

Wenn die aus Fig. 3 entnommenen CMC-Werte als Funktion der Zahl der Äthylenoxid-Einheiten pro Tensid-Molekel ( $R$ ) aufgetragen werden (Fig. 4), kann ebenfalls, wie bei den NP-R<sup>6)</sup>, eine Gleichung vom Typ  $\ln(\text{CMC}) = A R + B$  befriedigt werden, allerdings mit anderen Werten der Konstanten. Damit scheint die Ähnlichkeit der beiden Molekelarten sich auch auf den Mizellenaufbau auszuwirken. Andererseits müssen aber, wie das schon ausdrücklich betont wurde<sup>18)</sup>, die starken elektrostatischen Wechselwirkungen bei ionogenen Tensiden zu einer anderen Art von Mizellen führen, als es bei einer NP-R-Mizelle der Fall ist. Die Verschiedenheit der Natur der Trübungspunkte bei NP-R- und NP-R-S-Lösungen lässt das deutlich erkennen.

Es sei noch bemerkt, dass die Verschiebung des Trübungspunktes bzw. die Änderung der Grösse der nicht-ionogenen Mizellen durch Zugabe von ionogenen Tensiden<sup>19)</sup> eine weitgehende Analogie mit dem eben Diskutierten vermuten lässt: es bilden sich anstatt Mischmizellen<sup>20)</sup> zwar einheitliche Mizellen, welche eine gewisse Ähnlichkeit mit ihren nicht-ionogenen Analoga beibehalten haben, aber deren wesentliche Natur doch vorwiegend von ihrem ionogenen Charakter abhängt.

#### SUMMARY

The critical micelle concentration of detergents composed of ethoxylated nonylphenyl sulfates has been determined by the surface tension method. Although the effect of ethylene oxide chain length on the critical micelle concentration follows a linear expression similar to that of non-ionic detergents, the influence of temperature on the cloud point suggests a basic difference between the micelles of ethoxylated nonylphenols and those of their sulfates.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT Basel,  
Zentrale für Applikationstechnik

<sup>18)</sup> I. REICH, *J. phys. Chemistry* 60, 257 (1956); C. A. J. HOEVE & G. C. BENSON, *ibid.* 61, 1149 (1957).

<sup>19)</sup> K. KURIYAMA, H. INOUE & T. NAKAGAWA, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* 183, 68 (1962).

<sup>20)</sup> T. NAKAGAWA & H. INOUE, *Nippon Kagaku Zasshi* 78, 636 (1957).

## 18. Potentiometrische, polarographische und Elektronenspinresonanz Untersuchungen alkalischer Lösungen von Natriumdithionit

von B. Miličević und G. Eigenmann

(28. XI. 62)

**1. Einleitung.** – Wie es Arbeiten über die Geschwindigkeit des Austausches von <sup>33</sup>S zwischen SO<sub>2</sub> und Dithionit-Ionen<sup>1)</sup>, RAMAN-<sup>2)</sup> und RÖNTGEN-Untersuchungen<sup>3)</sup> sowie die Kinetik der Luftoxydation von Dithionit-Lösungen<sup>4)</sup> erwarten liessen, existiert in wässrigen Dithionit-Lösungen das Radikal-Ion SO<sub>2</sub><sup>•-</sup>:

<sup>1)</sup> H. B. VAN DER HEIJDE, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 72, 95 (1953).

<sup>2)</sup> A. SIMON & H. KÜCHLER, *Z. anorg. allg. Chem.* 260, 161 (1949).

<sup>3)</sup> J. D. DUNITZ, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 878 (1956).

<sup>4)</sup> R. G. RINGER, T. P. GORDON, D. M. MASON, R. R. SAKAIDA & W. H. CORCORAN, *J. phys. Chemistry* 64, 573 (1960).

Ein Radikal wurde durch Elektronenspinresonanz-Spektren sowohl in Lösung<sup>5)</sup> als auch in festem Natriumdithionit<sup>6)</sup> nachgewiesen, wobei in der Festsubstanz dessen Konzentration durch Befeuchten mit Wasser oder Alkohol oder durch X-Bestrahlung<sup>7)</sup> erhöht wird.

Auf die Möglichkeit, die Polarogramme von alkalischen Dithionit-Lösungen<sup>8)</sup> durch die Annahme einer in der Elektrodenumgebung ablaufenden Reaktion  $S_2O_4^{2-} \rightarrow 2 SO_2^{-}$  zu erklären, wurde schon hingewiesen<sup>9)</sup>, wobei allerdings für das potentiometrische Verhalten des Dithionit-Ions<sup>10)</sup> eine Deutung im erwähnten Sinne noch fehlt.

**2. Versuchsergebnisse.** – 2.1. *Potentialmessungen.* Das Redoxpotential zwischen einer blanken Platinelektrode und einer gesättigten Kalomelektrode stellt sich in alkalischen Dithionit-Lösungen relativ langsam ein. Bei vor Luftoxydation geschützten Lösungen kann man auch nach zwei Stunden noch nicht stabile Werte erreichen; dagegen kann bei Luftzutritt anhand der Zeit-Potential-Kurven der Zerfall des Reduktionsmittels verfolgt werden (Fig. 1). Vom ersten Kurvenminimum an ändert sich das Redoxpotential zuerst nur verhältnismässig langsam, um dann mit einem plötzlichen grossen Sprung die vollkommene Oxydation des Dithionits anzuzeigen. Die Anwesenheit von Alkoholen hat dabei einen merklich beschleunigenden Einfluss auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Dithionits.

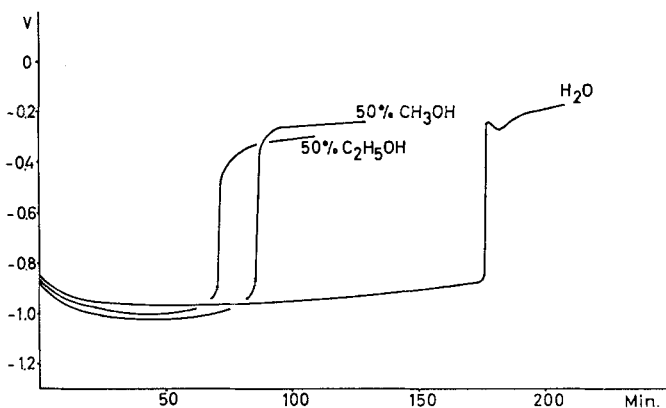


Fig. 1. Potentiometrische Verfolgung der Luftoxydation von Dithionit in alkalischen wässrigen Lösungen bei 50°

2.2. *Polarogramme.* Bei alkalischen Dithionit-Lösungen können drei polarographische Wellen registriert werden – zwei anodische und eine kathodische (Fig. 2). Die beiden anodischen Wellen sollten zusammen diffusionskontrolliert sein<sup>8)</sup> und

<sup>5)</sup> R. G. RINKER, T. P. GORDON, D. M. MASON, W. H. CORCORAN, J. physic. Chemistry 63, 302 (1952).

<sup>6)</sup> W. G. HODGSON, A. NEAVES & C. A. PARKER, Nature 178, 489 (1956).

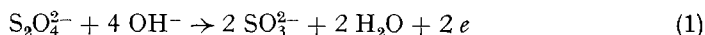
<sup>7)</sup> H. C. CLARK, A. HORSFIELD & M. C. R. SYMONS, J. chem. Soc. 1961, 7.

<sup>8)</sup> W. FURNESS, J. Soc. Dyers Colourists 66, 270 (1950).

<sup>9)</sup> V. ČERMÁK, Chem. Zvesti 8, 714 (1954).

<sup>10)</sup> W. G. McMILLAN JR., J. D. ROBERTS & C. D. CORYELL, J. Amer. chem. Soc. 64, 398 (1942).

der Oxydation des Dithionit-Ions zum Sulfit-Ion (1) entsprechen. Wenn das Dithionit der Luftoxydation unterworfen wird (sukzessives Auskochen der Lösung



im offenen Gefäss), ist eine Verkleinerung aller drei Wellen zu beobachten (Fig. 2). Dagegen bewirkt die Anwesenheit von Äthanol in steigender Konzentration (Fig. 3)

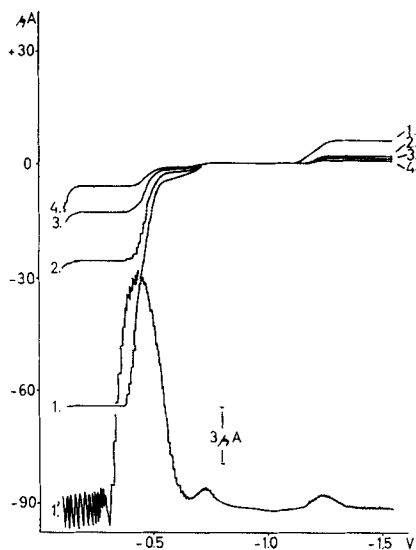


Fig. 2. Polarogramme von alkalischen Dithionit-Lösungen bei 20°

Ungedämpfte «Peak Current»-Polarogramme: 1. von frisch zubereiteter Dithionit-Lösung; 2., 3. und 4. von derselben Lösung, nur nach einmaligem, zweimaligem bzw. dreimaligem Auskochen im offenen Gefäss. 1'. «Derivative»-Polarogramm der Lösung 1.

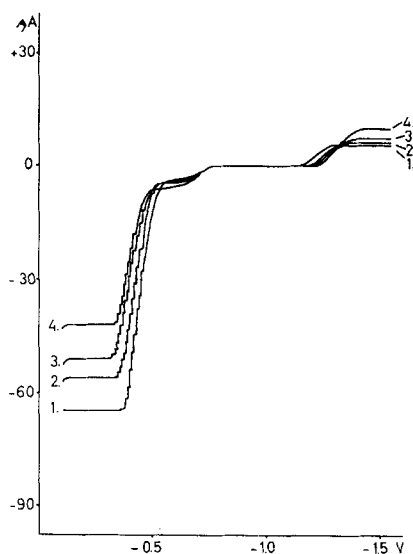


Fig. 3. Einfluss der Äthanol-Zugabe auf die Dithionit-Polarogramme

1. Wässrige Dithionit-Lösung; 2., 3. und 4. Dithionit-Lösungen mit 10, 25 bzw. 50 % Äthanol.

eine merkliche Vergrößerung der kathodischen Welle sowie eine proportionale Vergrößerung der kleineren der anodischen Wellen, jedoch eine Verkleinerung der anderen anodischen Welle. Temperaturerhöhung (Fig. 4) wirkt sich analog, jedoch viel deutlicher auf die Polarogramme aus. Dabei haben die Temperaturkoeffizienten sehr grosse Werte und haben ausserdem für die beiden anodischen Wellen umgekehrte Vorzeichen. Es ist somit gleich zu vermuten, dass die Wellen nicht reine Diffusionsströme im Sinne der ILKOVIČ-Gleichung<sup>11)</sup> angeben.

2.3. *Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektren.* Für alkalische und neutrale Lösungen von Dithionit ergab sich das schon beobachtete Signal<sup>6)</sup>, und zwar in beiden Fällen mit derselben Absorptionsintensität (Fig. 5b). Vierminütiges Auskochen

<sup>11)</sup> Vgl. z. B.: I. M. KOLTHOFF & J. J. LINGANE, *Polarography*, Intersci. Publ., New York, London 1952.

einer alkalischen Lösung von Dithionit verminderte die Intensität der Absorption auf  $\frac{1}{3}$ . Anwesenheit von Alkohol in steigenden Konzentrationen bewirkte dagegen eine Erhöhung der Absorptionsintensität (Fig. 5c). Analog wie beim  $\text{SO}_2^{\cdot-}$ -Radikal<sup>12)</sup> konnte bei alkalischen Lösungen von Dithionit bei entsprechender Verstärkung des EPR-Signals eine Hyperfeinaufspaltung in vier Linien, bedingt durch das zu 0,74% vorkommende  $^{33}\text{S}$ -Isotop (Kernspin-Quantenzahl  $\frac{3}{2}$ ), registriert werden (Fig. 5a).

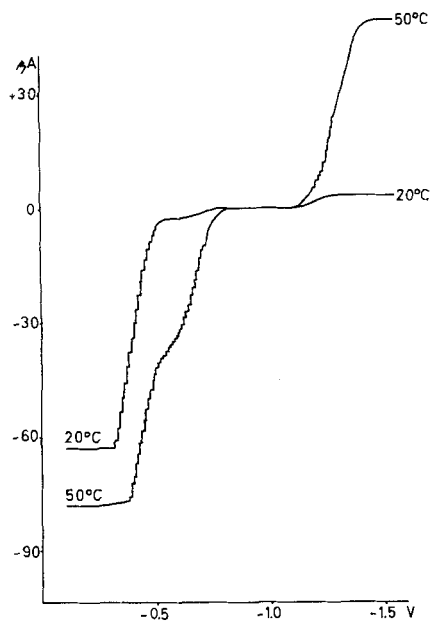


Fig. 4. Temperatur-Einfluss auf die Dithionit-Polarogramme

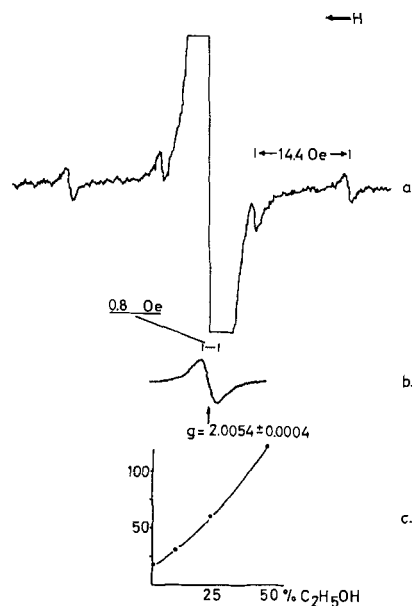


Fig. 5. ESR-Spektren von Dithionit-Lösungen

- Lösung enthaltend ca. 0,4 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  in 0,1N NaOH. Hauptsignal sehr stark verstärkt, Genauigkeit der  $^{33}\text{S}$ -Aufspaltung  $\pm 0,2$  Oe.
- Lösung enthaltend ca. 0,01 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  in 0,1N NaOH. Die Linienbreite wird mit zunehmender Alkoholkonzentration kleiner.
- Einfluss der Alkoholkonzentration auf die relative Signalthöhe. 0,01 M  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  in 0,1N NaOH.

Dadurch lässt sich das ESR-Signal eindeutig als dasjenige eines Schwefel enthaltenden Radikals deuten. Zu demselben Ergebnis sind auch andere Autoren<sup>13)</sup> gekommen, und das  $\text{SO}_2^{\cdot-}$ -Radikal wird von ihnen eingehender diskutiert werden.

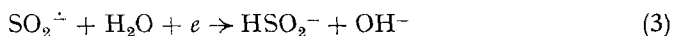
<sup>12)</sup> G. W. CHANTRY, A. HORSFIELD, J. R. MORTON, J. R. ROWLANDS & D. H. WHIFFEN, *Mol. Physics* 5, 232 (1962).

<sup>13)</sup> A. HORSFIELD, priv. Mitteilung, wird in *J. chem. Soc.* veröffentlicht werden.

**3. Diskussion der Versuchsergebnisse.** – Die Korrelation der aus den ESR-Spektren zu entnehmenden Verschiebung des Gleichgewichtes (2) in Anwesenheit

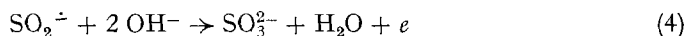


von Äthanol zugunsten des freien  $\text{SO}_2^{\cdot -}$ -Radikal-Ions mit den polarographischen Daten erlaubt es, der kathodischen Welle in Dithionit-Polarogrammen die Reduktion des  $\text{SO}_2^{\cdot -}$ -Radikal-Ions zuzuordnen. Es kann angenommen werden, dass dabei nach (3) das Sulfoxylat-Ion gebildet wird. Dieser Reaktionsverlauf an der Quecksilbertropf-

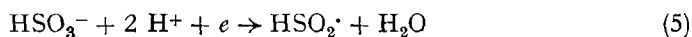


elektrode stimmt auch mit dem polarographischen Verhalten von alkalischen Thioharnstoffdioxid-Lösungen bei erhöhter Temperatur überein. Bekanntlich<sup>14)</sup> zerfällt Thioharnstoffdioxid bei diesen Bedingungen zur Sulfoxylsäure, und im Polarogramm ist auch tatsächlich bei demselben Wert des Mittelpotentials eine Welle zu finden.

Der bis zur Zeit nicht gedeuteten kleineren anodischen Welle wäre entsprechend die Redoxreaktion (4) zuzuordnen, womit diese Welle wegen des Gleichgewichts (2)



einen sog. kinetischen Strom<sup>15)</sup> anzeigen sollte. Die grössere anodische Welle, die dann der Redoxreaktion (1) entsprechen würde, konnte deswegen ebenfalls der ILKOVIČ-Gleichung nicht genügen, sondern nur beide Wellen zusammen, wie das gefunden worden ist<sup>8)</sup>. In sauren Medien sollte weiter nach (4) ein protoniertes  $\text{SO}_2^{\cdot -}$ -Radikal erwartet werden. Die kathodische Welle von Sulfit in sauren Lösungen, für welche die Redoxreaktion (5) angenommen wird<sup>16)</sup>, entspricht auch tatsächlich



der diskutierten anodischen Welle von Dithionit.

Das von alkalischen Lösungen des Dithionits angezeigte Redoxpotential ist demnach auf die Redoxreaktion (4) zurückzuführen, welche ihrerseits durch das (von der Temperatur und von Zusätzen abhängige) Gleichgewicht (2) auch mit der Dithionit-Konzentration im Zusammenhang steht.

Der Verlauf der Zeit-Potential-Kurven ist auf Grund der obigen Ergebnisse wie folgt zu verstehen: die Redoxpotentialänderung ist während der Anwesenheit der Dithionit-Ionen relativ klein, da das in der Redoxreaktion (4) verbrauchte  $\text{SO}_2^{\cdot -}$ -Radikal-Ion (das eigentliche Reduktionsmittel) ständig aus dem Gleichgewicht (2) nachgeliefert wird und seine Konzentration demnach nur mit  $\sqrt{[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]}$  langsam abnimmt. Erst wenn die Dithionit-Ionen erschöpft sind und keine neuen  $\text{SO}_2^{\cdot -}$ -Radikal-Ionen gebildet werden können, ändert sich das Potential sprunghaft. Während der Anwesenheit der  $\text{SO}_2^{\cdot -}$ -Ionen ist also das Redoxpotential nach der Stabilisierung praktisch unabhängig von der Dithionit-Konzentration und der Temperatur (vgl. Fig. 2 und 4).

Es sei zuletzt auch noch bemerkt, dass die seit einiger Zeit in Entwicklung stehenden Bemühungen zur automatischen Steuerung von Küpenbädern durch

<sup>14)</sup> P. KRUG, J. Soc. Dyers Colourists 69, 606 (1953).

<sup>15)</sup> Vgl. z. B.: O. H. MÜLLER, Polarography, in WEISSBERGERS «Physical Methods in Organic Chemistry», Intersci. Publ. Inc., New York 1959, S. 3190.

<sup>16)</sup> I. M. KOLTHOFF & C. S. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 63, 2818 (1941); V. ČERMAK, Collection czechoslov. chem. Commun. 23, 1471, 1871 (1958).

Redoxpotential-Messungen<sup>17)</sup> anhand der vorgetragenen Ergebnisse als wenig aussichtsvoll zu bezeichnen sind. Man kann sich vorstellen, dass amperometrische Methoden zum selben Zweck geeigneter wären.

**4. Experimentelles.** – Die Redoxpotential-Registrierung wurde mittels eines Radiometer Titrators TT1 und eines an ihn gekoppelten VARICORD-43-Schreibers durchgeführt.

Die Polarogramme wurden auf dem Radiometer-Polariter PO4 aufgenommen.

Die ESR-Spektren wurden mit einem VARIAN V 4500 A EPR-Spektrometer mit 100 kHz Feldmodulation aufgenommen. Die Berechnung der Linienbreite, des  $g$ -Wertes sowie der <sup>33</sup>S-Aufspaltung erfolgte durch Vergleichsmessungen mit Lösungen von Peroxylamin-disulfonat, welche in einer Kapillare an der Absorptionszelle aussen befestigt wurden. Dabei fiel die Linie des Dithionits praktisch mit der mittleren Linie des Peroxylamin-disulfonats zusammen. Der Berechnung wurde ein  $g$ -Wert von 2,0054 und eine N-Aufspaltung von 13,0 Oersted zugrunde gelegt.

Alle Messungen sind bei 20° oder 50° ± 0,1° durchgeführt.

Das verwendete technische Natriumdithionit hat sich gegenüber dem Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> für analytische Zwecke MERCK polarographisch als 93-proz. erwiesen.

Die verwendeten Lösungen waren 10<sup>-2</sup>M in bezug auf Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und 10<sup>-1</sup> bzw. 5 · 10<sup>-1</sup>M in bezug auf NaOH bei potentiometrischen und polarographischen Messungen. Für die ESR-Spektren wurden Lösungen verwendet, die 10<sup>-2</sup>M Lösungen an Dithionit und 10<sup>-1</sup>M an NaOH waren.

Wir danken Herrn Prof. HUBER vom physikalischen Institut der Universität Basel für die Möglichkeit der Aufnahme der ESR-Spektren sowie Herrn Dr. LOELIGER für deren Messung und die Berechnungen.

#### SUMMARY

Polarographic, potentiometric and ESR investigations of alkaline solutions of sodium dithionite show that the SO<sub>2</sub><sup>•-</sup> radical ion is responsible for the low redox potential of these solutions. The cathodic wave in the polarograms is due to the reduction of this radical to the sulfoxylate ion while the small anodic wave is that of the oxidation of the SO<sub>2</sub><sup>•-</sup> radical to sulfite ion. Time-potential curves of these solutions during airoxidation are explained in terms of the equilibrium between the dithionite ion and the above radical ion.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT Basel,  
Zentrale für Applikationstechnik

<sup>17)</sup> D. E. MARNON, Amer. Dyestuff Reporter 41, 292 (1952); J. RATH, Melliand Textilber. 33, 862 (1952); S. HAFENRICHTER, Textil-Rundschau 71, 255 (1956); usw.

## 19. Über die Synthese einer Modellverbindung mit dem Chromophor der Toxiferine<sup>1)</sup>

1. Mitteilung über Indole, Indolenine und Indoline

von **Karl Bernauer**

(1. XII. 62)

Die Calebassen-Alkaloide C-Dihydrotoxiferin (I), C-Alkaloid-H (Ia) und C-Toxiferin-I (Ib) zeichnen sich dadurch aus, dass sie leicht teils lichtkatalysierte, teils säure- oder säure-basekatalysierte Oxydationsreaktionen eingehen, in deren Verlauf ihr achtgliedriger zentraler Ring entweder durch eine C–C-Bindung oder durch ein

<sup>1)</sup> Vom Verfasser auszugsweise an der Sommertagung der Schweizerischen chemischen Gesellschaft am 23. 9. 61 in Biel vorgetragen.