

109. Untersuchungen in der Benzotropium-Reihe.

VI¹). Die polarographische Reduktion des 2,3-Benzotropons, des 4,5-Benzotropons und der 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropone

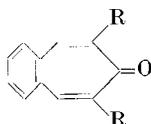
von R. W. Schmid²) und E. Heilbronner.

(25. IV. 57.)

In der vorliegenden Arbeit wurden die folgenden Verbindungen polarographisch untersucht: 2,3-Benzotropon (I)³), 4,5-Benzotropon (II), 2,7-Dimethyl-4,5-benzotropon (III) sowie die Reihe der 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropone (IV(n))⁴) mit den Parameter-Werten $n = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12$ und 13.

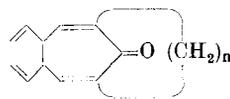


I



R = H : II

R = CH₃: III



IV (n)

$n = 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 13$

Von jeder Verbindung wurde nach einer wiederholt eingehend beschriebenen Methode²⁾⁵⁾⁶⁾ eine Serie von Polarogrammen im Bereich pH ca. 2 bis 13 aufgenommen, wobei Puffergemische nach *H. T. S. Britton & R. A. Robinson*⁷⁾ mit einem Gehalt von 50-proz. Äthanol als Grundlösung dienten. Die in diesem Medium nach der beschriebenen Methode bestimmten²⁾⁵⁾ und in der Folge als pH-Werte bezeichneten Grössen bilden ein nur scheinbares, nicht mit der thermodynamisch definierten pH-Skala identisches Mass der Protonenaktivität. Die experimentellen Ergebnisse sind in den Tab. I und II sowie in den Fig. 1 und 2 zusammengefasst.

Im sauren und schwach alkalischen Gebiet (pH < 10) weisen das 2,3-Benzotropon (I) sowie das 4,5-Benzotropon (II) und alle seine in dieser Arbeit untersuchten Derivate (III, IV(n)) eine erste Stufe (1) auf, der die reversible, potentialbestimmende Primärreaktion A (demonstriert am Beispiel von II) zugeschrieben werden kann und deren

¹) Teil V: *T. Gäumann, R. W. Schmid & E. Heilbronner*, *Helv.* **39**, 1985 (1956).

²) Auszug aus der Dissertation *R. W. Schmid*, ETH., Zürich 1955.

³) *H. H. Kennhard, E. Heilbronner & A. Eschenmoser*, *Chemistry & Ind.* **1955**, 415.

⁴) *Else Kloster-Jensen, N. Tarköy, A. Eschenmoser & E. Heilbronner*, *Helv.* **39**, 786 (1956).

⁵) *R. W. Schmid & E. Heilbronner*, *Helv.* **37**, 1453 (1954).

⁶) *E. Heilbronner & R. W. Schmid*, *Helv.* **37**, 2018 (1954).

⁷) *H. T. S. Britton & R. A. Robinson*, *J. chem. Soc.* **1931**, 1456.

Halbstufenpotential $E_{1/2}^{(1)}$ linear vom pH der Grundlösung abhängt. (Vgl. Fig. 1 und 2.)

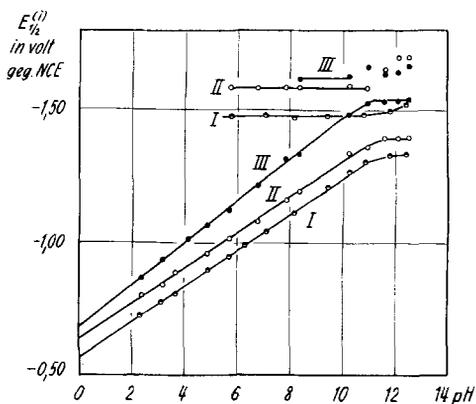
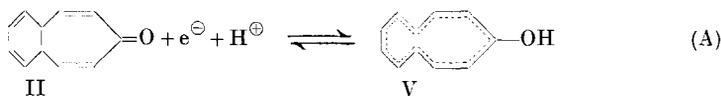
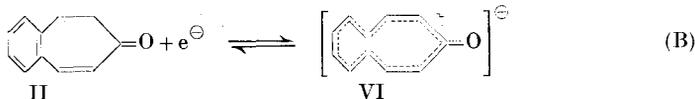


Fig. 1.

Halbstufenpotentiale des 2,3-Benztropons (I) $\circ-\circ-\circ$,
 des 4,5-Benztropons (II) $\circ-\circ-\circ$
 und des 2,7-Dimethyl-4,5-benztropons (III) $\bullet-\bullet-\bullet$.

Extrapoliert man die in Funktion des pH der Grundlösung aufgetragenen Halbstufenpotentiale $E_{1/2}^{(1)}$ auf den pH Null, so erhält man ein für die Primärreaktion A charakteristisches Halbstufenpotential, das im folgenden mit $E_{1/2}^{(1)0}$ bezeichnet ist.

Im stärker alkalischen Gebiet ($\text{pH} > 10$) sind die Polarogramme schwieriger zu deuten. Während sich bei I, II und III der auch bei den aromatischen Aldehyden beobachtete Übergang des vom pH linear abhängigen Halbstufenpotentials $E_{1/2}^{(1)}$ in ein pH-unabhängiges Halbstufenpotential $E_{1/2}^{(1)*5}$)⁸⁾ feststellen lässt – entsprechend der potentialbestimmenden Primärreaktion B – fehlt dieser Übergang bei den



Verbindungen IV(n), die lediglich im Bereich pH 8 bis 10 einen Knick in der sonst linearen Abhängigkeit des Halbstufenpotentials $E_{1/2}^{(1)}$ vom pH aufweisen und die auch im stark basischen Bereich kein pH-unabhängiges Halbstufenpotential besitzen. In jenem pH-Bereich, der dem

⁸⁾ L. Holleck & H. Marsen, Z. El. Chem. 57, 301, 944 (1953).

Knick entspricht, sind die Polarogramme meist stark deformiert und somit schlecht oder gar nicht auswertbar.

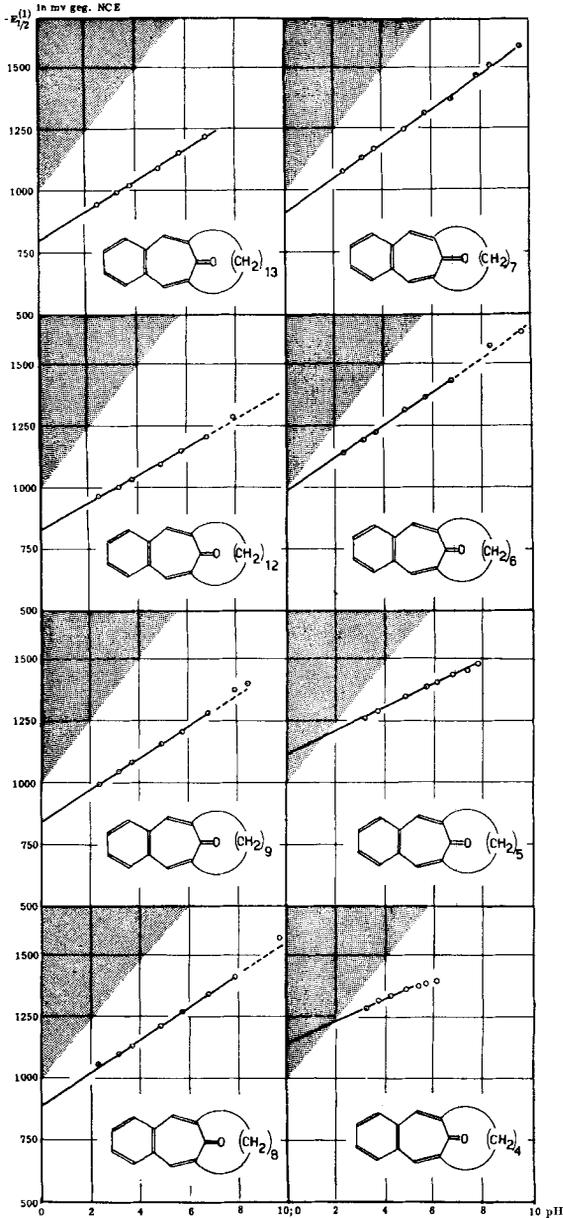


Fig. 2.

Halbstufenpotentiale der 2,7-Polymethylen-4,5-benzotropone IV(n).
Der schattierte Bereich bedeutet das Gebiet der Wasserstoffabscheidung.

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 iR korrigiert und verstehen sich in V gegenüber NCE. Die Diffusionsströme verstehen sich in μ Amp. Die Konzentration der Lösungen beträgt $5,00 \cdot 10^{-4}$ -m.⁹⁾ Die Halbstufenpotentiale dieser Tabelle sind mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,008$ V behaftet, die Diffusionsströme mit einem solchen von $\pm 0,07 \mu$ Amp. Die Zeichen „G“ und „Ty“ deuten auf die Verwendung von Gelatine bzw. Tylose zur Maximumunterdrückung hin.

pH	4,5-Benztropon (II)				2,7-Dimethyl-4,5-benztropon (III)				
	1. Stufe		2. Stufe		1. Stufe		2. Stufe		
	$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$	$-E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$i_d^{(2)}$	$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$	$-E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$i_d^{(2)}$	
2,35	0,789	1,53			0,861	0,97			
3,15	0,838	1,52			0,933	0,96			
3,68	0,883	1,28			1,010 ¹⁰⁾	1,06 ¹⁰⁾			G
4,84	0,956	1,14			1,064	1,06			G
5,70	1,013	1,11	1,586	1,14	1,121	1,08			G
6,76	1,078	1,04	1,579	1,12	1,214	1,04			G
7,82	1,156	1,06	1,582	1,08	1,312	1,02			G
8,35	1,194	1,12	1,583	1,08	1,333	0,94	1,619	0,96	G
10,23	1,338	1,80	1,590	1,52	1,483	1,08	1,628	1,09	G
10,94	1,358	1,76	1,581	1,44	1,526	1,34	1,666	1,34	Ty
11,60	1,390	2,02	1,648	1,44	1,532	1,44	1,641	1,44	Ty
12,10	1,393	2,02	1,699	1,46	1,535	1,43	1,642	1,43	Ty
12,50	1,397	2,02	1,698	1,20	1,541	1,41	1,669	1,44	Ty

2,3-Benztropon (I)				
pH	1. Stufe		2. Stufe	
	$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$	$-E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$	$i_d^{(2)}$
2,35	0,722	1,16		
3,15	0,776	1,21		
3,70	0,807	1,16		
4,06	0,837	1,19		
4,95	0,892	1,21		
5,77	0,948	1,19	1,475	1,19
6,35	0,989	1,19	1,476	1,19
7,17	1,038	1,23	1,467	1,33
8,21	1,105	1,19	1,474	1,19
9,51	1,207	1,19	1,477	1,19
10,34	1,262	1,15	1,478	1,19
11,00	1,301	1,15	1,491	1,15
11,85	1,323	1,15	1,520	—
12,50	1,328	1,15		

⁹⁾ Jenen Konzentrationen, die von diesem Standardwert um wenige Proz. abweichen, wurde bei der Berechnung des Diffusionsstromes $i_d^{(i)}$ durch den Faktor $5,00 \cdot 10^{-4}$ m/C Rechnung getragen. Vgl. aber 2,7-Octamethylen-4,5-benztropon. ¹⁰⁾ pH = 4,13.

Tabelle I (Fortsetzung).

2,7-Tetramethylen-4,5-benzotropion (IV(4))			
pH	$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$	
3,18	1,286	2,39	G
3,70	1,318	2,28	G
4,20	1,340	2,00	G
4,80	1,362	1,56	G
5,37	1,379	0,85	G
5,65	1,388	0,63	G
6,08	1,400	0,34	G

2,7-Pentamethylen-4,5-benzotropion (IV(5))			
pH	$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$	
3,18	1,264	2,13	G
3,70	1,299	2,18	G
4,80	1,351	2,13	G
5,68	1,397	1,95	G
6,12	1,414	1,91	G
6,75	1,442	1,42	G
7,36	1,460	0,85	G
7,78	1,485	0,54	G
8,26	keine Stufe		G

2,7-Hexamethylen-4,5-benzotropion (IV(6))				2,7-Heptamethylen-4,5-benzotropion (IV(7))			2,7-Octamethylen-4,5-benzotropion ¹¹⁾ (IV(8))	
pH	$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$		$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$		$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$
2,35	1,138	1,40		1,080	1,59		1,058 ¹²⁾	1,61
3,15	1,185	1,44		1,138	1,60		1,100	1,71
3,68	1,217	1,32	G	1,172	1,46	G	1,130	1,58
4,84	1,309	1,46	G	1,246	1,46	G	1,214	1,68
5,70	1,364	1,56	G	1,315	1,48	G	1,271	1,54
6,76	1,427	1,52	G	1,372	1,46	G	1,341	1,64
7,82	¹³⁾		G	1,470 ¹²⁾	1,82	G	1,411 ¹⁴⁾	0,82
8,35	1,574	2,12	G	1,513 ¹²⁾	1,90	G	—	—
9,63	1,629	2,12	G	1,591	2,14	G	1,575	2,05
10,23	1,639	2,20	G	1,627	2,23	G	—	—
10,94	1,663	2,12	G	1,635	2,42	G	—	—
11,60	1,687	2,14	G	1,660	2,40	G	—	—
12,10	1,705	2,06	G	1,686	2,42	G	—	—
12,50	1,722	2,06	G	1,686	2,42	G	—	—

Über die Diffusionsströme i_d lassen sich in Anbetracht der relativ grossen Fehlergrenzen nur die folgenden allgemeinen Angaben machen: Im Gegensatz zu IV (4) und IV (5), deren Diffusionsströme $i_d^{(1)}$ mit wachsendem pH ständig abnehmen und bei pH 6,5 bzw. 8 vollständig verschwinden, weisen die übrigen Benzotropone im sauren und schwach

¹¹⁾ Wegen Substanzmangel wurden diese Messungen bei einer Konzentration von $1,46 \cdot 10^{-4}$ -m. und einer Empfindlichkeit des Schreibers von $0,1 \mu\text{Amp/cm}$ aufgenommen und die Werte auf eine Konzentration von $5,00 \cdot 10^{-4}$ -m. umgerechnet; die durch die Änderung der Empfindlichkeit bedingte Potentialverschiebung wurde dabei berücksichtigt.

¹²⁾ Deformierte Stufe; Werte ungenau.

¹³⁾ Auswertung des Polarogramms nicht möglich.

¹⁴⁾ Eine undeutliche zweite Stufe bei ca. $-1,6$ V erkennbar.

Tabelle I (Schluss).

pH	2, 7-Nonamethylen-4, 5-benztropon (IV) (9)			2, 7-Dodecamethylen-4, 5-benztropon ¹⁵⁾ (IV) (12)			2, 7-Tridecamethylen-4, 5-benztropon ¹⁵⁾ (IV) (13)		
	$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$		$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$		$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)}$	$i_d^{(1)}$	
2,35	0,996	1,20		0,966	1,24		0,944	1,11	
3,15	1,050	1,21		1,005	1,29	Ty	0,995	1,18	
3,68	1,083	1,23		1,033	1,32	Ty	1,023	1,01	
4,84	1,160	1,20		1,095	1,12	Ty	1,089	1,78	G
5,70	1,209	1,21	G	1,150	1,16	Ty	1,150	0,85	G
6,76	1,289	1,15	G	1,214	0,96	Ty	1,222	0,96	G
7,82	1,379 ¹⁶⁾	1,13	G	1,290 ¹⁶⁾	1,07	Ty	¹⁷⁾		G
8,35	1,408 ¹⁶⁾	1,14	G	³⁾		G	¹⁷⁾		G
10,23	1,552	1,60	G	1,541 ¹⁶⁾	1,32	G	¹⁷⁾		G
10,94	1,603	1,61	G	1,584 ¹⁶⁾	0,98	G	—	—	—
11,60	1,619	1,61	G	1,605 ¹⁶⁾	1,11	G	1,63 ¹⁶⁾	0,6	G
12,10	1,626	1,61	G	1,622	1,28	G	—	—	—
12,50	1,640	1,62	G	1,649	1,23	G	1,68 ¹⁶⁾	0,8	G

Tabelle II.

Charakteristische Halbstufenpotentiale¹⁸⁾.

	Verbindung	$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)o}$	$\frac{-\partial E_{\frac{1}{2}}^{(1)}}{\partial \text{pH}}$	$-E_{\frac{1}{2}}^{(1)*}$	$-E_{\frac{1}{2}}^{(2)}$
I	2,3-Benztropon	0,561	0,067	1,326	1,475
II	4,5-Benztropon	0,631	0,067	1,394	1,584
III	2,7-Dimethyl-4,5-benztropon . . .	0,679	0,079	1,536	1,624
IV (4)	2,7-Tetramethylen-4,5-benztropon .	1,142	0,046		
IV (5)	2,7-Pentamethylen-4,5-benztropon .	1,124	0,047		
IV (6)	2,7-Hexamethylen-4,5-benztropon .	0,977	0,068		
IV (7)	2,7-Heptamethylen-4,5-benztropon .	0,925	0,067		
IV (8)	2,7-Octamethylen-4,5-benztropon .	0,883	0,068		
IV (9)	2,7-Nonamethylen-4,5-benztropon .	0,842	0,065		
IV (12)	2,7-Dodecamethylen-4,5-benztropon	0,828	0,056		
IV (13)	2,7-Tridecamethylen-4,5-benztropon	0,793	0,062		

alkalischen Gebiet einen mehr oder weniger konstanten Diffusionsstrom auf, der aber im Gebiet zwischen pH 8 und 10 sprunghaft bis zum 1½ bis 2-fachen Wert ansteigt. Bei den zweistufigen Polarogrammen wachsen die beiden Stufen gleichzeitig an. Hingegen weist

¹⁵⁾ In den schwächer sauren und alkalischen Puffern trübten sich die Lösungen infolge teilweisem Ausfallen von Substanz. Die für den Diffusionsstrom erhaltenen Werte sind deshalb sehr unzuverlässig.

¹⁶⁾ Leicht deformierte Stufe, Auswertung ungenau.

¹⁷⁾ Stark deformierte Stufe, Auswertung unmöglich.

¹⁸⁾ Alle Halbstufenpotentiale verstehen sich in V gegen NCE.

die logarithmische Analyse auch bei den Polarogrammen im stark alkalischen Gebiet auf die potentialbestimmende Einlagerung von jeweils nur einem Elektron.

Die in der Tab. II unter $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ zusammengefassten charakteristischen Halbstufenpotentiale der Verbindungen IV(n) weisen den zu erwartenden Gang mit dem Parameter n auf. Je kleiner n ist, umso negativer fällt das charakteristische Halbstufenpotential aus, d. h. um so schwerer reduzierbar wird die entsprechende Verbindung. Diese Auswirkung der in der Reihe IV(13) bis IV(4) zunehmenden Behinderung der Koplanarität zwischen Benzolkern und Tropyliumsystem⁴⁾ auf das charakteristische Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ steht in Übereinstimmung mit der theoretischen Erwartung und liefert somit ihrerseits eine Bestätigung der in den vorangehenden Arbeiten¹⁾⁴⁾¹⁹⁾ gezogenen Schlussfolgerungen bezüglich der Geometrie der Verbindungen IV(n).

Das Halbstufenpotential $E_{\frac{1}{2}}^{(1)0}$ von III liegt, bedingt durch den Einfluss der beiden Methylgruppen in Stellung 2 und 7 um ca. 0,05 V negativer als das entsprechende Potential von II, während jenes von IV(13) um etwa 0,16 V negativer liegt. Diese beträchtliche zusätzliche Reduktionserschwerung in IV(13) relativ zu III ist wohl zum grössten Teil auf eine analoge sterische Hinderung der Solvataion der Hydroxylgruppe in dem V entsprechenden Radikal zurückzuführen, wie sie für die konjugate Säure der Verbindung IV(13) im Teil III⁴⁾ angenommen worden war.

Auf einen Vergleich der vorliegenden Daten mit theoretisch berechenbaren Grössen soll in einer späteren Arbeit eingegangen werden.

Wir danken Herrn *R. Gerdil* für die Ausführung der polarographischen Messungen am 2,3-Benzotropone.

SUMMARY.

The polarographic half wave potentials of 2,3-benzotropone, 4,5-benzotropone, 2,7-dimethyl-4,5-benzotropone and 2,7-polymethylene-4,5-benzotropone have been determined. The half wave potentials of the latter series of compounds support the conclusions drawn in previous publications concerning their stereochemistry.

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

¹⁹⁾ *R. W. Schmid, Else Kloster-Jensen, E. Kováts & E. Heilbronner, Helv. 39, 806 (1956).*