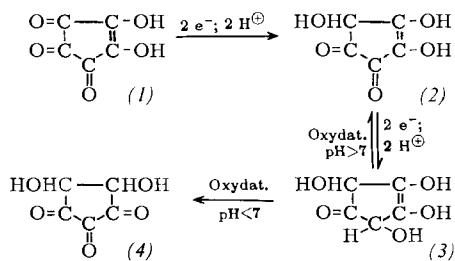


lisch-wäßriger Lösung unter Aufnahme von zwei Elektronen zum Dialkyl- bzw. Diarylsulfid und p-Toluolsulfonamid irreversibel reduziert, wie die IR- und NMR-spektroskopische Identifizierung der Reduktionsprodukte ergab. Die pH-Abhängigkeit der Stufe zeigt, daß der Elektronenaufnahme eine Protonierung vorgelagert ist. Außerdem wird bei höheren pH-Werten eine katalytische Wasserstoff-Stufe beobachtet.

I. Bergman (Sheffield, England) koppelte Polarographie, potentiostatische Elektrolyse, Spektrophotometrie und Coulometrie zur Identifizierung der Produkte, die bei der elektrolytischen Reduktion polycyclischer Aromate in Cello-solve entstehen. Die Polarogramme dienten zur Ermittlung der einzustellenden Potentiale für die potentiostatische Elektrolyse an einer großflächigen Hg-Elektrode. Die Reduktionsprodukte wurden spektrophotometrisch während der Elektrolyse in der im Spektrophotometer befindlichen speziellen Elektrolysezelle untersucht. Ein vollständiger Sauerstoff-Ausschluß bei allen Operationen ist unbedingt erforderlich. Während Naphthalin, Anthracen und Tetracen unter Aufnahme von zwei Elektronen zur Dihydroverbindung in para-Stellung reduziert werden, ist der Reduktionsmechanismus von Perylen und Fluoranthen, die zunächst nur ein Elektron aufnehmen, sehr kompliziert.

Ein weiterer Vortrag von I. Bergman befaßte sich mit der Polarographie von DPN sowie Modellsubstanzen dieses Nucleotids in wäßriger Pufferlösung. Auch hier wurden wieder die coulometrischen, polarographischen und spektrophotometrischen Resultate gemeinsam zur Identifizierung des Reduktionsprodukts herangezogen. DPN gibt eine Reduktions- und eine Oxydationsstufe, die sich um 600 mV unterscheiden.

Das polarographische Verhalten der aci-Reduktone klärten P. Souchay, M. Fleury und D. Fleury (Paris, Frankreich). Am stärksten reduzierend wirkt das trikondensierte Anion der Hydroxybrenztraubensäure ($E_{1/2} = -0,6$ V (SCE)). Von den cyclischen Reduktonen liefern weder die Croconsäure (1) noch ihr nach Aufnahme von zwei Elektronen erhaltenes Reduktionsprodukt (2) eine anodische Stufe. Jedoch erweist sich das nach Aufnahme von vier Elektronen erhaltene Produkt (3) als an der Tropfelektrode oxydierbar, wobei in alkalischer Lösung (2) und im sauren Medium das zu (2) tautomere Ketol (4) entstehen. Schließlich wurden die aci-Reduktone näher studiert, die nach alkalischer Spaltung cyclischer

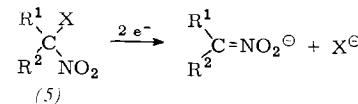


Polycarbonyle entstehen, wie z. B. das Endiol der Diketohydroxyglutarsäure, welches aus Leuconsäure entsteht. In wasserfreiem Acetonitril wird es in zwei Einelektronen-Stufen oxydiert. Das Oxydationsprodukt der ersten Stufe besteht teilweise aus unlöslichen Kristallen, die EPR-spektroskopisch als neutrale Radikalform von (3) identifiziert wurden.

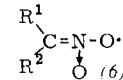
Über die pharmakologisch interessierende Reversibilität des Azobenzol/Hydrazobenzol-Systems trugen sowohl L. Holleck (Bamberg) als auch B. Nygård (Uppsala, Schweden) vor. Nach Holleck verhalten sich Azobenzol und viele seiner Derivate nur bis etwa $\text{pH} = 4$ reversibel. Nur bei p-Nitroazobenzol erfolgt die Reduktion zur Hydrazoform bis $\text{pH} = 12$ reversibel und wird auch nicht durch stark grenzflächenaktive Inhibitoren (z. B. Triphenylphosphinoxyd) beeinträchtigt, was auf die starke Eigenadsorption der Azo-Verbindung zurückgeführt wird. Den dominierenden Einfluß der Adsorption auf das Reversibilitätsverhalten der Azo- und Hydrazoform wies Nygård eindeutig aus der Form der Elektrokapillarkurven, den Strom-Zeit-Kurven am Einzeltropfen und der Tem-

peraturabhängigkeit der Grenzströme nach. Der Grad der Reversibilität der Azobenzol-Reduktion ist konzentrationsabhängig; in mittlerem pH-Bereich wird oberhalb $4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l zunehmende Irreversibilität beobachtet. $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l reichen zur völligen Bedeckung der Elektrode mit einem monomolekularen Adsorptionsfilm aus (!).

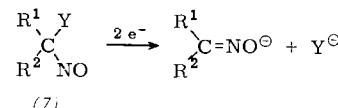
Aliphatische geminale Halogen-nitro-, Halogen-nitroso- und Nitroso-nitro-Verbindungen werden an der Tropfelektrode nach einem einheitlichen Mechanismus reduziert, wie P. Souchay, J. Armand und S. Deswarie (Paris, Frankreich) zeigten. Alle Verbindungen liefern eine pH-unabhängige Zwei-elektronen-Stufe. Beispielsweise werden geminale Halogen-nitro-Verbindungen (5) zum Nitron-Anion reduziert. Primär



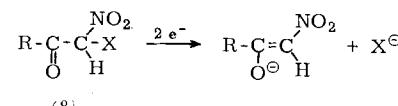
wird ein Halogen-Anion abgespalten und ein Radikal gebildet, welches in seiner mesomeren Form das zweite Elektron



anlagert. Ein analoger Mechanismus gilt für die Nitroso-Verbindungen (7) ($\text{Y} = \text{NO}_2$ oder Halogen).



Nur Derivate des Nitromethans liefern eine weitere pH-abhängige Stufe, die der Reduktion der Nitrogruppe entspricht. Die Stufenhöhe verringert sich mit steigendem pH entsprechend der Abnahme der Tautomerisierungsgeschwindigkeit der Nitron- in die Nitroform. Halogen-nitroacetophenone (8) vermögen keine Nitronform zu bilden und werden daher gemäß:



(8)

reduziert.

Studien in nichtwässrigen Medien [*]

Ein grundsätzliches Problem stellt der relativ hohe Elektrolytwiderstand in organischen Lösungsmitteln dar, der infolge des Ohmschen Spannungsabfalls ($i \cdot R$) die Stufen oft stark verzerrt und besonders die Form der Derivativpolarogramme beeinflußt. Weitgehend eliminieren läßt sich dieser Störfaktor in Dreielektrodenzellen bei Kontrolle des Tropfelektrodenpotentials mit einem elektronisch regelbaren Potentiostaten, wie in dem von D. J. Fisher, W. L. Belew und M. T. Kelley (Oak Ridge, USA) entwickelten potentiostatischen Polarographen. Unter Anwendung einer Smoler-Kapillare (90° -Typ) gelang es, die Referenzelektrode der Tropfelektrode bis auf $1/10$ des maximalen Tropfenradius zu nähern, so daß selbst in Medien sehr hohen spezifischen Widerstands ein wesentlicher Teil des Spannungsabfalls ($i \cdot R$) eliminiert wird. Beispielsweise läßt sich so Uran, das mit Tri-n-octylphosphinoxyd in Cyclohexan aus radioaktiven Abfällen extrahiert wurde, direkt im Extraktionsmedium nach Zusatz von LiClO_4 als Leitsalz polarographieren.

W. B. Schaap und P. S. McKinney (Bloomington, Ind., USA) ermittelten in einer fundamentalen Studie den $i \cdot R$ -Gradienten in Abhängigkeit von der Entfernung von der Tropfelektrode. Der Gradient ist am steilsten in deren unmittelbarer Nähe,

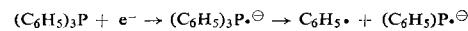
[*] Die prinzipiellen Gesichtspunkte behandelte I. M. Kolthoff (Minneapolis, USA) im Hauptvortrag des Kongresses.

der dort hohen Stromdichte wegen. In Solventien mit einem spezifischen Widerstand $> 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ ist selbst bei größtmöglichen Nähern der Referenzelektrode an die Tropfenoberfläche potentiostatisch daher nur ein Teil von „i-R“ erfassbar und eliminierbar. Die Extrapolation der Messungen bei verschiedenen Abständen erlaubt jedoch wenigstens eine vollständige rechnerische i-R-Korrektur und damit die einwandfreie Bestimmung des Halbstufenpotentials. Weiterhin wurden generelle Abschirmungskorrekturen mitgeteilt. Eleganter und sicherer läßt sich die Abschirmung der Kapillarenbasis durch bleistiftförmige Spitzkapillaren ausschalten.

Eine interessante Möglichkeit zur empfindlichen Bestimmung von Wasser und Verbindungen mit aktivem Wasserstoff zeigten *H. Dehn, V. Gutmann und G. Schöber* (Wien, Österreich). In Abwesenheit von Leitelektrolyt wird in einer Mischung wasserfreien Phenylphosphonium-dichlorids und Chlorbenzols zwischen 0 und -3 V eine Ohmsche Gerade erhalten. Ihre Neigung ändert sich beträchtlich und proportional zur Konzentration zugesetzter Verbindungen mit aktivem Wasserstoff.

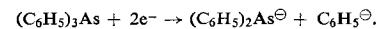
Ein weiteres grundlegendes Problem in nichtwässrigen Lösungsmitteln ist die Bezugselektrode. Für Relativmessungen mit potentiostatischer Potentialkontrolle ist eine Kenntnis ihres Potentials, bezogen auf eine Standardelektrode in wässriger Lösung (z. B. Normal-Wasserstoffelektrode oder Kalomelektrode), unerheblich. Ihr Potential muß lediglich stabil im jeweiligen Medium sein. Platin-, Gold- oder Quecksilberelektroden erfüllen diese Forderungen gut, wie *D. J. Fisher* für verschiedene organische Solventien sowie Salzschmelzen zeigte. *G. P. Kumar und D. A. Pantony* (London, England) entwickelten eine robuste Referenzelektrode für Solventien wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Ein mit AgCl bedecktes Silberblech in 0,8 M KClO_4 + gesättigter KCl ist über eine Salzbrücke (5-proz. Gel von einer durchmethylierten Methylcellulose, gesättigt mit Tetraethylammoniumperchlorat) mit der organischen Phase verbunden. Diffusionspotentiale treten nicht auf.

S. Wawzonek und J. H. Wagenknecht (Iowa City, USA) untersuchten Triphenylphosphine-, -arsine-, -stibine und -bismutine in Dimethylformamid und Acetonitril polarographisch. Phosphor-Verbindungen geben Einelektronen-, alle übrigen Zweielektronen-Reduktionsstufen. Die Reduktion des Triphenylphosphins z. B. verläuft wie folgt:

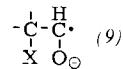


Das Phenylradikal entzieht dem Lösungsmittel Wasserstoff und bildet Benzol.

Hingegen entsteht beispielsweise aus dem in einer Zweielektronen-Stufe reduzierten Triphenylarsin ein Phenyl-Carbanion und ein Diphenylarsin-Anion:



Interessantes über den Reduktionsmechanismus der α -Halogenaldehyde in Dimethylformamid berichtete *N. Møe* (Kopenhagen, Dänemark). Es gibt zwei Reaktionswege, die je nach Stabilität des durch Aufnahme des ersten Elektrons gebildeten Anionradikals (9) eingeschlagen werden.



Bei linearen α -Chlor- oder α -Bromaldehyden wandelt sich das Anionradikal unter Halogenid-Abgabe in ein freies Radikal um, welches mit weiteren drei Elektronen und Protonen bei negativerem Potential zum Alkohol reduziert wird. Bei α -verzweigten α -Chlor- und linearen α -Fluoraldehyden hingegen nimmt das relativ stabile Anionradikal (9) zunächst ein Proton auf, und die weitere Reduktion führt zum α -Halogenalkohol, falls nicht in einem Zwischenstadium bei einigen Aldehyden doch das Halogenid-Ion abgegeben wird. Bei hoher Protonendonator-Konzentration (Phenol) wird bei allen Aldehyden wegen der Stabilisierung des Anionenradikals durch Protonierung überwiegend der α -Halogenalkohol gebildet. Das gleiche wurde in Acetonitril und N-Methylpyrrolidin beobachtet, und der gleiche Mechanismus dürfte für Aminoaldehyde gelten, wobei Ammoniumaldehyde unter NH_4^+ -Abgabe bevorzugt zum Alkohol und Aminoaldehyde zum Aminoalkohol führen.

Von grundsätzlichem Interesse sind die Resultate von *M. E. Peover* und *J. D. Davies* (Teddington, England) über die zwischen Aromaten in organischen Solventien gebildeten Donator-Acceptor-Komplexe und die Ionenpaare aus Aromaten-Anionen und Leitsalz-Kationen. Dabei ist die Polarographie bei komplizierteren Verhältnissen der Spektrophotometrie überlegen.

[VB 857]

Mechanismen organischer Reaktionen

Vom 20. bis 26. Juli 1964 trafen sich in Cork, der südlichsten Stadt Irlands, 600 Wissenschaftler zu einem Symposium über organische Reaktionsmechanismen. Es war von Professor *F. L. Scott*, Cork, angeregt und ausgezeichnet organisiert worden; die Schirmherrschaft hatten die Chemical Society, London, das Institute of Chemistry, Irland, und das University College, Cork, übernommen. Nachteilig war lediglich, daß die Teilnehmerzahl die Zahl der Hörsaalplätze (300) bei weitem überschritt, so daß Fernsehübertragungen in andere Räume erforderlich waren.

Im Vordergrund der ersten Tage stand die Solvolysereaktion. *S. Winstein* beschrieb im einleitenden Plenarvortrag, wie das 1940 diskutierte Reaktionsbild, das nur dissozierte Carbeniumionen berücksichtigte, auf Grund kinetischer und nicht-kinetischer Versuche verfeinert wurde. Besonders das intensive Studium der Salzeffekte, der Racemisierung und des Isotopenaustausches gestattet es, verschiedene Typen von Ionenpaaren nachzuweisen. Welche Zwischenstufe schließlich vom Lösungsmittel abgefangen wird und für die Produktbildung verantwortlich ist, läßt sich mit Hilfe der Salzeffekte abschätzen. Sie hängt von der Struktur des Substrats und dem Lösungsmittel ab.

Das Thema wiederholte sich in vielen Varianten in den Kurzreferaten. Die Umlagerung von Tetrazolylbenzhydrazidbromiden in Phenyltriazolylazide bei der Solvolyse wird

durch Nachbargruppenbeteiligung des Tetrazolringes bei der Ionisation verursacht (*F. L. Scott*). Produkte mit Norbornen- und Nortricyclen-Struktur entstehen bei der Solvolysereaktion in anderem Verhältnis als bei Additionen an Norbornadien; nach den Versuchen von *S. Cristol* verlaufen die Additionen nach zwei konkurrierenden Mechanismen, von denen der eine ein Carbeniumionen-Prozeß, der andere aber vielleicht eine Mehrzentrenreaktion ist. Die bei der Solvolyse der cis- und trans-Ditosylate des 9,10-Bishydroxymethyl-9,10-dihydroanthracens beobachteten Ringerweiterungen zu Cycloheptatrien- bzw. Cyclooctatrien-Derivaten unter Nachbargruppenbeteiligung der Arylreste werden davon beeinflußt, ob die Reaktion thermodynamisch oder kinetisch kontrolliert verläuft (*C. D. Nenitzescu*). Die Untersuchung der Solvolyse aller stereoisomeren 2-Methyl-4-tert.-butylcyclohexyl-tosylate (*J. Sicher*) spricht gegen die Bedeutung der Nachbargruppenbeteiligung von H-Atomen als Ursache für die raschere Solvolyse der axialen Cyclohexyl-tosylate. *C. A. Grob* zeigte in eleganten Untersuchungen, daß synchrone ionische Fragmentierungen an bestimmte stereochemische Bedingungen geknüpft sind. Bei γ -Aminoalkyl-halogeniden müssen die $\text{C}(\alpha)\text{-X}$ -Bindung und das Elektronenpaar am Stickstoff antiparallel zur $\text{C}(\beta)\text{-C}(\gamma)$ -Bindung stehen. Die Interpretation der Lösungsmittelleffekte bei Solvolysen erwies sich als komplizierter als ursprünglich angenommen.