

3.4. *Oxidation of the spiro lactol 5 to the spiro lactone 6.* A solution of 20 mg of spiro lactol 5 in 2 ml of methylene chloride was refluxed with 300 mg of MnO_2 with stirring. After filtration through 0.5 g of silica gel and purification with active carbon, the crude product was crystallized from ether/petroleum ether to give 13 mg of pure spiro lactone 6 of m.p. 184–186°. Crystallization 1 (m.p. 184–186°): 888 dpm/mg 3H ; 228 dpm/mg ^{14}C . Crystallization 2 (m.p. 183–185°): 860 dpm/mg 3H ; 233 dpm/mg ^{14}C . Crystallization 3 (m.p. 185–186°): 943 dpm/mg 3H ; 220 dpm/mg ^{14}C .

REFERENCES

- [1] 29th Commun.: B. Müller, R. Achini & Ch. Tamm, *Helv.* 58, 471 (1975).
- [2] R. Achini, B. Müller & Ch. Tamm, *Chem. Commun.* 1971, 404.
- [3] a) B. Achilladelis, P. M. Adams & J. R. Hanson, *Chem. Commun.* 1970, 511; b) R. Evans, A. M. Holtom & J. R. Hanson, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* 1973, 465.
- [4] E. R. H. Jones & G. Lowe, *J. chem. Soc.* 1960, 3959.
- [5] D. Arigoni, D. E. Cane, B. Müller & Ch. Tamm, *Helv.* 56, 2946, (1973).
- [6] P. M. Adams & J. R. Hanson, *Chem. Commun.* 1971, 1414.
- [7] Y. Suzuki & S. Marumo, *Tetrahedron Letters* 1972, 5101; K. H. Overton & F. M. Roberts, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* 1973, 378; L. Chayet, R. Pont-Lexica, C. George-Nascimento & O. Cori, *Phytochemistry* 12, 95 (1973).
- [8] K. H. Overton & F. M. Roberts, *J. chem. Soc., Chem. Commun.* 1974, 385; *Phytochemistry* 13, 2741 (1974).
- [9] K. Imai & S. Marumo, *Tetrahedron Letters* 1974, 4401.
- [10] Y. Machida & S. Nozoe, *Tetrahedron Letters* 1972 1969; *Tetrahedron* 28, 5113 (1972).
- [11] cf. Ch. Tamm, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe (Progr. Chemistry org. nat. Prod.)* 31, 63 (1974).
- [12] R. Achini, B. Müller & Ch. Tamm, *Helv.* 57, 1442 (1974).
- [13] J. Gutzwiller & Ch. Tamm, *Helv.* 48, 157 (1965).

57. Azidiniumsalze¹⁾

13. Mitteilung [1]

Polarographie der Azidiniumsalze substituierter Chinoline

von Heinz Balli und Dieter Schelz²⁾Institut für Farbenchemie der Universität Basel
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Marburg/Lahn

(28. XI. 74)

Zusammenfassung. 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-tetrafluoroborate (X = NH_2 , OCH_3 , CH_3 , H, Cl, Br, C_6H_5 , NO_2 , $CO_2C_2H_5$) werden an der Quecksilbertropfelektrode in Wasser ($\mu = 0,05$, 25°) irreversibel durch einen Zweielektronenübergang reduziert. Die Halbstufenpotentiale werden bestimmt und zeigen eine lineare Korrelation mit σ_X .

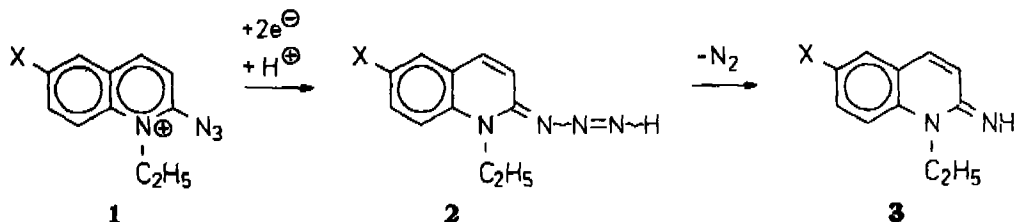
Polarographische Untersuchungen an organischen Aziden sind erst in letzter Zeit bekannt geworden [3] [4]. Wir berichten hier über die polarographische Reduk-

¹⁾ *Anmerkung der Redaktion:* Dieser Name ist nicht in den IUPAC-Regeln der organischen Nomenklatur zu finden. Seine Ableitung wird in der 1. Mitt. [Liebigs Ann. Chem. 647, 1 (1961)] dargelegt. Um den Zusammenhang mit früheren Abhandlungen der gleichen Reihe zu wahren, wird auf Wunsch von Prof. Balli der Titel «Azidiniumsalze» beibehalten.

²⁾ Aus der Dissertation D. Schelz [2].

tion von Azidiniumsalzen substituierter Chinoline **1a-i** (Tab. 1) an der Quecksilbertropfelektrode.

Azidiniumsalze **1** werden durch chemische Reduktionsmittel - wahrscheinlich über die sehr instabilen Triazene **2** - zu den heterocyclischen Iminen **3** reduziert [5] [6].



Für die elektrochemische Reduktion erwartet man bei einem Zweielektronenübergang die gleichen Produkte.

1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate **1** werden an der tropfenden Quecksilberelektrode im Bereich recht positiver Potentiale reduziert. Die registrierten Stromspannungskurven (Polarogramme) haben eine S-förmige, zentralsymmetrische Form. Ein typisches Polarogramm zeigt Fig. 1.

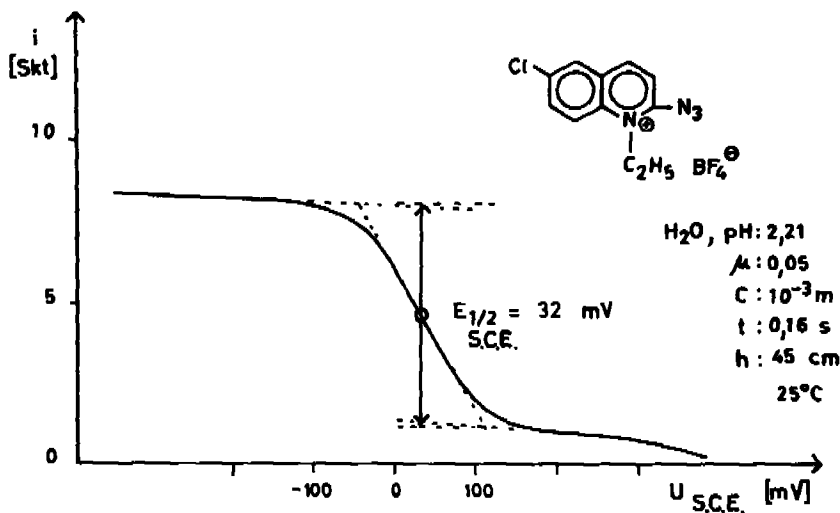


Fig. 1. Polarogramm des 1-Äthyl-2-azido-6-chlor-chinolinium-fluoroborats (**1e**)

Einfluss der Substituenten X auf das Halbstufenpotential. - Die Halbstufenpotentiale der 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Erwartungsgemäss [7] erleichtern elektronenziehende Substituenten die polarographische Reduktion. Die Reduktion des 1-Äthyl-2-azido-6-amino-chinolinium-fluoroborats (**1i**) mit einem starken elektronenliefernden Substituenten erfordert relativ negative Potentiale. Die Korrelation der Halbstufenpotentiale mit *Hammett's*chen σ -Konstanten [8] zeigt Fig. 2.

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale der 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluorborate 1a-i

Verb.-Nr.	X	$E_{1/2}^a)$ (mV)	$E_{1/2}^{SCEb)}$ (mV)	pH	$\sigma_p^c)$
1a	NO ₂	+ 139	+ 93	2,42	0,78
1b	CO ₂ C ₂ H ₅	+ 108	+ 62	2,21	0,46
1c	C ₆ H ₅	+ 103	+ 57	2,21	0,19
1d	Br	+ 90	+ 44	2,21	0,25
1e	Cl	+ 77	+ 32	2,21	0,25
1f	H	+ 44	- 2	2,21	0,00
1g	OCH ₃	+ 33	- 12	2,21	- 0,17
1h	CH ₃	+ 32	- 14	2,21	- 0,13
1i	NH ₂	+ 7	- 38	6,88	- 0,29

a) Mittelwert aus jeweils acht Polarogrammen, *i* · *W*-korrigiert.

b) Berechnet nach: $E_{Hg/Hg_2Cl_2}^0 - E_{Ag/AgCl}^0 = 45,6$ mV.

c) σ_p -Werte nach *Hine* [8], $\sigma_{-C_6H_5}$ nach *Behkum & Verkade* [9] unter Zugrundelegung der Reaktion $ArNH_2 + Cl-C_6H_4(NO_2)_p(NO_2)_o$.

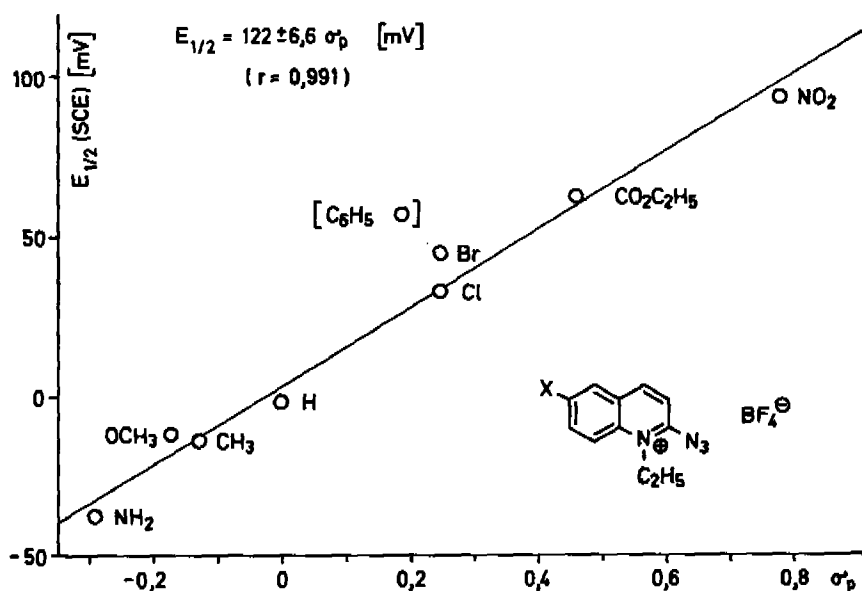


Fig. 2. Korrelation der Halbstufenpotentiale der 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluorborate mit Hammett'schen σ_p -Werten

Ähnlich den Geschwindigkeitskonstanten chemischer Reaktionen können auch die Halbstufenpotentiale organischer Depolarisatoren mit Substituentenkonstanten korreliert werden. Die *Hammett'sche* Freie-Energie-Beziehung ist für die Korrelation von Halbstufenpotentialen in der Form der Gleichung (1) gültig [10]:

$$\Delta E_{1/2} = \rho_E \cdot \sigma \quad (1)$$

ρ_E ist die Reaktionskonstante. Sie gibt ein Mass für die Empfindlichkeit der betrachteten Elektrodenreaktion gegenüber Substituenteneinflüssen [10] und kann unter Umständen pH-abhängig sein [11].

Als polarographische Reaktionsserie definiert man eine Gruppe strukturell ähnlicher Verbindungen R-A-X, die ein und dieselbe polarographisch aktive Gruppe R tragen und sich nur in der Art des Substituenten X unterscheiden [10]. Beispiele für Korrelationen von Halbstufenpotentials mit *Hammelt's*chen σ_p - und σ_m -Konstanten finden sich in aromatischen und heterocyclischen Reaktionsserien [10] [12].

Die auf einem Wechsel des Substituenten beruhende Verschiebung des Halbstufenpotentials ist bei irreversiblen Elektrodenprozessen³⁾ der Änderung in der freien Aktivierungsenergie proportional [10]. Wie bei der Behandlung von Geschwindigkeitskonstanten kann die Verschiebung des Halbstufenpotentials beim Wechsel eines Substituenten in einer vorgegebenen Reaktionsserie nach verschiedenen Effekten aufgeschlüsselt werden [10]. Die Additivität der einzelnen Effekte ist bei Freie-Energie-Beziehungen nur eine approximative Regel. Unter diesen Gesichtspunkten ist die Korrelation der Halbstufenpotentiale der Azidiniumsalze nach Fig. 2 mit $r = 0,9914$ erstaunlich gut.

Einfluss der Versuchsbedingungen auf das Halbstufenpotential. -- a) *Tropfzeit*einfluss. Die Halbstufenpotentiale der untersuchten 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate unterliegen einer Abhängigkeit von der Tropfzeit t_1 der Quecksilberelektrode. Beim Antragen von $\log t_1$ gegen das Halbstufenpotential erhält man eine Gerade (Fig. 3).

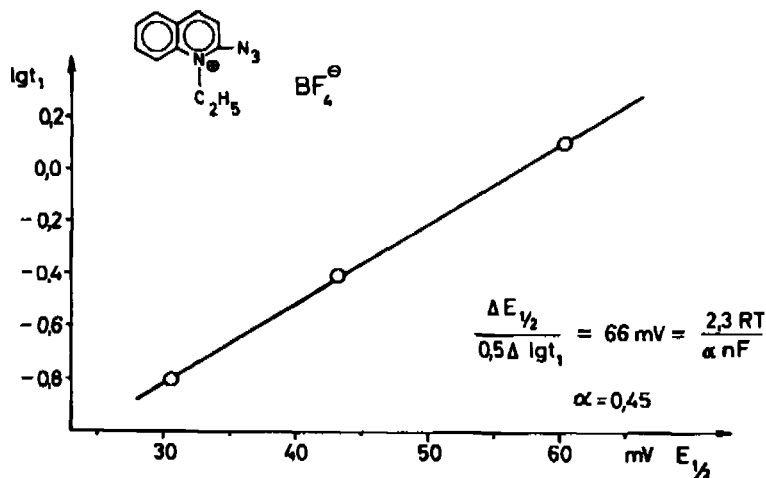


Fig. 3. Die Tropfzeitabhängigkeit des Halbstufenpotentials des 1-Äthyl-2-azido-chinolinium-fluoroborats (1f)

Tropfzeitabhängigkeit der beschriebenen Art erwartet man bei einer reversiblen Durchtrittsreaktion nachgelagerten Folgereaktionen [14a] und bei irreversiblen Prozessen [14b]. Eine Entscheidung lässt sich aufgrund des Richtungsfaktors der Geraden in Fig. 3 treffen.

³⁾ Die überwiegende Anzahl der gefundenen polarographischen Elektrodenprozesse mit organischen Depolarisatoren verläuft irreversibel [13a]. Für die 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate wird die Irreversibilität des Elektrodenvorganges im folgenden bewiesen.

b) *Einfluss der Richtung und der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubes und der Temperatur.* Das Halbstufenpotential der 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate ist auch von der Richtung und Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs abhängig. Nimmt man beispielsweise das Polarogramm des 1-Äthyl-2-azido-6-brom-chinolinium-fluoroborats (**1d**) bei einem um den Faktor 6 langsameren Spannungsvorschub auf, so wird ein um 12,5 mV positiveres, bei Umkehr der Richtung des Spannungsvorschubes (fortschreitend vom Grenz- zum Grund-Strom) ein um 9 mV negativeres Halbstufenpotential als unter den sonst angewendeten Bedingungen erhalten.

Diese Kenntnisse sind bei den Bemühungen um reproduzierbare Halbstufenpotentiale von Nutzen, gestatten hingegen nach den bisherigen Kenntnissen keine wesentliche Aussage über den Mechanismus der Elektrodenreaktion. Das Gleiche gilt für die Temperaturabhängigkeit des Halbstufenpotentials. Mit ca. 1,5 mV/Grad liegt der für 1-Äthyl-2-azido-6-methoxy-chinolinium-fluoroborat (**1g**) experimentell ermittelte Temperaturkoeffizient innerhalb des erwarteten Bereichs [13b].

c) *Milieueinflüsse (Salzeffekt, pH- und Lösungsmittel-Einfluss).* Der Einfluss der Ionenstärke auf das Halbstufenpotential der Azidiniumsalze wurde nicht systematisch untersucht. Ein Vorversuch, bei dem 1-Äthyl-2-azido-6-brom-chinolinium-fluoroborat im Puffer von pH = 2,21 bei gegenüber den Normbedingungen verfünffacher Ionenstärke polarographiert wurde, lässt diesen Einfluss nicht sehr gross erscheinen. Das Halbstufenpotential wurde dabei um 12 mV nach negativeren Potentialen verschoben.

Wesentlich stärker ist die Verschiebung der Halbstufenpotentiale der Azidiniumsalze bei Zusatz von Natriumbenzoat bzw. 1-Äthylchinolinium-fluoroborat. Systematische Untersuchungen solcher «nicht-spezifischer Salzeffekte» veröffentlichten *Reinmuth et al.* [11]. Nach dieser Arbeit sollte bei Potentialen, die positiver als das elektrokapillare Nullpotential (~ -500 mV SCE) [14c] sind, von Anionen ein stärkerer Effekt als von Kationen ausgehen. Richtige Voraussagen über Richtung oder Grösse der Effekte konnten jedoch nicht in allen Fällen getroffen werden [15].

Die Verschiebung des Halbstufenpotentials der Azidiniumsalze durch 1-Äthylchinolinium-fluoroborat war im Hinblick auf die nahe chemische Verwandtschaft dieses Salzes mit den Depolarisator-Ionen besonders attraktiv. Es liegt nahe, anzunehmen, dass dabei der gleiche Effekt wirksam ist wie bei der Verschiebung des Halbstufenpotentials durch Konzentrationsänderung der Azidiniumsalze. Die Verschiebung des Halbstufenpotentials des 1-Äthyl-2-azido-chinolinium-fluoroborats auf Zusatz wechselnder Mengen 1-Äthylchinolinium-fluoroborat zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2. Die Verschiebung des Halbstufenpotentials des 1-Äthyl-2-azido-chinolinium-fluoroborats (**1f**) durch Zusatz wechselnder Mengen 1-Äthylchinolinium-fluoroborat

C_D	C_Z	$E_{1/2}$ (mV)
0,97	0	53,8
0,89	2,2	39,7
0,95	8,9	39,0
0,96	16,1	35,5

C_D : Depolarisatorkonzentration in mmol/l.

C_Z : Konzentration des 1-Äthylchinolinium-fluoroborats in mmol/l.

Die Halbstufenpotentiale organischer Depolarisatoren, die unter Beteiligung von Protonen reversibel an der Tropfelektrode umgesetzt werden, zeigen eine ausgeprägte pH-Abhängigkeit, die den gleichen Gesetzmässigkeiten unterliegt, die bei potentiometrisch bestimmten Normalpotentialen beobachtet werden [16]. Es gilt dann (2),

$$\frac{dE_{1/2}}{dpH} = - \frac{m}{n} \frac{2,303 RT}{F} \quad (2)$$

wobei m die Zahl der an der Elektrodenreaktion beteiligten Protonen pro Teilchen angibt.

Irreversibel verlaufende Elektrodenvorgänge zeigen eine solche pH-Abhängigkeit nur, wenn der unter Protonenbeteiligung ablaufende Schritt dem langsamsten Schritt der Reaktion vorgelagert ist. Im Falle einer nachgelagerten Inaktivierung des Elektrodenreaktionsproduktes bleibt das Halbstufenpotential unbeeinflusst. Dieser zweite Fall ist auch bei den untersuchten 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroboraten realisiert, bei denen das Halbstufenpotential im Bereich von pH = 2 bis 7 konstant bleibt⁴⁾. Zwei Beispiele zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3. Konstanz der Halbstufenpotentiale von 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroboraten bei Änderung der Protonenaktivität

Verb.-Nr.	X	pH	— 6,60	4,46	2,42
1a	NO ₂	$E_{1/2}$	= 137	137	138 mV
1g	OCH ₃	$E_{1/2}$	= 33	32	33 mV

Eine Verschiebung der Halbstufenpotentiale der 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate wurde auch bei Zusatz organischer Lösungsmittel beobachtet. Ein Zusatz von 5 ml Acetonitril (bezogen auf 100 ml fertige Lösung) verschiebt das Halbstufenpotential des 1-Äthyl-2-azido-6-methoxy-chinolinium-fluoroborats um +20 mV. Methanol verschiebt das Halbstufenpotential kaum merklich; die Verschiebung liegt bei Zusatz von ebenfalls 5 ml mit -1,5 mV (Mittelwert aus sechs Polarogrammen) in der Grenze der Fehlerstreuung. Pyridin verschiebt das Halbstufenpotential in negative Richtung.

Eine Übersicht über die bisherigen, wenig systematischen Kenntnisse vom Einfluss organischer Lösungsmittelzusätze auf Halbstufenpotentiale bietet eine Arbeit von Schwabe [17].

d) *Einfluss der Depolarisatorkonzentration.* Die Halbstufenpotentiale der 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate sind konzentrationsabhängig. Im untersuchten Bereich ($0,5 < C_D < 2$ mmol/l) erhält man durch Antragen des Halbstufenpotentials gegen den dekadischen Logarithmus der Depolarisatorkonzentration C_D eine Gerade, deren Richtungsfaktor vom Substituenten unabhängig ist. Diese Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Depolarisatorkonzentration zeigt Fig. 4 für verschiedene Azidiniumsalze. Die Parallelverschiebung der Geraden auf Zusatz eines Lösungs-

⁴⁾ Das Halbstufenpotential des 1-Äthyl-2-azido-6-amino-chinolinium-fluoroborats (11) ist pH-abhängig. Infolge der zunehmenden Protonierung der Aminogruppe verschiebt sich das Halbstufenpotential mit fallendem pH langsam zu positiveren Potentialen.

mittels wird am 1-Äthyl-2-azido-6-brom-chinolinium-fluoroborat (**1d**) gezeigt (Geraden 2 und 3).

Bei Messungen an anderen Azidiniumsalzen wurde diese Abhängigkeit von der Depolarisatorkonzentration auf Adsorptionserscheinungen zurückgeführt [4].

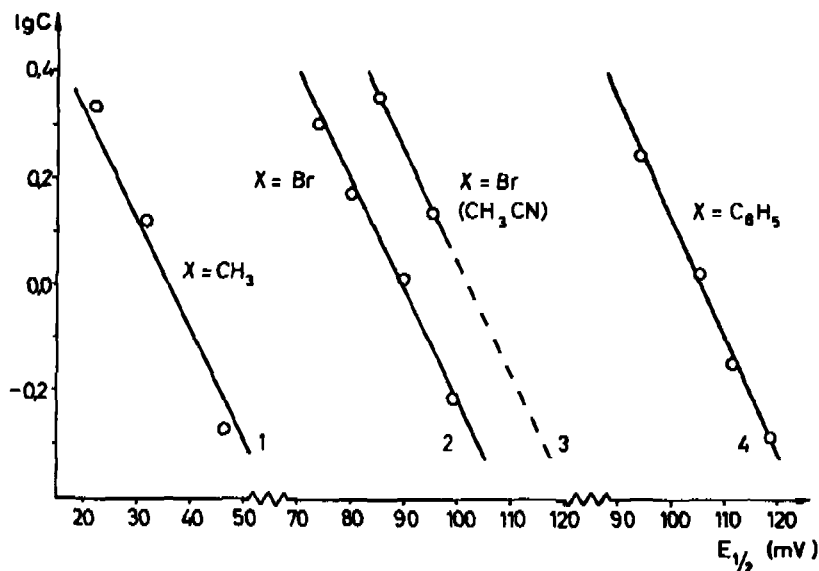


Fig. 4. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials $E_{1/2}$ von der Depolarisatorkonzentration (C in mmol/l) bei 1-Äthyl-2-azido-6- X -chinolinium-fluoroboraten

Analyse des polarographischen Grenzstromes. - a) *Gesetze der polarographischen Strombegrenzung.* Man unterscheidet im wesentlichen drei Arten von polarographischen Grenzströmen nach der Art, durch welche der Stoffumsatz an der Elektrode begrenzt ist. Im einfachsten Falle entscheidet der Stofftransport, der unter polarographischen Bedingungen lediglich durch Diffusion erfolgt, über die Begrenzung des maximal möglichen Stromes. Wenn alle herandiffundierenden Teilchen an der Elektrode umgesetzt werden, ist der Grenzstrom erreicht (Diffusionsgrenzstrom i_d) [14d].

Sind die herandiffundierenden Teilchen polarographisch inaktiv und stehen sie mit einer aktiven Form in einem mobilen Gleichgewicht, so wird der Strom durch die Geschwindigkeit begrenzt, mit der der verbrauchte Depolarisator aus der inaktiven Form nachgeliefert wird (kinetischer Grenzstrom i_k) [14e].

Wird der Depolarisator oder (im Falle von Reversibilität) ein anderes am Elektrodenvorgang beteiligtes Teilchen bevorzugt an der Elektrodenoberfläche adsorbiert, so wird der Strom durch die Grösse der Elektrodenoberfläche und die Zahl der pro Flächeneinheit adsorbierten Teilchen begrenzt (Adsorptionsgrenzstrom i_a) [14f].

b) *Abhängigkeit des Grenzstromes von der Depolarisatorkonzentration.* Die Stärke des Grenzstromes ist bei Diffusionsbegrenzung und kinetischer Begrenzung der Konzentration C des Depolarisators direkt proportional [14g, h]. Im Falle eines Adsorptionsstromes steigt mit zunehmender Konzentration des Depolarisators der Strom zunächst an und erreicht bald einen Grenzwert. Da die Reichweite der Adsorptionskräfte gewöhnlich Molekeldimensionen nicht übersteigt, kann angenommen werden, dass dieser Grenzwert erreicht wird, wenn die Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht des adsorbierten Teilchens vollständig bedeckt ist. Steigt die Konzentration des Depolarisators weiter an, so erscheint eine zweite Stufe, die einer Elektrodenreaktion ohne Beteiligung eines Adsorptionsvorganges entspricht [14f].

Fig. 5 zeigt die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Konzentration für 1-Äthyl-2-azido-6-methyl-chinolinium-fluoroborat.

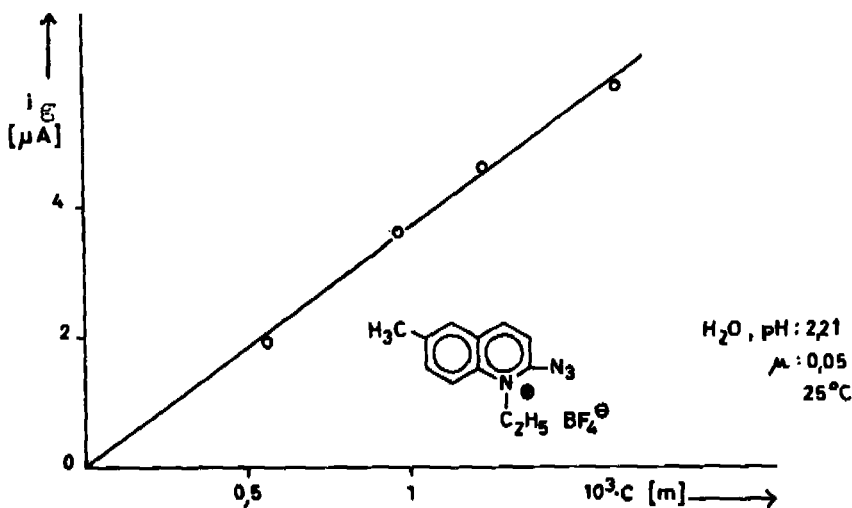


Fig. 5. Abhängigkeit des Grenzstromes i_L von der Depolarisatorkonzentration für 1-Äthyl-2-azido-6-methyl-chinolinium-fluoroborat (1h)

Methylenblau, unter gleichen Bedingungen vermessen, zeigt eine Adsorptionsstufe von $0,6 \mu\text{A}$. Es kann angenommen werden, dass der Platzbedarf des Azidiniumsalzes nicht allzusehr von dem des adsorbierten Leukomethylenblaus verschieden sein sollte. Die Proportionalität zwischen Konzentration und Stromstärke bis zu *ca.* $6 \mu\text{A}$ bei den vermessenen Azidiniumsalzen schliesst demnach das Vorliegen einer Adsorptionsstufe schon mit einiger Sicherheit aus.

c) *Abhängigkeit des Grenzstromes von der Temperatur.* Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Diffusionsstromstärke zu. Von den in der *Ilkovič*-Gleichung auftretenden Grössen sind nur D , m und t_1 temperaturabhängig. Die Temperaturabhängigkeit der Tropfzeit kann vernachlässigt werden, weil ihr Temperaturkoeffizient klein ist und nur mit dem Faktor $1/6$ in den Temperaturkoeffizienten des Diffusionsstromes eingeht [14]. Der Temperaturkoeffizient des Diffusionskoeffizienten, der sich für die meisten Ionen aus dem Temperaturkoeffizienten der Äquivalentleitfähigkeit zu 2,8 bis 3,0% pro Grad und für ungeladene Teilchen aus dem Temperaturkoeffizienten der Viskosität des Lösungsmittels in Wasser zu 2,4% pro Grad ergibt, geht mit dem Faktor $1/2$ in den Temperaturkoeffizienten des Diffusionsstromes ein. Der Temperaturkoeffizient der Ausflussgeschwindigkeit des Quecksilbers ist bis auf das Vorzeichen mit dem Temperaturkoeffizienten der Viskosität des Quecksilbers identisch. Hieraus ergibt sich, in Übereinstimmung mit vielen experimentell ermittelten Werten, dass der Temperaturkoeffizient des Diffusionsstromes im Bereich von 20 – 50° durchschnittlich 1,7% pro Grad beträgt [14].

In der Gleichung für den kinetisch begrenzten Strom geht als weitere wichtige Grösse die Geschwindigkeitskonstante k ein, deren Temperaturkoeffizient sich aus der *Arrhenius*-Gleichung ergibt.

Kinetische Ströme haben deshalb in jedem Falle einen wesentlich höheren Temperaturkoeffizienten. Bei genügend hoher Temperatur, wenn die Nachlieferungsgeschwindigkeit des verbrauchten Depolarisators gross wird gegen die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion, tritt die kinetische Hemmung nicht mehr in Erscheinung, so dass sich der gemessene Strom nicht mehr von einem reinen Diffusionsstrom unterscheiden lässt (Pseudodiffusionsstrom [16b] [18]).

Adsorptionsvorgänge werden allgemein durch Temperaturerhöhung erschwert. Infolgedessen zeigen Adsorptionsströme einen negativen Temperaturkoeffizienten und verschwinden bei genügender Temperaturerhöhung vollständig.

Fig. 6 zeigt die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Temperatur für 1-Äthyl-2-azido-6-methoxy-chinolinium-fluorborat (1g). Der gefundene Temperaturkoeffizient liegt mit ca. 1% pro Grad in dem für einen Diffusionsgrenzstrom erwarteten Bereich. Das Vorliegen eines kinetisch oder durch Adsorption bedingten Grenzstromes kann durch dieses Resultat für 1g mit grosser Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

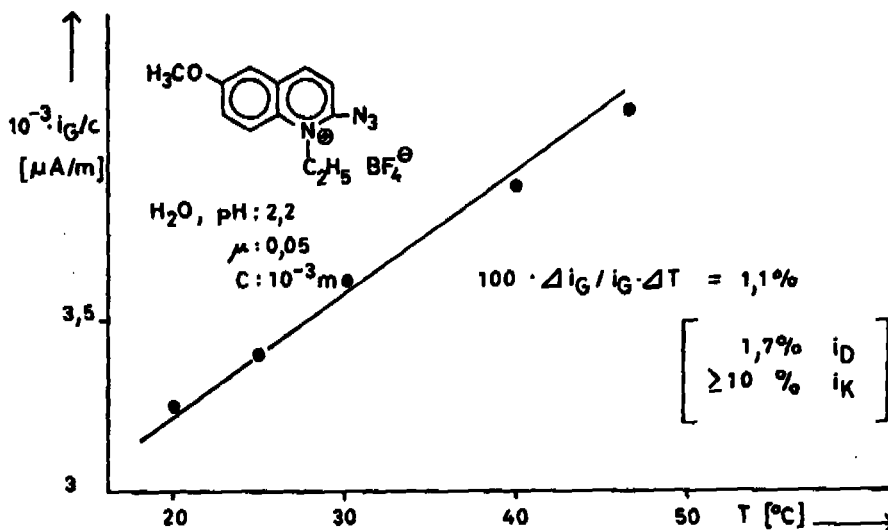


Fig. 6. Abhängigkeit des Grenzstromes des 1-Äthyl-2-azido-6-methoxy-chinolinium-fluorborats (1g) von der Temperatur

d) Abhängigkeit des Grenzstromes vom Quecksilberdruck. Ein weiteres Kriterium für das Vorliegen eines diffusionsbedingten Stromes liefert die Abhängigkeit des Grenzstromes vom Quecksilberdruck (Höhe h des Quecksilberniveau-Gefässes). Es lässt sich zeigen, dass der Diffusionsstrom der Wurzel aus h , der Adsorptionsstrom der Höhe h direkt proportional, der kinetische Strom von h unabhängig ist [19].

Bei mechanisch geregelter Tropfzeit ($t_1 = \text{konst.}$) sind alle drei Arten von Grenzströmen $h^{2/3}$ proportional. Tabelle 4 zeigt die Abhängigkeit des Grenzstromes von der Niveauhöhe des Quecksilbers bei normal tropfender Elektrode und zwei ver-

Tabelle 4. Abhängigkeit des Grenzstromes i_g vom Quecksilberniveau h für 1-Äthyl-2-azido-chinolinium-fluorborat (1f)

t_1 s	m mg/s	h^+ cm	h cm	i_g μA	i_g/h $\mu\text{A}/\text{cm}$	$i_g/h^{2/3}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^{2/3}$
0,595	3,16	69	66,5	7,40	0,110	0,908
1,26	1,04	20	17,2	3,30	0,190	0,795

$h = h^+ - 3,1 \text{ m}^{-1/3} t_1^{-1/3}$, wenn m (mg/s), t_1 (s) [19]. $C = 1,045 \text{ mmol/l}$.

schiedenen Einstellungen. Bei grosser Ausflussgeschwindigkeit des Quecksilbers wird der Stofftransport nicht mehr allein durch Diffusionsvorgänge bewerkstelligt [20]. Dadurch wird der Grenzstrom etwas erhöht. $i_g/h^{1/2}$ wird bei sehr grossem h auch bei Vorliegen eines Diffusionsgrenzstromes nicht ganz konstant bleiben.

Der Vergleich der Stromstärken bei zwei verschiedenen Höhen h des Quecksilber-niveaus (Tab. 4) schliesst das Vorliegen eines kinetisch begrenzten Stromes eindeutig aus. Auch die Entscheidung zwischen einem durch Adsorption begrenzten und einem diffusionsbedingten Strom lässt sich nach Tab. 4 zusammen mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen leicht zugunsten des diffusionsbedingten Stromes treffen.

e) *Bestimmung der Elektrodenreaktionswertigkeit n* . Die Elektrodenreaktionswertigkeit n ist definiert als die Zahl der Elektronen pro Depolarisatormolekel, die an der Elektrodenreaktion beteiligt sind. Ihre Bestimmung bei polarographischen Arbeiten mit organischen Depolarisatoren ist in zwei Sonderfällen besonders einfach.

Im ersten Sonderfall, der das Vorliegen eines reversiblen Redox-Systems voraussetzt, kann n aus der Steilheit der polarographischen Stufe ermittelt werden [14k]. Der zweite Sonderfall ist gegeben, wenn der Depolarisator zwei verschiedene, räumlich getrennte polarographisch aktive Gruppen trägt und für eine dieser Gruppen die Elektrodenreaktionswertigkeit n an einer Reihe anderer Depolarisatoren zuverlässig bestimmt wurde. In diesem Falle kann die Reaktionswertigkeit n der noch nicht untersuchten Gruppe aus dem Vergleich der erhaltenen Stufenhöhen ermittelt werden, vorausgesetzt, beide Gruppen werden bei genügend voneinander verschiedenen Potentialen umgesetzt [19b]. Beispielsweise besitzt das 1-Äthyl-2-azido-6-nitro-chinolinium-Ion neben der allen Azidiniumsalzen gemeinsamen Azidogruppe noch die vielfältig untersuchte Nitrogruppe.

Polarogramme von Depolarisatoren mit Nitrogruppen zeigen zwei getrennte Stufen. Die positivere Stufe entspricht der Reduktion der Nitrogruppe zum Hydroxylamin, entsprechend $n = 4$, die negativere der Reduktion des Hydroxylamins zum Amin, entsprechend $n = 2$ (Summe $n = 6$), wie das polarographische Verhalten substituierter Nitrobenzole erkennen lässt [21]. Als Beispiel für substituierte Chinoline diene 6-Nitro-chinolin-N-oxid [22] und 1-Methyl-2-oxo-6-nitro-1,2-dihydro-chinolin. Letzteres wurde unter denselben Bedingungen wie die Azidiniumsalze vermessen.

Fig. 7 zeigt das Polarogramm des 1-Äthyl-2-azido-6-nitro-chinolinium-fluoroborats (**1a**). Aus dem Stufenverhältnis von 2:4:2 ergibt sich die Elektrodenreaktionswertigkeit der Azidogruppe in **1a** zu $n = 2$, ein Ergebnis, das mit der Reduktion

Tabelle 5. Grenzstromstärken der 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate^{a)}

Verb.-Nr.	X	$i_g/C^b)$	Verb.-Nr.	X	$i_g/C^b)$
1f	H	3,68	1b	CO ₂ C ₂ H ₅	3,35
1a	NO ₂	3,58	1d	Br	3,27
1h	CH ₃	3,54	1c	C ₆ H ₅	3,22
1e	Cl	3,53	1i	NH ₂	3,20
1g	OCH ₃	3,38			

^{a)} **1i** und **1a** wurden abweichend von den Normbedingungen im Puffer pH = 6,88 bzw. 2,42 vermessen.

^{b)} $\mu\text{A} \cdot \text{l}/\text{mmol}$.

der Azidiniumsalze auf chemischem Wege [5] im Einklang ist und allgemein für das polarographische Verhalten von Azidiniumsalzen postuliert werden kann, da alle in dieser Arbeit vermessenen Azidiniumsalze bei normierter Konzentration vergleichbare Stufenhöhen haben (vgl. Tab. 5).

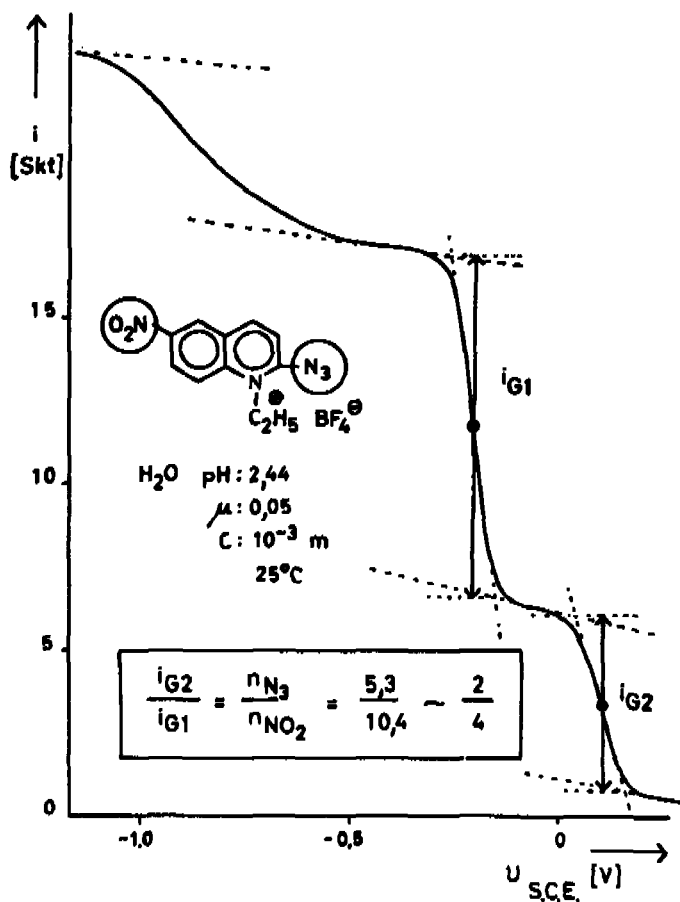


Fig. 7. Polarogramm des 1-Äthyl-2-azido-6-nitro-chinolinium-fluoroborats (1a)

Analyse der polarographischen Stromspannungskurve. – In den vorangegangenen Abschnitten fanden sich bereits mehrfach Hinweise auf irreversibles Verhalten bei der Polarographie der 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate. Es scheint aussichtsreich, die erhaltenen Stromspannungskurven anhand der Gleichung der irreversiblen kathodischen Reduktionsstufe zu diskutieren.

a) Die Gleichung der irreversiblen kathodischen Reduktionsstufe. Diese Gleichung (3) wurde sowohl exakt [23] als auch nach einem Näherungsverfahren [14b] berechnet. Im Ergebnis unterscheiden sich beide Methoden nur um ein konstantes Glied (0,814 statt 0,886 vor der Geschwindigkeitskonstante).

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_a - i}{i} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln 0,886 k_e^{\circ} \sqrt{\frac{t_1}{D}} \quad (3)$$

α ist neben k_e^0 eine die Hemmung der Durchtrittsreaktion (Elektronenaustausch mit der Elektrodenoberfläche) charakterisierende Grösse. k_e^0 (cm/s) ist die Geschwindigkeitskonstante der Durchtrittsreaktion beim Standard-(Normal-)Potential E^0 . D ist der Diffusionskoeffizient des Depolarisators, t_1 die Tropfzeit der Elektrode.

(3) lässt sich nach der Näherungsmethode aus dem Ansatz (4) ableiten, wobei $k_{e-} = k_e^0 \exp(-\alpha \cdot n \cdot F(E - E^0)/RT)$ ist und $(Ox)_0$ aus der *Ilkovič*-Gleichung erhalten werden kann [141]. (4) setzt voraus, dass die Elektrodenreaktion streng einseitig abläuft, d. h. die Gegenreaktion nach Gleichung (5) nicht zum Zuge kommt.

$$i = i_{Red} = n \cdot F \cdot \bar{q} \cdot k_{e-} \cdot (Ox)_0 \tag{4}$$

$$-i_{Ox} = n \cdot F \cdot \bar{q} \cdot k_{e+} \cdot (Red)_0 \tag{5}$$

Potentialbestimmend ist demnach allein die Höhe des «Aktivierungsberges», den der Depolarisator an der Elektrode zu überwinden hat, und (3) behält ihre Gültigkeit unabhängig vom weiteren Schicksal des reduzierten Teilchens. So können sich beispielsweise nachgelagerte Reaktionen im Falle einer streng irreversiblen Durchtrittsreaktion nicht potentialbestimmend auswirken, und die Gültigkeit von (3) kann das Vorliegen einer solchen nachgelagerten Reaktion weder ausschliessen noch beweisen. Andererseits ist der Fall denkbar, dass das Elektrodenreaktionsprodukt oder eines seiner möglichen Folgeprodukte die Höhe des «Aktivierungsberges» selbst beeinflusst, was z. B. durch Annahme grenzflächenaktiver Eigenschaften plausibel wäre. In einem solchen Falle würde man eine Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Depolarisatorkonzentration erwarten, die (3) selbstverständlich nicht erfassen kann.

Ebenfalls von Gleichung (3) nicht erfasst wird der Einfluss des Leitelektrolyten auf das Halbstufenpotential, der besonders im Falle eines nicht-spezifischen Salzeffektes [11] recht erheblich sein kann. Durch Einführung eines Zusatzgliedes hat man versucht, diesen Gegebenheiten Rechnung zu tragen. Wir erhalten dann Gleichung (6) [14m], wobei z die Ladung des Depolarisators

$$E = E^0 + \Psi \left(1 - \frac{z}{\alpha n}\right) + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i_d - i}{i} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln 0,886 k_e^0 \sqrt{\frac{t_1}{D}} \tag{6}$$

angibt. Ψ ist eine aus der Theorie der elektrolytischen Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche ableitbare Grösse, das sog. Ψ -Potential [14n].

b) *Ermittlung des Durchtrittsfaktors α* . Bei Einhaltung von Normbedingungen bleiben alle das Ψ -Potential beeinflussenden Grössen konstant. Damit wird die einfachere Gleichung (3) benutzbar, um den Zusammenhang zwischen n , α und der Steilheit der polarographischen Kurve zu erfassen. Den Richtungsfaktor der kathodischen Reduktionsstufe in einem beliebigen Punkt erhält man durch Differentiation von (3) zu (7). Die Neigung beim Halbstufenpotential ergibt sich bei Einsatz von $i = i_d/2$ in (7). Bei der Ermittlung des Produktes $n \cdot \alpha$ nach *Stachelberg* [14p] [24] gilt dann (8).

$$\frac{d i}{d E} = - \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \frac{i \cdot (i_d - i)}{i_d} \tag{7}$$

$$\bar{A}B = 102,7/\alpha \cdot n \quad (t = 25^\circ) \tag{8}$$

Die Beziehung für das Indexpotential E_1 wird durch Differenzbildung nach (9) zu (10) erhalten.

$$E_1 = (E)_{i = 3i_d/4} - (E)_{i = i_d/2} \tag{9}$$

$$E_1 = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F \cdot \alpha} \log 3 \tag{10}$$

Bei konstanter Tropfzeit wird auch das dritte Glied in (3) konstant. Die Symmetrie der Stromspannungskurve folgt unmittelbar aus der vereinfachten Gleichung (11). Der Richtungsfaktor der Geraden, die man durch Antragen der Grösse $\log \frac{i_g - i}{i}$ gegen das Potential E erhält (logarithmische Analyse) [14p], ist dann $\alpha \cdot n \cdot F/2,303 \cdot R \cdot T$

$$E = \text{konst} + \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln \frac{i_g - i}{i} \tag{11}$$

Die experimentell nach (8) und (10) ermittelten Werte des Durchtrittsfaktors für die 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die logarithmische Analyse des 1-Äthyl-2-azido-chinolinium-fluoroborats zeigt Fig. 8.

Tabelle 6. Stufensteilheit der Polarogramme der 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate 1a-1

Verb.-Nr.	X	$\overline{AB}^a)$ mV	$E_1^a)$ mV	α
1a	NO ₂	99	31	0,47
1b	CO ₂ C ₂ H ₅	130	36	0,39
1f	H	140	41	0,36
1e	Cl	141	42	0,35
1d	Br	151	42	0,34
1g	OCH ₃	146	43	0,33
1i	NH ₂	145	44	0,33
1h	CH ₃	152	45	0,32
1c	C ₆ H ₅	157	45	0,32

a) Mittelwert aus acht Einzelpolarogrammen.

c) *Beweis der Irreversibilität.* Von der Gleichung der reversiblen polarographischen Stufe [14g] unterscheidet sich Gleichung (3) durch die Einführung des Durchtrittsfaktors α und durch das zweite logarithmische Glied. Die Symmetrieeigenschaften der polarographischen Stufen der 1-Äthyl-2-azido-6-X-chinolinium-fluoroborate und die Tropfzeitabhängigkeit ihrer Halbstufenpotentiale stehen mit (3) in gutem Einklang, insbesondere stimmt das aus der logarithmischen Analyse der polarographischen Kurve ermittelte α mit dem aus der Tropfzeitabhängigkeit des Halbstufenpotentials ermittelten innerhalb der Fehlerbreite überein. Erst diese Übereinstimmung der auf verschiedenen Wegen ermittelten Werte für den Durchtrittsfaktor kann

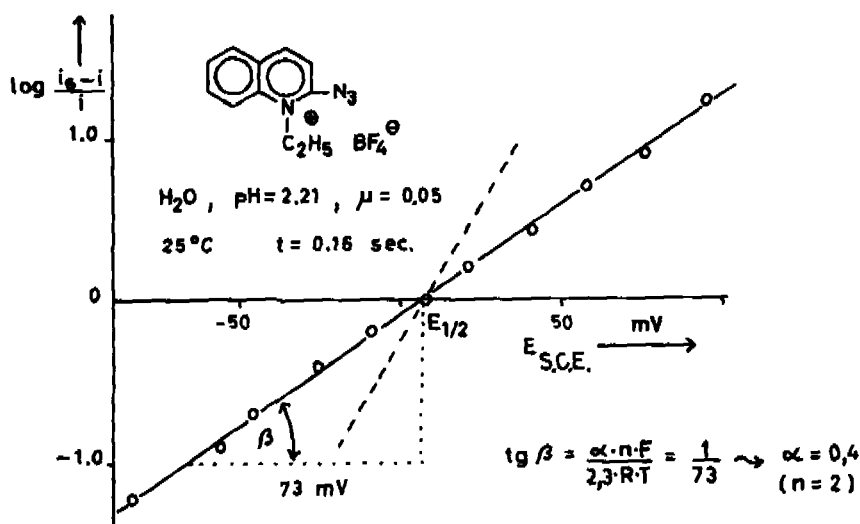


Fig. 8. Die logarithmische Analyse für 1-Äthyl-2-azido-chinolinium-fluoroborat (1f)

das Vorliegen eines reversiblen zweistufigen Elektrodenprozesses mit Radikalzwischenstufe, der u. U. die gleiche Steilheit der polarographischen Kurve verursachen könnte [25], ausschliessen und damit das Vorliegen eines im Sinne von (3) irreversiblen Elektrodenprozesses beweisen.

D. Scholz dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie (BRD)* für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Bei Aufnahme der Polarogramme wurden, wenn nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist, folgende Normbedingungen eingehalten:

Quecksilberdruck $h = 45$ cm, Quecksilberfluss $m = 2,5$ mg/s, Tropfzeit $t_1 = 0,16$ s, Spannungsvorschubgeschwindigkeit $dU/dt = 1$ V/Min., Schreiberempfindlichkeit $L = 5 \cdot 10^{16}$ A/mm, Temperatur $t = 25^\circ \pm 0,2^\circ$, Depolarisatorkonzentration $c = (1 \pm 0,1) 10^{-3}$ mol/l, pH = 2,21, Ionenstärke $\mu = 0,05$ mol/l.

Die angegebenen Potentiale beziehen sich auf die KCl-gesättigte Silber-Silberchlorid-Elektrode; in besonders gekennzeichneten Fällen wurde auf die gesättigte Kalomelektrode (SCE) umgerechnet.

Apparatur. Polarograph: Polarecord E 261 R mit Rapidstand E 354 S der Firma *Metrohm AG*, Herisau.

Aufnahme der Polarogramme. 0,09 bis 0,11 mmol Depolarisator wurde in einem Messkolben unter Zusatz von 20 ml Stamm-pufferlösung mit destilliertem Wasser auf 100 ml aufgefüllt. 30 ml der fertigen Lösung wurden in die thermostatisierte Messzelle pipettiert, 10 Min. mit Reinstickstoff gespült und das Polarogramm bei regulierter Tropfzeit ($t_1 = 0,16$ s) und einem Spannungsvorschub von 1 V/Min. aufgenommen. Zusatz eines Maximumdämpfers war nicht erforderlich. Gemessen wurde ohne elektrische Dämpfung der Stromzacken gegen eine Silber-Silberchlorid-Elektrode in gesättigter KCl-Lösung als Vergleichselektrode.

Ermittlung des Halbstufenpotentials. Das Halbstufenpotential wurde durch Anlegen der Tangenten aus dem Polarogramm ermittelt. Die angegebenen Messwerte wurden stets aus sechs bis acht Einzelbestimmungen gemittelt. Die Abweichungen der Einzelmesswerte vom Mittelwert betragen ± 3 mV.

Korrektur der Messergebnisse. Aufgrund des inneren Widerstandes W_1 der Analysenlösung und des dadurch verursachten Potentialabfalls bedürfen die gemessenen Potentialwerte einer Korrektur. Die inneren Widerstände wurden mit einer Wechselstrom-Messbrücke bei 1000 Hz ermittelt. Sie liegen unter Polarographierbedingungen zwischen 0,6 k Ω (2N H₂SO₄) und 4,1 k Ω (Puffer, pH = 6,88).

$$E_{1/2} = E_{1/2}^{\text{gem}} + i_{1/2} \cdot W_1$$

$E_{1/2}$ bzw. $E_{1/2}^{\text{gem}}$ (mV) bedeuten das korrigierte bzw. gemessene Halbstufenpotential, $i_{1/2}$ [μ A] die Stromstärke beim Halbstufenpotential.

Puffer konstanter Ionenstärke. Die Ionenstärke μ der Pufferlösungen wurde unter Berücksichtigung der Depolarisatorkonzentration nach der Beziehung $\mu = 1/2 \sum c_i z_i^2$ berechnet. Die Ionenstärke der Stamm-pufferlösungen betrug $\mu = 0,245$ (mol/l), die Ionenstärke der Analysenlösung (nach Verdünnen des Puffers im Verhältnis 20:100 und Zugabe des Depolarisators) $\mu = 0,05$.

Puffer, pH = 6,88: 6,805 g (0,05 mol) Kaliumdihydrogenphosphat, 17,908 g (0,05 mol) Dinatriumhydrogenphosphat-dodecahydrat und 2,1308 g (0,015 mol) Natriumsulfat auf 1 l Stammlösung.

Puffer, pH = 6,60: 8,165 g (0,06 mol) Kaliumdihydrogenphosphat, 14,326 (0,04 mol) Dinatriumhydrogenphosphat-dodecahydrat und 3,078 g (0,0217 mol) Natriumsulfat auf 1 l Stammlösung.

Puffer, pH = 4,46: 3,003 g (0,05 mol) Eisessig, 6,805 g (0,05 mol) Natriumacetat-trihydrat und 9,233 g (0,065 mol) Natriumsulfat auf 1 l Stammlösung.

Puffer, pH = 2,42: 13,609 g (0,100 mol) Kaliumdihydrogenphosphat, 6,809 g (0,05 mol) Kaliumhydrogensulfat und 2,131 g (0,015 mol) Natriumsulfat auf 1 l Stammlösung.

Puffer, pH = 2,21: 8,170 g (0,06 mol) Kaliumhydrogensulfat und 8,760 g (0,0617 mol) Natriumsulfat auf 1 l Stammlösung.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 12. Mitteilung: *H. Balli*, *Helv. 57*, 1912 (1974).
 - [2] *D. Schelz*, Dissertation Universität Marburg 1966.
 - [3] *L. V. Kononenko, T. A. Yurre, V. N. Dmitrieva, L. S. Efros & V. D. Bezuglyi*, *Ž. Obšč. Chim.* **40**, 1359 (1970) [Chem. Abstr. **74**, 60166w].
 - [4] 11. Mitt.: *B. Hellrung & H. Balli*, *Helv. 57*, 1185 (1974).
 - [5] *H. Balli*, *Liebigs Ann. Chem.* **647**, 11 (1961).
 - [6] *H. Hinshen*, Dissertation Basel 1973.
 - [7] *M. Shikata & I. Tachi*, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **10**, 368 (1938).
 - [8] *J. Hine*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 4877 (1960).
 - [9] *H. van Bekkum, P. E. Verkade & B. M. Wepster*, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **78**, 815 (1959).
 - [10] *P. Zuman*, 'Advances in Polarography', Pergamon Press, New York 1960, Bd. 2, 3, S. 812.
 - [11] *W. H. Reinmuth, L. B. Rogers & L. E. Hummelstedt*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 2947 (1959).
 - [12] *P. Zuman*, 'Review of Polarography' (Japan) **11**, 102 (1963).
 - [13] a) *O. H. Müller*, 'Weissberger's Technique of Organic Chemistry', Interscience Publ., New York 1960, Bd. 1, Tl. IV, S. 3230ff; b) *ibid.* S. 3222.
 - [14] a) *J. Heyrovsky & J. Kuta*, 'Grundlagen der Polarographie', Akademie-Verlag, Berlin 1965, S. 356, Gl. 139; b) *ibid.* S. 186, Gl. 29; c) *ibid.* S. 4; d) *ibid.* S. 56ff; e) *ibid.* S. 307ff; f) *ibid.* S. 253ff, 260ff; g) *ibid.* S. 59; h) *ibid.* S. 313; i) *ibid.* S. 69ff; k) *ibid.* S. 234ff; l) *ibid.* S. 181ff; m) *ibid.* S. 200, Gl. 57a; n) *ibid.* S. 196ff; p) *ibid.* S. 105ff; q) *ibid.* S. 97ff.
 - [15] *S. R. Missan, E. J. Becher & L. Meites*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 58 (1961).
 - [16] a) *M. v. Stachelberg*, in *Houben-Weyl, «Methoden der Organischen Chemie»*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955, Bd. III, 2, S. 318, 341; b) *ibid.* S. 337ff.
 - [17] *K. Schwabe*, 'Progress in Polarography', Interscience Publ., New York 1962, Bd. 1, S. 333ff.
 - [18] *H. W. Nürnberg*, *Angew. Chem.* **72**, 433 (1960).
 - [19] a) *P. Zuman*, 'Organic Polarographic Analysis', Pergamon Press, Oxford 1964, S. 22; b) *ibid.* S. 53.
 - [20] *J. J. Lingane & B. A. Loveridge*, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 438 (1950); *H. Strehlow & M. v. Stachelberg*, *Z. Elektrochem.* **54**, 51 (1952).
 - [21] *J. Pearson*, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 683 (1948); *J. E. Page, J. W. Smith & J. G. Waller*, *J. phys. Colloid Chemistry* **53**, 545 (1949).
 - [22] *G. Horn*, *Acta chim. Acad. Sci. hung.* **33**, 287 (1963).
 - [23] *J. Koutecky*, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **18**, 597 (1953).
 - [24] *M. v. Stachelberg*, *Z. Elektrochem.* **45**, 446 (1939).
 - [25] *R. Brdicka*, *Z. Elektrochem.* **47**, 314 (1941).
-