

155 mg (18%) reines 2-Styryl-4-benzal-oxazol-(5). Gelbe Nadeln, Smp. und Misch-Smp. mit obigem Analysenpräparat 133–134°.

3. Aus „gelbem“ 2-Methyl-4-benzal-oxazol-(5) isoliert: In Benzin ist die 2-Styryl-Verbindung etwas besser löslich, während die 2-Methyl-Verbindung im Hochvakuum¹⁾ etwas leichter sublimiert. 5 g gelbes, fein gepulvertes 2-Methyl-azlacton²⁾ (Smp. 149–151°) wurden viermal mit je 20 ml Benzin (Sdp. 65–70°) aufgekocht und filtriert; ungelöst 4,2 g. Der gelbe Benzinextrakt wurde nacheinander auf 40, 20 und 10 ml eingeengt, wobei man jeweils von den ausgeschiedenen Kristallen abfiltrierte. Der Mutterlaugenrückstand (140 mg, Smp. 110–138°) wurde zuerst ½ Std. bei 90° (Sublimat verworfen), dann 1 Std. bei 130° sublimiert: 30 mg Sublimat, Smp. 120–130°. Dieses wurde erneut ½ Std. bei 90° (Sublimat verworfen) und 1 Std. bei 125° sublimiert. Dieses letzte Sublimat gab aus 0,5 ml Benzin 4,5 mg reines 2-Styryl-4-benzal-oxazol-(5), Smp. und Misch-Smp. mit obigem Analysenpräparat 133–134°.

500 mg des in Benzin ungelöst gebliebenen Materials wurden 8 Std. bei 80° sublimiert, das Sublimat (280 mg) dreimal mit je 2 ml Benzin ausgekocht und dann das Ungelöste mehrmals sehr langsam, zuletzt 10 Std. bei 45–50°, sublimiert. Das letzte Sublimat lieferte aus 10 ml Benzin 30 mg blass-grünlich-gelbes, praktisch reines 2-Methyl-4-benzal-oxazol-(5) vom Smp. 152–153°.

Zusammenfassung.

Die Gewinnung von 2-Styryl-4-benzal-oxazol-(5) durch Synthese und durch Isolierung aus „gelbem“ 2-Methyl-4-benzal-oxazol-(5) wird beschrieben.

Organisch-Chemische Anstalt der Universität Basel.

171. Zur Kenntnis der polarographischen Reduktion aromatischer Aldehyde

von R. W. Schmid und E. Heilbronner.

(11. VI. 54.)

Im Zusammenhang mit einer demnächst erscheinenden Veröffentlichung über den Azulenaldehyd Lactaroviolin³⁾ war es zu Vergleichszwecken notwendig, die polarographischen Daten einer Reihe aromatischer Aldehyde⁴⁾ R—CHO (R = Phenyl, Styryl (trans), α -Naphthyl, β -Naphthyl, 9-Anthranyl und 9-Phenanthryl) zu bestimmen. Da sich dabei Aspekte ergaben, die auch ausserhalb der Beschränkung auf das gestellte Problem ein gewisses Interesse beanspruchen können, soll an dieser Stelle über diese Untersuchungen berichtet werden.

1) Die folgenden Sublimationen erfolgten stets im Hochvakuum.

2) R. M. Herbst & D. Shemin, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 1 (1943).

3) Vgl. vorläufige Mitteilung E. Heilbronner, Chim. 8, 97 (1954).

4) Was die recht umfangreiche Literatur über die polarographische Reduktion aromatischer Aldehyde betrifft, so sei auf folgendes Werk verwiesen: I. M. Kolthoff & J. J. Lingane, Polarography, Vol. II, New York 1952.

Von den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen wurden der Benzaldehyd¹⁾ und der Zimtaldehyd²⁾ bereits früher in anderen als der hier verwendeten Grundlösung polarographiert³⁾. Um eine Versuchsreihe unter möglichst homogenen Versuchsbedingungen zu erhalten und um den Vergleich der Neubestimmten mit den bereits vorhandenen Daten zu gewährleisten, wurden auch diese beiden Verbindungen in die vorliegende Untersuchung mit einbezogen.

In der Tab. I sind die Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(i)}$ ⁴⁾ und die Diffusionsströme $i_d^{(i)}$ der Stufen i in Funktion des pH der Grundlösung angegeben. Alle Diffusionsströme $i_d^{(i)}$ wurden so korrigiert, dass sie einer Aldehyd-Konzentration C von $5,00 \cdot 10^{-4}$ -m. entsprechen. Über weitere Korrekturen orientiert die Legende zur Tab. I.

In Fig. 1 ist der Verlauf der Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(i)}$ in Funktion des pH der Grundlösung graphisch dargestellt worden ($E_{\frac{1}{2}}^{(i)} = E_{\frac{1}{2}}^{(i)}(\text{pH})$). Der abschattierte Bereich der v/pH -Ebene stellt jenen Bezirk dar, der sich in Folge der Wasserstoffabscheidung der Beobachtung entzieht.

Alle untersuchten, aromatischen Aldehyde weisen eine erste Stufe (1) auf, deren Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ im sauren und im schwach alkalischen Gebiet (bis ca. $\text{pH} = 9$) eine lineare Funktion vom pH ist. Diese Funktion schneidet, auf $\text{pH} = 0$ extrapoliert, die Ordinate $\text{pH} = 0$ im Punkt $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ ⁵⁾. Im stärker alkalischen Gebiet jedoch ($\text{pH} > 10$) wird dieses Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ vom pH unabhängig, wobei es dem Grenzwert $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ zustrebt⁶⁾. Ferner weisen die Polarogramme der aromatischen Aldehyde eine zweite Stufe (2) auf, deren Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$ im Gebiet, in dem diese Stufe (2) beobachtet werden kann, (pH 3 bis 8) im grossen ganzen nicht vom pH abhängt⁷⁾ und im Bereich von pH 7 bis 8 mit der ersten Stufe (1) zu einer Stufe von doppeltem Diffusionsstrom $i_d^{(1)}$ verschmilzt⁸⁾ (vgl. dazu Fig. 1).

Die beiden Stufen (1) und (2) entsprechen in jenem pH-Gebiet, in dem sie getrennt auftreten, dem Verbrauch eines einzigen Elektrons bei der sie bestimmenden Primärreaktion. Nach der Fusion der beiden Stufen (1) und (2) weist die so entstandene neue Stufe (1) (in der Tab. I als Fortsetzung der ursprünglichen Stufe (1) eingetragen) so

¹⁾ Siehe vor allem: *L. Holleck & H. Marsen, Z. El. Ch.* **57**, 301 (1953). In dieser Arbeit findet sich eine Zusammenfassung der älteren Literatur.

²⁾ *D. M. Coulson & W. R. Crowell, Am. Soc.* **74**, 1290 (1952).

³⁾ Um eine gute Löslichkeit aller hier untersuchten aromatischen Aldehyde zu gewährleisten wurde ein *Britton-Robinson*-Puffer mit 50-proz. Alkohol verwendet (siehe experimenteller Teil).

⁴⁾ Der den charakteristischen Grössen zugeordnete obere Index i bezieht sich jeweils auf die Zugehörigkeit der betreffenden Grösse zur Stufe i .

⁵⁾ Siehe Tab. II, Kolonne 1.

⁶⁾ Siehe Tab. II, Kolonne 2.

⁷⁾ Vgl. aber: Zimtaldehyd und 9-Anthracenaldehyd.

⁸⁾ Dieses Verschmelzen der Stufe (2) mit der Stufe (1) wird in der Tab. I jeweils durch einen Pfeil (\leftarrow) charakterisiert.

lange den Verbrauch von zwei Elektronen auf¹⁾ als die lineare Abhängigkeit des ihr zugeordneten Halbstufenpotentials $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ vom pH Geltung hat (d. h. bis ca. pH = 9). Wir bezeichnen den zu dieser neuen Stufe (1) gehörigen Diffusionsstrom als $i_d^{(1)}$. In jenem Bereich, in dem das Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ beginnt, den vom pH unabhängigen Wert $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ anzunehmen (sogenanntes Übergangsgebiet), fällt der Diffusionsstrom $i_d^{(1)}$ mit steigendem pH auf etwa die Hälfte

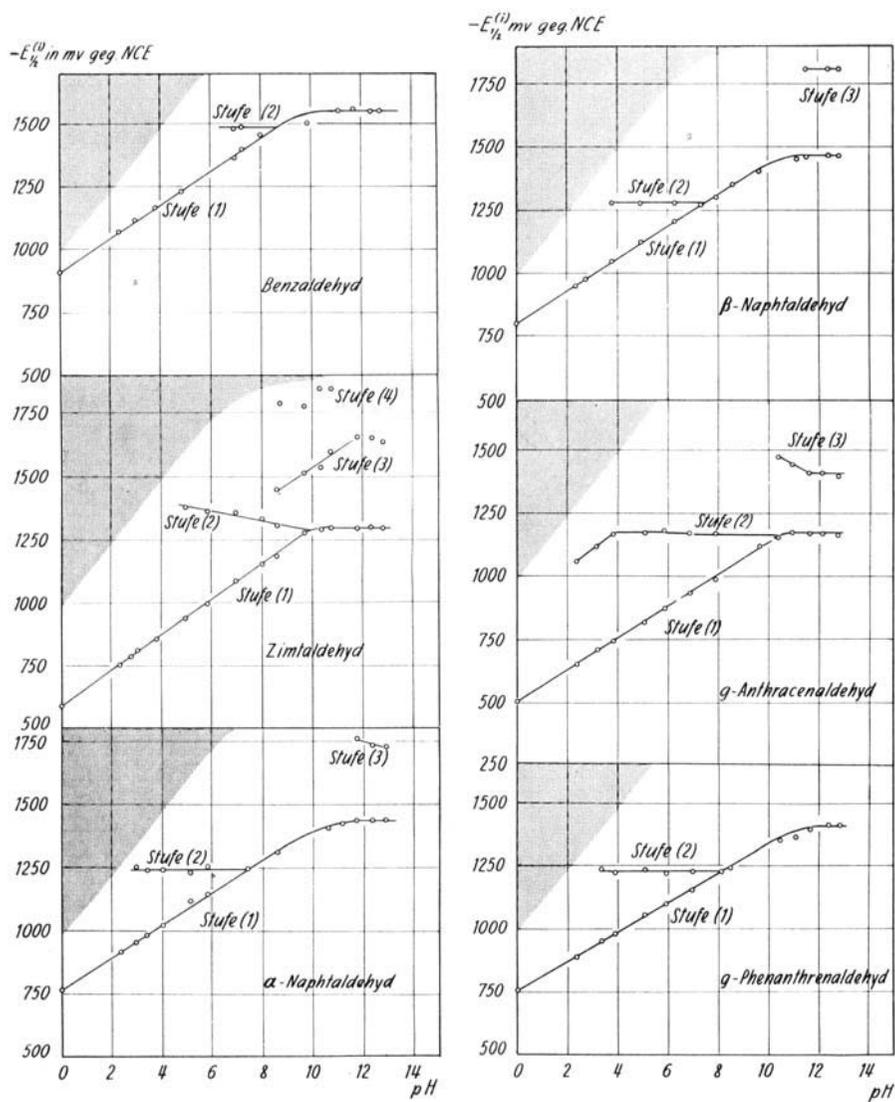


Fig. 1.

¹⁾ Von diesen beiden Elektronen ist aber lediglich das erste potentialbestimmend.

seines Maximalwertes $i_d^{(1)}$ (pH etwa 9 bis 13). Dieses Absinken des Diffusionsstromes $i_d^{(1)}$ in Funktion des pH ist in der Fig. 2 für die hier untersuchten aromatischen Aldehyde graphisch dargestellt worden. Derjenige pH-Wert, für den $i_d^{(1)}$ den Wert $\frac{3}{4} i_d^{(1)}$ annimmt, ist in der Tab. II, Kolonne 4 angegeben und als „pK“ bezeichnet worden¹⁾.

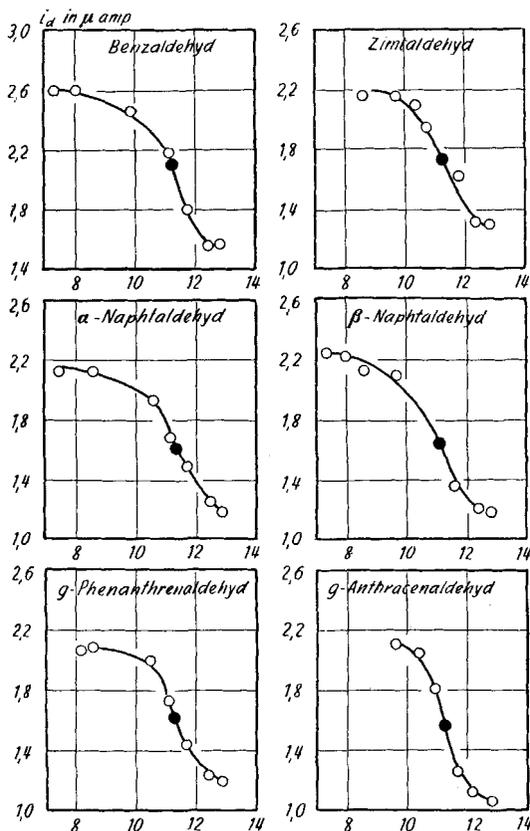


Fig. 2.

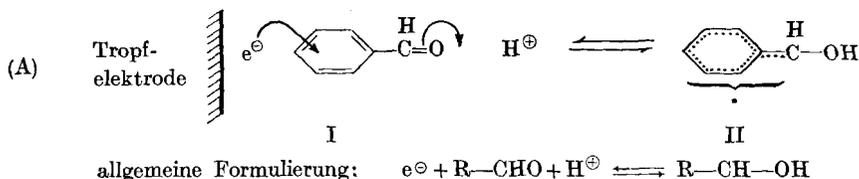
Zimtaldehyd, 9-Anthracenaldehyd und die beiden isomeren Naphthaldehyde weisen ausserdem noch eine dritte Stufe (3) im alkalischen Gebiet auf (pH > 10), deren Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$ bei rund $-1,4$ v bis $-1,8$ v gegenüber NCE²⁾ liegt und deren Diffusionsstrom $i_d^{(3)}$ unter den hier eingehaltenen Bedingungen mit zunehmendem pH ansteigt (vgl. Tab. I). Schliesslich lässt sich beim Zimtaldehyd eine vierte, schlecht definierte Stufe beobachten, deren Halbstufenpotential bei $-1,8$ v gegenüber NCE liegt und deren Diffusionsstrom $i_d^{(4)}$ etwa dem Verbrauch eines Elektrons entspricht.

¹⁾ Vgl. L. Holleck & H. Marsen, Z. El. Ch. **57**, 301 (1953).

²⁾ NCE = Normal Kalomelektrode (normal calomel elektrode).

Die Diskussion der Resultate erfolgt im wesentlichen im Rahmen jenes Reaktionsschemas, welches von *Holleck & Marsen* eingehend diskutiert worden ist¹⁾. Diesem Schema und seiner Begründung, wie sie von den genannten Autoren gegeben wurde, sind die folgenden zusätzlichen Bemerkungen anzuschliessen.

Die reversible und potentialbestimmende Primärreaktion (A), welche zur ersten, im sauren und leicht alkalischen Gebiet (pH bis 8) beobachtbaren Stufe Anlass gibt, kann, wie es hier am Beispiel des Benzaldehyds (I) geschieht, wie folgt formuliert werden:



Entsprechend dieser Formulierung verschiebt sich das Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ um rund 0,06 v pro pH-Einheit. (Vgl. Tab. II, Kolonne 3.)

Tabelle I.

Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(i)}$ und Diffusionsströme $i_d^{(i)}$.

Die Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(i)}$ der Stufen *i* wurden für den Spannungsabfall $i_d^{(i)} R$ korrigiert und verstehen sich in $-v$ gegenüber NCE²⁾. Die Diffusionsströme verstehen sich in μamp . Die Konzentration der Lösungen an Aldehyd beträgt $5,00 \cdot 10^{-4} \text{m.}^3$). Die Zeichen „Ty“ und „G“ der letzten Kolonne deuten auf den Zusatz von Tylose, respektive von Gelatine zur Maximaunterdrückung hin.

Die Halbstufenpotentiale dieser Tab. sind mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,08$ v behaftet.

Benzaldehyd

pH	1. Stufe		2. Stufe	
	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$i_d^{(2)}$
2,35	1,071	1,25		
3,00	1,119	1,27		
3,80	1,158	1,25		
4,85	1,231	1,25		
6,98	1,366	1,25	1,482	1,25
7,25	1,400	1,29	1,490	1,29
8,00	1,454	2,59	↪	
9,85	1,505	2,43		
11,10	1,552	2,18		
11,70	1,559	1,80		
12,40	1,549	1,56		
12,70	1,552	1,57		

¹⁾ Vgl. *L. Holleck & H. Marsen*, Z. El. Ch. **57**, 301 (1953).

²⁾ NCE = 1 normale Kalomelektrode (normal calomel electrode).

³⁾ Jenen Aldehydkonzentrationen *C*, die von diesem Standardwert um wenige Prozent abweichen, wurde bei der Berechnung des Diffusionsstromes $i_d^{(i)}$ durch den Faktor $5,00 \cdot 10^{-4} \text{ m/C}$ Rechnung getragen.

Zimtaldehyd

pH	1. Stufe		2. Stufe		3. Stufe		4. Stufe	
	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$i_d^{(2)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$	$i_d^{(3)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(4)}$	$i_d^{(4)}$
2,35	0,754	1,21						
2,80	0,787	1,21						
3,05	0,811	1,23						
3,80	0,858	1,23						
4,95	0,937	1,21	1,379	1,21				
5,83	0,995	1,21	1,365	1,21				
6,95	1,084	1,23	1,357	1,23				
8,00	1,152	1,21	1,333	1,20				
8,60	1,183	1,08	1,305	1,08	1,449	0,24	1,79	0,7
9,68	1,275	2,16	↪		1,515	0,21	1,78	0,8
10,36	1,288	2,09			1,534	0,22	1,85	1,2
10,72	1,298	1,94			1,600	0,40	1,85	1,2
11,80	1,296	1,52			1,659	0,96		
12,35	1,299	1,32			1,651	1,03		
12,80	1,291	1,30			1,638	1,06		

 α -Naphtaldehyd

pH	1. Stufe		2. Stufe		3. Stufe	
	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$i_d^{(2)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$	$i_d^{(3)}$
2,35	0,916	1,10				
2,95	0,951	1,14	1,254	1,14		
3,40	0,977	1,14	1,239	1,14		
4,00	1,020	1,16	1,239	1,16		
5,10	1,113	1,13	1,231	1,13		
5,88	1,142	2,03	1,252			
7,40	1,242	2,13	↪			
8,55	1,309	2,12				
10,58	1,405	1,93				
11,15	1,423	1,68				
11,70	1,437	1,49			1,76	0,64
12,37	1,437	1,25			1,73	0,90
12,80	1,437	1,18			1,73	0,88

 β -Naphtaldehyd

pH	1. Stufe		2. Stufe		3. Stufe	
	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$i_d^{(2)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$	$i_d^{(3)}$
2,35	0,952	1,08				
2,75	0,977	1,15				
3,80	1,051	1,16	1,285	1,16		
4,95	1,125	1,09	1,279	1,09		
6,30	1,210	1,14	1,283	1,14		
7,35	1,274	2,25	↪			
7,95	1,301	2,22				
8,60	1,352	2,13				
9,65	1,406	2,09				
11,15	1,451	1,64				
11,60	1,463	1,35			1,81	0,80
12,40	1,469	1,20			1,81	1,00
12,80	1,465	1,18			1,81	1,00

9-Anthracen-aldehyd

pH	1. Stufe		2. Stufe		3. Stufe		
	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$i_d^{(2)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(3)}$	$i_d^{(3)}$	
2,35	0,650	1,06	1,060	1,06			
3,18	0,710	1,05	1,119	1,05			
3,82	0,744	1,07	1,165	1,07			
5,05	0,818	1,09	1,173	1,09			
5,85	0,874	1,05	1,181	1,05			
6,87	0,933	1,08	1,171	1,08			
7,90	0,987	1,09	1,171	1,09			
9,65	1,118	2,10					G
10,40	1,153	2,04			1,471	0,13	G
10,95	1,175	1,80			1,442	0,24	G
11,65	1,169	1,25			1,411	0,82	G
12,15	1,167	1,11			1,411	0,97	G
12,80	1,160	1,05			1,398	0,95	G

9-Phenanthren-aldehyd

pH	1. Stufe		2. Stufe		
	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$i_d^{(2)}$	
2,35	0,887	1,08			
3,32	0,952	1,06	1,236	1,06	
3,87	0,981	1,09	1,223	1,09	
5,05	1,058	1,04	1,235	1,04	
5,92	1,099	1,04	1,222	1,04	
6,96	1,154	1,04	1,229	1,04	
8,10	1,230	2,05			
8,48	1,243	2,08			
10,45	1,350	1,98			Ty
11,05	1,362	1,72			Ty
11,65	1,395	1,43			Ty
12,35	1,412	1,22			G
12,80	1,408	1,18			G

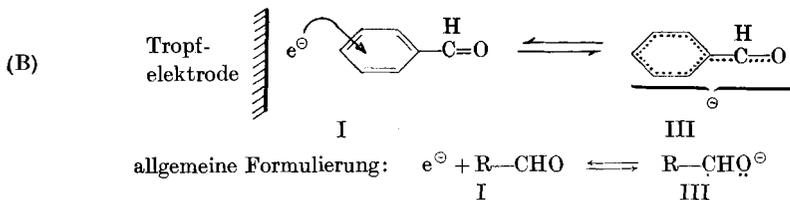
Tabelle II¹⁾.

Kolonne	1	2	3	4	5
Verbindung	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)0\ 2)}$	$E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$	$\partial E_{\frac{1}{2}}^{(1)}/\partial \text{pH}$	„pK“	$w_{\text{u.u.}}$
Benzaldehyd	0,911	1,553	0,067	11,2	0,484
Zimtaldehyd	0,591	1,296	0,070	11,3	0,303
α -Naphthaldehyd	0,765	1,437	0,064	11,3	0,358
β -Naphthaldehyd	0,806	1,466	0,063	11,2	0,425
9-Anthracenaldehyd	0,506	1,168	0,062	11,2	0,223
9-Phenanthrenaldehyd	0,758	1,410	0,058	11,2	0,354

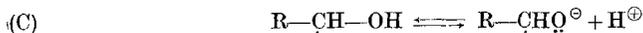
1) Alle Werte der Kolonnen 1, 2 und 3 verstehen sich in -v gegenüber NCE. Die Werte der Kolonne 5 bedeuten γ -Einheiten (siehe Anhang).

2) Die Grössen $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ der Kolonne 1 wurden aus den Halbstufenpotentialen der Tab. I mittels der Methode der kleinsten Quadrate auf den pH-Wert Null extrapoliert.

Im alkalischen Gebiet, wo die pH-Abhängigkeit des Halbstufenpotentials $E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$ verschwindet und jenes den pH-unabhängigen Wert $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ annimmt, wird die direkte, reversible und potentialbestimmende Einlagerung eines Elektrons in das π -Elektronensystem des aromatischen Aldehyds postuliert¹⁾, so wie es unter (B) am Beispiel des Benzaldehyds formuliert worden ist²⁾:



Wie bereits früher von anderen Autoren für den Benzaldehyd beobachtet wurde³⁾, sinkt der Diffusionsstrom $i_d^{(1)}$ der ersten Stufe im Übergangsbereich mit steigendem pH vom Wert $i_{d,\text{max}}^{(1)}$ auf den Wert $\frac{1}{2} i_{d,\text{max}}^{(1)}$ ab. Dieses Absinken des Diffusionsstromes wurde von *Holleck & Marsen* auf ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen dem Radikal II und dem Radikal-Ion III zurückgeführt:



Für ein solches Gleichgewicht sollte man eine starke Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K , respektive des $\text{p}K$ von der Natur des Restes R erwarten, da dieser ja wesentlich an der Mesomerie der beiden im Gleichgewicht stehenden Teilchen II und III beteiligt ist. Wie Fig. 2 und Tab. III, Kolonne 4 zeigen, ist dies nicht der Fall. Das gemessene „ $\text{p}K$ “ ist in allen Fällen innerhalb der durch die Methode bedingten Fehlergrenzen das gleiche („ $\text{p}K$ “ = 11,2 bis 11,3). Es ist von Interesse, dass eine völlig anders geartete Verbindung, nämlich Cyclohexanon-betainyl-hydrazone⁴⁾ im genau gleichen Medium und bei einer identischen Konzentration von $5,0 \cdot 10^{-4}$ -m. ebenfalls ein Absinken des Diffusionsstromes i_d im pH Bereich zwischen 10 und 12 aufweist, und dass auch hier das „ $\text{p}K$ “ den Wert 11,3 annimmt. Es besteht deshalb die Möglichkeit, dass das Absinken

¹⁾ Die Primärreaktion (B) wurde unlängst von *A. Pacault & R. Pointeau*, *J. Chim. Phys.* **50**, 399 (1953), als potentialbestimmender Schritt für die erste Stufe der polarographischen Reduktion ungesättigter Aldehyde vorgeschlagen. Da diese Annahme mit der Tatsache im Widerspruch steht, dass diese erste Stufe (1) pH-abhängig ist (vgl. Tab. II, Kolonne 3), muss dieser Vorschlag einer Korrektur unterworfen werden.

²⁾ Die Formulierung des Radikals II und des Radikal-Ions III ist hier in der üblichen, aus der MO-Theorie abgeleiteten Symbolik angegeben. Bei den von *Holleck & Marsen* (l. c.) für das Radikal II formulierten und als „Grenzstrukturen des mesomeren Systems“ bezeichneten Formeln handelt es sich aber nicht um solche Grenzstrukturen, sondern um Tautomere.

³⁾ Vgl. Fussnote 4, Seite 1453.

⁴⁾ *V. Prelog & O. Häfliger*, *Helv.* **32**, 2088 (1949).

des Diffusionsstromes im Übergangsbereich nicht auf ein Säure-Basen-Gleichgewicht vom Typus (C) zurückgeführt werden darf, sondern dass es sich eventuell um eine Eigenheit des Mediums im Sinne einer Protonenverarmung in der Reaktionszone handelt, wie sie von *Rüetschi & Trümpler*¹⁾ in anderem Zusammenhang vorgeschlagen wurde²⁾.

Durch die Zuordnung von Mechanismen zu den Stufen (1) und (1*) (womit wir jene erste Stufe bezeichnen wollen, deren Halbstufenpotential den pH-unabhängigen Wert $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ annimmt) werden die Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ und $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$, die ja durch die Änderungen der freien Enthalpie bei den Reaktionen (A) und (B) bestimmt sind, einer Berechnung prinzipiell zugänglich.

Wir gehen von der Annahme aus, dass die von Aldehyd zu Aldehyd verschiedenen Beträge in den Änderungen der freien Reaktionsenthalpie der Reaktion (A) vor allem durch die verschiedene Grösse der Differenz zwischen den π -Elektronenenergien des Aldehyds (I) und des Radikals (II) bedingt sind³⁾.

Unter Verwendung der im Anhang beschriebenen Parameter und Annahmen haben wir nach der üblichen LCAO-MO-Theorie in ihrer chemischen Näherung⁴⁾ die Eigenwerte E_j' ⁵⁾ der LCAO-MO's Φ_j der hier untersuchten aromatischen Aldehyde berechnet. Ausserdem wurden analog die Eigenwerte E_j' jener Systeme berechnet, die sich durch Einfügen einer Konjugationsbarriere zwischen dem Sauerstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Aldehydgruppe ergeben. Diese Systeme besitzen das gleiche Eigenwert-Spektrum wie die entsprechenden Arylmethyle. (Vgl. das durch eine punktierte Linie charakterisierte System des Radikals II im oberen Schema der Primärreaktion (A).)

Besetzt man nun die bindenden MO's Φ_j ($j = 1, 2, \dots$ o. b.)⁶⁾ mit je zwei Elektronen antiparallelen Spins, so erhält man für die

¹⁾ *P. Rüetschi & G. Trümpler*, *Helv.* **35**, 1021, 1486, 1957 (1952).

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Wir möchten an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *L. Holleck* für seine Stellungnahme unseren herzlichen Dank aussprechen. Seine Argumente (Nichtvorliegen eines Absinkens von $i_d^{(1)}$ bei aromatischen Ketonen, abweichende „pK“ bei o- und p-Carboxybenzaldehyd) sowie eigene polarographische Untersuchungen an substituierten β, γ -Benzotropen zeigen, dass weder ein Säure-Basen-Gleichgewicht vom Typus (C) noch die Protonenverarmung der Reaktionszone eine für beliebige Carbonylverbindungen allgemein gültige Erklärung jener komplexen Vorgänge liefern, die sich im Übergangsbereich an der Tropfelektrode abspielen.

³⁾ Vgl. *M. G. Evans*, *I. Gergely & J. de Heer*, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 312 (1949). *M. G. Evans & J. de Heer*, *Quart. Rev.* **4**, 94 (1950).

⁴⁾ *E. Hückel*, *Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen*, Berlin 1938.

⁵⁾ Die gestrichenen Grössen sind nach der im Anhang beschriebenen Methode für das ursprünglich vernachlässigte Overlap-Integral korrigiert worden.

⁶⁾ o. b. = oberstes besetztes MO. u. u. = unterstes unbesetztes MO. n. b. = nicht bindendes MO.

π -Elektronenenergie der Aldehyde in nullter Näherung die in Tab. III, Kolonne $W_{\pi, \text{Aldehyd}}$ angegebenen Werte. Diese verstehen sich, wie alle in der vorliegenden Arbeit berechneten Grössen, in γ -Einheiten (siehe Anhang). Die bindenden MO's Φ_j ($j = 1, 2, \dots$ o. b.) des Radikals II werden ebenfalls mit je zwei Elektronen antiparallelen Spins besetzt und ausserdem das nicht bindende MO $\Phi_{n.b.}$ des Eigenwerts α mit nur einem Elektron. Die so berechneten π -Elektronenenergien nullter Näherung derjenigen Radikale II, die sich entsprechend der Primärreaktion (A) aus den Aldehyden I bilden, sind in Tab. III, Kolonne $W_{\pi, \text{Radikal}}$ angegeben. Die Differenz der Grössen $W_{\pi, \text{Aldehyd}}$ und $W_{\pi, \text{Radikal}}$, das heisst die Abnahme der π -Elektronenenergie beim Ablauf der Primärreaktion (A) von links nach rechts ist wie folgt definiert:

$$\Delta W_{\pi} = W_{\pi, \text{Aldehyd}} - W_{\pi, \text{Radikal}}$$

Diese Grösse ist in der Tab. III in der entsprechenden Kolonne angeführt. Man beachte, dass es sich bei dem Parameter γ um eine negative Grösse handelt. Fig. 3 zeigt die Korrelation zwischen den

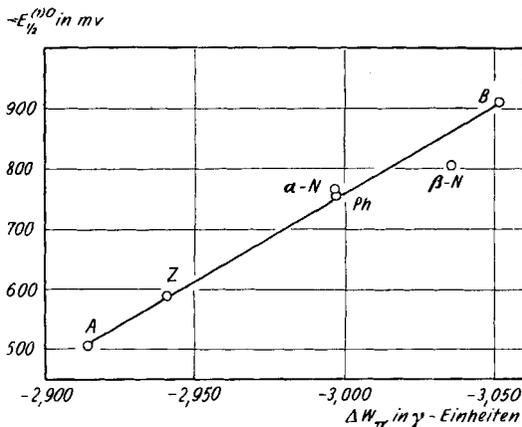


Fig. 3.

B = Benzaldehyd, Z = Zimtaldehyd, α -N = α -Naphtaldehyd, β -N = β -Naphtaldehyd, A = Anthracenaldehyd, Ph = Phenanthrenaldehyd.

experimentell gefundenen Halbstufenpotentialen $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ und den Werten ΔW_{π} für die vorliegende Reihe aromatischer Aldehyde. Die einfache Korrelation ist durchaus befriedigend, da sich für den Korrelationskoeffizienten r der Betrag 0,985 ergibt¹⁾.

Da im Falle der Primärreaktion (B) die Verhältnisse ähnlich liegen wie bei der polarographischen Reduktion aromatischer Kohlenwasserstoffe²⁾, kann das ursprünglich von *Maccoll* vorgeschlagene

¹⁾ Vgl. z. B. K. A. Brownlee, *Industrial Experimentation*, London 1949.

²⁾ H. A. Laitinen & S. Wawzonek, *Am. Soc.* **64**, 1765 (1942). Zusammenfassung aller weiteren Arbeiten auf diesem Gebiet: S. Wawzonek in: I. M. Kolthoff & J. J. Lingane, l. c.; J. E. Page, *Quart. Rev.* **6**, 262 (1952); sowie die Arbeiten von G. J. Hojtitink, J. van Schooten & Mitarbeiter, *R.* **71**, 1089 (1952); **72**, 8, 903 (1953).

Verfahren¹⁾ zur Berechnung des pH-unabhängigen Halbstufenpotentials dieser Verbindungen auch für die Berechnung dieser Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ bei den aromatischen Aldehyden verwendet werden.

Lagert man entsprechend der Primärreaktion (B) ein zusätzliches Elektron in das unterste unbesetzte MO $\Phi_{u.u.}$ eines Aldehyds ein, so ändert sich die π -Elektronenenergie beim Übergang von I nach III um den Betrag $E'_{u.u.}$. Unter der Voraussetzung, dass vor allem dieser Betrag für die Unterschiede der von Aldehyd zu Aldehyd verschiedenen Beträge in der Änderung der freien Enthalpie der Primärreaktion (B) verantwortlich gemacht werden kann, haben wir die gemessenen Halbstufenpotentiale $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ (Tab. II, Kolonne 2) gegen die Koeffizienten $w'_{u.u.}$ des Ausdruckes $E'_{u.u.} = \alpha - w'_{u.u.} \gamma$ (siehe Anhang sowie Tab. II, Kolonne 5) aufgetragen. (Siehe Fig. 4.)

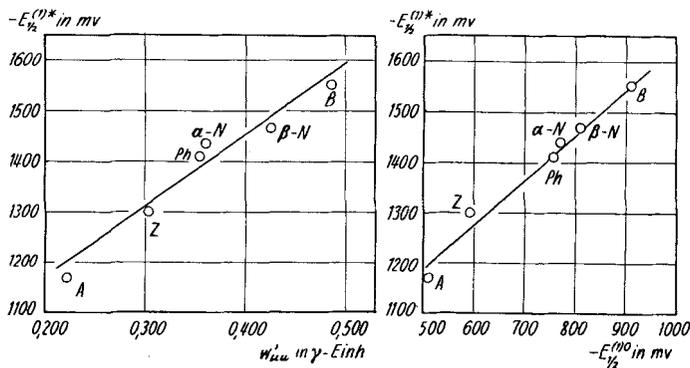


Fig. 4 und 5.

B = Benzaldehyd, Z = Zimtaldehyd, α -N = α -Naphtaldehyd, β -N = β -Naphtaldehyd, A = Anthracenaldehyd, Ph = Phenanthrenaldehyd.

Tabelle III.

Verbindung	W_{π} , Aldehyd ²⁾ (in γ -Einheiten)	W_{π} , Radikal ²⁾ (in γ -Einheiten)	ΔW_{π} (in γ -Einheiten)
Benzaldehyd	- 9,3218	- 6,2704	- 3,0514
Zimtaldehyd	- 11,1642	- 8,2234	- 2,9408
α -Naphtaldehyd	- 13,3496	- 10,3538	- 2,9958
β -Naphtaldehyd	- 13,3250	- 10,2894	- 3,0356
9-Phenanthrenaldehyd	- 17,4228	- 14,4268	- 2,9960
9-Anthracenaldehyd	- 17,3433	- 14,4296	- 2,9142

Die einfache Korrelation zwischen $w'_{u.u.}$ und $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ ist bei einem Korrelationskoeffizienten r vom Betrag 0,975 durchaus befriedigend.

¹⁾ A. Maccoll, Nature **163**, 178 (1949). L. E. Lyons, Nature **166**, 193 (1950). Mme A. Pullman, B. Pullman & G. Berthier, Bl. **17**, 591 (1950).

²⁾ Zu diesen Werten ist jeweils ein Coulomb-Term von $N\alpha$ dazu zu zählen, wobei N die Zahl derjenigen $2p_{\pi}$ -AO darstellt, über die sich das π -Elektronensystem erstreckt.

Zum Abschluss sei bemerkt, dass sich eine deutliche Parallelität zwischen den charakteristischen Halbstufenpotentialen $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ und $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ beobachten lässt (siehe Fig. 5), die ihre Erklärung vor allem darin findet, dass es sich bei den hier untersuchten Verbindungen um Substitutionsprodukte alternierender, aromatischer Kohlenwasserstoffe handelt.

Experimenteller Teil.

Polarograph: Sämtliche Messungen wurden mit einem *Sargent*-Polarographen Modell XX und einem *Brown*-Tintenschreiber¹⁾ aufgenommen. Anfangs- und Brückenspannungen 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, gemessen²⁾. Die Empfindlichkeit des Recorders wurde mit Hilfe eines *Shallcross* Widerstandes von rund 100 kohm geeicht³⁾.

Polarographische Zelle: Die polarographische Zelle entsprach dem von *Kalousek* beschriebenen Typ⁴⁾ mit getrennter Gegenelektrode, als welche eine Normal-Kalomel-elektrode (NCE) verwendet wurde. Das nutzbare Volumen der Zelle betrug ca. 4 cm³.

Kapillare: Dimension: Länge $10,0 \pm 0,05$ cm. Innerer Durchmesser (scheinbarer) bestimmt aus m und $t^5)$ 59μ . In 0,1-n. Kaliumchloridlösung (entlüftet) ergaben sich bei einem Quecksilberdruck von $50,0 \pm 0,2$ cm Hg und bei einer Temperatur von $25^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ bei offenem Stromkreis folgende Grössen: $m = 1,744 \pm 0,004$ mg/sec. $t = 4,09 \pm 0,01$ sec. $m^{2/3} t^{1/6} = 1,83 \pm 0,02$ mg^{2/3} sec.^{-1/2}. Bei den polarographischen Messungen in alkoholischen Puffern bewegten sich die Tropfzeiten, entsprechend den angelegten Spannungen zwischen 3 und 4 sec.

Pufferlösungen: Alle Messungen wurden in einem Universalpuffer nach *Britton & Robinson* ausgeführt⁶⁾. Der Puffer besteht aus einer sauren und einer alkalischen Komponente, deren Mischungsverhältnis den pH der Lösung bestimmt. Saure Komponente: 0,08-m. Essigsäure, 0,08-m. Borsäure und 0,08-m. Phosphorsäure. Alkalische Komponente: 0,4-m. Kaliumhydroxyd. Für alle hier beschriebenen Versuche wurden dem Puffer 50 Volumprozent Äthanol zugesetzt. pH-Bereich: 2,35 bis 12,80. Zusammensetzung der Puffer bei den Extremwerten: pH = 2,35, Äthanol 2,00 Vol. Teile, saure Komponente 2,00 Vol. Teile; pH = 12,80, Äthanol 2,00 Vol. Teile, saure Komp. 0,95 Vol. Teile, alkalische Komponente 1,05 Vol. Teile.

pH-Messungen: Das pH der polarographierten Lösungen wurde jeweils mittels einer Glaselektrode aus *Corning*-015-Glas und einem direkt anzeigenden pH-Messgerät der Firma *Polymetron* (Zürich) gemessen. Die Charakteristik der Glaselektrode wurde zwischen pH 2 und 10 mittels *Coleman*-Puffern (*Coleman Instruments Inc.*, Maywood, Ill.) aufgenommen. Für das stärker alkalische Gebiet wurde die Elektrodenfunktion linear extrapoliert und für den Alkalifehler der Kalium-Ionen korrigiert⁷⁾. In Anbetracht der Tatsache, dass alle Grundlösungen 50 Volumenproz. Alkohol enthielten, stellten die so ermittelten pH keine absoluten Wasserstoffionenkonzentrationen, sondern nur relative Werte dar. Die Fehler bei den pH-Messungen betragen im Mittel $\pm 0,05$ pH-Einheiten.

Reagenzien: Stickstoff: Der Bombenstickstoff wurde nach dem Verfahren von *Meyer & Ronge*⁸⁾ vom noch vorhandenen Sauerstoff befreit und vor dem Einleiten in die polarographische Zelle mit dem entsprechenden Lösungsmittel gesättigt.

1) *J. J. Lingane*, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **18**, 734 (1946).

2) Geeicht vom Eidg. Amt für Mass und Gewicht. Mittlerer Fehler $\pm 0,001$ v.

3) Geeicht vom Eidg. Amt für Mass und Gewicht.

4) *M. Kalousek*, Coll. **11**, 469 (1939).

5) *I. M. Kolthoff & J. J. Lingane*, Polarography, Vol. I, Seite 78.

6) *H. T. S. Britton & R. A. Robinson*, Soc. **1931**, 1456.

7) Vgl. Tab. in *L. Kratz*, Die Glaselektrode und ihre Anwendungen, Frankfurt 1950, Seite 80.

8) *F. R. Meyer & G. Ronge*, Z. ang. Ch. **52**, 637 (1939).

Alkohol: 96-proz. Feinsprit wurde 4 Std. über Calciumhydrid gekocht und dann destilliert.

Aldehyde: Die im Handel erhältlichen Benzaldehyd, α -Naphthaldehyd, β -Naphthaldehyd und Zimtaldehyd wurden kurz vor den Messungen frisch destilliert bzw. umkristallisiert. 9-Anthracenaldehyd und 9-Phenanthrenaldehyd wurden nach der in Organic Synthesis beschriebenen Methode¹⁾ dargestellt.

Ausführung der Messungen: Es wurden jeweils 4 cm³ alkoholischer Pufferlösung in die auf $25^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ thermostatierte Zelle gefüllt. Die Konzentration der Lösungen an Aldehyd betrug jeweils rund $5 \cdot 10^{-4}$ -m. Zur Entfernung des Sauerstoffs wurde während 15 bis 20 min Stickstoff durch die Lösung gepert. Alle Polarogramme wurden bei einem Quecksilberdruck von $50,0 \pm 0,2$ cm aufgenommen. Die Empfindlichkeit des Tintenschreibers betrug $0,2 \mu\text{amp/cm}$, die Brückenspannung 2,000 v. Die Dämpfung der Zacken geschah durch Parallelschaltung einer Kapazität von 4000 μfarad (Dämpfung Nr. 3 unseres Gerätes). Auftretende Maxima konnten in den meisten Fällen durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen einer 1-proz. Gelatinelösung unterdrückt werden. Die Polarogramme, bei denen Gelatine zur Anwendung kam, sind in Tab. I durch ein „G“ gekennzeichnet worden. Beim Phenanthrenaldehyd erwies sich Gelatine als unwirksam, so dass in diesem Fall ein Tropfen einer 0,5-proz. Tyloselösung²⁾ als Maximumunterdrücker Anwendung fand. Diese Messungen sind in Tab. I durch ein „Ty“ gekennzeichnet. Der Widerstand der Zelle wurde nach beendigtem Polarogramm mittels einer Universalmessbrücke GM 4140 der Firma Philips und einem 1000 sec^{-1} Oszillator gemessen. Der Widerstand der Zelle nahm mit steigendem pH ab, wobei für die beiden Grenzfälle folgende Widerstände gemessen wurden: Bei pH = 2,35 betrug R = 7000 ohm und bei pH = 12,80 betrug R = 3000 ohm.³⁾ Das Potential der NCE-Gegenelektrode wurde jeweils mit dem einer SCE-Referenzelektrode⁴⁾ verglichen. Eine Fehlerabschätzung ergab, dass die in Tab. I angegebenen Halbstufenpotentiale mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,008$ v behaftet sind.

Anhang.

Die MO-theoretischen Berechnungen der vorliegenden Arbeit wurden in der üblichen nullten Näherung (Gleichsetzung aller *Coulomb*-Integrale und aller Bindungsintegrale zwischen gebundenen AO's, Vernachlässigung aller Wechselwirkungen zwischen nicht gebundenen AO's, Overlap-Integral $S_{rs} = \delta_{rs}$) ausgeführt, wobei für die Carbonylgruppe die folgenden zusätzlichen Parameter Verwendung fanden: $\alpha_C = \alpha$, $\alpha_O = \alpha + 2\beta$, $\beta_{CO} = 2 + \frac{1}{2}\beta$.

Die zu den einzelnen Verbindungen gehörigen Polynome P(w) der Säkulargleichung $P(w) = 0$ ($w = (\alpha - E)/\beta$) wurden mittels des Kompositionsprinzips⁵⁾ berechnet, wobei das Polynom B(w) der unsubstituierten Carbonylgruppe, entsprechend den oben angegebenen Parametern den folgenden Wert aufweist: $B(w) = w^2 + 2w - 2$.

Die Wurzeln der Säkulargleichungen $P(w) = 0$ wurden nach einem Verfahren von *Maehly*⁶⁾ auf der programmgesteuerten Rechenanlage (*Zuse Z4*) des Institutes für angewandte Mathematik, Eidg. Technische Hochschule, Zürich berechnet. Die so gefundenen Wurzeln w_j wurden nach dem Verfahren von *Wheland*⁷⁾ für das ursprünglich vernachlässigte Overlap-Integral S_{rs} zwischen gebundenen AO's korrigiert, wobei für S_{rs} (r und s gebunden) der Wert 0,25 angenommen wurde.

Die korrigierten Eigenwerte w_j' sind für die uns interessierenden π -Elektronensysteme in der Tab. IV vereinigt.

1) Org. Synth. **20**, 11; **28**, 83.

2) Beim 9-Phenanthrenaldehyd liessen sich im Gebiet von pH 11,5 auch bei Zusatz von Tyloselösung keine maximafreien Polarogramme erhalten.

3) $R = 4/3 R_{\text{min}}$; R_{min} = Widerstand vor dem Abfallen des Quecksilbertropfens.

4) SCE = gesättigte Kalomelektrode (saturated calomel electrode).

5) *E. Heilbronner*, Helv. **36**, 170 (1953).

6) *H. J. Maehly*, Z. angew. Math. u. Phys. **5**, (1954) (im Druck).

7) *G. W. Wheland*, Am. Soc. **63**, 2025 (1941).

Tabelle IV.
Koeffizienten w_1' der Aldehyde.

Benzaldehyd	Zimt-aldehyd	α -Napht-aldehyd	β -Napht-aldehyd	9-Phenanthren-aldehyd	9-Anthracen-aldehyd
+0,4836	+0,3029	0,3582	+0,4246	+0,3541	+0,2225
-0,8000	-0,6731	-0,5923	-0,5553	-0,5791	-0,4609
-0,8634	-0,8000	-0,8000	-0,8324	-0,6496	-0,8000
-1,3333	-1,0603	-1,0038	-0,9870	-0,8943	-0,8000
-1,6642	-1,3916	-1,1575	-1,1655	-0,9856	-1,0448
	-1,6571	-1,4544	-1,4573	-1,1182	-1,0687
		-1,6668	-1,6650	-1,3114	-1,3333
				-1,5054	-1,4945
				-1,6678	-1,6697

Koeffizienten w_1' der Radikale.

Radikal (II) aus:					
Benzaldehyd	Zimt-aldehyd	α -Napht-aldehyd	β -Napht-aldehyd	9-Phenanthren-aldehyd	9-Anthracen-aldehyd
0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
-0,8000	-0,8000	-0,6666	-0,5781	-0,6260	-0,5831
-0,9578	-0,8000	-0,8000	-0,8770	-0,6789	-0,8000
-1,3774	-1,1138	-1,0448	-0,9968	-0,9041	-0,8000
	-1,3979	-1,1846	-1,2191	-0,9876	-1,0448
		-1,4809	-1,4737	-1,1759	-1,1304
				-1,3154	-1,3333
				-1,5255	-1,5232

Herrn Prof. Dr. *E. Stiefel*, Vorstand des Institutes für angewandte Mathematik an der Eidg. Technischen Hochschule, danken wir für seine Erlaubnis zur Benützung der programmgesteuerten Rechenanlage. Herrn P.-D. Dr. *H. Rutishauser* und Herrn Dr. *H. J. Machly* möchten wir an dieser Stelle für ihre tatkräftige Unterstützung bei der Ausarbeitung der Rechenpläne unseren herzlichsten Dank aussprechen. Schliesslich dankt der eine von uns (*R. W. S.*) der *Lunge-Stiftung*, der andere (*E. H.*) der *Rockefeller Foundation* in New York für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

SUMMARY.

Six aromatic aldehydes (benzaldehyde, cinnamaldehyde (trans) α -naphthaldehyde, β -naphthaldehyde, 9-phenanthrenaldehyde and 9-anthracenaldehyde) have been polarographically investigated in *Britton-Robinson* buffers containing 50% ethanol, over the range of pH = 2 to pH = 13. It is shown that the characteristic half-wave potentials $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ and $E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$ may both be calculated a priori by zeroth order MO theory.

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