

Polarographische Kennzeichnung organischer Strukturtypen

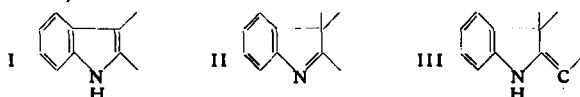
I. Mitteilung: Unterscheidung zwischen Indolen, Indoleninen und α -Methylen-dihydroindolen

Von Doz. Dr. F. ENDER, Dipl.-Chem. E. FAHRBACH und Doz. Dr. Dr. H. J. TEUBER

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut und dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Die verschiedene Lage der Doppelbindung in Indolen, Indoleninen und „Fischer-Basen“ wird an verschiedenen Lagen des Halbwellenpotentials erkannt.

Die im Verlauf von Untersuchungen an Indolalkaloiden des öfteren eintretende Notwendigkeit zwischen den isomeren Strukturen I, II und III unterscheiden zu müssen und die damit verknüpften Schwierigkeiten legen den Gedanken nahe, diese Unterscheidung auf polarographischem Wege zu versuchen. Wir gingen dabei von der Vorstellung aus, daß die verschiedene Anordnung der Doppelbindung einerseits gegenüber dem sekundären Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar, andererseits gegenüber dem aromatischen Kern sich in verschiedenen Werten der Konjugationsenergie der π -Elektronen ausdrücken würde. Als Maß einer solchen strukturabhängigen Änderung der Konjugationsenergie kann, wie der eine von uns gezeigt hat, bei elektrochemisch reduzierbaren Verbindungen die Verschiebung des Redoxpotentials bzw. im Falle eines irreversiblen Reaktionsablaufs die des Halbwellenpotentials dienen¹⁾.



Es wurde gefunden, daß Indole und Tetrahydrocarbazole (I) unter geeigneten Versuchsbedingungen nicht die Eigenschaft eines Depolarisators besitzen, während Indolenine (II), speziell auch Carbazolenine eine Diffusionsstromstufe bei etwa -1,70 Volt bezogen auf die Normal-Kalomel-Elektrode aufwiesen. α -Methylen-dihydroindole („Fischer-Basen“) (III) sind ebenfalls an der Tropfelektrode reduzierbar. Ihr Halbwellenpotential liegt nahe bei -1,30 Volt (Bild 1). Dies gilt auch für N-Vinyl-Carbazol, das ein auf die Normal-Kalomel-Elektrode bezogenes Halbwellenpotential $NCE_{1/2}$ = -1,29 Volt zeigt. Dihydroindole, die nur gesättigte Gruppen als Substituenten tragen, sprechen elektrochemisch nicht an und lassen sich unter den gewählten Bedingungen von Indolen nicht unterscheiden.

Die Lage der Halbwellenpotentiale verschiebt sich, wie auch sonst bei cyclischen Verbindungen, mit der Art der Substituenten um einen Betrag, der in der Größenordnung von 50–100 Millivolt liegt. Stärkere Verschiebungen treten nur auf, wenn der Konjugationsgrad erhöht, insbesondere falls durch die Substitution die Planierung der Molekel verbessert wird. Darüber hinaus zeigen die Halbwellenpotentiale im wesentlichen dieselbe p_H -Abhängigkeit wie eine Wasserstoffelektrode, d. h. die Potentiale werden mit wachsendem p_H -Wert negativer und zwar um annähernd 60 mV für $\Delta p_H = 1$. Die aus der Ilković-Gleichung abgeleiteten Diffusionsstromkonstanten²⁾ (J_D) betragen durchschnittlich $0,2 \text{ cm/sec}^{1/2}$. Gelegentlich fallen die J_D -Werte in Abhängigkeit vom p_H wegen sekundärer Effekte, z. B. Kondensationsreaktionen, stark ab.

¹⁾ F. Ender, Z. Elektrochem. 54, 219 [1950]. Vgl. auch G. Scheibe, diese Ztschr. 63, 174, 439 [1951].

²⁾ Die Diffusionsstromkonstanten lassen sich aus den gemessenen Diffusionsströmen, der Einwaage und den Kapillarparametern der Tropfelektrode errechnen, wobei üblicherweise die Stromstärke in Ampere, die Konzentration in Molen je Liter, alle übrigen Größen im CGS-System ausgedrückt werden. Vgl. z. B. M. v. Stackelberg: Polarographische Arbeitsmethoden. Berlin 1950.

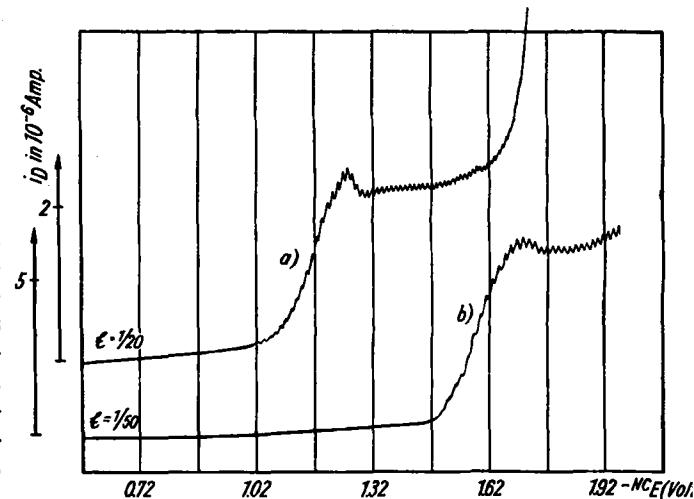


Bild 1. Polarographischer Vergleich einer „Fischer-Base“ und eines Indolenins.

a) 1,10 mg 2-Methylen-1,3,3-trimethyl-dihydroindole in 5 cm³ Methanol gelöst, versetzt mit 20 cm³ alkalischem Boratpuffer (50 Vol. % 0,2 m. H₃BO₃ + 50 Vol. % 0,02 n KOH); polarographiert mit der relativen Schaltimpfindlichkeit $\epsilon = 1/s$.

b) 2,76 mg 11-Methyl-carbazolenin in 5 cm³ Methanol gelöst und mit 20 cm³ alkalischem Boratpuffer versetzt; relative Schaltimpfindlichkeit $\epsilon = 1/s$. — Absolute Schaltimpfindlichkeit der Apparatur $3,67 \cdot 10^{-8}$ Amp Je cm Stufenhöhe

Innerhalb des angegebenen Potentialbereiches sind die Halbwellenpotentiale für die genannten Strukturen charakteristisch, sofern keine anderen ungesättigten Gruppen, mit ähnlichem Depolarisationspotential, etwa konjugiert-ungesättigte Carbonyl-Funktionen vorhanden sind. Der Unterschied zwischen den charakteristischen Depolarisationspotentialen der Strukturen I und II ist so groß, daß auch bei verschiedenartigen Substituenten die Zuordnung wohl in jedem Fall vorgenommen werden kann.

In theoretischer Hinsicht ist bemerkenswert, daß die Reduktion der „Fischer-Basen“ weniger Energie verlangt als die Reduktion der Indolenine. Dieser Befund erklärt sich durch die Mittlerrolle des am Stickstoff befindlichen freien Elektronenpaares, das die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung der „Fischer-Base“ mit dem Benzolring konjugiert. Diese Konjugation bedeutet jedoch keine zunehmende Aromatisierung des N-haltigen Ringes, da eine solche mit einer Verschiebung des Halbwellenpotentials in negativer Richtung verbunden sein müßte. Daß Indole und Dihydroindole sich elektrochemisch indifferent verhalten, entspricht dem vollaromatischen Charakter dieser Verbindungen.

Die Polarographie als Test auf die Strukturen I–III hat sich in unseren Untersuchungen an Strychnos-Alkaloiden bereits bewährt; hierüber wird anderweitig berichtet. Das Verfahren verspricht, besonders da es sich um eine ausgesprochene Mikromethode handelt, eine entsprechende Charakterisierung auch von Calebassen-Currare³⁾ zu ermöglichen. Eingeg. am 22. April 1954 [A 583]

³⁾ J. Kebrle, H. Schmidt, P. Waser u. P. Karrer, Helv. Chim. Acta 36, 102 [1953]; Th. Wieland u. H. Merz, Chem. Ber. 85, 731 [1952].