,366	-0,090	-2,62	-0,10	-1,703	-0,063	-2,366	-0,061	-2,64
2-Methyl-azulen	1)	-1,747	-0,114	-2,409	-0,133	-2,61	-0,09	-1,758	-0,118	-2,431	-0,126	-2,66
4-Methyl-azulen		-1,710	-0,077	-2,422	-0,146			-1,713	-0,073	-2,436	-0,131	
5-Methyl-azulen		-1,640	-0,007	-2,341	-0,065	-2,64	-0,12	-1,656	-0,016	-2,331	-0,026	-2,63
6-Methyl-azulen	2)	-1,713	-0,080	-2,453	-0,177			-1,749	-0,109	-2,374	-0,069	-2,61
2-Äthyl-azulen		-1,742	-0,109	-2,355	-0,079	-2,60	-0,08	-1,750	-0,110	-2,365	-0,060	-2,61
2-Isopropyl-azulen		-1,737	-0,104	-2,346	-0,070	-2,60	-0,08	-1,781	-0,141	-2,401	-0,096	-2,63
1,2-Dimethyl-azulen		-1,777	-0,144	-2,391	-0,115	-2,62	-0,10	-1,744	-0,104	-2,381	-0,076	-2,64
1,3-Dimethyl-azulen	3)	-1,735	-0,102	-2,364	-0,088	-2,63	-0,11	-1,761	-0,121	-2,390	-0,085	-2,64
1,4-Dimethyl-azulen		-1,757	-0,124	-2,380	-0,104			-1,744	-0,104	-2,415	-0,110	
1,8-Dimethyl-azulen		-1,734	-0,101	-2,412	-0,136			-1,725	-0,085	-2,418	-0,113	
4,7-Dimethyl-azulen	4)	-1,713	-0,080	-2,402	-0,126	-2,71	-0,19	-1,763	-0,123	-2,417	-0,112	-2,72
4,8-Dimethyl-azulen		-1,752	-0,119	-2,403	-0,127			-1,853	-0,213	-2,588	-0,283	
4,8-Dimethyl-6-isoprop-azulen		-1,845	-0,212	-2,550	-0,274			-1,790	-0,150	-2,456	-0,151	
Guaj-azulen		-1,787	-0,154	-2,464	-0,188			-1,866	-0,226	-2,476	-0,171	
Vetiv-azulen		-1,863	-0,230	-2,458	-0,182			-1,778	-0,138	-2,413	-0,108	
Cham-azulen		-1,766	-0,133	-2,392	-0,116			-2,476				
Naphtalin	5)	-2,472										

1) Die unter  $C_1$  angegebenen Werte wurden aus den bei  $C_2$  und bei einer Konzentration von  $1,33 \cdot 10^{-3}$ -m. gemessenen Werten extrapoliert. Die bei einer Konzentration von  $1,33 \cdot 10^{-3}$ -m. gemessenen Werte lauten:  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)} = -1,750$  v,  $E_{\frac{1}{2}}^{(2)} = -2,409$  v und  $E_{\frac{1}{2}}^{(3)} = -2,62$  v gegen SCE.

2) Vergleiche dazu die Fussnote 1 auf Seite 151.

3) Siehe Fussnote 2, Seite 147, betreffend die Ausnahmestellung dieser Verbindung.

4) Extrapoliert aus einer einzigen Messreihe bei einer Konzentration von  $1,66 \cdot 10^{-3}$ -m. mit den Werten  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)} = -1,756$  v,  $E_{\frac{1}{2}}^{(2)} = -2,409$  v und  $E_{\frac{1}{2}}^{(3)} = -2,72$  v gegen SCE. Dazu wurde die mittlere Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$  von der Konzentration C aus den Werten  $E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$  bei den Konzentrationen  $C_1$  und  $C_2$  der anderen Dimethyl-azulene berechnet und für die Extrapolation verwendet.

5) Vergleiche dazu die Bemerkungen im Abschnitt 3 der vorliegenden Arbeit.

**Tabelle 2.**  
Diffusionsströme  $i_d^{(k)}$ . Alle Diffusionsströme verstehen sich in  $\mu\text{amp.}$

Verbindung	Bem.	$C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m.}$				$C_2 = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ m.}$							
		$i_d^{(1)}$	$i_d^{(2)}$ d. kor.	$i_d^{(3)}$ d. kor.	$i_d^{(3)}$ d. kor.	$i_d^{(1)}$ C <sub>2</sub>	$i_d^{(2)}$ d. kor.	$i_d^{(3)}$ d. kor.	$i_d^{(3)}$ C <sub>2</sub>				
Azulen		1,38	3,57	1,79	2,59	1,30	7,90	3,95	1,18	3,16	1,58	2,68	1,34
1-Methyl-azulen	1)	1,21	2,80	1,40	2,31	1,16	2,93	3,85	1,17	3,08	1,54	2,63	1,31
2-Methyl-azulen	1)	1,50	4,68	2,34	3,13	1,56	2,71	4,45	1,08	3,56	1,78	3,29	1,64
4-Methyl-azulen	1)	1,21	4,43		3,66		2,87	10,88	1,15	4,35		3,79	
5-Methyl-azulen		1,24	3,56	1,29	2,87	1,04	3,06	9,21	1,22	3,68	1,59	3,01	1,30
6-Methyl-azulen	3)	1,00	2,67		2,67								
2-Äthyl-azulen		1,20	3,26	1,55	2,72	1,29	2,93	8,39	1,17	3,36	1,93	2,86	1,65
2-Isopropyl-azulen		0,96	2,81	1,20	2,92	1,25	2,42	6,86	0,97	2,74	1,48	2,83	1,52
1,2-Dimethyl-azulen	1)	1,17	2,86	1,43	2,44	1,22	2,91	8,10	1,16	3,24	1,62	2,78	1,39
1,3-Dimethyl-azulen	4)	1,33	1,42	2,36	1,07	1,77	3,34	3,82	1,34	1,53	2,48	1,14	1,85
1,4-Dimethyl-azulen		1,30	3,03		2,33		3,13	7,67	1,25	3,07		2,45	
1,8-Dimethyl-azulen		1,20	3,65		3,04		2,86	8,40	1,14	3,36		2,94	
4,7-Dimethyl-azulen		1,16	3,25		2,80		2,80	8,80	1,12	3,52		3,14	
4,8-Dimethyl-azulen	5)	1,99	5,70	2,12	2,86	1,07	3,14	8,70	1,26	3,48		2,77	
4,8-Dimethyl-6-isopropyl-az.		1,17	3,26		2,79		2,04	5,19	0,82	2,08		2,54	
Guaj-azulen		1,14	2,67		2,34		3,32	8,05	1,33	3,22		2,42	
Cham-azulen		1,47	3,55		2,41		2,93	7,55	1,17	3,02		2,58	
Vetiv-azulen		1,09	3,02		2,77		6,87		2,75				
Naphtalin	6)	2,59											

1) Die Diffusionsströme  $i_d^{(2)}$  und  $i_d^{(3)}$  dieser Verbindungen konnten nicht einzeln gemessen werden. Ihre Summe  $i_d^{(2)} + i_d^{(3)}$  wurde gemessen und korrigiert, um dann im Verhältnis 1/3:2/3 auf die beiden Diffusionsströme  $i_d^{(2)}$  und  $i_d^{(3)}$  verteilt zu werden.

2) Die Konzentration an 2-Methyl-azulen betrug für die unter  $C_1$  notierten Werte  $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ m.}$

3) Die Konzentration  $C_2$  fiel wegen Materialmangel aus.

4) Siehe Fussnote 2, Seite 147, betreffend die Ausnahmestellung dieser Verbindung.

5) Diese Verbindung konnte wegen Materialmangel nur bei einer Konzentration von  $1,66 \cdot 10^{-3} \text{ m.}$  gemessen werden. Die bei dieser Konzentration erhaltenen Werte sind unter  $C_1$  angegeben.

6) Um den Diffusionsstrom des Naphtalins ( $i_d^{(1)}$ ) mit dem entsprechenden Diffusionsstrom des Azulens vergleichen zu können, wurde ersterer um die Tropfzeitdifferenz bei den beiden jeweiligen Potentialen  $E_d^{(1)}$  korrigiert.

c) Die Diffusionsströme  $i_d^{(k)}$ . Jede Verbindung wurde bei den beiden folgenden Konzentrationen polarographiert:  $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3}$ -m. und  $C_2 = 2,50 \cdot 10^{-3}$ -m.<sup>1)</sup> Vor jeder Messungsreihe wurde die Grundstromkurve  $i_r = i_r(E)$  bestimmt. Die in der Tab. 2 angegebenen Diffusionsströme  $i_d^{(k)}$  sind, gestützt auf die Grundstromkurve  $i_r(E)$  für den Grundstrom an der Stelle  $E_d^{(k)}$ <sup>2)</sup> korrigiert. Ausserdem sind die Diffusionsströme  $i_d^{(2)}$  und  $i_d^{(3)}$  für die Verhältnisse  $[t_{E_d^{(2)}}/t_{E_d^{(1)}}]^{1/6}$  sowie  $[t_{E_d^{(3)}}/t_{E_d^{(1)}}]^{1/6}$ <sup>3)</sup> relativ zum Diffusionsstrom  $i_d^{(1)}$  korrigiert. Um den Elektronenverbrauch der zweiten und dritten Stufe bestimmen zu können, wurden die Verhältnisse  $i_{d, \text{korr.}}^{(2)}/i_d^{(1)}$  und  $i_{d, \text{korr.}}^{(3)}/i_d^{(1)}$  bestimmt und in der Tab. 2 vereinigt.

d) Die Konzentrationsabhängigkeit von  $i_d^{(k)}$  und  $E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$ . In der Fig. 2 ist die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionsströme  $i_d^{(k)}$  am Beispiel des zum Typ A gehörigen Azulens graphisch dargestellt. Alle Diffusionsströme wurden, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, bestimmt und korrigiert. Die zur Fig. 2 gehörigen numerischen Werte sind in der Tab. 3 zusammengestellt. In der gleichen Tab. und in der Fig. 2 ist ausserdem die Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$  von der Konzentration, ebenfalls am Beispiel des Azulens, angegeben. Alle Halbstufenpotentiale wurden, wie unter b) beschrieben, korrigiert.

Ausserdem lässt sich die Konzentrationsproportionalität von  $i_d^{(k)}$  für alle untersuchten Azulene aus den Grössen  $i_d^{(k)}/C$  der Tab. 2 ablesen.

**Tabelle 3.**

Konzentrationsabhängigkeit von  $i_d^{(k)}$  und  $E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$  beim Azulen.

Alle Halbstufenpotentiale verstehen sich in Volt gegenüber der gesättigten Kalomel-Elektrode (SCE), alle Diffusionsströme in  $\mu\text{amp}$ .

Konzentration 10 <sup>3</sup> -m.	$i_d^{(1)}$	$i_{d, \text{korr.}}^{(2)}$	$i_{d, \text{korr.}}^{(3)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$
0,1	0,11	0,14	0,07	-1,614	-2,34	-2,54
0,5	0,67	1,68	0,84	-1,623	-2,31	-2,58
1,0	1,38	3,57	1,79	-1,633	-2,28	-2,52
2,5	2,95	7,90	3,95	-1,643	-2,31	-2,57
5,0	5,95	17,28	8,64	-1,648	-2,32	-2,61
7,5	8,85	25,35	12,68	-1,656	-2,39	-2,68

1) Wegen Materialmangel konnten das 6-Methyl-azulen und das 4,8-Dimethyl-azulen nur bei je einer Konzentration gemessen werden, und zwar das 6-Methyl-azulen nur bei  $C_1$  und das 4,8-Dimethyl-azulen bei  $C = 1,66 \cdot 10^{-3}$ -m. Vgl. auch die Fussnoten zur Tab. 1.

2)  $E_d^{(k)}$  ist das Potential, bei dem der Strom  $i^{(k)}$  für die Berechnung des Diffusionsstromes  $i_d^{(k)}$  gemessen wurde.

3)  $t_{E_d^{(k)}}$  bedeutet hier die Tropfzeit beim Potential  $E_d^{(k)}$ .

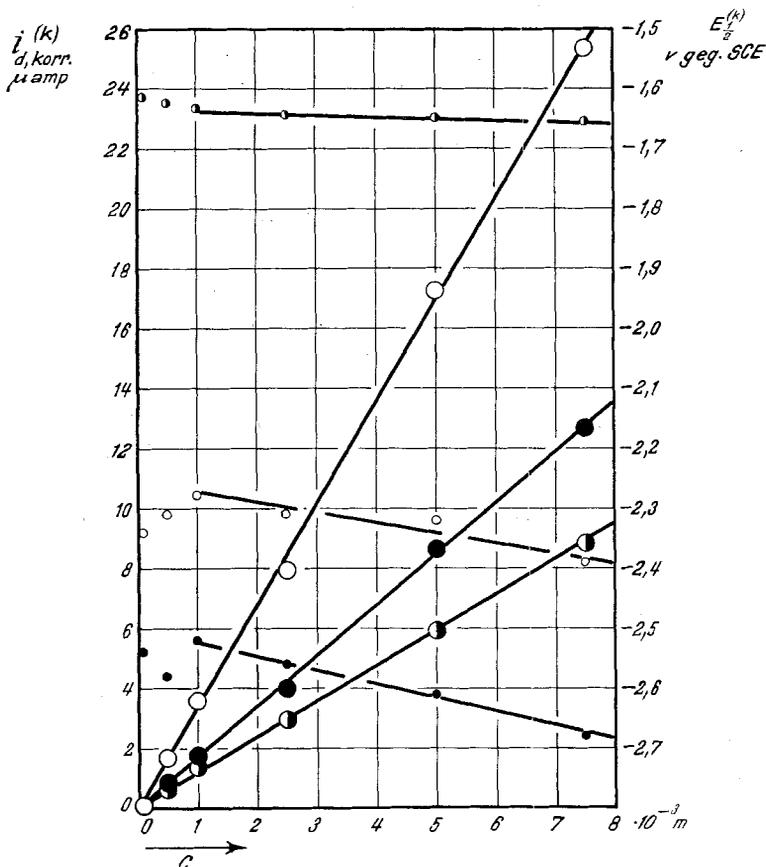


Fig. 2.

Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionsströme  $i_{d, \text{korr.}}^{(k)}$  und der Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$ . Beispiel: Azulen. Grundlösung: 0,175-m. Tetrabutyl-ammonium-jodid in Dioxan-Wasser 3:1.

Grosse Kreise:		Kleine Kreise:	
Diffusionsströme, linke Ordinate.		Halbstufenpotentiale, rechte Ordinate.	
$i_d^{(1)}$ . . . . .	●	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ . . . . .	●
$i_{d, \text{korr.}}^{(2)}$ . . . . .	○	$E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$ . . . . .	○
$i_{d, \text{korr.}}^{(3)}$ . . . . .	●	$E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$ . . . . .	●

e) Abhängigkeit des Diffusionsstromes  $i_d^{(k)}$  vom Druck  $h$  an der Tropfenelektrode. Am Beispiel des 1-Methyl-azulens wurde bei den zwei Konzentrationen  $C_1$  und  $C_2$  die Abhängigkeit des Diffusionsstromes  $i_d^{(k)}$  vom Druck  $h$  (gemessen in cm Hg) an der Tropfenelektrode bestimmt. Dabei wurden für den Gegendruck  $h_{\text{back}}$  (in cm Hg) die notwendigen Korrekturen angebracht. Die Resultate sind in der Fig. 3 und der Tab. 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4.**

Abhängigkeit des Diffusionsstromes  $i_d^{(k)}$  und des Halbstufenpotentials  $E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$  vom Druck  $h$  an der Tropfelektrode beim 1-Methyl-azulen.

Die Diffusionsströme verstehen sich in  $\mu\text{amp}$ , die Halbstufenpotentiale in Volt gegenüber der gesättigten Kalomel-Elektrode (SCE) und der Druck in cm Hg.

$h$	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$	$h_{\text{korr.}}^{(1)}$	$\sqrt{h_{\text{korr.}}^{(1)}}$	$i_d^{(1)}$	$\frac{i_d^{(1)}}{\sqrt{h_{\text{korr.}}^{(1)}}}$	$h_{\text{korr.}}^{(2)}$	$\sqrt{h_{\text{korr.}}^{(2)}}$	$i_d^{(2+3)}$	$\frac{i_d^{(2+3)}}{\sqrt{h_{\text{korr.}}^{(2)}}}$
$C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3}\text{-m.}$											
31,0	-1,674	-2,344	-2,601	28,9	5,38	0,88	0,164	28,0	5,29	2,33	0,440
46,0	-1,681	-2,351	-2,613	43,9	6,63	1,07	0,162	43,0	6,56	2,95	0,450
61,0	-1,690	-2,367	-2,629	58,9	7,67	1,21	0,158	58,0	7,62	3,32	0,436
76,0	-1,688	-2,376	-2,628	73,9	8,60	1,35	0,157	73,0	8,54	3,86	0,452
91,0	-1,683	-2,371	-2,628	88,9	9,43	1,48	0,157	88,0	9,38	4,09	0,436
$C_2 = 2,50 \cdot 10^{-3}\text{-m.}$											
31,0	-1,688	-2,329	-2,625	28,9	5,38	2,06	0,383	28,0	5,29	6,79	1,284
46,0	-1,693	-2,340	-2,650	43,9	6,63	2,53	0,382	43,0	6,56	7,99	1,218
61,0	-1,703	-2,356	-2,639	58,9	7,67	2,93	0,382	58,0	7,62	9,20	1,207
76,0	-1,698	-2,359	-2,642	73,9	8,60	3,23	0,376	73,0	8,54	10,22	1,197
91,0	-1,698	-2,367	-2,653	88,9	9,43	3,52	0,373	88,0	9,38	11,47	1,223

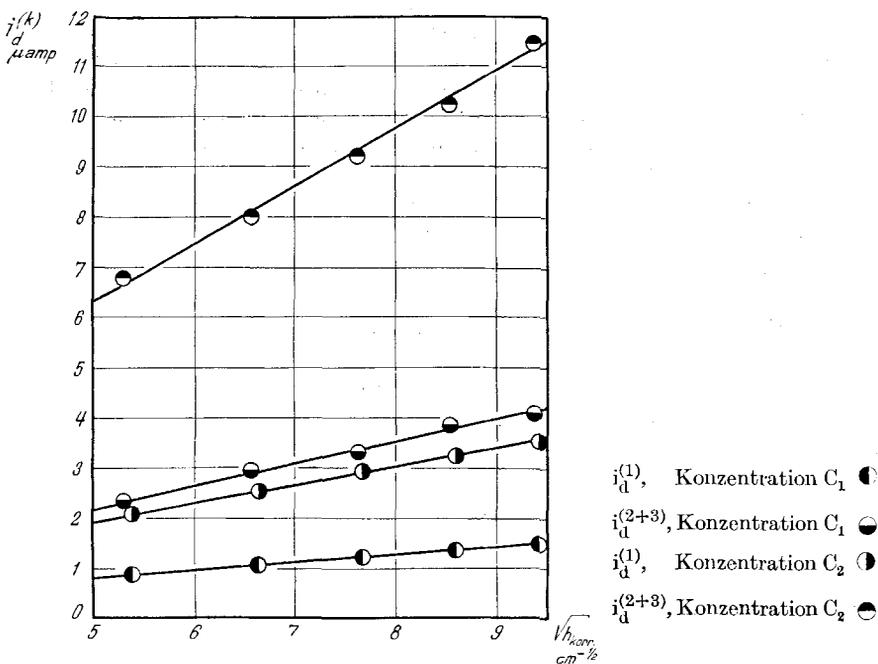


Fig. 3.

Abhängigkeit der Diffusionsströme  $i_d^{(k)}$  vom Quecksilberdruck  $h$  an der Tropfelektrode. Beispiel: 1-Methyl-azulen,  $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3}\text{-m.}$  und  $C_2 = 2,50 \cdot 10^{-3}\text{-m.}$  Grundlösung: 0,175-m. Tetrabutyl-ammoniumjodid in Dioxan-Wasser 3:1.

f) Die logarithmische Auftragung. Je eine polarographische Kurve eines typischen Vertreters der untersuchten Azulene wurde einer logarithmischen Analyse unterworfen. Die Fig 4 fasst diese Analyse zusammen<sup>1)</sup>.

g) Der Einfluss von Jod und Jodwasserstoffsäure auf die polarographische Kurve. Da die Dioxan-peroxyde aus Tetra-butyl-ammonium-jodid sehr leicht Jod in Freiheit setzen und Jod mit Azulenen Komplexe bildet<sup>2)</sup>, wurde der Einfluss von Jod in verschiedenen Konzentrationen auf die polarographische Kurve der Azulene untersucht. Die Tab. 5 zeigt, dass innerhalb zu erwartender Konzentrationsgrenzen kein Einfluss auf die polarographische Kurve der Azulene vorhanden ist.

**Tabelle 5.**

Einfluss von Jod auf die Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$  und die Diffusionsströme  $i_d^{(k)}$  des Azulens bei der Konzentration  $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3}$ -m.

Alle Halbstufenpotentiale verstehen sich in Volt gegenüber der gesättigten Kalomel-Elektrode (SCE) und die Diffusionsströme in  $\mu\text{amp}$ .

Konz. an Jod m.	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$	$i_d^{(1)}$	$i_d^{(2+3)}$
0	-1,637	-2,292	-2,564	1,34	4,20
$1,0 \cdot 10^{-4}$	-1,638	-2,302	-2,592	1,37	4,31
$5,0 \cdot 10^{-4}$	-1,650	-2,302	-2,578	1,49	4,17
$1,0 \cdot 10^{-3}$	-1,651	-2,300	-2,568	1,49	3,80
$2,0 \cdot 10^{-3}$	-1,667	-2,326	-2,610	1,42	3,30

Was den Einfluss von Jodwasserstoffsäure betrifft, so konnte gezeigt werden, dass die Bildung leicht reduzierbarer Oxoniumsalze des Dioxans ( $E_{\frac{1}{2}} \approx -1,6$  v gegenüber SCE) ein an sich erwünschtes Vordringen zu höheren Aziditäten der Grundlösung verunmöglichte.

h) Einfluss von Tetramethyl-ammonium-hydroxyd auf die polarographische Kurve des Vetiv-azulens. Um die pH-Abhängigkeit der polarographischen Kurven der Azulene wenigstens im basischen Gebiet zu überprüfen, wurde der Einfluss von Tetramethyl-ammonium-hydroxyd in verschiedenen Konzentrationen auf die polarographische Kurve des Vetiv-azulens gemessen und die Resultate in der Tab. 6 zusammengestellt.

i) Die Diffusionskoeffizienten. Aus den Daten für die gut definierte erste Stufe wurden mit Hilfe der *Ilkovič*-Gleichung die Diffusionskoeffizienten  $D$  berechnet<sup>3)</sup>. Da die Diffusionsströme mit

<sup>1)</sup> Die numerischen Werte finden sich in der Dissertation von *L. H. Chopard-dit-Jean* (l. c.). Vgl. auch die dort angegebene Begründung der Auswahl der hier logarithmisch analysierten Kurven.

<sup>2)</sup> *Pl. A. Plattner*, Habilitationsschrift ETH. (1941).

<sup>3)</sup> Die Kapillarkonstanten finden sich im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit.

$$\log \frac{i}{i_d - i}$$

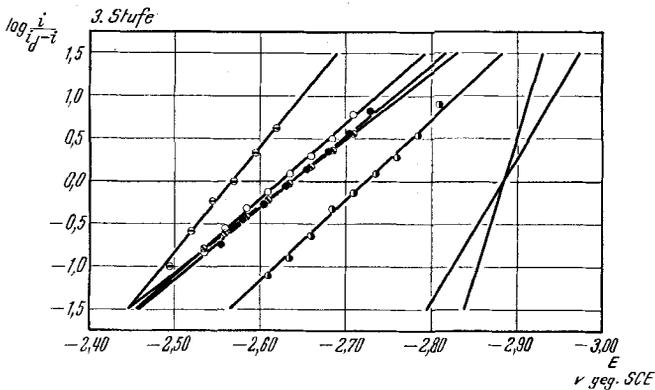
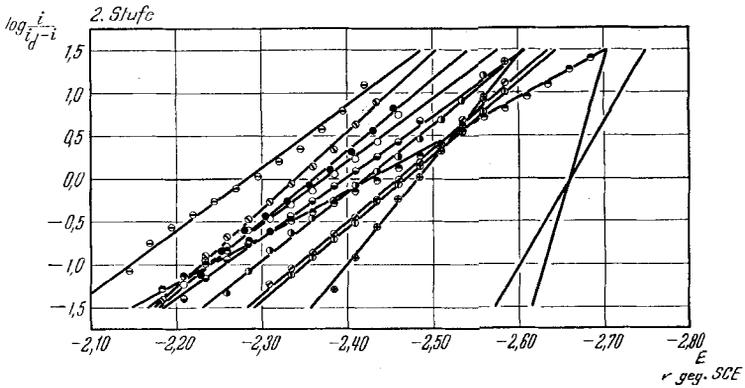
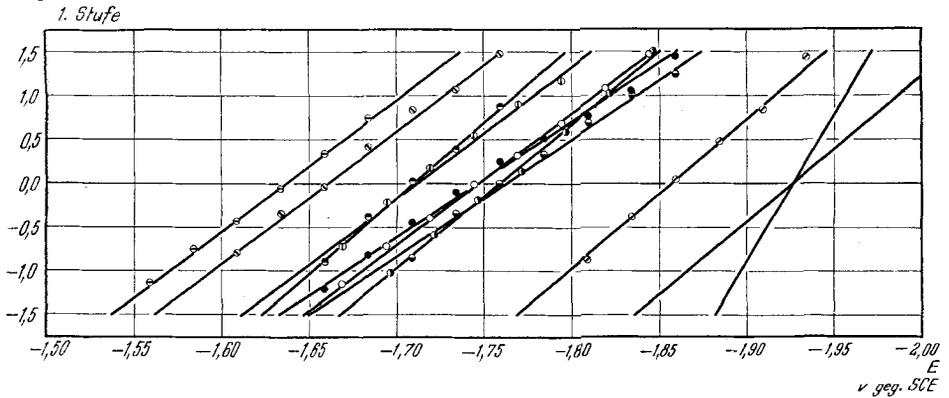


Fig. 4. Logarithmische Analyse einiger polarographischer Kurven von Azulenen

Azulene . . . . . e	1,3-Dimethyl-azulene . . . ●
5-Methyl-azulene . . . . . s	4,8-Dimethyl-azulene . . . ●
4-Methyl-azulene . . . . . e	1,4-Dimethyl-azulene . . . ●
6-Methyl-azulene . . . . . r	Vetiv-azulene . . . . . ●
2-Äthyl-azulene . . . . . c	Naphtalin . . . . . *

Die in jedem Diagramm rechts aussen angegebenen Geraden weisen die für die ein-elektro-nige, respektive zwei-elektro-nige reversible Stufe charakteristische Steigung auf.

beträchtlichen Fehlern behaftet sind, zeigen die polarographisch bestimmten Diffusionskoeffizienten ebenfalls grosse Variationen. Die Mittelwerte haben aber wahrscheinlich eine gewisse Bedeutung und betragen für die monomethyl-substituierten Azulene  $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  und für die dimethyl-substituierten Azulene  $5,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ .

Tabelle 6.

Einfluss von Tetramethyl-ammonium-hydroxyd auf die Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$  und die Diffusionsströme  $j_d^{(k)}$  des Vetiv-azulens bei der Konzentration  $C_2 = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ . Alle Halbstufenpotentiale verstehen sich in Volt gegenüber der gesättigten Kalomel-Elektrode und die Diffusionsströme in  $\mu\text{amp}$ .

Konz. an Tm-a-h. <sup>1)</sup> m.	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$j_d^{(1)}$	$j_d^{(2)}$
0	-1,866	-2,464	2,93	6,50
$1,0 \cdot 10^{-3}$	-1,863	-2,691	2,88	7,20
$2,0 \cdot 10^{-3}$	-1,862	-2,686	2,91	7,83
$3,0 \cdot 10^{-3}$	-1,863	-2,680	2,90	8,23
$5,0 \cdot 10^{-3}$	-1,868	-2,676	2,81	8,80
$10,0 \cdot 10^{-3}$	-1,873	-2,647	(2,79) <sup>2)</sup>	(7,7)

3. Bemerkungen zu den experimentellen Resultaten. Um den Zusammenhang mit den ausführlichen Messungen von *Wawzonek & Laitinen*<sup>3)</sup> herzustellen, wurde unter den gleichen Bedingungen wie für die Azulene ein Polarogramm des Naphtalins aufgenommen. Das von uns gemessene Halbstufenpotential des Naphtalins,  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)} = -2,472 \pm 0,014 \text{ v}$  gegenüber SCE, liegt ein wenig positiver als der von *Wawzonek & Laitinen* angegebene Wert von  $-2,49 \text{ v}$  gegenüber SCE. Beide Messungen wurden bei der gleichen Konzentration von  $C_1 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ . ausgeführt.

Der Grund für den kleinen Unterschied liegt wahrscheinlich in den sehr verschiedenen Tropfzeiten, welche die von *Wawzonek & Laitinen* und die von uns benützten Kapillaren aufweisen, wodurch die polarographischen Kurven relativ zueinander etwas deformiert werden. So beträgt die Tropfzeit beim Reduktionspotential des Naphtalins in unserem Fall etwa 4 sec. während den Angaben von *Wawzonek & Laitinen* entnommen werden kann, dass die Tropfzeit ihrer Kapillare beim gleichen Potential um etwa eine Zehnerpotenz kleiner gewesen sein muss<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Tm-a-h. = Tetramethyl-ammonium-hydroxyd.

<sup>2)</sup> Da die Tropfzeit durch Tetramethyl-ammonium-hydroxyd in höheren Konzentrationen bedeutend reduziert wird, konnten die in Klammern angegebenen Werte nur mit geringerer Genauigkeit bestimmt werden. <sup>3)</sup> *S. Wawzonek & H. A. Laitinen*, l. c.

<sup>4)</sup> Es sei hier auch bemerkt, dass die Anwesenheit von Tetramethyl-ammonium-hydroxyd die Tropfzeit der Kapillare beim Potential der zweiten und dritten Stufe relativ zu den Tropfzeiten bei Abwesenheit von Tetramethyl-ammonium-hydroxyd um einen Faktor 2 verkleinert.

Die Konzentrations-Proportionalität der Stufenhöhen erwies sich erst bei Konzentrationen über  $2,00 \cdot 10^{-3}$ -m. als befriedigend erfüllt. (Vgl. Fig. 2.) Leider erlaubte der Materialmangel nicht, in diesem günstigen Bereich zu arbeiten. Die Fehlergrenzen, innerhalb derer die in Tab. 2 angegebenen Diffusionsströme als bedeutsam angesehen werden können, sind recht weit gespannt. Sie lassen sich aus dem Vergleich der in dieser Tab. angegebenen Werte für  $i_d^{(k)}/C_2$  mit den Werten  $i_d^{(k)}$  bei der Konzentration C leicht ablesen. Auf jeden Fall sind die Fehlergrenzen so gross, dass eventuelle Verunreinigungen unserer Präparate nicht als Fehlerquelle für die grosse Streuung der Diffusionsströme  $i_d^{(k)}$  in Frage kommen.

Schliesslich wurde das ungünstige Verhältnis der Stufenhöhe (gemessen durch den Diffusionsstrom  $i_d$ ) zur Grösse der Zacken bei der genauen Bestimmung der Diffusionsströme (insbesondere der sehr flachen zweiten und dritten Stufen) als Hindernis bei der genauen Messung empfunden. Hierin liegt natürlich auch die Quelle der Fehler bei der Bestimmung der Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$  und  $E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$ .

Aus der Höhe der ersten Stufe der Azulene relativ zur ersten Stufe des Naphtalins, sowie aus der logarithmischen Auftragung geht hervor<sup>1)</sup>, dass diese erste Stufe eine nur ein-elektronige, reversible Stufe zu sein scheint. Die folgenden Stufen (2) und (3) weisen eine beträchtliche Irreversibilität auf (vgl. Fig. 4).

Das relative Verhältnis der Diffusionsströme  $i_{d, \text{kor.}}^{(2)}/i_d^{(1)}$  und  $i_{d, \text{kor.}}^{(3)}/i_d^{(1)}$  weist darauf hin, dass die zweite Stufe drei-elektronig ist, und der Elektronenverbrauch bei der dritten Stufe lässt sich mit guter Wahrscheinlichkeit als zwei-elektronig annehmen<sup>2)</sup>. Auch hier sind die relativen Fehler recht gross wie die Tab. 2 zeigt.

Die erste Stufe ist, im Rahmen der hier vorgenommenen Messungen, nicht vom pH abhängig. Das kann für das basische Gebiet aus den Daten der Tab. 6 gefolgert werden. Für das saure Gebiet kann dieser Schluss auf die Unabhängigkeit des Halbstufenpotentials vom pH nur aus der Konzentrations-Unabhängigkeit des Halbstufenpotentials abgeleitet werden. Für die Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$  und  $E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$  ist die pH-Abhängigkeit bedeutend grösser (vgl. Fig. 2), was auch durch die Messungen im basischen Gebiet bestätigt wurde<sup>3)</sup>.

Nach einer kritischen Sichtung des experimentellen Materials glauben wir, dass einzig die Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  der ersten

<sup>1)</sup> Auch beim Naphtalin weist die logarithmische Auftragung auf die reversible Einlagerung eines einzigen Elektrons hin. Die Höhe der Stufe zeigt deutlich, dass zwei Elektronen bei der Reduktion verbraucht werden. (Vgl. S. Wawzonek & H. A. Laistinen, l. c.)

<sup>2)</sup> Dieser Bestimmung des Elektronenverbrauches liegt die Annahme zugrunde, dass jede der sukzessiven Reduktionen zu einheitlichen Reduktionsprodukten führt.

<sup>3)</sup> Eine direkte Messung im sauren Gebiet war, wie bereits bemerkt, in der verwendeten Grundlösung nicht möglich. Diese wurde vor allem deshalb verwendet, um einen Vergleich mit den bereits publizierten Resultaten anderer Autoren möglich zu machen.

Stufe als Grundlage einer genaueren, quantitativen Analyse Verwendung finden können, und dass die Interpretation der Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$  und  $E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$  nur qualitativ und mit grosser Vorsicht zu geschehen hat. Wir hoffen, dass die präparative elektrolytische Reduktion und die Isolierung der Zwischenprodukte den Weg zur quantitativen Interpretation der, die zweite und dritte Stufe betreffenden polarographischen Daten öffnen wird. Versuche in dieser Richtung sind bereits im Gange.

Obschon die Diskussion der Resultate und ihr Vergleich mit der Theorie auf den Teil II verschoben werden soll, möchten wir hier einige wesentliche Punkte kurz streifen.

Substitution durch Methyl-Gruppen und ganz allgemein durch Alkyl-Gruppen verschiebt das Halbstufenpotential nach negativeren Werten, wie das für (-I)-wirksame Gruppen zu erwarten ist. Der Einfluss des E-Effekts (Hyperkonjugation) ist nicht gross genug, um den Einfluss des (-I)-Effekts aufzuheben. Die vom Ort der Substitution abhängigen, relativen Werte der  $\Delta E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  stimmen mit den Voraussagen der MO-Theorie im wesentlichen überein. Ist eine Molekel mit mehreren Alkylgruppen substituiert, so lässt sich die Gesamtverschiebung  $\Delta E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$  des ersten Halbstufenpotentials in guter Näherung additiv aus den Einzelverschiebungen, die jeder Substituent allein an der betreffenden Stelle hervorrufen würde, zusammensetzen. Es gilt also eine Additivitätsregel ähnlich wie sie sich für die Verschiebungen der  $\lambda_{\max}$ , das heisst der Maxima der langwelligsten Absorptionsbanden, im sichtbaren Spektralbereich für die Alkylazulene beobachten lässt<sup>1)</sup>.

Schliesslich möchten wir bereits hier darauf hinweisen, dass das Auftreten einer ersten ein-elektronigen Stufe bei den Azulenen und den weiter oben zitierten Verbindungen<sup>2)</sup> mit der speziellen Elektronen-Struktur dieser Verbindungen in Zusammenhang gebracht werden kann, wobei sich die allgemeine Regel<sup>3)</sup> ergibt:

1. Alternierende Kohlenwasserstoffe geben stets zwei-elektronige erste Stufen.

2. Bei nicht alternierenden Kohlenwasserstoffen sind zwei Fälle zu unterscheiden.

a) Das stabilste Radikal-Ion ( $R \cdot^{\ominus}$ ), das sich nach der Einlagerung eines Elektrons bilden kann, ist alternierend: dann zeigt der Kohlenwasserstoff eine zwei-elektronige erste Stufe.

<sup>1)</sup> *Pl. A. Plattner*, *Helv.* **24**, 283 E (1941). Wir wollen aber ausdrücklich darauf hinweisen, dass zwischen den Regelmässigkeiten in den Absorptionsspektren und der polarographischen Reduktion keinerlei einfache Zusammenhänge existieren. Vgl. dazu den Teil II.

<sup>2)</sup> Es waren das Fluoranthren, Cinnamyliden-fluoren und Dibiphenyl-äthylen.

<sup>3)</sup> Wir wollen diese Regel vorläufig noch als Arbeitshypothese betrachten.

b) Das stabilste Radikal-Ion ( $R^{\ominus}$ ), das sich nach der Einlagerung eines Elektrons bilden kann, ist nicht alternierend: dann zeigt der Kohlenwasserstoff eine erste ein-elektronige Stufe<sup>1)</sup>.

Eine genaue Diskussion dieser Arbeitshypothese werden wir im Teil II dieser Arbeit bringen.

#### 4. Experimenteller Teil.

a) Präparate. Die für die vorliegenden Untersuchungen verwendeten Präparate wurden von uns in einer vorhergehenden Arbeit eingehend beschrieben<sup>2)</sup>.

b) Apparat. Sämtliche Polarogramme wurden mit einem *Sargent*-Polarographen Modell XX und einem *Brown*-Tintenschreiber<sup>3)</sup> aufgenommen. Anfangs- und Brückenspannung wurden ausser mit den eingebauten Instrumenten geringer Präzision auch noch mit einem Präzisionsinstrument der Firma *Habicht* (Schaffhausen), das eine Ablesegenauigkeit von 0,001 v aufweist, gemessen<sup>4)</sup>. Die wenigen bestimmten Empfindlichkeiten bei denen die Polarogramme aufgenommen wurden (1  $\mu$ amp/cm, 0,5  $\mu$ amp/cm und 0,2  $\mu$ amp/cm) wurden mit Hilfe eines *Shallcross* Widerstandes von rund 100000 ohm<sup>5)</sup> geeicht.

Alle Messungen wurden in einem Thermostaten bei  $25^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$  ausgeführt. Es erwies sich als notwendig, während der Messung Motor und Heizelement des Thermostaten abzuschalten, um systematische Fehler, die durch unerwünschte Einflüsse auf den elektrischen Teil des Polarographen hervorgerufen werden, zu vermeiden.

Die polarographische Zelle entsprach dem von *Heyrovsky* beschriebenen Typ mit grosser Quecksilber-Anode<sup>6)</sup>. Das nutzbare Volumen der Zelle betrug 2 bis 3 cm<sup>3</sup>. Wegen der Reduzierbarkeit der Kalium-Ionen im uns interessierenden Potentialgebiet konnte keine Zelle mit eingebauter SCE-Referenz-Elektrode Verwendung finden.

Die Kapillare wies die folgenden charakteristischen Grössen auf: Kapillarglas *Sargent* S-29351, Länge  $16,25 \pm 0,05$  cm, äusserer Durchmesser  $0,58 \pm 0,01$  cm, innerer Durchmesser 53  $\mu$ , gemessen nach der Methode des mittleren Tropfengewichts in einer luftfreien, wässrigen Lösung von 0,1-n. KCl bei  $25^{\circ}$  <sup>7)</sup>. Bei einem Quecksilberdruck von  $61,0 \pm 0,1$  cm Hg betrug die Grösse  $m$  in 0,1-n. wässriger, luftfreier KCl Lösung bei  $25^{\circ}$   $0,489 \pm 0,001$  mg sec<sup>-1</sup>. Die Tropfzeit  $t$  beträgt unter den gleichen Bedingungen 13,2 sec bei offenem Stromkreis<sup>8)</sup>.

c) Reagenzien. *Tetrabutyl-ammonium-jodid*: Diese Verbindung wurde nach dem von *Cox, Kraus & Fuoss* angegebenen Verfahren hergestellt<sup>9)</sup>. Alle Ausgangsmaterialien

<sup>1)</sup> Enthält eine Molekel mehrere unabhängige  $\pi$ -Elektronen-Systeme, so ist die obige Regel entsprechend zu erweitern. Auf diese Fälle sowie auf das Verhalten von Radikalen kommen wir im Teil II zurück.

<sup>2)</sup> *L. H. Chopard-dit-Jean & E. Heilbronner*, *Helv.* **35**, 2170 (1952).

<sup>3)</sup> *J. J. Lingane*, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 734 (1946).

<sup>4)</sup> Geeicht vom Eidg. Amt für Mass und Gewicht. Mittlerer Fehler  $\pm 0,001$  v.

<sup>5)</sup> Geeicht vom Eidg. Amt für Mass und Gewicht. Genauer Widerstand bei  $22^{\circ}$  99910 ohm.

<sup>6)</sup> *J. Heyrovsky*, in *W. Böttger*, *Physikalische Methoden der analytischen Chemie*, Vol. II, Leipzig 1936.

<sup>7)</sup> *O. H. Müller*, *Am. Soc.* **66**, 1019 (1944). Nach der Methode des kritischen Druckes findet man einen Durchmesser von nur 41  $\mu$ . Diese Abweichung dürfte auf die aussergewöhnliche Länge der verwendeten Kapillare zurückzuführen sein. Vgl. nächste Fussnote.

<sup>8)</sup> Diese, bei geöffnetem Stromkreis sehr grosse Tropfzeit ist notwendig, um bei sehr stark negativen Potentialen eine Tropfzeit nützlicher Grössenordnung zu erhalten. Bei  $-1,6$  v gegenüber SCE. beträgt  $t$  nur noch 6,5 sec, |bei  $-2,6$  v gegenüber SCE ungefähr 4 sec.

<sup>9)</sup> *N. L. Cox, C. A. Kraus & R. M. Fuoss*, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 749 (1935).

wurden vor ihrer Verwendung in einer *Podbielniak*-Kolonne fraktioniert. Der Smp. des Präparates betrug, gemessen nach *Kofler* (Smp.-Block und Mikroskop) 146,5—147°.

*Dioxan*: Das verwendete Dioxan wurde ebenfalls einer sorgfältigen Fraktionierung in einer *Podbielniak*-Kolonne unterworfen, und nur die besten Fraktionen wurden 10 Std. über Natrium unter Rückfluss gekocht. Trotzdem das so gereinigte Dioxan unter Stickstoff aufbewahrt wurde, konnten nach wenigen Tagen bereits kleinste Spuren von Peroxyd im Polarogramm der Grundlösung erkannt werden. Es erwies sich deshalb als vorteilhaft, jeden Tag eine kleine Menge Dioxan vor dem Gebrauch 4 Std. über Natrium zu kochen und frisch zu destillieren. Lässt man durch so vorbehandeltes Dioxan reinsten Stickstoff hindurchperlen, so ist es in wenigen Min. völlig sauerstofffrei.

*Stickstoff*: Der Bombenstickstoff wurde zuerst über Schwefelsäure getrocknet, die letzten Reste von Sauerstoff an einer auf 200° geheizten Kolonne aus feinst verteiltem Kupfer an Kieselerde gebunden<sup>1)</sup> und schliesslich mit der Grundlösung gesättigt.

d) Durchführung der Messungen. Die Lösung, jeweils 2,4 cm<sup>3</sup>, setzte sich wie folgt zusammen: 0,60 cm<sup>3</sup> destilliertes Wasser, 1,80 cm<sup>3</sup> Dioxan, 155 mg Tetrabutylammonium-jodid (entsprechend 0,175-m.) und die nötige Menge Azulen, um eine  $1,00 \cdot 10^{-3}$ -m. oder  $2,50 \cdot 0^{-3}$ -m. Lösung herzustellen.

Daraufhin wurde während 5 Min. Stickstoff durch die Zelle geleitet. Die polarographische Messung wurde mit einer Brückenspannung von  $1,700 \pm 0,001$  v und einem Anfangspotential von  $0,900 \pm 0,001$  v ausgeführt. Die Dämpfung der Zacken wurde durch Parallelschaltung einer Kapazität von 4000  $\mu$ farad (Dämpfung Nr. 3 unseres Gerätes) vorgenommen.

Nach der Beendigung jeder Messreihe wurde das Potential des Bodenquecksilbers gegenüber SCE gemessen. Der Widerstand der Zelle wurde mit Hilfe eines Philokops (Universalmessbrücke GM 4140 der Firma *Philips*) und eines 1000 sec<sup>-1</sup> Oszillators gemessen. Der Widerstand betrug im Mittel ungefähr 2000 ohm.

Da im Verlauf der Arbeit keine Maxima beobachtet wurden, kam auch kein Maximum-Unterdrücker zur Anwendung.

Der eine von uns (*L.H.C.*) dankt der Gemeinde von La Chaux-de-Fonds und dem Kanton Neuenburg, der andere (*E.H.*) der *Rockefeller Foundation* in New-York für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Zusammenfassung.

Das Azulen, die fünf isomeren Monomethyl-azulene und einige polyalkyl-substituierte Azulene wurden polarographiert. Alle zeigen ein mehrstufiges Polarogramm, dessen erste Stufe auf den Verbrauch eines einzigen Elektrons bei der Reduktion hinweist. Im vorliegenden Teil I der Arbeit werden die Halbstufenpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}^{(k)}$  und die Diffusionsströme  $i_d^{(k)}$  bekannt gegeben und der Einfluss von Konzentration, pH, Jod und des Quecksilberdruckes an der Tropfelektrode untersucht.

Es wird auf eine bestehende Additivitätsregel der Halbstufenpotentiale hingewiesen und eine Regel für das Auftreten einelektrogener erster Stufen gegeben.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>1)</sup> *F. R. Meyer & G. Ronge, Z. angew. Ch. 52, 637 (1939).*