

BIBLIOGRAPHY

- [1] *A. F. Thomas*, J. Amer. chem. Soc. *91*, 3281 (1969).
- [2] *A. F. Thomas & M. Ozainne*, J. chem. Soc. *1970* (C), 220.
- [3] *A. F. Thomas*, Chem. Commun. *1969*, 1657.
- [4] *R. K. Hill & M. E. Synerholm*, J. org. Chemistry *33*, 925 (1968).
- [5] *R. K. Hill & A. G. Edwards*, Tetrahedron Letters *1964*, 3239; *H. L. Goering & W. I. Kimoto*, J. Amer. chem. Soc. *87*, 1748 (1965).
- [6] *R. K. Hill & N. W. Gilman*, Chem. Commun. *1967*, 619.
- [7] *A. F. Thomas & M. Ozainne*, Chem. Commun. *1969*, 46.
- [8] *G. Wittig & H.-D. Frommheld*, Chem. Ber. *97*, 3548 (1964).
- [9] cf. *G. Büchi & H. Wüest*, Helv. *50*, 2440 (1967).
- [10] *G. Büchi*, personal communication.
- [11] *G. Ohloff, G. Uhde & K. H. Schulte-Elte*, Helv. *50*, 561 (1967).
- [12] *S. Schroeter & E. L. Eliel*, J. org. Chemistry *30*, 1 (1965), give a summary of all necessary information concerning the stereochemistry of the carvone reduction products.
- [13] *R. Tiollais*, Bull. Soc. chim. France *1947*, 708.

133. Die Tautomeriegleichgewichte von Dihydrochinoxalinen

von **M. Schellenberg**

Forschungsabteilung der *CIBA Photochemie AG*, Fribourg

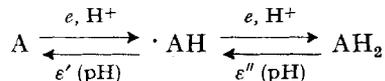
(14. V. 70)

Summary. The primary product of the two step reduction of 2-phenylquinoxaline is the 1,4-dihydrocompound which undergoes a tautomeric rearrangement to the thermodynamically more stable 1,2-dihydro-3-phenylquinoxaline. The 1,4-dihydro compound is an extremely reactive reducing agent whereas the 1,2-dihydro form is almost inert against oxidizing agents. Both dihydro forms are in a kinetically hindered equilibrium. The rearrangement requires a transfer of a proton from a nitrogen to a carbon atom and is therefore relatively slow even at pH 0.

The 1,2-dihydro compound cannot take part in redox reactions directly. If this compound is oxidized, the rate determining step is always the reversed tautomeric rearrangement.

The effect of the kinetics of the tautomeric rearrangement on the polarographic behavior of the 2-phenylquinoxaline system is discussed.

1. Einleitung. – Wie alle 1,4-Diazine bilden Chinoxaline zweistufige Redoxgleichgewichte. Die relevanten Redox- und Protonierungsreaktionen sind in [1] summarisch besprochen worden. Allgemein kann ein Chinoxalin (A) durch Aufnahme eines Wasserstoffatoms in ein Radikal (AH) und dieses durch Aufnahme eines weiteren Wasserstoffatoms in ein Dihydrochinoxalin (AH₂) übergehen.



Die üblichen Methoden zur Ermittlung der Normalpotentiale (ε' und ε'') eines derartigen Redoxsystems sind Potentiometrie und Polarographie. Beide Verfahren müssen bei völlig reversiblen Systemen und nach Kompensation aller möglichen Fehler zu identischen Resultaten führen.

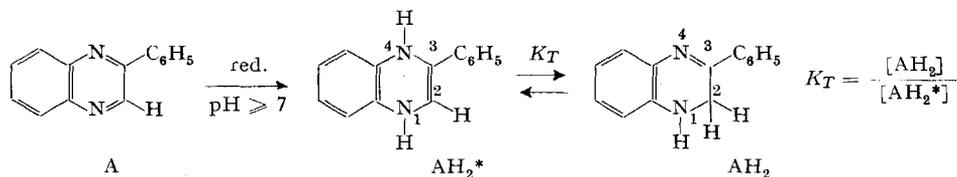
Diese Anforderung wird von der überwiegenden Mehrzahl der Chinoxaline nicht erfüllt. Bei pH 0 findet man mit beiden Messverfahren übereinstimmende Werte für ϵ' , während die Ergebnisse für ϵ'' im allgemeinen stark differieren. Da die Radikalbildungskonstante K_R direkt mit der Differenz $\epsilon' - \epsilon''$ zusammenhängt, unterscheiden sich die potentiometrisch und polarographisch ermittelten Werte für diese Konstante ebenfalls stark.

$$K_R = \frac{[\text{AH}]^2}{[\text{A}] \cdot [\text{AH}_2]} = \exp. \{(\epsilon' - \epsilon'') \cdot F/RT\}$$

Die aus potentiometrischen Titrationskurven entnommenen Werte für ϵ'' sind positiver als die polarographisch ermittelten, d. h. die potentiometrische Messung zeigt eine wesentlich geringere Stabilität des Radikals an als das polarographische Verfahren.

Diese beim grössten Teil der Chinoxaline zu beobachtende Diskrepanz hat uns veranlasst, vorerst ein ausgewähltes System, nämlich das des 2-Phenylchinoxalins (PC), im Detail zu untersuchen. Diese Substanz ist einfach zugänglich und hat den Vorteil, dass auch eine einfache Synthese für die entsprechende 1,2-Dihydroverbindung bekannt ist [2]. Die in neutraler Lösung relativ stabile gelbe 1,2-Dihydrostufe geht beim Ansäuern in eine tief braunrote protonierte Form über, die weit oxydationsempfindlicher ist als die ungeladene Verbindung.

2. Eigenschaften der beiden tautomeren Formen von Dihydrophenylchinoxalin. – Wird PC(A)¹⁾ bei pH 0 mit beispielsweise CrSO₄ reduziert, so erhält man die reine 1,2-Dihydrostufe (AH₂). Die Oxydation von AH₂ führt bei pH 0 zu reinem A. Wird die Reduktion von A bei pH ≥ 7 durchgeführt (mit Cr^{II}-EDTA-Komplex oder mit amalgamiertem Zink), so erhält man eine orange gefärbte Lösung, deren Eigenschaften stark von jenen von AH₂ abweichen. Diese Lösung enthält praktisch reines 1,4-Dihydrochinoxalin (AH₂*), das thermodynamisch instabil ist und unabhängig vom pH in AH₂ übergeht.



Der Übergang von AH₂* in AH₂ ist säurekatalysiert. Bei pH 0 ist die Umlagerung so rasch, dass AH₂* als primäres Reduktionsprodukt kaum festzustellen ist. Das Tautomeriegleichgewicht liegt unabhängig von der Azidität stark auf der Seite von AH₂, und zwar so weit, dass die Gleichgewichtskonzentration von AH₂* polarographisch und spektroskopisch nicht mehr messbar ist, wenn sich die Lösung im thermodynamisch stabilen Endzustand befindet.

Die beiden Dihydroverbindungen von PC verhalten sich chemisch grundsätzlich verschieden. AH₂* ist unabhängig vom pH ein äusserst aktives Reduktionsmittel, das Azofarbstoffe in homogener Lösung im allgemeinen sehr schnell entfärbt. AH₂

¹⁾ PC ist die Abkürzung für die Verbindung 2-Phenylchinoxalin. A, AH und AH₂ bezeichnen den jeweiligen Redoxzustand des diskutierten Chinoxalins. Bei allen drei Oxydationszuständen kann sich durch Protonenaufnahme bzw. -abgabe der Protonierungsgrad ändern, wobei geladene Teilchen entstehen.

dagegen zeigt im neutralen und alkalischen Bereich praktisch keine reduzierende Wirkung. In einer Lösung vom pH 7,5 z. B. entsteht bei 24stündigem Stehen an der Luft praktisch kein A. In stark saurer Lösung wirkt AH_2 als Reduktionsmittel, das aktive Teilchen ist aber – wie später noch gezeigt wird – AH_2^* , das in beschränktem Ausmass über das Tautomeriegleichgewicht entstehen kann, welches unter diesen Bedingungen relativ mobil ist.

Die Spektren aller relevanten Teilchen sind gemessen worden. Einzig das Spektrum der protonierten 1,4-Dihydrostufe AH_3^{+*} ist unbekannt, da dieses Teilchen im pH-Bereich seiner Existenzfähigkeit sich sehr schnell in die protonierte 1,2-Dihydroform AH_3^+ umlagert. Aus demselben Grund ist auch der pK-Wert von AH_3^{+*} nicht genau bestimmt worden (er liegt zwischen 2 und 3). Das pK von AH_3^+ beträgt in 50-Vol.-proz. Alkohol (Ionenstärke 0–0,1, T = 25°C) 2,6.

3. Darstellung von 1,4-Dihydro-3-phenyl-chinoxalin und Strukturbeweis. –

Die weiter unten diskutierten polarographischen Messungen zeigen, dass A bei pH ≥ 7 in einem Zweielektronenschritt zu AH_2^* reduziert wird, das an der Quecksilbertropf-elektrode nicht mehr weiter reduzierbar ist. Die daher naheliegendste Methode für die präparative Darstellung von AH_2^* ist die elektrochemische Reduktion an einer Quecksilberelektrode. Wird das für die Reaktion notwendige Kathodenpotential von etwa –1000 mV an einer grossflächigen Hg-Elektrode gegenüber einer gesättigten Kalomelektrode eingestellt und für peinlichen Sauerstoffausschluss gesorgt, so kann A in neutraler oder alkalischer Lösung in guter Ausbeute zu AH_2^* reduziert werden.

Da die 1,4-Dihydroverbindung in vielen Lösungsmitteln (insbesondere Alkoholen) wesentlich schlechter löslich ist als A und AH_2 , kann die elektrochemische Reduktion leicht so durchgeführt werden, dass AH_2^* kristallin ausfällt. Die einzige Schwierigkeit bei dieser Herstellungsmethode besteht in der kaum zu unterbindenden Diffusion zwischen Anoden- und Kathodenraum.

Eine präparativ noch einfachere Methode zur Darstellung von AH_2^* besteht in der Reduktion von A durch Zinkamalgame. Dabei wird eine partiell methanolische Lösung von A (in 50–75-proz. CH_3OH , $[A] \sim 5 \cdot 10^{-2} M$), die auf ca. pH 9,2 gepuffert ist, während einiger Minuten intensiv mit Zn/Hg geschüttelt, wobei AH_2^* ausfällt, sich aber leicht in Suspension vom Reduktionsmittel abtrennen lässt. Die orangen Kristalle von AH_2^* sind auch trocken oxydationsempfindlich. Der Gehalt fester Proben nimmt selbst im Vakuum im allgemeinen schnell ab, wobei wir noch nicht wissen, ob sich die Verbindung in A und AH_4 disproportioniert oder ob sie unter H_2 -Abspaltung in A übergeht.

Nachdem wir die Existenz zweier tautomerer Dihydrostufen vermuteten, haben wir zuerst untersucht, ob die Methylenprotonen in AH_2 austauschbar sind. Die NMR.-Spektren von A und AH_2 sind 1966 von *Figueras* [2] beschrieben worden. In unserem Experiment zeigte AH_2 in Deuteropyridin in Übereinstimmung mit *Figueras* ein breites NH-Signal und ein Dublett der Methylenprotonen bei 4,5 ppm (Tetramethylsilan = 0 ppm) mit dem Integralverhältnis NH:CH₂ = 1:2. Auf Zusatz von D_2O tauschte das NH-Proton gegen D^+ aus und das CH₂-Dublett ging in ein Singlett über. Auf Zusatz von DCl verschwand das Signal der Methylprotonen innert

einiger Minuten vollständig²⁾, was beweist, dass die CH₂-Protonen ungewöhnlich mobil sind.

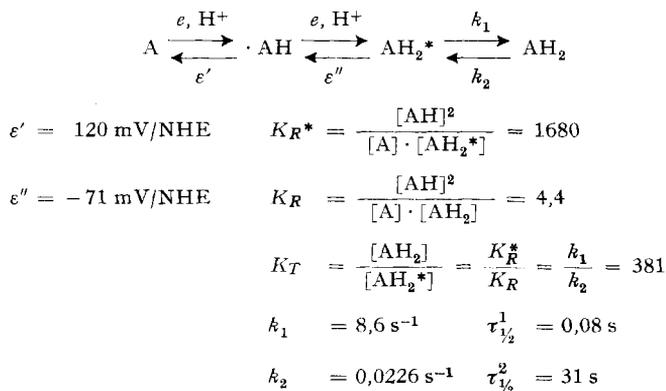
Im NMR.-Spektrum von AH₂* sind mit Sicherheit die Signale von AH₂ zu erwarten, da in Lösung immer Umlagerung stattfindet. Eine Probe, die nach polarographischer Analyse 70% AH₂*, 24% AH₂ und 6% A enthielt, ergab in Deuteropyridin ein Spektrum, das neben den Signalen von AH₂ die folgenden, wesentlich durch AH₂* verursachten Signale enthielt: Ein Dublett bei 5,85 ppm (H am C-2) und eine weitere NH-Absorption. Das Integralverhältnis von C-H zu N-H verhielt sich hier wie 1:1. Auf Zusatz von D₂O verschwanden die NH-Signale von AH₂ und AH₂* und beide Dublette gingen in Singlette über. Mit DCl tauschten die Protonen am C-2 von sowohl AH₂ als auch AH₂* gegen D⁺ aus, wodurch alle erwähnten Signale verschwanden. Die Integralverhältnisse der anfangs gemessenen Dublette bestätigten das polarographisch gemessene Verhältnis von AH₂*:AH₂ ~ 3:1.

Diese Befunde beweisen die 1,4-Dihydrostruktur von AH₂* direkt, während das unten diskutierte elektrochemische Verhalten des PC-Systems diese Struktur nur sehr wahrscheinlich macht.

4. Elektrochemisches Verhalten des PC-Systems – 4.1. PC lässt sich unabhängig vom pH in reversiblen zweistufigen Redoxreaktionen, wie sie eingehend in [3] und [4] behandelt wurden, reduzieren, wobei die potentialbestimmenden Teilchen A, AH und AH₂* sind. AH₂ nimmt nur indirekt über das Tautomeriegleichgewicht an der Elektrodenreaktion teil.

Für das Verständnis der im folgenden besprochenen Befunde benötigen wir die in Tabelle 1 zusammengestellten Konstanten. Die experimentelle Bestimmung dieser Grössen wird weiter unten besprochen. Die in der Tabelle verwendeten Symbole bezeichnen die einzelnen Oxydationsstufen bzw. deren Struktur unabhängig vom Protonierungsgrad. Da alle Daten für 0,95 M H₂SO₄ saure, d. h. stark gepufferte Lösungen gelten, ist der Protonierungsgrad für jedes Teilchen konstant.

Tabelle 1. Redox- und Tautomeriegleichgewichte von PC
0,95 M H₂SO₄, 50% (Vol.) DMF, 25°



²⁾ Obwohl bei Addition von DCl zu Deuteropyridin primär das Lösungsmittel ein D⁺ aufnimmt und deshalb die Azidität nicht sehr hoch werden kann, genügt die so erreichbare Beschleunigung des H⁺-D⁺-Austausches.

Bei der potentiometrischen Titration von PC in stark saurer Lösung mit Cr^{II} stellt sich nach jeder Reagenzzugabe sofort das potentialbestimmende Gleichgewicht A-AH-AH_2^* ein, das dann durch die tautomere Umlagerung so lange gestört wird, bis der thermodynamisch stabile Endzustand erreicht ist. Je nach Reduktionsgrad $\text{red} = \frac{[\text{AH}] + 2[\text{AH}_2] + 2[\text{AH}_2^*]}{[\text{A}] + [\text{AH}] + [\text{AH}_2] + [\text{AH}_2^*]}$ wird unmittelbar nach der Reagenzzugabe eine hohe Konzentration an $\cdot\text{AH}$ oder AH_2^* erzeugt, die dann über das Radikalbildungs- und Tautomeriegleichgewicht abgebaut wird.

Fig. 1 zeigt die auf Grund der Daten von Tabelle 1 für das PC-System berechneten Titrationskurven. Die Kurve a kann experimentell gemessen werden, wenn nach jeder Veränderung des Reduktionsgrades ca. 2 Minuten gewartet wird, bis sich das stabile Endpotential an der Indikatorelektrode eingestellt hat. Unter dieser Bedingung erhält man identische Kurven bei der reduktiven Titration von A und bei der oxydativen

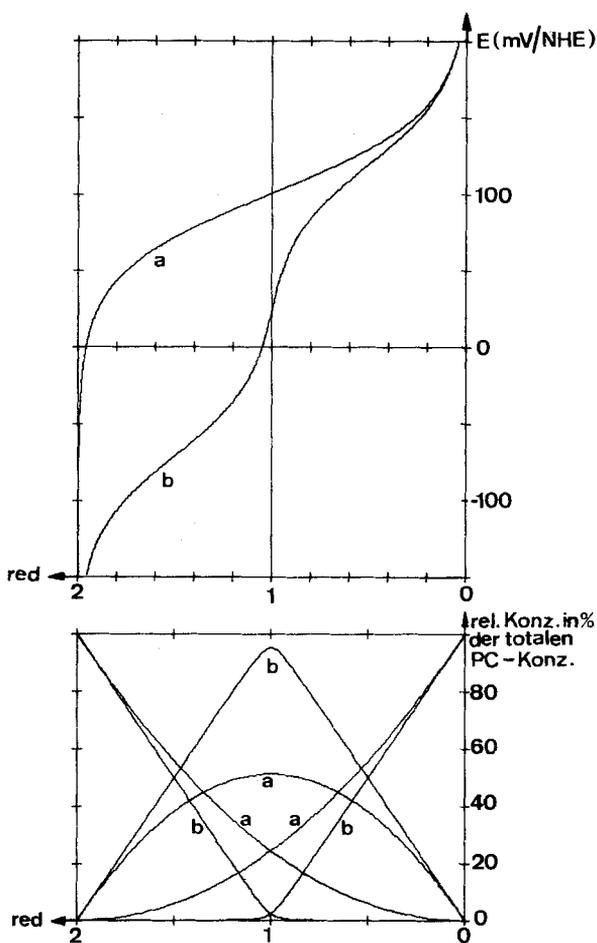


Fig. 1. Titrationskurven von PC

Lösungsmittel: 50 Vol.-% Dimethylformamid, 0,95M H_2SO_4 , $T = 25^\circ$

Titration von AH_2 mit z. B. Fe^{III} . b stellt die hypothetische Kurve dar, die gemessen würde, wenn keine Umlagerung von AH_2^* zu AH_2 stattfände. In der Praxis bewegt sich das Elektrodenpotential während einer Titration zwischen diesen beiden limitierenden Potentialkurven. Das untere Diagramm von Fig. 1 stellt die relative Konzentrationsabhängigkeit der einzelnen Redoxstufen vom Reduktionsgrad red, ausgedrückt in % der totalen Chinoxalinkonzentration für die Titrationskurven a und b, dar.

Bei $\text{pH} > 7$ ist die Umlagerung von AH_2^* zu AH_2 langsam, und das Redikal $\cdot\text{AH}$ ist hier nicht mehr existenzfähig. In diesem pH-Bereich erhält man bei der Titration mit Cr^{II} -EDTA-Komplex eine Kurve, die einem reversiblen 2-Elektronenübergang entspricht.

Die pH-Abhängigkeit des mittleren Redoxnormalpotentials von 2-Elektronensystemen wird durch die $\text{p}K$ -Werte der beteiligten Teilchen bestimmt (vgl. z. B. [3]). Diese Funktion erhält man praktisch sehr einfach, indem man ein Chinoxalin und die entsprechende Dihydrostufe im Verhältnis 1:1 in einem Universalpuffergemisch löst und den pH-Wert durch Zugabe starker Säuren oder Laugen verschiebt, während das Potential einer in die Lösung getauchten Gold- oder Platin-Elektrode gegen eine gesättigte Kalomelektrode verfolgt wird. Das Redoxpotential eines 1:1-Gemisches der Stufen A und AH_2^* von PC steigt beim Erhöhen der Azidität erwartungsgemäss um 60 mV/pH-Einheit. Bei pH-Werten unter etwa 4 beginnt sich aber die zunehmende Geschwindigkeit der tautomeren Umlagerung bemerkbar zu machen. Durch die Umwandlung der aktiven in die inaktive Dihydroform beginnt der logarithmische Term der *Nernst'schen* Gleichung

$$E_{(\text{pH})} = \frac{(\epsilon' + \epsilon'')}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{A}]}{[\text{AH}_2^*]} \quad (\epsilon' \text{ und } \epsilon'' \text{ sind die pH-abhängigen Normalpotentiale})$$

zu wachsen, was sich in einer mit sinkendem pH zunehmenden Abweichung der Funktion $E_{(\text{pH})}$ gegenüber der theoretischen Funktion $(\epsilon' + \epsilon'')/2$ nach positiven Potentialen ausdrückt.

In einem 1:1-Gemisch von A und AH_2 in stark saurer Lösung misst man beim Erhöhen des pH eine Funktion $E_{(\text{pH})}$ mit einer Steigung von etwa -90 mV/pH. Die Stöchiometrie der Bruttoredoxreaktion lautet hier $\text{A} + 2e + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AH}_3^+$. Die Steigung dieser Funktion muss oberhalb des $\text{p}K_a$ von AH_3^+ auf -60 mV/pH zurückgehen, da dort brutto pro Elektron nur noch ein Proton verbraucht wird.

Im Gleichgewicht mit AH_2 befindet sich der Konstanten K_T entsprechend immer eine geringe Konzentration der potentialbestimmenden Dihydroform AH_2^* . Die Protonierung dieses Teilchens beeinflusst die Lage des Knickpunktes der Funktion $E_{(\text{pH})}$ nur, wenn das $\text{p}K_a$ von AH_3^{+*} wesentlich höher als jener von AH_3^+ liegt. (Der Einfluss wird stark, wenn $\text{p}K_{\text{AH}_3^{+*}} \geq \text{p}K_{\text{AH}_3^+} + \log K_T$). Aufgrund qualitativer Messungen können wir abschätzen, dass die $\text{p}K_a$ -Werte von AH_3^+ und AH_3^{+*} in derselben Grössenordnung liegen, d. h. dass der Knickpunkt der Funktion $E_{(\text{pH})}$ beim $\text{p}K$ von AH_3^+ liegen muss.

Gelangt nun im Experiment eine Spur eines Oxydationsmittels in die Lösung, so wird die geringe AH_2^* -Menge sofort oxydiert, kann aber durch das in stark saurer Lösung relativ mobile Tautomeriegleichgewicht nachgeliefert werden. Beim Erhöhen des pH-Wertes wird die Reaktion $\text{AH}_2 \rightarrow \text{AH}_2^*$ stark verlangsamt. Deshalb beobachtet man, wenn nicht peinlichst für O_2 -Ausschluss gesorgt wird, bei Messungen bei pH-Werten über etwa 3 für $E_{(\text{pH})}$ starke Abweichungen gegenüber der theoretischen Funktion nach positiven Potentialwerten. In diesem pH-Bereich ist die Nachlieferung von AH_2^* aus AH_2 praktisch unmöglich, und infolge der Elimination des potentialbestimmenden Reduktionsmittels stellt sich an der Indikatorelektrode ein zu positives Potential ein.

Der $\text{p}K$ -Wert von AH_2 liegt bei pH 2,6, wo die Potentialen von A- AH_2 -Gemischen schon extrem oxydationsempfindlich sind, so dass der oben erwähnte Knickpunkt in der Funktion $E_{(\text{pH})}$ ohne spezielle Vorsichtsmassnahmen gar nicht gemessen werden kann.

4.2. Die kurze Lebensdauer des einzelnen Quecksilbertropfens hat zur Folge, dass mit der polarographischen Methode eine direkte, durch die Tautomerie weitgehend

ungestörte Untersuchung der potentialbestimmenden Redoxreaktion $A-AH-AH_2^*$ möglich ist.

Das Polarogramm einer neutralen PC-Lösung entspricht innerhalb der Fehlergrenze der unter denselben Bedingungen aufgenommenen Titrationskurve. Die Steigung der polarographischen Welle und die Stufenhöhe zeigen einen reversiblen Zweielektronenübergang an. Die tautomere Umlagerung ist unter diesen Bedingungen so langsam, dass sie weder die polarographische noch die potentiometrische Messung des potentialbestimmenden Gleichgewichtes beeinflusst. Die Radikalbildungskonstante ist bei pH-Werten über 4 ununterscheidbar von Null, was bedeutet, dass die Reduktion in neutraler Lösung nach der einfachen Stöchiometrie $A + 2e + 2H^+ \rightleftharpoons AH_2^*$ abläuft.

Bei pH 0 zeigt das Polarogramm von PC eine reduktive Doppelwelle (Fig. 2), wobei die Analyse der Kurve (vgl. z. B. [5] und [6]) zeigt, dass die beiden Hälften isolierten Einelektronenübergängen entsprechen. Die erste Welle, die auf der Reduktion von A zu $\cdot AH$ beruht, hat ein Halbstufenpotential, das dem aus der Titrationskurve ermittelten Normalpotential ϵ' entspricht. Die zweite polarographische Welle ist auf die Bildung von AH_2^* zurückzuführen.

Wird eine neutrale PC-Lösung mit 2 Äquivalenten eines starken Reduktionsmittels (z. B. Cr^{II} -EDTA-Komplex) reduziert, so erhält man primär reines AH_2^* , das eine anodische Welle der gleichen Höhe und mit demselben Halbwellenpotential

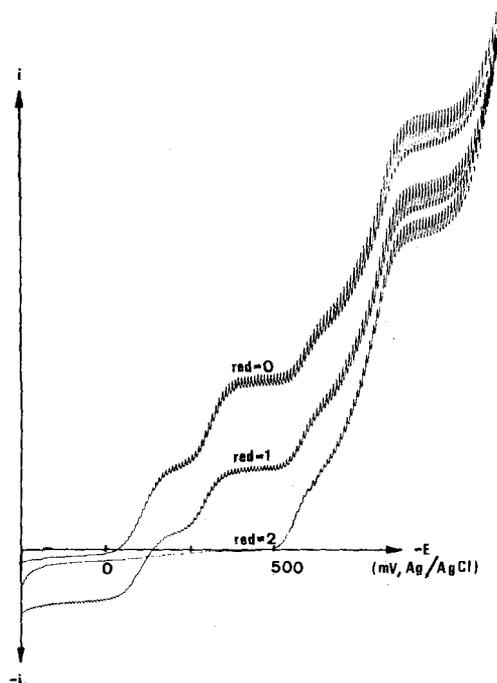


Fig. 2. Polarogramme von PC bei den Reduktionsgraden 0, 1 und 2
Lösungsmittel: 1 M H_2SO_4 in 50 Vol.-proz. Alkohol; $T = 25^\circ$

ergibt wie die unreduzierte PC-Lösung. AH_2 dagegen ist, abgesehen von sehr negativem Potentialbereich, wo eine Weiterreduktion möglich ist, elektrochemisch inaktiv und ergibt daher auch keine anodische Welle. Da sich AH_2^* auch in neutraler Lösung langsam zu AH_2 umlagert, erhält man aus der Zeitabhängigkeit der anodischen Stufenhöhe einer frisch hergestellten AH_2^* -Lösung direkt die Umlagerungskinetik, die nach 1. Ordnung abläuft. (Die Halbwertszeit bei pH 7,5 beträgt ca. 30 Min.)

Bei der Reduktion einer PC-Lösung vom pH 0 mit 2 Äquivalenten eines starken Reduktionsmittels entsteht primär ebenfalls AH_2^* , das sich aber mit einer Halbwertszeit von 80 ms zu AH_2 umlagert. Polarographisch kann in diesem Fall das Auftreten von AH_2^* nicht nachgewiesen werden. Schon wenige Sekunden nach dem Herstellen der Lösung wird das Polarogramm einer reinen AH_2 -Lösung gemessen (Fig. 2).

Bei einem völlig reversiblen zweistufigen Redoxsystem mit stabilem Radikal bewirkt eine Erhöhung des Reduktionsgrades einzig eine Verschiebung der polarographischen Doppelwelle entlang der Stromachse in den anodischen Bereich. Das Phenylchinoxalinsystem verhält sich aber komplizierter, da hier das Radikal bei mittleren und hohen, die potentialbestimmende Dihydroform AH_2^* bei tiefen pH-Werten sehr instabil ist.

Saure PC-Lösungen enthalten im Gleichgewichtszustand abhängig vom Reduktionsgrad A, AH und AH_2 . A lässt sich polarographisch zu AH und AH_2^* reduzieren. Infolge der kurzen Lebensdauer des einzelnen Hg-Tropfens der Quecksilbertropf-elektrode beeinflusst die Umlagerung des elektrochemisch an der Elektrodenoberfläche entstehenden AH_2^* die Gestalt der Kurve nur unwesentlich. AH lässt sich polarographisch oxydieren und reduzieren, und die Wellenanteile, die auf dieses Teilchen zurückzuführen sind, liegen zu je 50% auf der kathodischen bzw. anodischen Seite. AH_2 dagegen ist polarographisch inaktiv. Bei der stöchiometrischen Reduktion einer sauren PC-Lösung geht die Gesamthöhe der kathodischen Doppelstufe zurück und erreicht bei red = 2 den Wert 0, während der anodische Wellenanteil der Radikal-funktion gemäss Fig. 1 (Kurve a) bei red = 1 ein Maximum erreicht und bei red = 2 wieder auf 0 zurückgeht.

Wird bei der Reduktion die Gesamtkonzentration an PC konstant gehalten, so gelten die folgenden Beziehungen:

$$\begin{aligned} \frac{[A]_0}{a} \cdot 2c &= [AH] & (1) & \text{wobei: } [A]_0 = \text{Gesamtkonzentration an PC} \\ & & & a = \text{gesamter kathodischer Diffusionsstrom} \\ & & & \text{bei red} = 0 \\ \frac{[A]_0}{a} \cdot (b - c) &= [A] & (2) & b = \text{kathodischer Diffusionsstrom bei red} = 1 \\ [A]_0 - [A] - [AH] &= [AH_2] & (3) & c = \text{anodischer Diffusionsstrom bei red} = 1 \end{aligned}$$

Fig. 2 zeigt die polarographischen Kurven von PC bei den Reduktionsgraden 0,1 und 2.

Die Auswertung von Polarogrammen, die bei verschiedenen Reduktionsgraden aufgenommen worden sind, ist generell die einfachste Methode zur Bestimmung der Radikalbildungskonstanten $K_R = [AH]^2/[A] \cdot [AH_2]$ von Chinoxalinen.

Da bei pH 0 (25°) die Halbwertszeit der Tautomerisierung nur 80 ms beträgt, lagert sich während der Lebensdauer t eines Quecksilbertropfens ein Teil des primär erzeugten AH_2^* innerhalb der Diffusionsschicht um den Tropfen zu AH_2 um. Dieser

Vorgang bewirkt eine Verschiebung der zweiten Stufe nach positiveren Potentialen (vgl. dazu [7]). Die Verschiebung ist bei längeren Tropfzeiten erheblich und bewegt sich andererseits bei sehr kurzen Tropfzeiten gegen Null. Aus verschiedenen Gründen die in [7] besprochen werden, ist aber die Extrapolation von $E''_{1/2}$ auf $t = 0$ unsicher und ungeeignet für die Ermittlung genauer Werte von ϵ'' .

Wie Fig. 2 zeigt, enthalten die Polarogramme von A und AH_2 bei pH 0 eine weitere - bisher nicht diskutierte - asymmetrische Doppelwelle im stark negativen Potentialbereich. AH_2 bewirkt diese Doppelwelle im gesamten pH-Bereich, A dagegen nur in stark sauren Lösungen. Im pH-Bereich, in welchem AH_2^* existenzfähig ist und polarographiert werden kann, lässt sich diese Verbindung an der Quecksilbertropfelektrode nur oxydieren und zeigt deshalb keine kathodische Welle. Die erwähnte Doppelwelle beruht auf einer durch AH_2 katalysierten H_2 -Ausscheidung, enthält aber auch eine weitere elektrochemische Reaktion.

Die durch AH_2 katalysierte Wasserstoffausscheidung kann bei potentiostatischen Experimenten an grossflächigen Hg-Elektroden leicht beobachtet werden. Bei der Reduktion von PC in 1 M H_2SO_4 bei Kathodenpotentialen, die im Grenzstrombereich dieser zweiten Doppelwelle liegen, wird die Lösung zuerst braunrot (AH_3^+) und später wieder farblos, was zeigt, dass AH_3^+ nicht das Endprodukt sein kann. Bisher haben wir noch keine vollständige Analyse der resultierenden Lösung. Sie enthält sicher keine nachweisbare Konzentration von 1,2,3,4-Tetrahydro-2-phenylchinoxalin, dagegen *o*-Phenylendiamin, d. h. der heterocyclische Ring von PC wird bei dieser Reaktion geöffnet. Die katalytische Natur dieser Welle ist schon früher für andere Chinoxaline postuliert worden. *Cavagnol* [8] nimmt eine polarographische Reduktion von Chinoxalin zur 1,4-Dihydrostufe an, deren protonierte Form die H_2 -Ausscheidung an der Quecksilbertropfelektrode katalysieren soll. Wahrscheinlich ist aber auch in jenem Fall die 1,2-Dihydroform die katalytisch aktive Verbindung.

Die 2. Doppelwelle im Polarogramm von A ist auf die gleichen Reaktionen zurückzuführen. Hier wird bei den Potentialen dieser Wellen primär AH_2^* an der Queck-

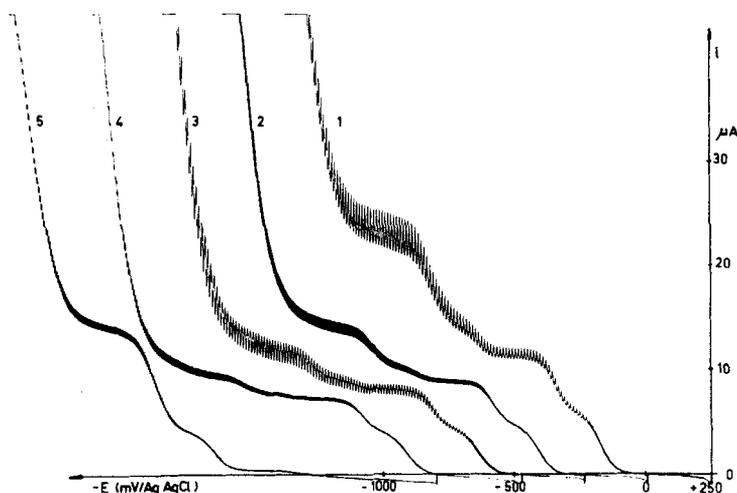


Fig. 3. Tropfzeitabhängigkeit der polarographischen Wellen von PC

Tropfzeiten: 2,10 s (1), 0,55 s (2), 0,319 s (3), 0,159 s (4 und 5). $[A] = 2 \cdot 10^{-3} M$ (1-4), $[AH_2] = 2 \cdot 10^{-3} M$ (5). Lösungsmittel: 1 M H_2SO_4 in 50 Vol.-proz. Dimethylformamid; $T = 25^\circ$

silbertropfelektrode erzeugt, das sich innerhalb der Diffusionsschicht teilweise zu AH_2 umlagert, welches dann seinerseits die H_2 -Ausscheidung katalysiert bzw. weiter reduziert wird. Da die Höhe dieser Welle im Polarogramm von A durch die Umlagerungskinetik gesteuert wird, ist sie stark tropfzeitabhängig. In Fig. 3 sind die vollständigen polarographischen Kurven von A bei Tropfzeiten von 2 s bis hinunter zu 0,159 s dargestellt. Alle Kurven beginnen bei +250 mV/Ag, AgCl (gesättigt), wobei aber die Startpunkte – die jeweils durch einen kurzen vertikalen Strich markiert sind – für die einzelnen Experimente aus Gründen der Übersichtlichkeit relativ zueinander verschoben sind. Bei der langsamsten Tropfzeit (Kurve 1) besitzt die 2. Doppelwelle ungefähr dieselbe Gesamthöhe wie der Diffusionsstrom für die Bildung der Dihydrostufe. In Kurve 4, aufgenommen mit einer um mehr als eine Zehnerpotenz verkürzten Tropfzeit, ist die 2. Doppelwelle nur noch angedeutet und besitzt eine Höhe von höchstens 20% derjenigen des Diffusionsstromes. Kurve 5 ist das Polarogramm von reinem AH_2 bei der kürzesten Tropfzeit. Da wir die dieser Doppelwelle zuzuordnenden elektrochemischen Reaktionen nicht genau kennen, ist eine quantitative Analyse der Tropfzeitabhängigkeit unmöglich. Die Kurven zeigen aber deutlich, in welchem Mass die Polarogramme durch die Kinetik der tautomeren Umlagerung beeinflusst werden.

5. Radikalbildungs- und -zerfallskinetik. – Die Bildungsgeschwindigkeit des Radikals bei pH 0 ist gross, wenn als Edukte A und AH_2^* eingesetzt werden. Geht die Reaktion jedoch von A und AH_2 aus, so entsteht das Radikal AH in einer relativ

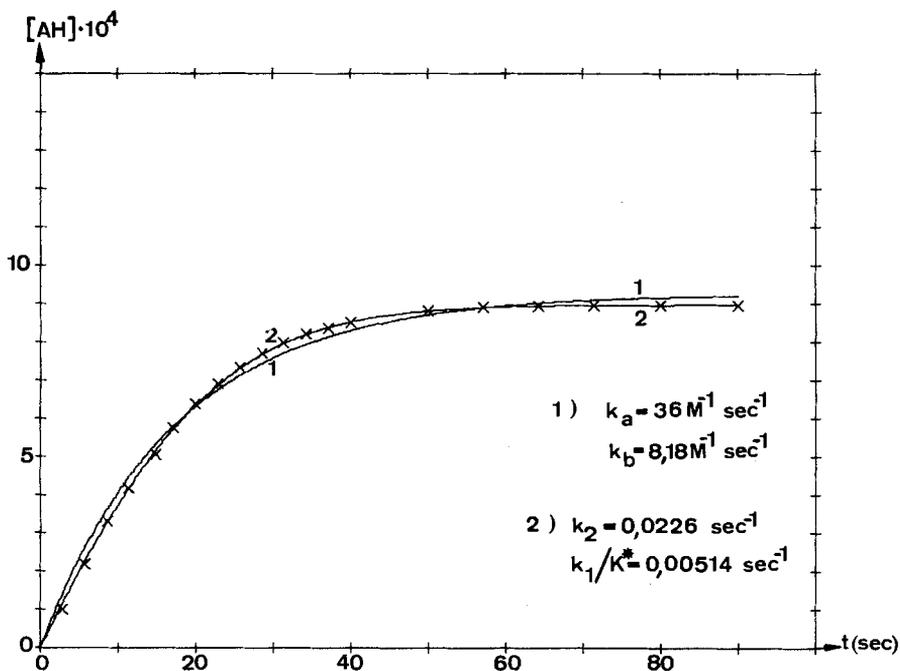


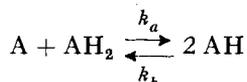
Fig. 4. Radikalbildungskinetik (Modell 1 und 2)

$[A]_0 = 0,82 \cdot 10^{-3} M$, $[AH_2]_0 = 0,94 \cdot 10^{-3} M$. Lösungsmittel: 0,95 M H_2SO_4 in 50 Vol.-proz. Dimethylformamid, $T = 25^\circ$

langsamen Reaktion, die erst nach 1 Minute den Gleichgewichtszustand entsprechend K_R erreicht. Diese Reaktion kann polarographisch sehr leicht verfolgt werden, da ja der anodische Stromanteil eines Polarogramms gemäss Gleichung (1) direkt proportional zu $[AH]$ ist. Man mischt zu diesem Zweck eine saure Lösung von A und eine neutrale Lösung von AH_2 und beginnt unmittelbar nach dem Mischen mit der Messung des anodischen Stromes bei einem konstanten, relativ positiven Potential der Quecksilbertropfelektrode. Das Resultat einer solchen Messung ist in Fig. 4 dargestellt.

A priori ist es nicht möglich zu entscheiden, ob das Radikal durch direkte Konproportionierung von A und AH_2 entsteht, oder ob AH_2 zuerst im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in AH_2^* übergeht, welches dann schnell mit A zum Produkt AH reagiert.

Bei der direkten Konproportionierung von A und AH_2 (Modell 1)



muss das folgende Zeitgesetz (4) für die Bildung des Radikals gelten

$$\frac{d[AH]}{dt} = 2 k_a [A] \cdot [AH_2] - 2 k_b [AH]^2 \quad (4)$$

das sich mit den stöchiometrischen Beziehungen (5) und (6)

$$[A] = [A]_0 - \frac{[AH]}{2} \quad (5)$$

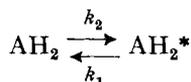
$$[AH_2] = [AH_2]_0 - \frac{[AH]}{2} \quad (6)$$

zu (7) umformen lässt.

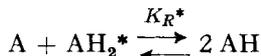
$$\frac{d[AH]}{dt} = 2 k_a \left([A]_0 - \frac{[AH]}{2} \right) \left([AH_2]_0 - \frac{[AH]}{2} \right) - 2 k_b [AH]^2 \quad (7)$$

$[A]_0$ und $[AH_2]_0$ bedeuten die Anfangskonzentrationen dieser beiden Verbindungen.

Nimmt man an, dass die Tautomeriereaktion



zeitbestimmend ist und die Radikalbildung über das sich schnell einstellende Gleichgewicht



abläuft (Modell 2), so lautet das Zeitgesetz für die Radikalbildung folgendermassen:

$$\frac{d[AH]}{dt} = 2 k_2 [AH_2] - 2 k_1 [AH_2^*], \quad (8)$$

und nach Substitution mit $K_R^* = [AH]^2/[A] \cdot [AH_2^*]$ und den stöchiometrischen Gleichungen (5) und (6)

$$\frac{d[AH]}{dt} = 2 k_2 \left([AH_2]_0 - \frac{[AH]}{2} \right) - 2 \frac{k_1}{K_R^*} \cdot \frac{[AH]^2}{\left([A]_0 - \frac{[AH]}{2} \right)}$$

Die beiden Zeitgesetze (7) und (9) sind wenig anschaulich. Wir haben die beiden Differenzialgleichungen auf einem IBM 1130-Computer numerisch integriert und die Parameter k_a und k_b bzw. k_2 und k_1/K_R^* in Kleinstquadrat-fits so angepasst, dass eine optimale Übereinstimmung der berechneten Funktionen mit dem Experiment erreicht wurde³⁾.

In Fig. 4 sind die Resultate dargestellt. Die Kreuze sind experimentelle Werte, die der polarographisch gemessenen Bildungsfunktion entnommen wurden. Die Kurven 1 und 2 sind die berechneten Funktionen für beide Modelle. Modell 2 gibt das Experiment praktisch perfekt wieder, während die Funktion 1 signifikant von den experimentellen Punkten abweicht. Ausserdem wissen wir auf Grund einer Reihe von weiteren Experimenten, dass das Konstantenpaar k_2 und k_1/K_R^* , das man jeweils als Resultat der Kleinstquadrat-fits erhält, innerhalb enger Grenzen unabhängig von der Gesamtkonzentration an Chinoxalin ist, während k_a und k_b sich umgekehrt proportional zur Gesamtkonzentration verändern.

Damit ist bewiesen, dass AH nicht in merklichem Mass durch direkte Konproportionierung von A und AH₂ entsteht.

Die Radikalbildungskonstante K_R^* hat nur im stark sauren Bereich einen grossen Wert. Bei pH 7 ist sie ununterscheidbar von Null, was bedeutet, dass in neutraler und alkalischer Lösung A und AH₂* nebeneinander stabil sind. Wird eine neutrale Lösung, die A und AH₂* enthält, auf pH 0 angesäuert, so bildet sich in einer schnellen Reaktion ein hoher Anteil an Radikal entsprechend der für dieses Milieu geltenden Konstanten $K_R^* = 1680$. Mit dem Ansäuern ist aber auch gleichzeitig die Umlagerungstendenz von AH₂* zu AH₂ stark angestiegen. Da für die Radikalbildung aber nur Elektronenübergänge und Protonenübertragungen von und auf N-Atome nötig sind – Reaktionen, die allgemein sehr schnell ablaufen – stellt sich das Radikalgleichgewicht schneller ein als das vergleichsweise langsame Tautomeriegleichgewicht. Das Experiment zeigt, dass nach Ansäuern eines 1:1-Gemisches von A und AH₂* AH zu 95% der Gesamtkonzentration entsteht. Infolge der tautomeren Umlagerung der kleinen Gleichgewichtskonzentration an AH₂*, die durch Radikalzerfall dauernd nachgeliefert wird, verschwindet aber ein Teil dieser primär hohen Radikalkonzentration, bis der stabile Gleichgewichtszustand entsprechend $K_R = K_R^*/K_T$ erreicht ist. Die Lösung enthält dann A und AH₂ zu je etwa 25%, AH zu ca. 50% und AH₂* zu ca. 0,065%. Die Gleichungen (10) und (11) stellen die Zeitgesetze für den Radikalzerfall nach den Modellen (1) und (2) dar, wobei $[AH]_0$ die Anfangskonzentration an Radikal bezeichnet.

$$\frac{-d[AH]}{dt} = 2 k_b \cdot [AH]^2 - 2 k_a \left([A]_0 + \frac{[AH]_0 - [AH]}{2} \right) \left([AH_2]_0 + \frac{[AH]_0 - [AH]}{2} \right); \quad (10)$$

$$\frac{-d[AH]}{dt} = 2 \frac{k_1}{K^*} \frac{[AH]^2}{\left([A]_0 + \frac{[AH]_0 - [AH]}{2} \right)} - 2 k_2 \left([AH_2]_0 + \frac{[AH]_0 - [AH]}{2} \right). \quad (11)$$

Fig. 5 zeigt die numerisch integrierten Radikalbildungs- und Zerfallsfunktionen für beide Modelle. Als Parameter wurden die aus den im letzten Abschnitt erwähnten Kleinstquadrat-fits erhaltenen Werte für k_a und k_b bzw. für k_2 und k_1/K^* eingesetzt.

³⁾ Für die Anpassung der Parameter verwendeten wir eine Subroutine von Dr. Ch. Chylewski, Marly, für die wir bestens danken.

(k_a und k_b weichen von den bei Fig. 5 angegebenen Werten ab, da die hier eingesetzte Chinoxalinesamtkonzentration kleiner ist.) Modell 1 zeigt das typische symmetrische Bild einer beidseitig bimolekularen Gleichgewichtseinstellung, wie z. B. die Jodwasserstoffbildungs- und -zerfallsreaktion, während beim Modell 2 die Formen von Bildungs- und Zerfallsfunktion stark differieren.

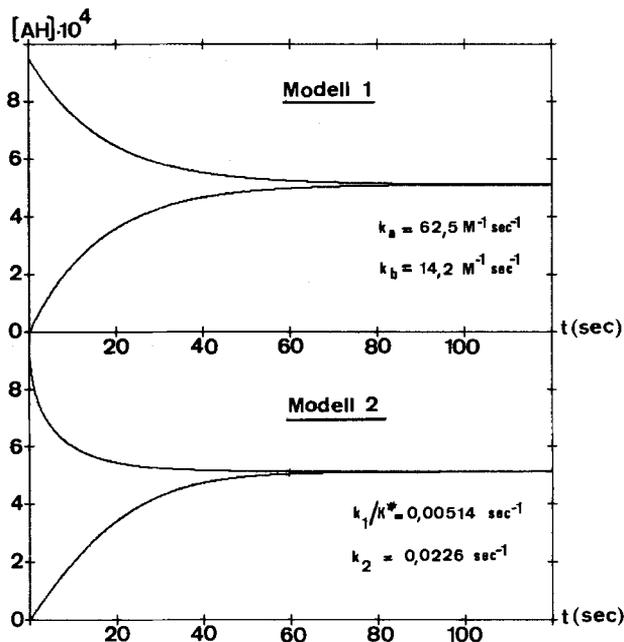


Fig. 5. Radikalbildungs- und Zerfallskinetik

$[A]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[AH_2^*]_0$ bzw. $[AH_2]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; Lösungsmittel: 0,95 M H_2SO_4 in 50-Vol.-proz. Dimethylformamid, $T = 25^\circ$

Experimentell ist die reproduzierbare Messung einer Radikalzerfallsfunktion ausserordentlich schwierig. Der Grund dafür ist vor allem die extreme Luftempfindlichkeit von sauren AH_2^* -Lösungen und die im Vergleich zum anfänglich sehr schnellen Radikalzerfall zu langsame Säurezugabe und Durchmischung. Die bisher verwendete experimentelle Anordnung erlaubte keine einwandfrei reproduzierbare Messung der Zerfallsfunktion, weshalb wir auf die mathematische Auswertung der Kurven verzichteten.

Fig. 6 zeigt die polarographisch gemessene Bildungs- und Zerfallskurve für das Phenylchinoxalinradikal. Die beiden Kurven sind in horizontaler Richtung, die der Zeitachse entspricht, relativ zueinander verschoben. Beide Messungen sind ausgehend von derselben Lösung gemacht worden. Nach sofortigem Ansäuern der frisch hergestellten Ausgangslösung, die äquivalente Mengen von A und AH_2^* enthielt, konnte die Zerfallskurve gemessen werden. Ein Teil der neutralen Ausgangslösung wurde während einiger Stunden stengelassen, wobei AH_2^* sich praktisch quantitativ zu AH_2 umlagerte. Nach Säurezugabe zu dieser Lösung konnten wir die korrespondierende Bildungsfunktion messen. Im ersten Fall lässt man, ausgehend von den Edukten,

zuerst das schnelle Radikalbildungsgleichgewicht nach K_R^* einstellen, worauf erst die langsame Einstellung des Tautomeriegleichgewichts beginnt. Im zweiten Fall stellt sich das tautomere Gleichgewicht zuerst ein, weil in der neutralen Lösung das Radikalgleichgewicht völlig auf der Seite von A und AH_2^* liegt. Nach dem Ansäuern folgt dann die Radikalbildung, entsprechend dem bei pH 0 geltenden Wert K_R , die aber durch die vorgeschaltete langsame Umlagerung $AH_2 \rightarrow AH_2^*$ gebremst ist.

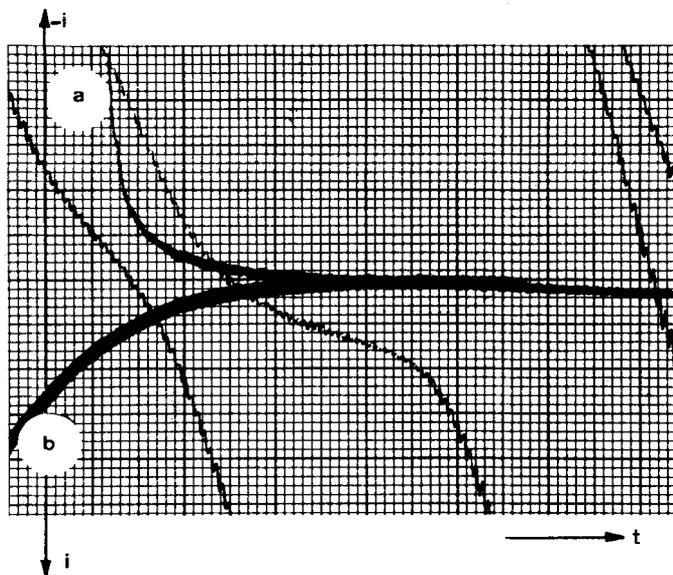


Fig. 6. Polarographisch gemessene Radikalbildungs- (a) und -zerfallsfunktion (b)
Lösungsmittel: 0,95 M H_2SO_4 in 50-Vol.proz. Dimethylformamid, $T = 25^\circ$

Die qualitative Übereinstimmung von Fig. 6 mit den berechneten Funktionen nach Modell 2 (Fig. 5) ist ein weiteres Argument dafür, dass ein direktes Gleichgewicht zwischen A, AH_2 und AH im PC-System keine Rolle spielt.

Da die Spektren aller in den kinetischen Ausdrücken vorkommenden Teilchen bekannt sind, können Radikalbildungs- und -zerfallskinetik natürlich auch spektral-photometrisch gemessen werden.

6. Kinetik der tautomeren Umlagerung. – Die Tropfzeitabhängigkeit der Polarogramme von PC erlaubt nur eine sehr grobe Abschätzung der Halbwertszeit der Umlagerung von AH_2^* zu AH_2 . Diese Reaktion ist bei pH 0 zwar relativ langsam, für konventionelle optische oder elektrochemische Messverfahren aber doch zu schnell. Wir haben deshalb für die direkte Bestimmung dieser Reaktionsgeschwindigkeit die Stopped-flow-Methode angewendet.

Bei pH 0 liegen beide Dihydroverbindungen in der protonierten kationischen Form vor. Für die Messung ist die Kenntnis des Spektrums von AH_3^{+*} nicht notwendig, es muss nur eine Wellenlänge gewählt werden, bei der sich die beiden Spektren genügend unterscheiden, was z. B. beim Absorptionsmaximum von AH_3^+ (470 nm) der Fall ist. Die Reaktion verläuft nach erster Ordnung. In Tabelle 2 sind

die Geschwindigkeitskonstanten für Temperaturen von 0 bis 35°C sowie die ungefähren Werte der Aktivierungsparameter angeben.

Tabelle 2. *Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die tautomere Umlagerung von AH_3^{+*} zu AH_2^+ bei pH 0*

T (°C)	0	2	10	25	35
k_1 (s ⁻¹)	1,76	2,09	2,67	8,6	11,5
	$\Delta H^\ddagger \cong 9$ kcal/Mol		$\Delta S^\ddagger \cong -26$ cal/Grad. Mol (Normalzustand 1 Mol/l)		

Damit sind alle Gleichgewichts- und Geschwindigkeitskonstanten bekannt, die das Verhalten des PC-Redoxsystems bestimmen. Den zuverlässigsten Wert für K^* erhält man bei der Division von k_1 (aus Stopped-flow-Experiment) durch k_1/K^* (aus dem Kleinstquadrat-fit der Radikalbildungskinetik). Die Experimente, auf denen dieser Wert basiert, sind weit besser reproduzierbar als die Extrapolation des zweiten polarographischen Halbwellenpotentials auf die Tropfzeit Null. Den Wert von ϵ' in Tabelle 1 haben wir aus einer potentiometrisch gemessenen Titrationskurve ermittelt, und jener von ϵ'' ist mit den Werten von K_R^* und ϵ' berechnet worden. Die Tautomeriegleichgewichtskonstante entspricht dem Quotienten $K_R^*/K_R = 381$. Der freie Energieunterschied der beiden Dihydrostufen in protoniertem Zustand beträgt 3,5 kcal/Mol.

7. Experimentelles – Für die polarographische Untersuchung von PC verwendeten wir primär ein Gemisch von gleichen Volumen Alkohol *p. a.* und bidestilliertem Wasser als Lösungsmittel. Da aber die Löslichkeit von AH_2^* in diesem System gering ist (wesentlich kleiner als 10^{-3} M), sind wir zu 50 Vol.-proz. Dimethylformamid als Lösungsmittel übergegangen, obwohl diese Verbindung in stark saurem Milieu hydrolytisch gespalten wird. In Gegenwart von 1M H_2SO_4 z. B. wird Dimethylformamid langsam unter Bildung von Ameisensäure und Dimethylammoniumsulfat hydrolysiert, wodurch die Azidität der Lösung abnimmt. Bei Zimmertemperatur wird die Schwefelsäure in einigen Wochen quantitativ in Dimethylammoniumsulfat umgewandelt. Daher haben wir, wenn 50-proz. Dimethylformamid als Lösungsmittel im sauren Bereich verwendet wurde, das Diazin in reinem Dimethylformamid gelöst und diese organische Lösung erst unmittelbar vor Beginn der Messung mit dem gleichen Volumen der sauren wässrigen Lösung gemischt. Die Daten der Tabelle 1 gelten alle für 50 Vol.-proz. Dimethylformamid als Lösungsmittel.

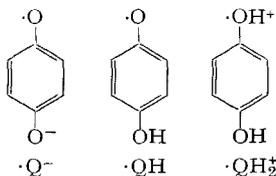
Für die Untersuchung der Radikalbildungs- und -zerfallskinetik wurde A in Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-4}$ bis 10^{-3} M in einem Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffer vom pH 9,2 in 50-proz. Dimethylformamid gelöst und in einem mit granuliertem amalgamiertem Zink gefüllten Reduktor zu AH_2^* reduziert. Die Kontaktzeit im Reduktor betrug ca. 10 Min. Längere Kontaktzeiten sind zu vermeiden, da sonst das Umlagerungsprodukt AH_2 schon in erheblichen Konzentrationen auftritt. Niedrigere pH-Werte der zu reduzierenden PC-Lösung bewirken ebenfalls eine beschleunigte Bildung von AH_2 , da die Tautomerie säurekatalysiert ist. Bei der Reduktion werden pro A zwei H^+ verbraucht, während ein Zn^{2+} -Ion in Lösung geht. Ist das Zink genügend stark amalgamiert, so tritt keine merkliche Bildung von Wasserstoff ein. Da die Lösungen NH_3 und NH_4^+ zu je 0,1M enthielten, war die durch die Reduktion entstandene pH-Veränderung vernachlässigbar. Beim anschließenden Mischen der frisch reduzierten oder umgelagerten Lösungen mit 2M H_2SO_4 in 50-proz. Dimethylformamid resultierte eine Mischung, die 0,95M an H_2SO_4 war. Der pH-Wert dieser Lösung weicht nur um 0,02 vom pH einer 1M H_2SO_4 ab, eine Differenz, die vernachlässigbar ist. Deshalb können diese Resultate ohne weiteres mit den polarographischen Messungen in 1M H_2SO_4 verglichen und korreliert werden.

Bei den Stopped-flow-Messungen war das Vorgehen analog. Die gepufferte, frisch hergestellte Lösung von AH_2 wurde mit 2M H_2SO_4 in 50-proz. Dimethylformamid gemischt und die Umlage-

nung bei 470 nm spektralphotometrisch verfolgt. Auch hier war der effektive H_2SO_4 -Gehalt der untersuchten Lösung 0,95 M.

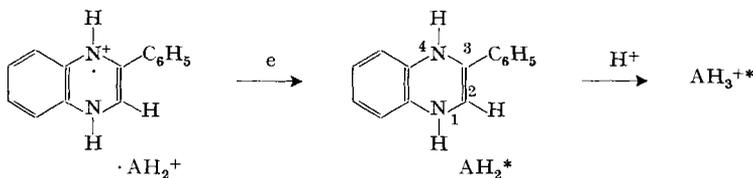
8. Diskussion. – Die Bildungsgeschwindigkeit des Radikals aus A und AH_2^* in saurer Lösung ist zu gross, als dass sie mit der Stopped-flow-Methode erfasst werden könnte. Für die quantitative Untersuchung dieser Reaktion müssten Relaxationsmethoden eingesetzt werden.

Im Benzochinonredoxsystem, das eine gewisse Verwandtschaft zu den Chinoxalinsystemen hat, sind die symmetrischen Semichinonionen $\cdot\text{Q}^-$ und $\cdot\text{QH}_2^+$ stabiler als das ungeladene Radikal $\cdot\text{QH}$ [9].

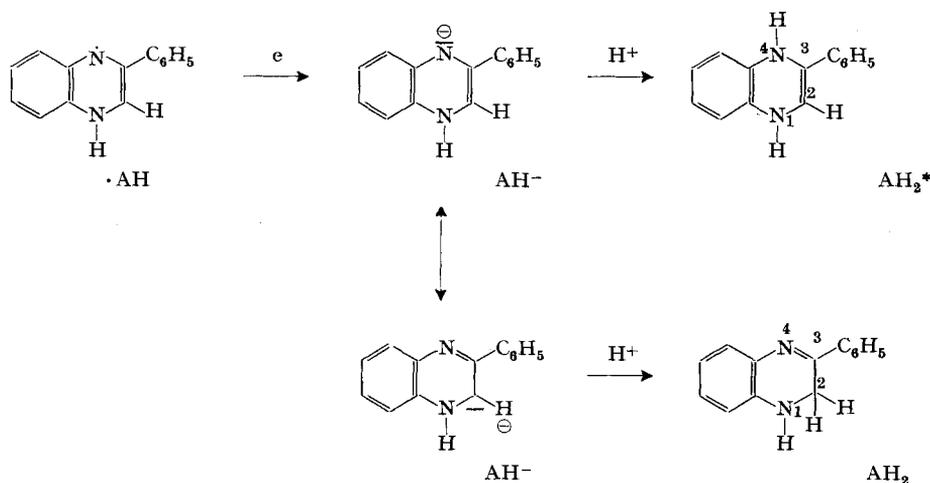


Die Radikale von Chinoxalinen scheinen allgemein nur in der kationischen Form existenzfähig zu sein. Versucht man, ein Radikalkation ($\cdot\text{AH}_2^+$) zu deprotonieren, so führt dies ausschliesslich zur Disproportionierung in A und AH_2^* . Mit steigendem pH nimmt die Radikalstabilität so schnell ab, dass im Bereich, in dem die Deprotonierung möglich wäre, das Radikal nicht mehr existenzfähig oder wenigstens im Gleichgewichtszustand nicht mehr nachweisbar ist. Das bedeutet, dass die Chinoxalinradikale $\cdot\text{AH}$ relativ starke Basen sind. Für die Existenz von Chinoxalinradikal-Anionen ($\cdot\text{A}^-$) in wässriger Lösung gibt es keine Indizien.

Bei der Reduktion von PC mit 2 Äquivalenten eines Reduktionsmittels wird primär immer die instabile 1,4-Dihydroform AH_2^* gebildet. In saurer Lösung kann intermediär das Radikalkation $\cdot\text{AH}_2^+$ auftreten, das durch Addition eines weiteren Elektrons direkt in AH_2^* übergeht.



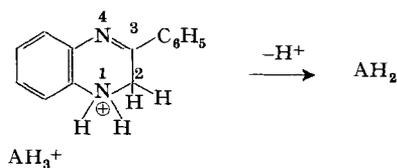
Die anschliessende Protonierung erfolgt an der basischsten Stelle von AH_2^* , wahrscheinlich am N-4. Bei der Reduktion in alkalischer Lösung (z. B. mit Cr^{II} -EDTA-Komplex oder elektrochemisch) dürfte als kurzlebiges Zwischenprodukt das höchst instabile ungeladene Radikal $\cdot\text{AH}$ auftreten. Bei der zweiten Elektronenübertragung entsteht dann primär ein Dihydroanion (AH^-), das je nach der Position der anschliessenden Protonierung in AH_2^* oder AH_2 übergehen kann. Obwohl das Kohlenstoffatom C-2 basischer ist als das Stickstoffatom N-4, wird das H^+ immer in einer schnellen Reaktion auf das Stickstoffatom übertragen. Diese Tatsache überrascht nicht, da allgemein bekannt ist, dass Protonenübertragungen am Stickstoff rascher erfolgen als am Kohlenstoff. Für die Geschwindigkeiten der beiden möglichen letzten Reaktionsschritte bei der Bildung der Dihydrostufen in alkalischer Lösung



gilt aber auch eine von *Ingold* [10] allgemein formulierte Regel, die lautet: „When a proton is supplied by an acid to the mesomeric anion of weakly ionizing tautomers of markedly unequal stability, the tautomer which is most quickly formed is the thermodynamically least stable.“

Das Verhältnis der Bindungsenergien der C-H-Bindung (Pos. 2) in AH_2 und der NH-Bindung (Pos. 4) in AH_2^* bestimmt die Lage des tautomeren Gleichgewichts. Die Bildung und die Spaltung der C-H-Bindung in AH_2 sind andererseits die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte für die tautomere Vorwärts- und Rückwärtsreaktion. Mit anderen Worten: Die kinetische Azidität des ersten H^+ am C-2 von AH_2 bestimmt, ob die Tautomerieaktion schnell oder langsam abläuft.

Pearson & Dillon [11] haben 1953 die Korrelation zwischen $\text{p}K_a$ und Dissoziationsgeschwindigkeit bei C-H-Säuren diskutiert. Versucht man, anhand der von ihnen und später von *Cram* [12] aufgestellten linearen freien Energiebeziehung und basierend auf der Geschwindigkeitskonstante $k_2 = 2,26 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ für die tautomere Rückreaktion die thermodynamische Azidität des H^+ am C-2 von AH_3^+ abzuschätzen, so erhält man einen $\text{p}K_a$ -Wert von etwa 7 bis 10. Das sauerste Proton der Verbindung AH_3^+ sitzt aber zweifellos am N-1. Das bedeutet, dass bei einer pH-Erhöhung primär jenes H^+ abgetrennt wird.



In der ungeladenen Verbindung AH_2 sind aber die H-Atome stabiler ans C-2 gebunden als in AH_3^+ , d. h. der $\text{p}K_a$ von AH_2 liegt wesentlich höher als 7–10 und ist in wässriger Lösung wahrscheinlich nicht mehr messbar. Das abgeschätzte $\text{p}K_a$ von AH_3^+ ist demnach nur ein latenter Wert, der für das zweitsauerste Proton der Verbindung gilt, solange es durch das sauerste azidifiziert ist. Ein weiterer Vergleich mit den

bekanntem C-H-Säuren erübrigt sich, da die tabellierte Dissoziationsgeschwindigkeiten und pK_a -Werte für die direkte Abspaltung eines H^+ vom ungeladenen Säuremolekül gelten.

Das elektrochemische Verhalten des PC-Systems wird wesentlich durch die Thermodynamik und Kinetik der Tautomeriereaktion der Dihydroverbindungen bestimmt. Wesentlich ist vor allem die Tatsache, dass die thermodynamisch stabile Dihydroform AH_2 gegen Oxydationsmittel stabil ist und nur über die tautomere Rückreaktion an Redoxprozessen teilnehmen kann. Wie wir in einer späteren Arbeit zeigen werden, gilt dieser Befund auch für eine grosse Zahl von anderen Chinoxalinen.

Eine ähnliche, ebenfalls relativ langsame Tautomeriereaktion wurde von *Lund* [13] im Redoxsystem des 3,6-Diphenylpyridazin beobachtet. Dort entsteht bei der polarographischen Reduktion primär die 1,2-Dihydroform, die nicht weiter reduzierbar ist und sich langsam zur stabileren 4,5-Dihydrostufe umlagert. Letztere kann dann unter Aufnahme von weiteren zwei Reduktionsäquivalenten ins 2,3,4,5-Tetrahydro-3,6-diphenylpyridazin übergehen.

Herrn Professor *E. Schumacher* danken wir für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse und die anregenden Diskussionen. Den Herren *H. Mollet* und *R. Böhlen* danken wir bestens für die experimentellen Arbeiten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *M. Schellenberg & R. Steinmetz*, *Helv.* 52, 431 (1969).
 - [2] *I. Figueras*, *J. org. Chemistry* 31, 803 (1966).
 - [3] *W. M. Clark*, "Oxidation-Reduction Potentials of Organic Systems", The Williams & Wilkins Company, Baltimore 1960.
 - [4] *L. Michaelis*, *Chem. Reviews* 16, 243 (1935).
 - [5] *J. Heyrovský, J. Kůta*, "Grundlagen der Polarographie", Akademie Verlag, Berlin 1965.
 - [6] *R. Brdička*, *Z. Elektrochem.* 47, 314 (1941).
 - [7] *M. Schellenberg*, *Helv.* 53, 1169 (1970).
 - [8] *M. P. Strier & J. C. Cavagnol*, *J. Amer. chem. Soc.* 79, 4331 (1957); 80, 1565 (1958).
 - [9] *H. Diebler, M. Eigen & P. Matthies*, *Z. Naturforschung* 16b, 629 (1961).
 - [10] *C. K. Ingold*, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953.
 - [11] *R. G. Pearson & R. L. Dillon*, *J. Amer. chem. Soc.* 75, 2439 (1953).
 - [12] *D. J. Cram*, "Fundamentals of Carbonion Chemistry", Academic Press, New York, London 1965.
 - [13] *H. Lund*, *Discuss. Farad. Soc. No. 45*, 193 (1968).
-