

Kinetik und Mechanismus der elektrochemischen Reduktion einer Reihe von α , ω -Diphenylpolyenketonen

Von

E. Paspaleev und K. Batzalova

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

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Mai 1969)

Es werden die Ketone folgender Reihe untersucht: $C_6H_5(CH=CH)_m \cdot CO(CH=CH)_n \cdot C_6H_5$ bei $m = 0, 1, 2$ und $n = 0, 1, 2$. Auf Grund der Abhängigkeit des Grenzstromes und des Halbstenpotentials vom pH, der logarithmischen Analyse der Strom—Spannungskurven sowie der *Koutecký*-Analyse wird ein Schema für den Reduktionsmechanismus vorgeschlagen. Es werden auch einige kinetische Parameter des Elektrodenprozesses abgeschätzt. Das vorgeschlagene Schema wird durch die gefundene Korrelation zwischen den erhaltenen Werten des Halbstenpotentials und der Energien der ersten antibindenden MOs von protonierten und neutralen Formen unterstützt.

Kinetics and Mechanism of the Electrochemical Reduction of Some α , ω -Diphenylpolyene Ketones

Ketones of the general structure $C_6H_5(CH=CH)_m \cdot CO(CH=CH)_n \cdot C_6H_5$ (where $m = 0, 1, 2$ and $n = 0, 1, 2$) have been investigated.

From the dependence of the limiting current and half wave potential on pH, from logarithmic analysis and from *Koutecký* analysis a mechanism for the reduction was deduced. Several kinetic parameters of the electrode process have been estimated. The proposed reduction mechanism has been supported by correlating the measured half wave potential values with energies of the first antibonding MO's of protonated and neutral molecules.

Nach den ersten Untersuchungen von *Ashworth*¹ und *Pasternak*² sind in der Literatur viele Arbeiten³⁻⁹ über elektrochemische und insbesondere

¹ M. Ashworth, Coll. Czech. Chem. Comm. **13**, 229 (1948).

² R. Pasternak, Helv. Chim. Acta **31**, 753 (1948).

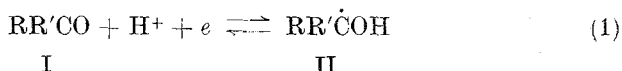
³ L. Holleck und H. Marsen, Z. Elektrochem. **57**, 301 (1953).

⁴ R. Schmid und E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta **37**, 1453 (1954).

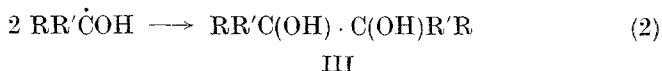
⁵ B. Kastening und L. Holleck, Z. Elektrochem. **63**, 166 (1959).

über polarographische Reduktion von Carbonylverbindungen erschienen, ohne das Problem vollständig zu klären. Der mehrstufige Elektrodenprozeß und die Fähigkeit der Reaktionsprodukte, miteinander sowie mit den Komponenten des Mediums zu reagieren, machen den Mechanismus kompliziert. In dieser Hinsicht spielt auch die Veränderung des pH und der Pufferkapazität des Mediums eine wichtige Rolle, da an dem Verlauf der meisten Zwischenschritte Protonen teilnehmen.

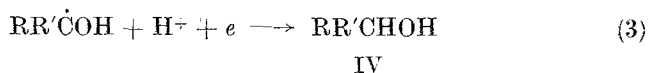
In saurem und schwach alkalischem Medium werden die meisten der bisher untersuchten aromatischen Aldehyde und Ketone zweistufig reduziert, wobei zwei einelektronische polarographische Stufen entstehen. Die erste davon, A, wird folgendem Prozeß zugeordnet:



Es entsteht dabei ein freies Carbinolradikal, II. Seine Stabilität hängt von der Struktur der Ausgangsverbindung und dem Medium ab, genügt jedoch, um die Teilnahme von II an dem nächsten Reaktionsschritt sicherzustellen. Schon vorher aber dimerisiert* sich ein gewisser Teil von II, wobei ein Pinakol entsteht:



Mit der Erhöhung des Potentials werden die immer noch freien Radikale von II weiter reduziert:



Wenn angenommen wird, daß die durchschnittliche Lebensdauer von II lang genug ist, wird die Anzahl der II-Moleküle, die der Dimerisation entgegen und an dem darauffolgenden Reduktionsschritt teilnehmen können, von dem Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten der Prozesse (2) und

⁶ E. Laviron, Coll. Czech. Chem. Comm. **30**, 4219 (1965).

⁷ R. Rambaud, P. Martinet und J. Simonet, C. r. Congr. Nat. Soc. Sav., Sect. Sci. **88**, 113 (1963).

⁸ I. Korshunov und Ju. Wodsinskij, J. Fiz. Khim. [USSR] **27**, 1152 (1953).

⁹ W. Lavrushin, W. Bozuglij und G. Belous, J. Obsch. Khim. [USSR] **33**, 1711 (1963).

¹⁰ W. Cohen, Rec. trav. Chim. Pays-bas **38**, 72 (1919).

¹¹ R. Willstätter, F. Seitz und E. Bumm, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 871 (1928).

* Schon im Jahre 1919 hat Cohen¹⁰ und später auch Willstätter et al.¹¹ die Bildung von Pinakol bei der Reduktion von Benzophenon auf das Auftreten eines freien Radikals zurückgeführt.

(3) bestimmt und, da letztere verschiedener Ordnung sind, auch von der Ausgangskonzentration von I. Die Geschwindigkeit von (3) hängt jedoch vom Potential ab, und man kann, wenn letzteres negativ genug ist (d. h. dem Grenzstrom von Stufe B entspricht), Prozeß (2) vernachlässigen. Bei positiven Potentialen und niedrigen pH-Werten dagegen dimerisiert sich der größte Teil von II.

In einer eingehenden Untersuchung über den Reduktionsmechanismus von Benzophenon in saurem Medium haben *Suzuki* und *Elwing*¹² die Theorie von *Koutecký* und *Hanus*¹³ bezüglich der Elektrodenprozesse mit darauffolgender rascher Dimerisation des Reaktionsproduktes auf die erste Stufe angewendet und ein in experimenteller Hinsicht passendes Kriterium zur Überprüfung obiger Vorstellungen gefunden. Fast zu derselben Zeit hat auch *Majranovskij* dieses Problem untersucht¹⁴ und zwei einfache Ausdrücke für die Form der ersten reversiblen Stufe

$$\pi_A = \pi_A^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i^{2/3}}{i_{lim} - i} \quad (4)$$

bzw. der zweiten, irreversiblen Stufe abgeleitet:

$$\pi_B = \pi_B^0 - \frac{2}{3} \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i^{3/2}}{i_{lim} - i} \quad (5)$$

Hierin bedeuten: i den mittleren Strom beim Potential π ; i_{lim} den Grenzstrom; α den Durchtrittsfaktor; π_A^0 und π_B^0 die charakteristischen Potentiale, die den Strom bestimmen, bei welchem $i^{2/3} = i_{lim} - i$ bzw. $i^{3/2} = i_{lim} - i$.

Für die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials $\pi_{1/2}$ von der Tropfzeit ist folgender Ausdruck abgeleitet worden¹⁴:

$$\pi_{1/2} = \pi^{\circ'} + \frac{RT}{3nF} \ln \tau. \quad (6)$$

Wenn die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeiten^{6, 14}, die von *Koutecký*¹⁵ durchgeführte Analyse der irreversiblen Stufen und die präparative Elektrolyse bei kontrolliertem Potential hinzugerechnet werden,

* Die hier erhaltene Neigung $\frac{RT}{nF} = 58 \text{ mV}$ ($n = 1, 25^\circ \text{ C}$) der Abhängigkeit $\pi = f \left(\ln \frac{i^{2/3}}{i_{lim} - i} \right)$ ist dreimal so groß wie die in¹² benutzte.

¹² *M. Suzuki* und *Ph. Elwing*, *J. Physic. Chem.* **65**, 391 (1961).

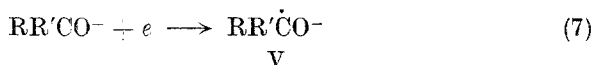
¹³ *J. Koutecký* und *V. Hanus*, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **20**, 124 (1955).

¹⁴ *S. Majranovskij*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **110**, 593 (1956); *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk* No. 12, 2140 (1961); *J. Fiz. Khim.* **38**, 1804 (1964).

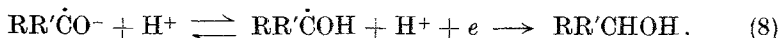
¹⁵ *J. Koutecký*, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **18**, 597 (1953).

hat man eine ausreichende Anzahl experimenteller Methoden zur Verfügung.

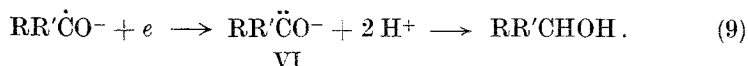
Bei der Reduktion in stark alkalischem Medium wird mit steigendem pH ein allmählicher Übergang vom beschriebenen Mechanismus (1, 2, 3) zu einem anderen Mechanismus beobachtet, bei welchem die Wasserstoffionen an dem potentialbestimmenden Schritt des Prozesses nicht mehr teilnehmen und $\pi_{1/2}$ nicht mehr vom pH abhängt:



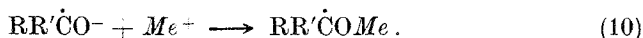
Das entstandene Radikal-Anion V kann entweder sich unter Bildung eines Pinakol-Anions dimerisieren oder nach Protonierung weiterhin reduziert werden:



Es wird dabei angenommen, daß die Dimerisationsgeschwindigkeit von V gering ist. Andererseits kann V noch ein Elektron aufnehmen, worauf das entstandene Dianion VI in homogener Phase protoniert wird:



Die im stark alkalischen Bereich beobachtete Stufe C wird auf die Reduktion von V, einem bei den Potentialen der Stufe B polarographisch inaktiven Produkt, zurückgeführt¹². Manche Autoren^{1, 7} meinen aber, daß Stufe C durch die Reduktion der von V und Alkaliionen gebildeten Metallketyle VII bedingt ist:



Wenn die Substanz eine Äthylenbindung in α, β -Stellung besitzt, wird diese, aller Wahrscheinlichkeit nach, ebenso reduziert. Schon *Pasternak*² hat solche Ketone untersucht und angenommen, das zuerst die Doppelbindung elektrochemisch reduziert wird. In späteren Arbeiten^{8, 9} wurde gezeigt, daß eigentlich die $>\text{C}=\text{O}$ -Gruppe zuerst reduziert wird, wonach Isomerisation eintritt.

In einer früheren Arbeit¹⁶ haben wir Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Reduktion einer Reihe von α, ω -Diphenylpolyenketonen $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}-\text{CH})_m \cdot \text{CO}(\text{CH}=\text{CH})_n \cdot \text{C}_6\text{H}_5^*$ in wäßrig-alkohol. Medium

* Der Kürze halber verwenden wir für die verschiedenen Verbindungen die in Klammern angegebenen Bezeichnungen: $m = 0$ und $n = 0$: (0—0), $n = 1$: (1—0), $n = 2$: (2—0); $m = 1$ und $n = 1$: (1—1), $n = 2$: (2—1); $m = 2$ und $n = 2$: (2—2).

¹⁶ E. Paspaleev, Trav. Sci. VIHVP 12, Nr. 2, 219 (1965).

mitgeteilt und in eine darauffolgende Mitteilung¹⁷ die Resultate mikro-coulometrischer Untersuchungen derselben Ketone in H₂O—N,N'-Dimethylformamid (*DMF*) bei pH = 6,5. Sie weisen darauf hin, daß die bei dem gegebenen pH beobachteten Reduktionsstufen Einelektronen-Stufen sind, mit Ausnahme der einzigen Zweielektronen-Stufe für 0—0. Dies zeigt, daß die allgemeine Vorstellung vom Reaktionsverlauf in unserem Falle anwendbar ist.

Auf Grund dieser Ergebnisse wird in der gegenwärtigen Arbeit versucht, zur Klärung des Mechanismus und der Kinetik des Elektrodenprozesses in einem weiten pH-Intervall beizutragen, indem auch manche der oben angeführten Methoden benutzt werden. Es ist auch von Interesse, die Korrelationen zwischen den auf diese Weise erhaltenen Parametern und Parametern der Molekülstruktur zu studieren. Dies könnte einen gewissen Einblick in den Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktionsfähigkeit der untersuchten Verbindungen^{4, 18} verschaffen.

Experimenteller Teil

Es wurden $4 \cdot 10^{-4}$ molare Lösungen der Ketone untersucht, wobei ein Citrat—Phosphat—Borat-Puffer mit Zugabe von KCl zur Verwendung kam, so daß die Lösungen eine Ionenstärke von 0,20 besaßen. Wegen der schlechten Löslichkeit der organischen Verbindungen in Wasser und der Grundelektrolyte in *DMF* wurde ein Gemisch aus 60% *DMF* (E. Merck, Darmstadt, nochmals im Vakuum destilliert unter N₂) und 40% Wasser als Lösungsmittel gewählt.

Man arbeitete in einer speziell konstruierten Zelle (Abb. 1), die eine schnelle Messung des pH mittels der Glaselektrode *GE* (Typ 1—9/60) ermöglichte. Die Meßwerte für den stark alkalischen Bereich (pH > 11,5) wurden gegen die spezielle Elektrode der Fa. L. Seibold, Wien (G-11A) korrigiert. Die Messung wurde gegen eine gesätt. Kalomel-Elektrode (*SCE*) mittels des pH-Meters GV-52 (L. Seibold, Wien) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02$ ausgeführt*. Die Anode *A* stellte eine wäßrige gesätt. Kalomelelektrode dar und ihr Potential wurde vor jeder Reihe von Messungen gegenüber der Reduktionsstufe von Tl⁺ genau bestimmt [$1 \cdot 10^{-4}n$ -Tl⁺, 0,1*n*-KCl; $\pi_{1/2} = -0,462$ V (*SCE*)]. Zwischen den Elektroden ϵ_1 und ϵ_2 erhielt man beim Polarographieren einen Potentialabfall *iR*, der als Eingangssignal des speziell konstruierten *iR*-Kompensators¹⁹ diente; deshalb enthielten unsere Daten über das Potential keine *iR*-Komponente. Sie schlossen jedoch ein Diffusionspotential der

* Selbstverständlich sind die gemessenen pH-Werte relativ und enthalten einen geringen durch das Diffusionspotential bedingten Fehler.

¹⁷ E. Paspaleev und K. Batzalova, Trav. Sci. VIHVP 14, Nr. 3, 263 (1967).

¹⁸ A. Maccol, Nature [London] 163, 178 (1944); G. Hoijtink, Rec. Trav. Chim. Pays-bas 74, 1525 (1955); D. Coulson, W. Crowell und S. Tendick, J. Amer. Chem. Soc. 79, 1354 (1957); T. Fueno, K. Morokuma und J. Furukawa, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 36, 96 (1958); J. Stradins, Electrochim. Acta [London—New York] 9, 711 (1964).

¹⁹ E. Paspaleev, Trav. Sci. VIHVP 14, Nr. 3, 271 (1967).

Grenze K—A ein, das selten 5—8 mV überschritt. Die benutzte Kapillare hatte nach Behandlung mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ die folgenden Konstanten: $m = 1,46 \text{ mg/sec}$, $\tau = 4,75 \text{ sec}$ (in 0,1*n*-KCl, mit Bodenquecksilber kurzgeschlossen) bei $h_{\text{Hg}} = 60 \text{ cm}$. Zur Beseitigung des Sauerstoffs und zur Homogenisierung der Lösung wurde durch letztere nach jedem Zusatz 15—20 Min hochreines N_2 durchgeleitet. Die $i-\pi$ -Kurven wurden mit dem Polarographen LP-60 (Laboratorni Přístroj, Praha) aufgenommen. Das pH der Lösungen änderte man durch Zugabe berechneter Mengen von HCl, Keton, DMF und KCl.

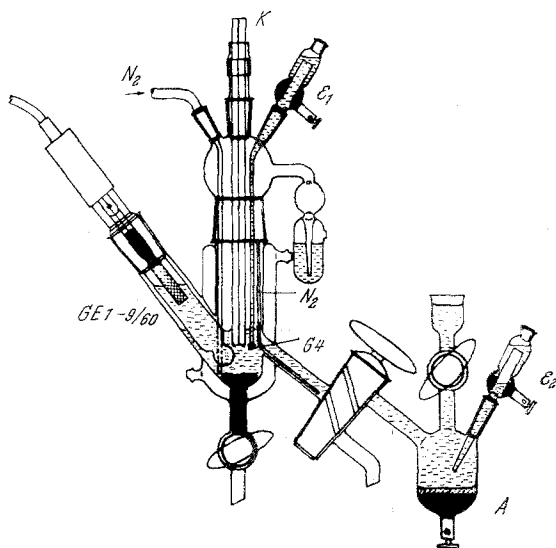


Abb. 1. Die Zelle

indem man von hohen Werten ausging, so daß die Konzentration des Ketons und des Lösungsmittels sowie die Ionenstärke unverändert blieben und das pH eine ungefähr 1 betragende Abnahme aufwies.

Die auf diese Weise aus drei aufeinanderfolgenden Reihen von Messungen erhaltenen $\pi_{1/2}$ -Werte sind in Abb. 2 in Abhängigkeit vom pH graphisch wiedergegeben.

Abb. 3 zeigt (in μA) den Grenzstrom der entsprechenden Stufen in dem untersuchten pH-Bereich.

Die in Tab. 1 angeführten, auf $\pi = 0$ bezogenen Werte der Geschwindigkeitskonstante k_e^0 und die von αn (dem Produkt des Durchtrittsfaktors α , und der Elektronenanzahl n , bei irreversibler Reduktion) sind nach der Methode von Koutecký¹⁵ aus den mittleren Werten des Stromes und der entsprechenden Funktion $F(\chi_1)$ berechnet. Die k_e^0 -Werte sind dem Potential der normalen Wasserstoffelektrode (NHE) gegenübergestellt. Die zu diesem Zweck notwendigen Werte für die Diffusionskoeffizienten D wurden nach der Gleichung von Ilkovič berechnet.

Die Energien des ersten antibindenden (d. h. der niedrigsten der freien) Molekülorbitals ϵ_1 , wurden sowohl für die neutralen als auch für die protonier-

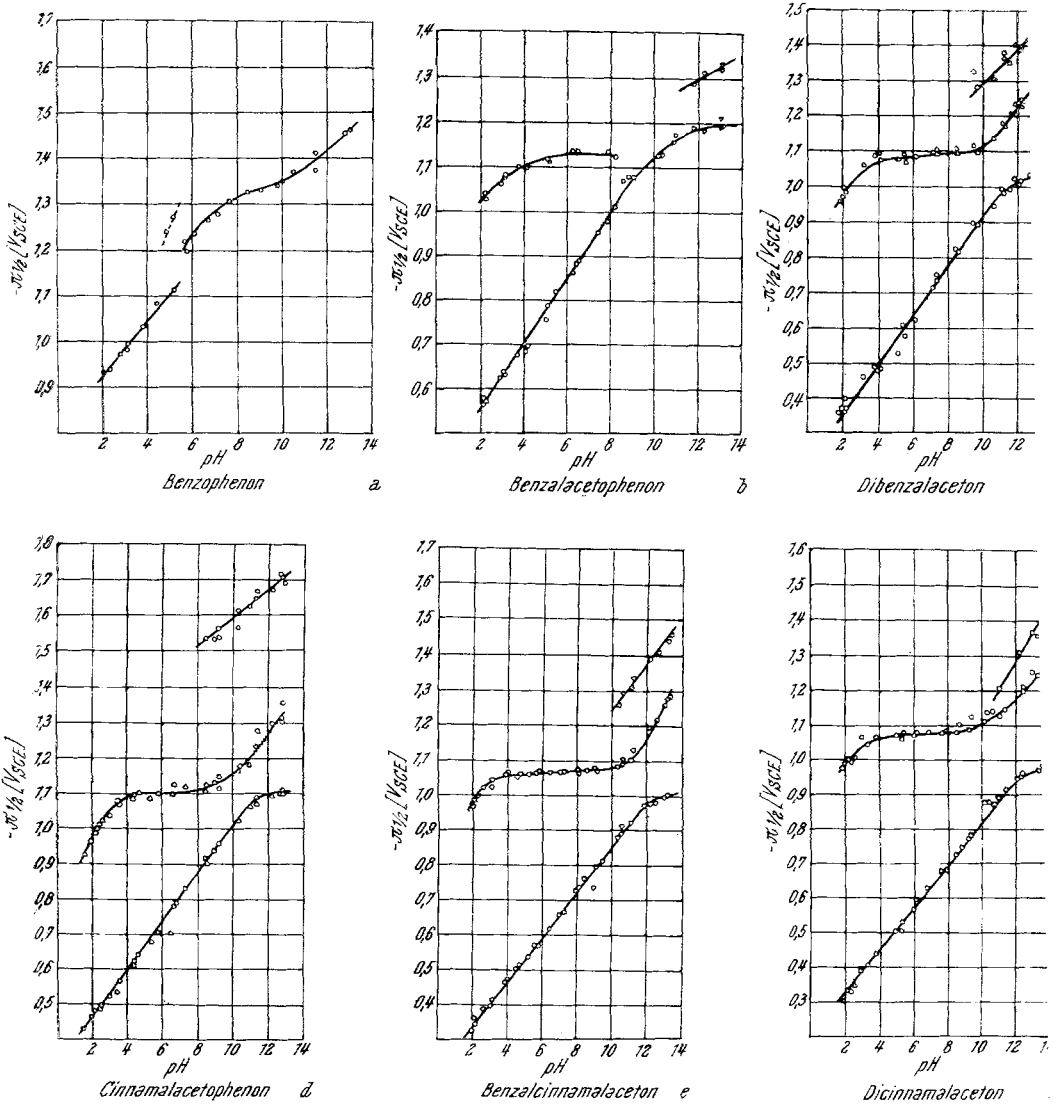


Abb. 2. Die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials $-\pi_{1/2}$ von pH

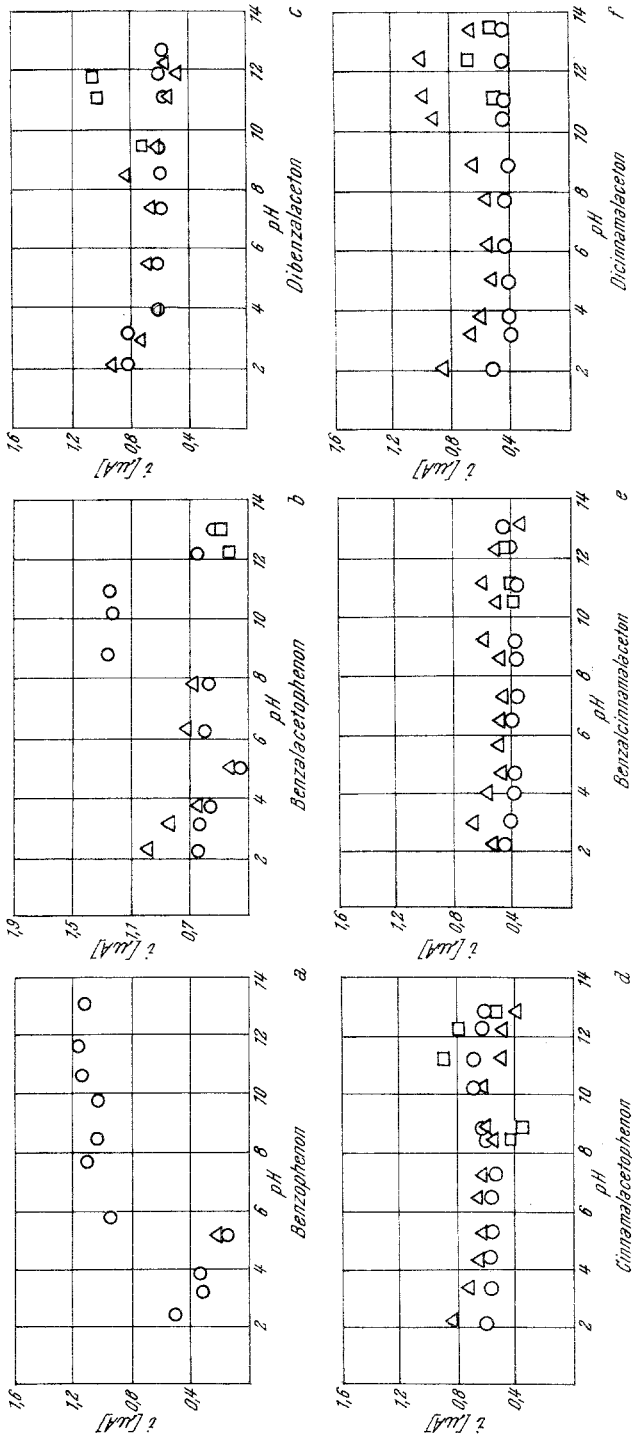


Abb. 3. Die Abhängigkeit des Grenzstromes von pH (○ = Stufe A, △ = Stufe B, □ = Stufe C)

ten Formen anhand der LCAO—MO-Methode in der Näherung von *Hückel* in β -Einheiten berechnet. Es wurden dabei folgende Parameter benutzt:

a) für neutrale Formen: $\alpha_O = \alpha_C + 1,3 \beta_{CC}$; $\beta_{CO} = \sqrt{2} \beta_{CC}$; $\alpha_{\bar{C}} = \alpha_C + 0,2 \beta_{CC}$;

b) für protonierte Formen: $\alpha_O = \alpha_C + 2 \beta_{CC}$; $\beta_{CO} = 0,8 \beta_{CC}$; $\alpha_{\bar{C}} = \alpha_C + 0,2 \beta_{CC}$. Die Indices O und C beziehen sich auf das Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffatom, \bar{C} dagegen auf das CO-Kohlenstoffatom.

Tabelle 1

Keton	pH*	A		B		C	
		$\log k_{e_1}^0$	αn	$\log k_{e_1}^0$	αn	$\log k_{e_1}^0$	αn
0—0	3,20	~**	~	—***	—	—	—
	7,64	~	~	—	—	—	—
	11,60	27,54	1,14	—	—	—	—
1—0	3,08	10,99	0,87	14,82	0,69	—	—
	6,25	16,89	1,09	15,18	0,77	—	—
	12,20	31,24	1,70	—	—	21,09	0,97
1—1	3,80	6,10	1,07	11,74	0,55	—	—
	7,41	10,12	0,79	18,91	0,96	—	—
	12,17	18,19	1,11	20,11	0,99	19,44	0,78
2—0	3,49	7,17	0,71	13,32	0,66	—	—
	6,72	11,26	0,80	18,36	0,99	—	—
	11,31	19,12	1,07	20,80	0,91	28,22	1,00
2—1	3,94	7,60	0,85	15,65	0,78	—	—
	7,21	9,18	0,78	16,42	0,88	—	—
	12,25	16,71	0,96	17,21	0,83	23,41	0,97
2—2	3,15	6,58	0,63	12,39	0,59	—	—
	6,20	8,64	0,73	17,80	0,91	—	—
	12,36	13,12	0,78	14,12	0,64	—	—

* Der Kürze halber sind nur drei charakteristische pH-Werte gegeben.

** Die Abhängigkeit $\log k_{e_1} = f(\text{pH})$ ist nicht linear.

*** Es wird keine Stufe beobachtet.

Eine elektronische Vorrichtung, die durch mechanische Impulse auf der Kapillare das Variieren von τ im Intervall zwischen 0,6 und 5,5 Sek, d. h., um ungefähr eine Größenordnung ermöglichte, wurde zur Untersuchung der Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von der Tropfzeit τ benutzt. Die auf diese Weise für zwei unserer Substanzen erhaltene Abhängigkeit $\pi_{1/2} = f(\log \tau)$ ist in Abb. 4 wiedergegeben.

In Abb. 5 und 6 sind auch die Abhängigkeiten $\log \frac{i^{2/3}}{i_{lim} - i} = f(\pi)$ und $\log \frac{i^{3/2}}{i_{lim} - i} = f(\pi)$ für Stufen A bzw. B und C nach den Ausdrücken (4) und (5) dargestellt.

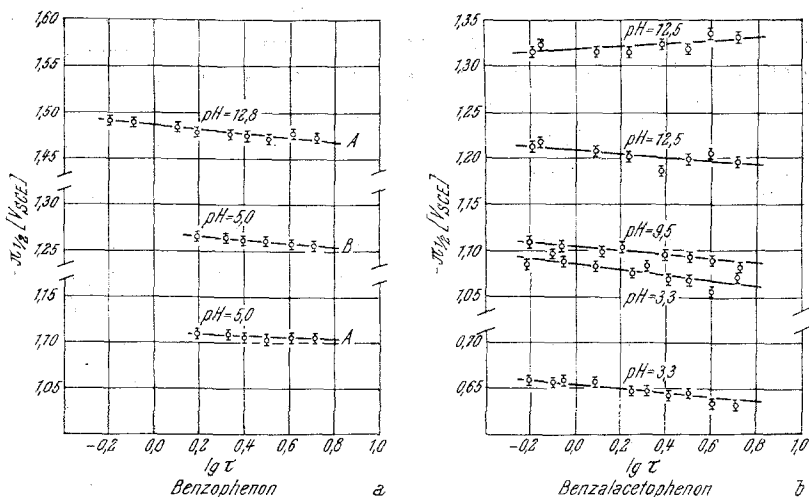


Abb. 4. Die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials $\pi_{1/2}$ von $\log \tau$ (τ -die Tropfzeit)

Diskussion der Ergebnisse

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse kann man ein Schema für den Mechanismus der elektrochemischen Reduktion an einer Hg-Tropf-elektrode vorschlagen und manche kinetische Parameter des irreversiblen Elektrodenprozesses abschätzen.

Es ist vor allem zu betonen, daß ein Unterschied zwischen der hier festgestellten Abhängigkeit der Stufen A, B und C vom pH und der bei anderen aromatischen Ketonen früher gefundenen besteht. Beim Benzophenon (0—0) und Benzalacetophenon (1—0) sind im saurem Medium zwei Reduktionsstufen vorhanden, die mit steigendem pH in eine gemeinsame pH-unabhängige zweite Stufe verschmelzen (s. Abb. 2a, b und 3a, b). Dies ist bei den übrigen untersuchten Substanzen nicht festzustellen. Die in verschiedenen Arbeiten^{3, 5} diskutierte Stromabnahme der gesamten Stufe (AB) in stark alkalischem Medium macht sich hier nur bei 1—0 bemerkbar. Beim Dibenzalacetone (1—1), Cinnamalacetophenon (2—0), Benzalcinnamalacetone (2—1) und Dicinnamalacetone (2—2) sind im ganzen untersuchten pH-Intervall die Stufen A und B vorhanden, wobei A bei $\text{pH} > 10$ —11 allmählich pH-unabhängig wird, während B eine Zunahme der Neigung aufweist. In diesem Bereich erscheint bei höheren Potentialen auch Stufe C. Dies ist auf Grund der bereits zitierten Vorstellungen kaum zu deuten*.

* Spezielle Experimente, bei denen die Pufferkapazität variiert wurde, zeigten, daß es sich hier nicht um Protonenverarmung im Sinne der von Rüetschi und Trümpler [Helv. Chim. Acta **35**, 1021, 1486 (1952)] handelt.

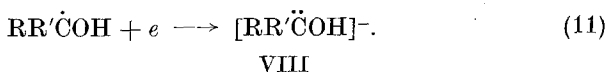
Die Untersuchung der logarithmischen Abhängigkeiten (4) und (5) führt auch zu interessanten Ergebnissen, die mit der Vorstellung von *Majranovskij*¹⁴ vom Charakter der ersten und zweiten Stufe in guter Übereinstimmung sind. In beiden Fällen ist eine gute lineare Abhängigkeit vorhanden (Abb. 5, 6) und die erhaltene Neigung unterscheidet sich wenig von der theoretisch vorausgesagten ($1/60$ [mV^{-1}] bzw. $1/45$ [mV^{-1}], bei 20°C und $\alpha n = 1$). Die zu niedrigen Werte für $\log k_{e_1}^0$ (Tab. 1) widersprechen der Vorstellung von dem reversiblen Charakter der Stufe A, während die Werte für Stufen B und C erwartungsgemäß niedriger sind. $\log k_{e_1}^0$ nimmt mit steigendem pH linear ab, doch wird hier auf diese Frage nicht näher eingegangen. Es ist bemerkenswert, daß die von *Suzuki* und *Elving*¹² für Benzophenon in wäßrig—alkohol. Medium erhaltenen Werte von $\log k_{e_1}^0$ ihrer Größenordnung nach den von uns erhaltenen nahe liegen.

Die Resultate bezüglich der Abhängigkeit des Halbstufenpotentials $\pi_{1/2}$ vom $\log \tau$, die in dieser Arbeit nur für zwei Substanzen gegeben sind (Abb. 4), werden ebenfalls vom Ausdruck (6) gut wiedergegeben und bestimmen die vorausgesagte Neigung von $\approx 20 \text{ mV}$.

Dies alles führt zu der Schlußfolgerung, daß A und B einelektronige Stufen sind und durch die Reduktion der $>\text{C}=\text{O}$ -Gruppe bedingt werden. Die beobachteten Zusammenhänge zwischen $\pi_{1/2}$ und pH sind, unserer Meinung nach, mit folgendem Mechanismus verknüpft:

a) In saurem Medium ($\text{pH} < 4$). Ein großer Teil der Ketonmoleküle ist schon vor dem Elektronenübergang protoniert worden. Deren Anzahl nimmt jedoch mit steigendem pH ab und der Prozeß verläuft vorwiegend nach dem Schema (1). Dieser Mechanismus bleibt bis zum stark alkalischen Bereich erhalten. Die gebildeten freien Carbinolradikale dimerisieren sich teilweise nach (2). Wenn der pH-Wert annähernd 4 erreicht, wird Stufe B immer weniger von (2) limitiert und $\pi_{1/2}^B$ erreicht einen pH-unabhängigen Wert.

b) In schwach saurem und schwach alkalischem Medium ($\text{pH} = 4-10$). Der pH-unabhängige Wert von $\pi_{1/2}^B$ ist offensichtlich mit dem Prozeß der Bildung von einem Carbinol-Anion (VIII) verknüpft:



Letzteres wird während des darauffolgenden homogenen Schrittes protoniert:



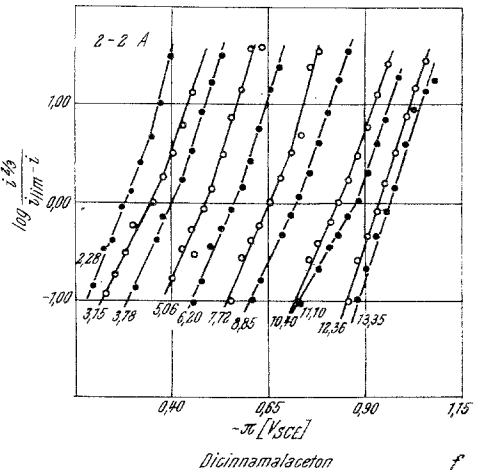
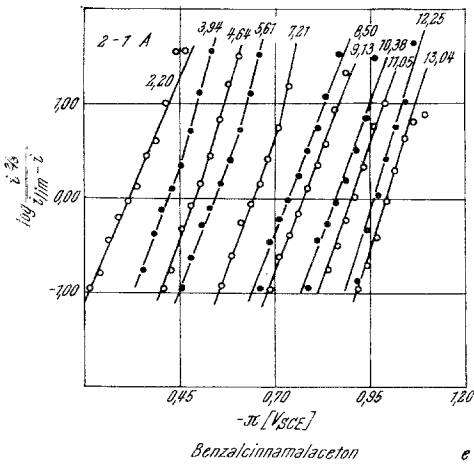
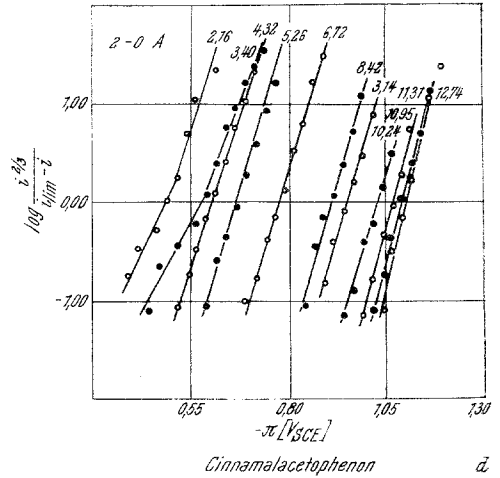
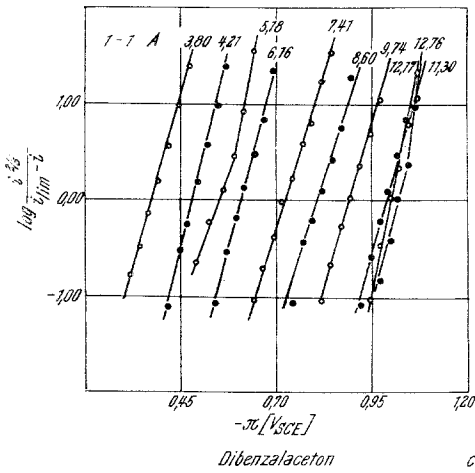
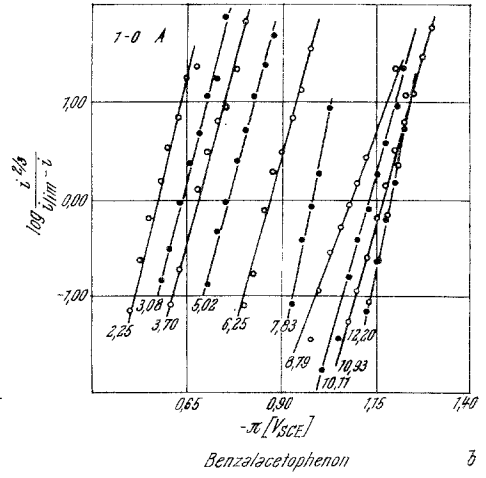
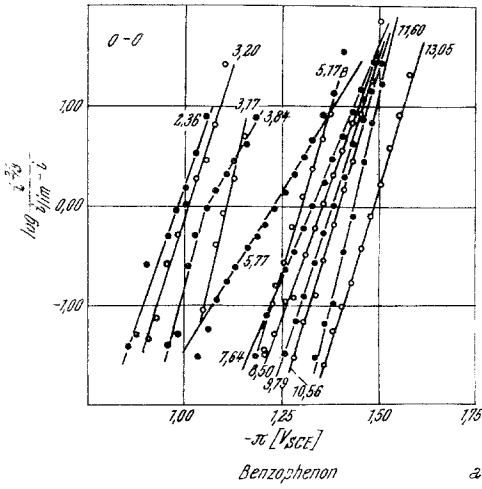


Abb. 5. Die Abhängigkeit des $\log \frac{i}{i_{lim} - i}$ vom Elektrodenpotential $-\pi V_{sCE}$

c) Im stark alkalischen Bereich ($\text{pH} > 10$) wird $\pi_{1/2}^A$ allmählich pH-unabhängig, während bei $\pi_{1/2}^B$ die pH-Abhängigkeit stärker ausgeprägt ist. Diese interessante Tatsache, die von uns zum ersten Mal beob-

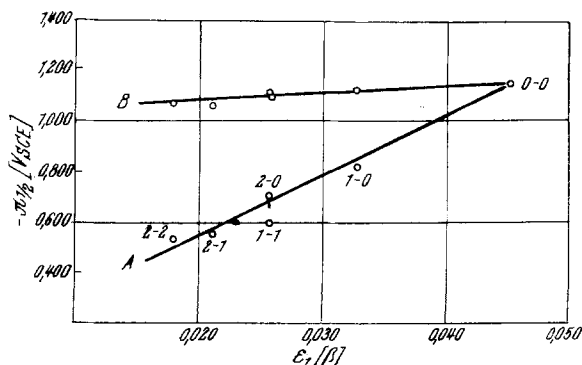


Abb. 7. Die Korrelation des Halbstufenpotentials $-\pi_{1/2}$ (bei $\text{pH} = 5,50$) mit ε_1 - der Energie des ersten antibindenden MO, berechnet für protonierte Formen

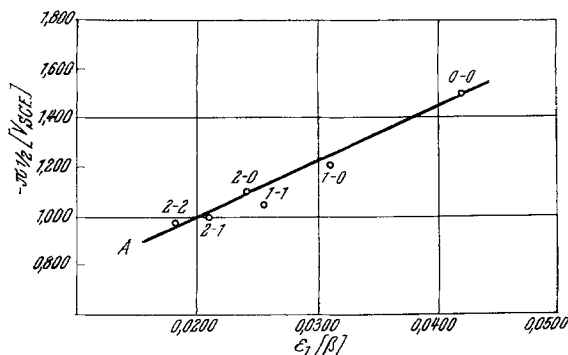
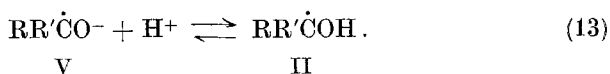


Abb. 8. Die Korrelation des Halbstufenpotentials $-\pi_{1/2}$ (bei $\text{pH} = 14,00$) mit ε_1 - der Energie des ersten antibindenden MO, berechnet für die neutralen Formen

achtet wurde, ist auf die Protonierung der während des Schrittes A nach (7) gebildeten Radikal-Anionen zurückzuführen:



Die bei tieferem pH überwiegenden Radikale II werden bei dem bisherigen Potential $\pi_{1/2}^B$ nach (11) reduziert. Mit steigendem pH wird der Prozeß B immer mehr von der Reduktion von V limitiert, die selbst-

verständlich bei negativerem Potential nach (9) verläuft, wobei $\pi_{1/2}^B$ zunimmt. Das entstandene Dianion VI ist ein starker Akzeptor von Wasserstoffionen und wird in homogener Phase protoniert. Wie in dem pH-Zwischenbereiche ist auch hier die Irreversibilität von Stufe B leicht zu erklären, u. zw. auf Grund der Bildung von Anionen, die von der Kathode elektrostatisch abgestoßen werden und die Reaktionszone schnell verlassen.

In diesem pH-Bereich erscheint auch Stufe C, die einelektronisch zu sein scheint (Abb. 3) und demzufolge auf die zweielektronisch, wahrscheinlich bei zu negativen Potentialen verlaufende Reduktion der Äthylenbindung nicht zurückzuführen ist. Eine befriedigende Erklärung könnte die obige Betrachtung der Reduktion der nach (10) gebildeten Metallketylen VII darstellen, doch verfügen wir über keine ausreichenden experimentellen Beweise in dieser Hinsicht.

Zum Schluß sei noch hervorgehoben, daß die festgestellten Korrelationen zwischen $\pi_{1/2}$ der Stufen A und B einerseits und den Energien des niedrigsten freien MO andererseits auch in guter Übereinstimmung mit den entwickelten Vorstellungen sind. $\pi_{1/2}^A$ und $\pi_{1/2}^B$ (interpoliert für pH = 5,50, wobei beim Benzophenon $\pi_{1/2}^A = \pi_{1/2}^B$) sind in Abb. 7 ε_1 (berechnet für die protonierten Formen der Ketone) gegenübergestellt. Die entsprechenden linearen Gleichungen lauten:

$$- \pi_{1/2}^A = 0,08 + 23,80 \varepsilon_1 (\beta) [V]$$

$$- \pi_{1/2}^B = 1,03 + 2,84 \varepsilon_1 (\beta) [V].$$

Andererseits besteht eine gute Korrelation (Abb. 8) zwischen den für pH = 14,0 extrapolierten Werten von $\pi_{1/2}^A$ und der für die neutralen Formen der Ketone berechneten Energie ε_1 . In diesem Falle lautet die lineare Gleichung:

$$- \pi_{1/2}^A = 0,56 + 22,70 \varepsilon_1 (\beta) [V].$$