

Über das polarographische Verhalten der *syn*- und *anti*-Isomeren der Ketoxime

Von

E. Paspaleev

Katheder für physikal. Chemie an der Hochschule für Lebensmittelchemie
(VIHVP), Plovdiv, Bulgarien

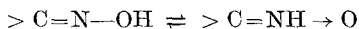
Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Juli 1965)

Sowohl das *syn*(α)- als auch das *anti*(β)-Isomere des 4-Cl-Benzophenonoxims und des 4-CH₃O-Benzophenonoxims geben je zwei polarographische Stufen, von denen die erste diffusionskinetisch, die zweite aber rein diffusionsbegrenzt ist. Wie bei den Aldoximen verkleinert sich mit zunehmender Konzentration des organischen Lösungsmittels das Verhältnis der Grenzströme i_1/i_2 , wobei (bei gleicher Konzentration) immer gilt:

$$\left(\frac{i_1}{i_2}\right)_\alpha < \left(\frac{i_1}{i_2}\right)_\beta$$

Auf Grund der durchgeführten Modellversuche wird vorausgesetzt, daß der Charakter der ersten Stufe außer von dem Prozeß

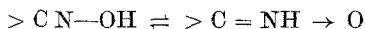


der der tatsächlichen Elektrodenreduktion vorausgeht, auch noch von der direkten Isomerisation der α - und β -Formen in der Lösung bestimmt wird.

Both the *syn*(α)- and the *anti*(β)-isomers of 4-chlorobenzophenoneoxime show two polarographic steps; the first is limited by diffusion kinetics, but the second solely by diffusion. As with aldoximes, the limiting current ratio i_1/i_2 decreases with increasing concentration of the organic solvent; at equal concentration one can write

$$\left(\frac{i_1}{i_2}\right)_\alpha < \left(\frac{i_1}{i_2}\right)_\beta$$

On the basis of model experiments it is supposed that the character of the first step is determined not only by the reaction



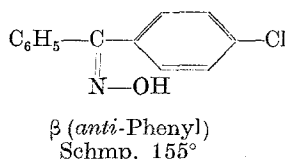
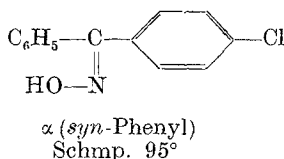
which precedes the actual reduction at the electrode, but also by direct isomerization of the α - and β -forms in solution

In einer Reihe von Arbeiten haben *Tyutyulkov* und Mitarbeiter¹⁻⁴ das polarographische Verhalten der geometrischen *syn*(α)- und *anti*(β)-Isomeren der Aldoxime untersucht. Sie haben festgestellt, daß die *syn*-Isomeren die Entstehung von zwei polarographischen Stufen bedingen, die *anti*-Isomeren dagegen nur eine. Dabei stimmt das Halbstufenpotential der β -Form mit dem der ersten Stufe der α -Form überein:

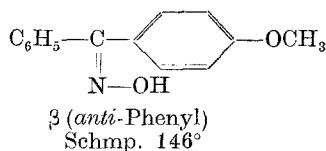
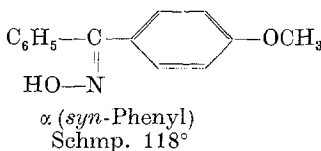
$$(\pi_{1/2})_{\alpha I} = (\pi_{1/2})_{\beta}$$

Während die α_I -Stufe kinetischen Charakter hat, ist die α_{II} diffusionsbegrenzt. Folglich ist das Verhältnis der Grenzströme: i_1/i_2 in starkem Maße abhängig von der Temperatur, von der Art des Lösungsmittels usw.

a) 4-Chlor-benzophenonoxim:



b) 4-Methoxy-benzophenonoxim



Während also die Aldoxime mehr oder weniger erforscht sind, ist das Verhalten der Ketoxime nicht systematisch untersucht. Im allgemeinen muß erwartet werden, daß der Unterschied im polarographischen Verhal-

¹ Тютюлков Н. и Будуров С., Докл. Болг. Акад. Наук **6**, Nr. 3 (1953); Тютюлков Н. и Стефанова Л., л. с. **9**, Nr. 4, 49 (1956); Chem. Abstr. **52**, 4359d. Тютюлков Н. и Панайотова В., л. с. **11**, Nr. 3, 201 (1958); Chem. Abstr. **53**, 14781g. Тютюлков Н., und Паспалеев Е., **14**, Nr. 2, 159 (1961); Chem. Abstr. **55**, 25549e. Тютюлков Н., und Паликаров, л. с. **15**, Nr. 4, 399 (1962); Chem. Abstr. **59**, 1286e. Diese 5 Arbeiten sind in Deutsch gedruckt.

² Тютюлков Н., und Будуров С., Изв. хим. и-та Болг. Акад. Наук, III, 361 (1955).

³ Тютюлков Н., Журн. физ. Хим. **32**, Nr. 6, 1389 (1958).

⁴ Тютюлков Н. und Паспалеев Е., Изв. хим. и-та Болг. Акад. Наук, VI, 389 (1958); Chem. Abstr. **54**, 5295g.

ten bei den geometrischen Isomeren der Ketoxime, infolge des höheren Grades der Symmetrie der *syn*- mit den *anti*-Isomeren, bedeutend schwächer ausgeprägt ist. In einer früheren Arbeit⁴ haben wir das Oxim des Benzophenons untersucht und festgestellt, daß auch dieses, ähnlich einigen Aldoximen, in wäßriger Lösung eine polarographische Stufe gibt, welche sich bei Erhöhung des Gehaltes an organischem Lösungsmittel in eine kinetische und eine diffusionsbegrenzte aufspaltet, wobei sich das Verhältnis i_1/i_2 verkleinert.

In der vorliegenden Arbeit stellten wir uns die Aufgabe, die Oxime zweier substituierter Benzophenone zu untersuchen, bei welchen infolge ihres Baues *syn*- und *anti*-Isomere⁵ auftreten.

Bei der Synthese der Verbindungen sind wir von den entsprechenden substituierten Benzophenonen und Hydroxylamin-hydrochlorid in wäßr.-alkohol. alkalischer Lösung⁶⁻¹⁰ ausgegangen. Die Isomerenpaare trennten wir durch mehrmalige fraktionierte Fällung durch Verdünnung ihrer Lösung in Eisessig mit Wasser. Danach wurden sie aus Alkohol umkristallisiert, bis sie die angegebenen Schmelzpunkte zeigten.

Die Untersuchungen führten wir mit dem selbstschreibenden Polarographen „Orion“ 7-77-4/b* durch, wobei durch eine zusätzliche Vorrichtung das Potential gegenüber einer gesätt. Kalomel-Elektrode (*GKE*) mit einer Genauigkeit von ± 5 mV auf dem Diagramm-Streifen markiert wurde. Zur Beseitigung des Sauerstoffes benutzten wir speziell gereinigten Stickstoff¹¹. Der benutzte Äthylalkohol war durch Behandlung mit Ag_2O und nachfolgende Destillation von Aldehyden befreit worden. Die Elektrolyse-Zelle wurde mittels eines *Höppler*-Ultrathermostaten auf $\pm 0,05^\circ$ thermostatiert. Die Arbeitslösung war $4 \cdot 10^{-4}$ m in bezug auf das Oxim und 0,1 m in bezug auf die Grundlösung (LiCl). Die Kapillar-Konstanten waren: $\tau = 5,27$ sek.; $m = 0,0855$ g/min. bei $h_{\text{Hg}} = 65$ cm. Es wurde auch für alle vier Oxime festgestellt, daß der gemeinsame Grenzstrom eine lineare Funktion ihrer Konzentration darstellt.

Bereits die ersten Resultate zeigten, daß, wie erwartet, der Unterschied im polarographischen Verhalten der α - und β -Isomeren nicht sehr ausgeprägt ist. Sie zeigten zwar auch zwei Stufen, aber das Verhältnis der Grenzströme ist verschieden.

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Grenzströme vom korrigierten Druck des Quecksilbers in der Tropfelektrode (P mm) zeigt (Abb. 1 und 2),

* Erzeugung der Fa. Orion KTS, in Budapest.

⁵ Beilstein „Handbuch der org. Chemie“, 4. Aufl., Bd. VIII, E-II, 186.

⁶ R. Demuth und M. Dittrich, Ber. dtsh. chem. Ges. **23**, 3610 (1890).

⁷ E. Beckmann und P. Wegerhoff, Ann. Chem. **252**, 7 (1889).

⁸ A. Hantzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 53 (1891).

⁹ A. Schäffer, Ann. Chem. Pharm. **264**, 152 (1891); E. Hoffmann, Ann. Chem. Pharm. **264**, 160 (1891).

¹⁰ J. Meisenheimer und O. Dorner, Ann. Chem. **502**, 156 (1933).

¹¹ Мирев Д. und Шопов И., Изв. хим. и-т Болг. Акад. Наук VII, 321 (1959); Chem. Abstr. **55**, 16246c.

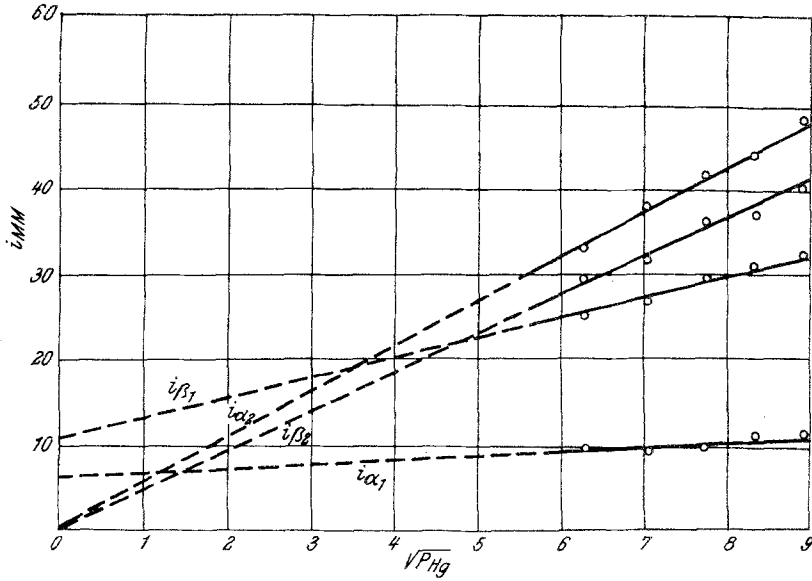


Abb. 1. $5 \cdot 10^{-4} m$ α - und β -CH₃O-Benzophenonoxim (20proz. C₂H₅OH, 25° C)

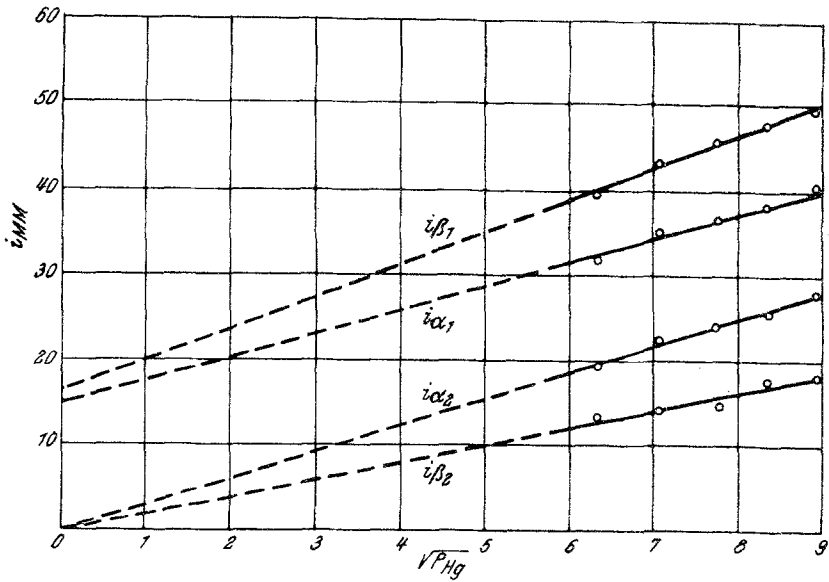


Abb. 2. $5 \cdot 10^{-4} m$ α - und β -4-Cl-Benzophenonoxim (20proz. C₂H₅OH, 25° C)

daß in allen Fällen die erste Stufe diffusions-kinetischen Charakter hat, während die zweite rein diffusionsbegrenzt ist. Das ist leicht zu sehen,

wenn man die Ordinatenabschnitte, die die bis zu $\sqrt{P} = 0$ extrapolierten Kurven haben, betrachtet.

Die Halbstufenpotentiale sind in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1. Halbstufenpotentiale (gegenüber *GKE*)

Stoff	$(\pi_{1/2})_I, V$	$(\pi_{1/2})_{II}, V$	Anmerkung
α -4-Chlor-benzophenonoxim	1,18	1,51	50proz. C_2H_5OH
β -4-Chlor-benzophenonoxim	1,16	1,49	
α -4-Methoxy-benzophenonoxim	1,08	1,70	30proz. C_2H_5OH
β -4-Methoxy-benzophenonoxim	1,09	1,67	

Von Interesse ist die Untersuchung in Lösungsmittelgemischen (z. B. Wasser—Alkohol). Sie ist einerseits dazu geeignet, zur Klärung des Mechanismus des Elektrodenprozesses beizutragen und stellt andererseits, auf Grund des spezifischen Verhaltens der α - und β -Formen, eine Methode für ihre qualitative und quantitative Bestimmung in der Mischung dar.

Die erhaltenen Ergebnisse für den Einfluß der Konzentration des organischen Lösungsmittels (C_2H_5OH) auf das Verhältnis der Grenzströme beider Stufen, bei verschiedenen Temperaturen, sind für beide Oxime in den Tabellen 2 und 3 dargestellt.

Tabelle 2. Das Verhältnis i_1/i_2 für α - und β -4-Chlor-benzophenonoxim

$t, ^\circ C$	% (Vol.) C_2H_5OH	40%		50%		60%	
		α	β	α	β	α	β
15	—		2,04	0,51	0,77	1,06	1,33
25	1,74		∞	1,60	1,78	1,50	1,87
35	1,05		∞	1,03	1,81	0,87	1,88

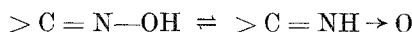
Tabelle 3. Das Verhältnis i_1/i_2 für α - und β -Methoxy-benzophenonoxim

$t, ^\circ C$	% (Vol.) C_2H_5OH	20%		30%		40%	
		α	β	α	β	α	β
15		0,20	0,65	0,14	0,20	—	0,24
25		0,24	0,81	0,11	0,33	0,10	0,23
35		0,49	1,00	0,27	0,61	—	0,28

Es zeigt sich, daß bei konstanter Temperatur und Konzentration des organischen Lösungsmittels:

$$\left(\frac{i_1}{i_2}\right)_\alpha < \left(\frac{i_1}{i_2}\right)_\beta$$

Dieser Umstand ist auf den diffusions-kinetischen Charakter der ersten Stufe zurückzuführen. Offensichtlich ist bei den α -Formen die Geschwindigkeitskonstante des den kinetischen Strom bedingenden Prozesses kleiner als bei den β -Formen. Hinsichtlich des wahrscheinlichen Mechanismus des homogenen Prozesses $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{B}$, der der tatsächlichen Reduktion der Aldoxime an der tropfenden Quecksilberelektrode vorausgeht, nimmt *Tyutyulkov*³ an, daß er ein tautomeres Gleichgewicht (Oxim—Nitron-Isomerie) ist:



In einer früheren Arbeit⁴ gelangten wir auf der Grundlage der obigen Annahme, ausgehend von einigen Begriffen der Theorie der kinetischen Ströme und einigen thermodynamischen Gründen, zu folgendem Ausdruck:

$$\frac{i_1}{i_2} = 0,81 \frac{k_{\mathbf{B}}^{\circ} L_{\mathbf{A}}^{\text{S}}}{k_{\mathbf{A}}^{\circ} L_{\mathbf{B}}^{\text{S}}} \sqrt{\left(\frac{k_{\mathbf{A}}^{\circ}}{L_{\mathbf{A}}^{\text{S}}} + \frac{k_{\mathbf{B}}^{\circ}}{L_{\mathbf{B}}^{\text{S}}}\right) \tau N_{\text{S}}}$$

— wo $k_{\mathbf{A}, \mathbf{B}}^{\circ}$ die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion in der Gasphase sind. Sie sind unabhängig von der Art des Lösungsmittels. $L_{\mathbf{A}, \mathbf{B}}^{\text{S}}$ sind die Löslichkeiten im organischen Lösungsmittel mit Molenbruch N_{S} im Gemisch. τ ist die Tropfperiode.

Bei Aldoximen konnten wir auf dieser Basis quantitativ den Einfluß der Konzentration des organischen Lösungsmittels auf den Charakter der polarographischen Kurve interpretieren. Die Erhöhung der Alkoholkonzentration (c) führt zur Verkleinerung der Geschwindigkeits-Konstante der Hin-Reaktion, d. h. der Wert i_1/i_2 sinkt. Aus den Tab. 2 und 3 ist ersichtlich, daß sich auch die von uns untersuchten Stoffe im allgemeinen so verhalten:

$$\left(\frac{i_1}{i_2}\right)_{C_1}^{\alpha, \beta} < \left(\frac{i_1}{i_2}\right)_{C_2}^{\alpha, \beta} \quad \text{wenn} \quad C_1 > C_2$$

Eine quantitative Behandlung auf der Basis des erwähnten Ausdrucks erwies sich jedoch als erfolglos. Das und der Umstand, daß die ersten Stufen nicht rein kinetisch sind (Abb. 1 und 2), veranlaßte uns anzunehmen, daß neben dem Prozeß 1 auch noch der Prozeß der direkten Umwandlung: $\alpha \rightleftharpoons \beta$ bei den untersuchten Ketonen von wesentlichem Einfluß ist. Es ist bekannt⁷, daß sich die α -Form von 4-Chlor-benzophenonoxim bei Erwärmung in der Lösung in die β -Form umwandelt. Man muß erwarten, daß das α -4-Methoxy-benzophenonoxim (niedriger schmelzende Form mit größerer freier Enthalpie und folglich größerer freier Energie) sich auch

in die stabilere β -Form¹² isomerisiert; also können wir in beiden Fällen schreiben:

$$\alpha = \beta + Q \quad (2)$$

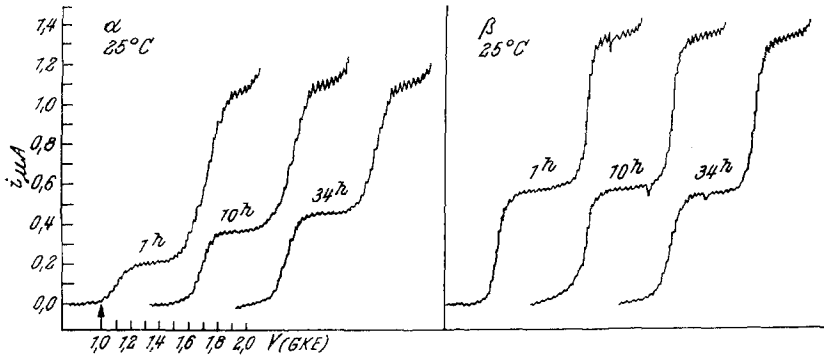


Abb. 3. α - und β -4-CH₃O-Benzophenoxim (20proz. C₂H₅OH)

Um zu studieren, inwieweit der obige Prozeß die polarographische Kurve beeinflusst, führten wir folgende Modellversuche durch:

a) Bei konstanter Temperatur polarographierten wir im Intervall von einigen Stunden frisch hergestellte Lösungen von α - und β -Oximen. Die Resultate sind in Abb. 3 schematisch dargestellt.

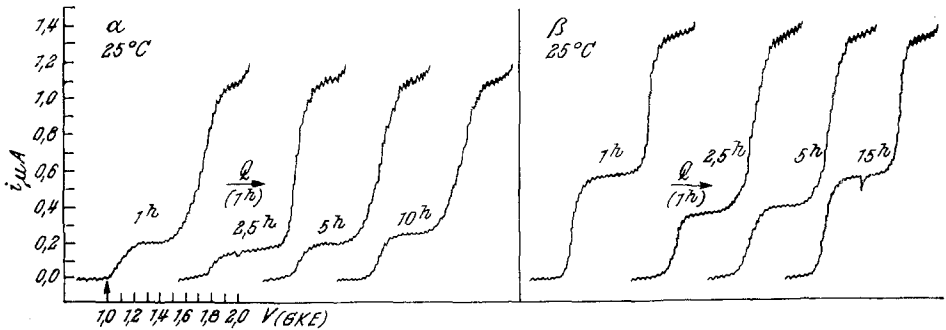


Abb. 4. α - und β -4-CH₃O-Benzophenoxim (20proz. C₂H₅OH)
Bemerkung: Nullpunkt der Zeitskala: Auflösung der Substanz

Es zeigt sich, daß i_1/i_2 bei den β -Formen gleich bleibt, bei den α -Formen dagegen zunimmt.*

* Die geringe Schwankung in den Daten der Tab. 2 und 3 ist auf den zeitlichen Verlauf dieses Prozesses zurückzuführen, obwohl es unser Bestreben war, unter gleichbleibenden Bedingungen zu polarographieren.

¹² E. L. Eliel, "Stereochemistry of Carbon Compounds" — McGraw-Hill Book Company, Inc. New York (1962).

b) Aus (2) folgt, daß die Erwärmung das Gleichgewicht in Richtung der α -Form verschieben müßte. Das ist bei den eine Stunde im Wasserbad unter Rückflußkühler erwärmten Lösungen beider Formen tatsächlich der Fall, wie aus Abb. 4 zu ersehen ist. Die erste Stufe beider Formen ist erniedrigt und wächst danach mit der Zeit. Das konnte der Fall sein, wenn der diffusionsbegrenzte Teil dieser Stufe wirklich auf die Konzentration an β -Form zurückzuführen ist.

So kann man schließen, daß das polarographische Verhalten der untersuchten geometrischen Isomere der Oxime der aromatischen Ketone in wäßrig-alkoholischen Lösungen im wesentlichen sowohl von dem tautomeren Prozeß, als auch von der *syn*—*anti*-Isomerisation bestimmt wird. Die Kenntnis der Kinetik des Prozesses (1) ermöglicht auch die Untersuchung der Kinetik des Isomerisationsprozesses (2). Dies überschreitet den Rahmen der vorliegenden Arbeit.

An dieser Stelle möchten wir nochmals Herrn Doz. *N. Tyutyulkov* unseren Dank für die wertvolle Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit aussprechen.