

### 347. A. Winkel und G. Proske: Über die elektrolytische Reduktion organischer Verbindungen an der Quecksilber-Tropfelektrode (II. Mitteil.<sup>1)</sup>).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. Chemie u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 8. Juli 1936.)

In einer früheren Mitteilung war an einfachen aliphatischen und aromatischen Aldehyden und Ketonen, an einigen ihrer Halogenderivate und an gesättigten Monocarbonsäuren gezeigt worden, daß das Reduktionspotential einer organischen Verbindung an der Quecksilber-Tropfelektrode außerordentlich stark von der Konstitution der untersuchten Verbindung abhängt und daß es daher zur Charakterisierung dieser Verbindung sowie zur Klärung von Konstitutionsfragen geeignet ist.

Diese Untersuchungen wurden nun ausgedehnt auf Dicarbonyl-Verbindungen, auf gesättigte Dicarbonsäuren, auf Oxycarbonyl-Verbindungen, auf Halogenderivate des Benzaldehyds und auf Phenolaldehyde.

#### Beschreibung der Versuche.

##### 1) Dicarbonyl-Verbindungen.

Die starke gegenseitige Beeinflussung zweier CO-Gruppen, die sich im Reduktionspotential erheblich auswirkt, wurde an einigen aliphatischen und aromatischen Verbindungen untersucht; Tab. 1 enthält die Meßergebnisse.

Tabelle 1.

Substanz	Zusatz- elekt.	Anoden- Potent.	Redukt. Potent.	Stufenhöhe ( $\cdot 10^{-3}$ Amp.)
Glyoxal .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.066V	1.50V	— 2% Alkohol
Diacetyl .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.074V	0.70V; 1.58V	2.1; 3.0
Diacetyl .....	LiCl	0.080V	0.81V; 1.93V	3.1; 3.5
Diacetyl .....	n/10-KCl	0.074V	0.40V	1.6
	n/100-HCl			
Acetyl-aceton .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.078V	1.69V	5.4
Acetonyl-aceton ....	NH <sub>4</sub> Cl	—	—	—
Benzil .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.019V	0.58V	2.8 25% Alk. Nicht
p-Chinon .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.075V	0.00V	5.6 alles gelöst
Chinhydron .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.071V	0.00V	6.2
Brenztraubensäure ..	NH <sub>4</sub> Cl	0.032V	1.37V	4.3 mit LiOH neu- tralisiert

Die einfachste Dicarbonyl-Verbindung, Glyoxal, ergibt eine normale Stufe. Ihre Höhe kann jedoch nicht angegeben werden, weil Glyoxal in wäßr. Lösung stets polymerisiert ist.

Abb. 1 zeigt den Reduktionsverlauf beim Diacetyl. Es treten 2 Stufen auf; die 2. Stufe bei 1.58 V entspricht dem erwarteten Wert, der zwischen denen des Glyoxals und des Acetyl-acetons liegt.

Die 1. Stufe bei 0.70 V kann nicht ohne weiteres erklärt werden. Es besteht die Möglichkeit, daß Diacetyl, besonders in wäßr. Lösung, in 2 ver-

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: B. 69, 693 [1936].

schiedenen Formen existiert. Wieweit sich diese in der Konstitution voneinander unterscheiden, bleibt vorerst offen. (Keto-Enol-Tautomerie kommt hierbei nicht in Frage, weil auf keine Weise Enol nachgewiesen werden konnte.) Sie müßten sich in ihrem Energiegehalt wesentlich unterscheiden, da sie bei verschiedenen Potentialen reduziert werden.

Es wurde nun festgestellt, daß sich das Verhältnis der beiden Stufenhöhen mit dem Alkohol-Gehalt der Diacetyl-Lösung erheblich ändert. Dies zeigt Abbild. 2. (Kurve 2, die die zu dem höheren Potential gehörende Stufenhöhe wiedergibt, konnte nicht vollständig aufgenommen werden, da bei Alkohol-Konzentrationen über 75% diese Stufe nicht mehr gut ausgeprägt ist.)

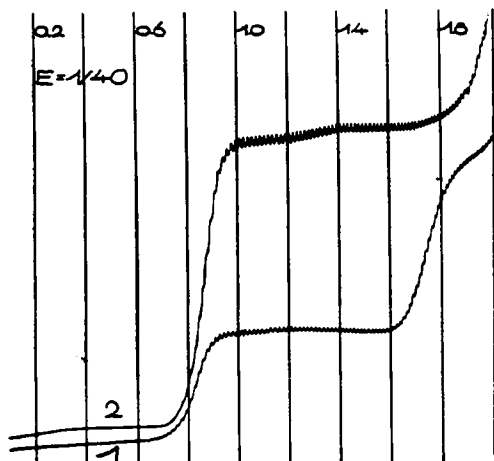


Abb. 1. 1)  $m_{1000}$ -Diacetyl,  $n_{10}$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  
2) wie vorher +  $m_{1000}$ -o-Phenylen-diamin.

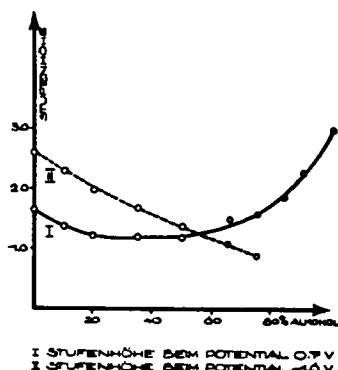


Abb. 2. Abhängigkeit der Stufenhöhe einer  $m_{1000}$ -Diacetyl-Lösung vom Gehalt an Äthylalkohol.

Abbildung. 2 deutet darauf hin, daß zwischen zwei in wäßr. Lösung bestehenden Formen des Diacetyls ein Gleichgewicht besteht, welches bei hohen Alkohol-Konzentrationen sehr zugunsten der einen Form verschoben ist.

Diese Annahme wird durch das Absorptions-Spektrum des Diacetyls in Alkohol und Wasser gestützt. Abbild. 3 zeigt die mit einem Quarz-Spektrographen erhaltenen Kurven.

Die Maxima der Absorptionsbanden liegen nicht bei den gleichen Wellenlängen. Dies ist nach G. Scheibe auf Solvation zurückzuführen. Derselbe Autor hält es für durchaus möglich, daß eine verschieden große Höhe von Absorptionsbanden eines organischen Moleküls in verschiedenen Lösungsmitteln darauf zurückzuführen ist, daß das Molekül in 2 Formen vorliegt, die durch die gewöhnlichen Valenzformeln nicht unterschieden werden können<sup>2)</sup>. Die Höhendifferenzen der Diacetyl-Kurven sind nun bei etwa 420  $m\mu$  recht groß. Es liegt daher nahe, auch aus dem Absorptions-Spektrum auf 2 verschiedene Formen des Diacetyls zu schließen, deren Gleichgewicht vom Lösungsmittel abhängt.

<sup>2)</sup> G. Scheibe, B. 60, 1409ff. [1927].

Eine weitere Untersuchung ergab, daß entweder die beiden in wäßr. Lösung vorliegenden Formen des Diacetyls sich in ihrem chemischen Verhalten nicht unterscheiden, oder daß die in wäßr. Lösung erfolgte teilweise Umlagerung des Diacetyls außerordentlich leicht reversibel ist:

Diacetyl läßt sich in wäßr. Lösung mit *o*-Phenylendiamin quantitativ zu Dimethyl-chinoxalin kondensieren. Diese Kondensation verläuft so schnell, daß nach wenigen Sek. der gebildete neue Stoff polarographisch bestimmt werden kann (siehe Abbild. 1, Kurve 2). Hierbei erhält man nun genau die Stufenhöhe, die einer  $m/1000$ -Dimethyl-chinoxalin-Lösung entspricht. (Die Stufenhöhe von reinem Dimethyl-chinoxalin in  $m/1000$ -Lösung war vorher bestimmt worden.)

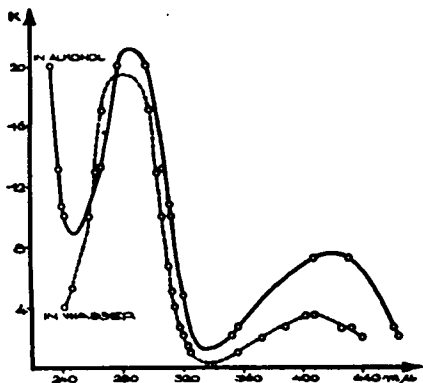


Abb. 3. Absorptions-Spektrum des Diacetyls in alkohol. und wäßr. Lösung.

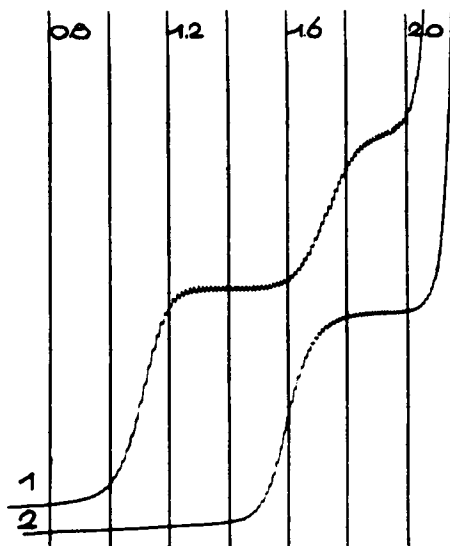


Abb. 4. 1)  $m/1000$ -Brenztraubensäure,  $n/10$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  
2) wie vorher +  $n/1000$ - $\text{NaOH}$ .

Abschließend kann über die erste Reduktionsstufe des Diacetyls festgestellt werden, daß eine einwandfreie Zuordnung dieses Reduktionspotentials nicht möglich war, daß aber die Existenz zweier verschiedener Formen des Diacetyls in wäßr. und alkohol. Lösungen wahrscheinlich ist.

Acetyl-aceton ist schwerer reduzierbar als Diacetyl; es kommt nicht mehr zur Ausbildung einer regelrechten Stufe. Das Reduktionspotential kann aber noch mit genügender Genauigkeit bestimmt werden.

Acetonyl-aceton ist unter den gegebenen Bedingungen nicht reduzierbar.

Abbild. 4 zeigt Brenztraubensäure, die zum Eliminieren der Säurestufe mit Natronlauge neutralisiert wurde.

Hierbei tritt die außerordentlich starke gegenseitige Beeinflussung zweier CO-Gruppen sehr deutlich in Erscheinung; denn es findet glatte Reduktion statt, obwohl eine der CO-Gruppen als Carboxyl vorliegt.

Das leicht reduzierbare Benzil ergab nur eine kleine Stufe, da trotz des hohen Alkohol-Zusatzes, der an sich schon die Stufenhöhe herabdrückt, nicht alles in Lösung ging.

*p*-Chinon und Chinhydron sind von allen bisher untersuchten Verbindungen am leichtesten reduzierbar; sie ergeben gut ausgeprägte Stufen.

## 2) Gesättigte Dicarbonsäuren.

Zur Erweiterung der an gesättigten Monocarbonsäuren gewonnenen Erkenntnisse über das polarographische Verhalten der Carboxylgruppe wurden untersucht: Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Korksäure. Mit Ausnahme der Oxalsäure sind alle diese Dicarbonsäuren und damit wohl auch alle höheren Homologen nicht reduzierbar.

Tab. 2 enthält die Ergebnisse an Oxalsäure und einigen ihrer Derivate.

Tabelle 2.

Substanz	Zusatz- elektr.	Anoden- Potent.	Redukt. Potent.	Stufenhöhe ( $\cdot 10^{-5}$ Amp.)	
Oxalsäure .....	NH <sub>4</sub> Cl	—	—	—	
Oxalsäure .....	<i>n</i> / <sub>10</sub> -KCl	0.061V	1.03V	2.5	
	<i>n</i> / <sub>100</sub> -HCl				
Oxalester .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.060V	1.36V	4.3	10 % Alkohol
Oxamid .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.072V	1.55V	9.5	

Oxalsäure, mit Lithiumhydroxyd neutralisiert, läßt sich in *n*/<sub>10</sub>-Ammoniumchlorid nicht reduzieren. In Salzsäure dagegen findet Reduktion statt. Die erhaltene Stufe hängt stark vom *p*<sub>H</sub>-Wert der Lösung ab, sie verschwindet ganz, wenn statt *n*/<sub>10</sub>-HCl *n*/<sub>100</sub>-HCl verwendet wird<sup>3)</sup>.

Oxalester ist gut reduzierbar im Gegensatz zu dem ebenfalls untersuchten Malonester. Oxamid zeichnet sich durch eine besonders hohe Stufe aus; es werden offenbar 4 Wasserstoff-Atome aufgenommen. Dagegen sind die Amide der Monocarbonsäuren nicht reduzierbar, wie an Formamid, Acetamid und Benzamid festgestellt werden konnte.

## 3) Oxy-carbonyl-Verbindungen.

Die Hydroxyl-Gruppe in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung zur CO-Gruppe beeinflußt das Reduktionspotential in ganz anderer Weise als die im Carboxyl gebundene Hydroxylgruppe. Dies beweisen die Ergebnisse an den in Tab. 3 aufgeführten Verbindungen.

Tabelle 3.

Substanz	Zusatz- elektr.	Anoden- Potent.	Redukt. Potent.	Stufenhöhe ( $\cdot 10^{-5}$ Amp.)	
Oxy-aceton .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.054V	1.75V	5.2	
Oxy-aceton .....	LiCl	0.058V	1.85V	5.8	
Acetoin .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.073V	1.7V	—	
Glycerinaldehyd ..	NH <sub>4</sub> Cl	0.056V	1.30V	0.3	
Benzoin .....	NH <sub>4</sub> Cl	0.049V	1.22V	3.6	5 % Alkohol

<sup>3)</sup> Eine ähnliche Abhängigkeit vom *p*<sub>H</sub>-Wert der Lösung findet sich bei den meisten der von uns untersuchten Stoffe und zwar erfolgt die Reduktion in saurer Lösung stets leichter. Hierüber wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Oxy-aceton wurde nach einer Vorschrift von J. U. Nef<sup>4)</sup> hergestellt. Es ergab keine deutliche Stufe; desgleichen das Acetoin. Daher sind die Messungen, besonders bei letzterem, ungenau.

Glycerinaldehyd besitzt eine abnorm kleine Stufe; dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß Glycerinaldehyd in wäßr. Lösung größtenteils als Dimeres vorliegt. Benzoin gibt eine gut ausgeprägte Stufe.

#### 4) Halogen-Derivate des Benzaldehyds.

Die Beeinflussung der Reduzierbarkeit durch Substituenten in *o*-, *m*- und *p*-Stellung zur CO-Gruppe wurde an einigen Halogen-Derivaten des Benzaldehyds untersucht. Tab. 4 enthält die Ergebnisse.

Tabelle 4.

Substanz	Zusatz- elekt.	Anoden- Potent.	Redukt. Potent.	Stufenhöhe ( $\cdot 10^{-5}$ Amp.)	
<i>o</i> -Chlor-benzaldehyd.	NH <sub>4</sub> Cl	0.077V	1.07V	3.9	2.5 % Alk.
<i>m</i> -Chlor-benzaldehyd	NH <sub>4</sub> Cl	0.080V	1.12V	4.7	2.5 % Alk.
$\bar{\tau}$ -Chlor-benzaldehyd.	NH <sub>4</sub> Cl	0.076V	1.18V	4.8	2.5 % Alk.
<i>m</i> -Brom-benzaldehyd	NH <sub>4</sub> Cl	0.070V	1.19V	5.5	3.4 % Alk.
$\bar{\tau}$ -Brom-benzaldehyd	NH <sub>4</sub> Cl	0.065V	1.21V	5.5	3.4 % Alk.
Benzaldehyd . . . . .	NH <sub>4</sub> Cl	0.076V	1.27V	5.2	2.5 % Alk.

Der bereits früher untersuchte Benzaldehyd wurde noch einmal unter Zusatz von 2.5 % Alkohol untersucht, um für die Halogen-Derivate einen genauen Bezugswert zu besitzen.

In allen Fällen wurden sehr gut ausgeprägte Stufen erhalten. Abbild. 5 zeigt, daß unter Umständen die Potentialdifferenz zwischen z. B. *o*- und *p*-Verbindung groß genug ist, um beide Verbindungen nebeneinander polarographisch erkennen zu können.

#### 5) Phenolaldehyde.

Oxycarbonyl-Verbindungen, bei denen das Hydroxyl phenolartig an einen Benzolkern gebunden ist, lassen sich nicht

ohne weiteres an die im Abschnitt 3 behandelten Oxycarbonyl-Verbindungen anschließen. Sie folgen auch nicht den im vorigen Abschnitt gegebenen Regeln (siehe Diskussion der Meßergebnisse) über *o*-, *m*- und *p*-Substitution. Sie wurden daher einer genaueren Untersuchung unterzogen, die auch auf

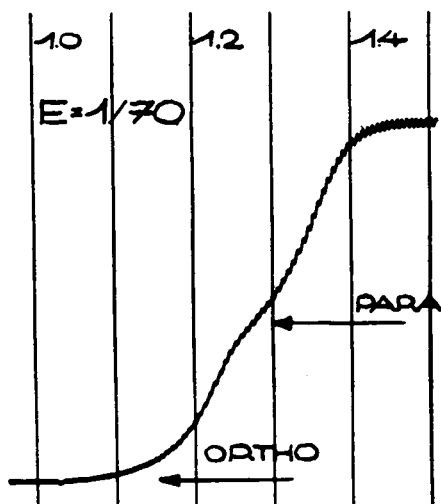


Abb. 5.  $m_{1000}$  *o*- +  $m_{1000}$  *p*-Chlor-benzaldehyd,  $n_{10}$ -NH<sub>4</sub>Cl.

<sup>4)</sup> A. 335, 260 [1904].

einige Verbindungen ausgedehnt wurde, in denen die Hydroxyl-Gruppe ver-  
 äthert war.

Tabelle 5.

Substanz	Zusatz- elektr.	Anoden- Potent.	Redukt. Potent.	Stufenhöhe ( $\cdot 10^{-5}$ Amp.)	
<i>o</i> -Oxy-benzaldehyd	NH <sub>4</sub> Cl	0.075V	1.28V	5.3	2.5 % Alk.
<i>m</i> -Oxy-benzaldehyd	NH <sub>4</sub> Cl	0.079V	1.21V	5.7	2.5 % Alk.
<i>p</i> -Oxy-benzaldehyd	NH <sub>4</sub> Cl	0.073V	1.38V	5.2	2.5 % Alk.
Anisaldehyd . . . . .	NH <sub>4</sub> Cl	0.077V	1.33V	5.6	2.5 % Alk.
Vanillin . . . . .	NH <sub>4</sub> Cl	0.066V	1.33V	5.1	0
Piperonal . . . . .	NH <sub>4</sub> Cl	0.072V	1.30V	5.9	1 % Alk.

Sämtliche Verbindungen ergaben sehr gut ausgeprägte Stufen.

### Diskussion der Meßergebnisse.

Schon früher war auf die besondere Wichtigkeit der Stellung der Substituenten zur CO-Gruppe, insbesondere auf die durch die Stellung bedingte Konjugation von Doppelbindungen hingewiesen worden. Dies bestätigt sich erneut bei den Dicarbonyl-Verbindungen.

Glyoxal und Diacetyl, Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen, sind verhältnismäßig leicht reduzierbar; im Acetyl-aceton sind die beiden Carbonyl-Gruppen weiter von einander entfernt, die doppelt gebundenen Sauerstoffatome stehen nicht mehr konjugiert zu einander. Immerhin beeinflussen sich die CO-Gruppen noch so stark, daß Reduktion erfolgen kann. (Das Reduktionspotential des Acetyl-acetons ist um 110 Millivolt negativer als das des Diacetyls.) Die große Entfernung der CO-Gruppen im Acetonyl-aceton macht eine gegenseitige auflockernde Wirkung und damit eine Reduktion unmöglich.

Es zeigt sich also, daß bei den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dicarbonyl-Verbindungen im wesentlichen die Entfernung der CO-Gruppen von einander die Reduzierbarkeit des Moleküls bestimmt; bei den  $\alpha$ -Dicarbonyl-Verbindungen kommt hierzu noch die die Reaktionsfähigkeit stark erhöhende Konjugation der C=O Doppelbindungen hinzu.

Glyoxal ist leichter reduzierbar als Diacetyl, da nicht wie bei letzterem Methylgruppen an der CO-Gruppe sitzen (Glyoxal 1.50 V — Diacetyl 1.58 V). Es konnte nicht restlos geklärt werden, warum Diacetyl noch ein zweites Reduktionspotential bei 0.70 V besitzt. Im Versuchsteil (S. 1917) ist eine Deutung versucht worden.

In salzsaurer Lösung tritt beim Diacetyl nur eine Stufe auf, und zwar die erste, allerdings um 300 Millivolt zu positiveren Werten verschoben. Dies zeigt die bei vielen Stoffen auftretende starke Abhängigkeit des Reduktionspotentials von der  $[H^+]$  der Lösung<sup>5)</sup>.

Dicarbonyl-Verbindungen mit chinoider Struktur, die also ein besonders ausgezeichnetes System konjugierter Doppelbindungen besitzen, sind außerordentlich leicht reduzierbar. *p*-Chinon wird schon bei der kleinsten angelegten Spannung reduziert. Das gleiche gilt vom Chinhydron; sein polarographisches Verhalten weist darauf hin, daß es in Wasser spontan in Chinon und Hydrochinon zerfällt.

<sup>5)</sup> Messungen der  $pH$ -Abhängigkeit des Reduktionspotentials sind von uns bereits in Angriff genommen worden.

Auch Benzil ist leicht reduzierbar (0.58 V); trotz seiner mehrfach konjugierten Doppelbindungen tritt aber die Reduktion nicht mit der Leichtigkeit ein wie bei Chinonen. Hieraus darf man wohl folgern, daß man oft polarographisch wird entscheiden können, ob eine Verbindung chinoide Struktur besitzt.

Den Übergang von den Dicarboxyl-Verbindungen zu den Dicarbonsäuren bilden die Ketosäuren; diese zeigen recht interessante Ergebnisse an der Tropfelektrode, wie die Untersuchung von Brenztraubensäure bewies. Diese wird, im Gegensatz zu den früher untersuchten Monocarbonsäuren, auch noch nach der Neutralisation mit Natronlauge reduziert (1.37 V). Das Reduktionspotential ist im Vergleich zu den entsprechenden Dicarboxyl-Verbindungen sehr niedrig. Man muß daraus schließen, daß die Festigkeit der C=O-Bindung durch ein benachbartes Carboxyl stärker beeinflusst wird als durch eine Carbonyl-Gruppe. Dies rührt daher, daß das Hydroxyl der Carboxyl-Gruppe, welches letztere stabilisiert, gleichzeitig auf eine  $\alpha$ -ständige CO-Gruppe auflockernd wirkt. (Weiter unten wird die Wirkung  $\alpha$ -ständiger Hydroxyl-Gruppen näher betrachtet.)

Ist im Molekül kein Carbonyl, sondern sind nur Carboxyle vorhanden, so tritt nur dann Reduktion ein, wenn die Carboxyle benachbart sind (Oxalsäure). Nur in dieser Stellung ist die gegenseitige Beeinflussung der CO-Gruppen im Sinne leichter Reduzierbarkeit stärker als die die Reduktion erschwere Wirkung der Hydroxyl-Gruppen.

Bereits in der Malonsäure sind die Carboxyle zu weit von einander entfernt, Reduktion ist nicht mehr möglich.

Die stabilisierende Wirkung der Hydroxyl-Gruppen kann dadurch weitgehend abgeschwächt werden, daß man sie verestert; Oxalester ist daher in neutraler Lösung leicht reduzierbar (1.36 V).

Schon bei den Amidn der Monocarbonsäuren hatte sich gezeigt, daß die Amino-Gruppe ebenfalls stabilisierend wirkt, wenn sie direkt an der CO-Gruppe sitzt. Das zeigt sich auch, wenn auch in geringerem Maße, bei den Amidn der Dicarbonsäuren. Die Einführung von 2 Amino-Gruppen in das Molekül des Glyoxals verschiebt das Reduktionspotential um 50 Millivolt zu negativeren Werten (Oxamid 1.55 V). Die schwächere Wirkung der Amino-Gruppe bei den Dicarbonsäuren beruht wieder auf der die Reaktionsfähigkeit stark steigernden Wirkung der CO-Gruppen.

Völlig anders beeinflusst eine Hydroxyl-Gruppe dann die Reduktion der CO-Gruppe, wenn sie zu dieser in  $\alpha$ -Stellung steht (alkoholisches Hydroxyl). Sie verschiebt dann das Reduktionspotential zu positiveren Werten. Dies tritt deutlich bei den folgenden Verbindungen in Erscheinung.

Oxy-aceton und Acetoin sind im Gegensatz zum Aceton reduzierbar (1.75 V und 1.7 V). Erheblich leichter wird Glycerinaldehyd mit seinen  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen Hydroxylen reduziert (1.30 V).

Auch in aromatischen Verbindungen zeigt das  $\alpha$ -ständige Hydroxyl das gleiche Verhalten, z. B. ergab sich beim Benzoin 1.22 V. Man stößt jedoch auf Schwierigkeiten, wenn die  $\alpha$ -ständige Hydroxyl-Gruppe von einem Phenol-Hydroxyl gebildet wird, wie z. B. im *o*-Oxy-benzaldehyd. Um über die hier bestehenden Zusammenhänge Klarheit gewinnen zu können, war zunächst ein Studium der Wirkung von Kernsubstitutionen auf die Reduzierbarkeit einer nicht im Kern sitzenden CO-Gruppe notwendig. Als Gegenstand dieser Untersuchung wurden Halogen-Derivate des Benzaldehyds gewählt.

In Tab. 6 sind die Chlor-Derivate zusammengestellt, ferner zum Vergleich die entsprechenden Oxy-Derivate.

Tabelle 6.

	Redukt. Potent. Diff. Potent. geg. Benzaldehyd	Redukt. Potent. Diff. Potent. geg. Benzaldehyd	$E_H$
<i>ortho</i> .....	1.07V    -200MV	1.28V    +10MV	5.0
<i>meta</i> .....	1.12V    -150MV	1.21V    -60MV	5.5
<i>para</i> .....	1.18V    - 90MV	1.38V    +110MV	4.6
	—————Cl—————	—————OH—————	

Das Reduktionspotential des Benzaldehyds wird durch *ortho*-ständiges Chlor am stärksten zu positiven Werten verschoben (200 MV), weniger stark durch Chlor in *m*- und am schwächsten in *p*-Stellung. Die Beeinflussung des Reduktionspotentials hängt also offenbar von der Entfernung des Substituenten von der CO-Gruppe ab. Dies zeigte sich auch bei den Brom-benzaldehyden. (Brom in *m*-Stellung verschiebt um 80 MV, in *p*-Stellung um 60 MV zu positiveren Werten.) Die Beeinflussung durch Brom ist geringer als die durch Chlor (im Gegensatz zu den aliphatischen Halogen-carbonyl-Verbindungen). Dies beweist, daß die Masse des Substituenten an der Beeinflussung der CO-Gruppe unbeteiligt ist; vielmehr sind es einzig und allein elektrische Kräfte, die zwischen Substituent und CO-Gruppe wirksam sind.

Wir kommen nun auf die Phenolcarbonyl-Verbindungen zurück. Aus Tab. 6 ist ersichtlich, daß die bei den Halogen-Derivaten einfache Regelmäßigkeit bei den entsprechenden Oxy-Verbindungen nicht gilt. Nur die *m*-Verbindung zeigt eine Potential-Verschiebung zu positiveren Werten wie die oben behandelten Oxycarbonyl-Verbindungen. In *o*-Stellung ist überhaupt kaum eine Beeinflussung vorhanden, in *p*-Stellung tritt starke Verschiebung zu negativeren Werten ein.

Dieses eigenartige Verhalten der Phenolaldehyde kann nur dadurch erklärt werden, daß hier die Hydroxyl-Gruppe mehr oder weniger stark sauer ist. Dies bestätigten  $p_H$ -Messungen an  $m/100$ -Lösungen der 3 Oxy-benzaldehyde (letzte Spalte in Tab. 6).

Die *m*-Oxy-benzaldehyd-Lösung ist am schwächsten sauer, die Hydroxylgruppe wirkt wie ein alkoholisches Hydroxyl, welches die Reduktion der CO-Gruppe erleichtert. Die *p*-Oxy-benzaldehyd-Lösung ist am stärksten sauer, die Hydroxylgruppe wirkt hier wie das die CO-Gruppe stabilisierende Hydroxyl einer Carboxyl-Gruppe.

Die Acidität der phenolischen Hydroxyl-Gruppen kann durch Verätherung geschwächt werden. Anisaldehyd hat daher ein niedrigeres Reduktionspotential als *p*-Oxy-benzaldehyd (Differenz 50 MV). Aus dem gleichen Grunde ist Piperonal leichter reduzierbar als Vanillin; denn bei ersterem sind beide, bei letzterem nur eine Hydroxyl-Gruppe des Protocatechualdehyds veräthert.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse<sup>6)</sup>.

An einer größeren Anzahl von Beispielen ist dargelegt worden, wie stark die Reduzierbarkeit einer CO-Gruppe, die in der Größe des Reduktionspoten-

<sup>6)</sup> I. u. II. Mitteil.



tials zum Ausdruck kommt, durch Substituenten verschiedener Art und in verschiedener Stellung beeinflusst wird.

Die Größe der Potentialverschiebung, die durch die einzelnen Gruppen bewirkt wird, kann nicht quantitativ angegeben werden, denn sie ist von dem Absolutwert des Reduktionspotentials abhängig. Diese Abhängigkeit mußte zuvor untersucht werden<sup>7)</sup>. Dagegen kann die relative Wirksamkeit der einzelnen Gruppen leicht angegeben werden; dies ist bereits für Konstitutions-Untersuchungen von hoher Bedeutung.

Tab. 7 enthält eine Zusammenstellung aller untersuchten Gruppen, geordnet nach der Stärke der Beeinflussung des Reduktionspotentials einer CO-Gruppe.

Tabelle 7.

auflockernde Gruppen (Verschiebung des Redukt.-Potent. zu positiven Werten)		stabilisierende Gruppen (Verschiebung des Redukt.-Potent. zu negativen Werten)
mehr als 200 MV bei einem RP von etwa 1.2 V	weniger als	
—CH <sub>2</sub> J	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl ( <i>m</i> )	—CH <sub>3</sub>
—CH <sub>2</sub> Br	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl ( <i>p</i> )	—NH <sub>2</sub>
—CH <sub>2</sub> Cl	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br ( <i>m</i> )	—OH
—C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ( <i>k</i> )	—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br ( <i>p</i> )	
—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ( <i>k</i> )	—CH <sub>2</sub> OH	
—CO·CH <sub>3</sub>	—CH <sub>2</sub> ·CO·CH <sub>3</sub>	
—COOH		
—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl ( <i>o</i> )		

Die Wirksamkeit der mit (*k*) bezeichneten Gruppen beruht ausschließlich auf den konjugierten Doppelbindungen, die durch Einführung dieser Gruppen in das zu reduzierende Molekül entstehen. Die wirksamste Konfiguration hinsichtlich konjugierter Doppelbindungen besitzen die Verbindungen mit chinoider Struktur.

Mehrfache Einführung eines dieser Substituenten in das zu reduzierende Molekül hat stärkere Beeinflussung des Reduktionspotentials zur Folge. Die Größe der bei Disubstitution erfolgenden Verschiebung entspricht jedoch meist nicht dem doppelten Betrage der bei Monosubstitution erfolgenden; sie ist kleiner.

Die bisherigen Betrachtungen über die Auswertbarkeit der polarographischen Messungen bezogen sich ausschließlich auf das Reduktionspotential. Einen weiteren mitunter wichtigen Beitrag zur Kenntnis des Reduktionsverlaufs liefert die Stufenhöhe. Einem Verbrauch von 1 Wasser-

<sup>7)</sup> Für mittlere Potential-Werte, etwa von 1.0V bis 1.5V, ist die Potential-Verschiebung praktisch konstant, wie die folgende Gegenüberstellung an der Einführung einer Methyl-Gruppe zeigt:

HCHO	1.38V — CH <sub>3</sub> ·CHO	1.60V ΔP = 0.22V
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·CHO	1.25V — CH <sub>3</sub> ·CO·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.44V ΔP = 0.19V
ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CHO ( <i>p</i> )	1.18V — CH <sub>3</sub> ·CO·C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl ( <i>p</i> )	1.39V ΔP = 0.21V

stoffatom entspricht eine Stufenhöhe von etwa  $2.5 \times 10^{-5}$  Amp.<sup>8)</sup> Die meisten untersuchten Verbindungen verbrauchten 2 Wasserstoffatome. Zu den wenigen Ausnahmen gehören Diacetyl und Oxamid (letzteres verbraucht 4 Wasserstoffatome).

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen die anfangs ausgesprochene Hoffnung, daß die polarographische Methode zur Struktur-Ermittlung organischer Verbindungen erfolgreich herangezogen werden kann. Allerdings konnte bei der großen Vielfältigkeit der auftretenden Erscheinungen ein Abschluß noch nicht erreicht werden. Es wird noch eine erhebliche Erweiterung des Untersuchungsmaterials vorgenommen werden müssen, bis alle das Reduktionspotential beeinflussenden Wirkungen bekannt sind. Insbesondere wird es zweckmäßig sein, von der CO-Gruppe auf andere reduzierbare organische Gruppierungen überzugehen und hier die an der CO-Gruppe gewonnenen Erfahrungen zu prüfen und gegebenenfalls zu erweitern.

Im folgenden letzten Abschnitt werden die polarographischen Ergebnisse zu denen anderer Methoden in Beziehung gesetzt. Hierbei müßten sich Parallelen ergeben, insbesondere zum Absorptions- und Streu-Spektrum. Tatsächlich zeigt sich gute Übereinstimmung in den Meßergebnissen; man kommt außerdem zu der Erkenntnis, daß die polarographische Methode die konstitutive Beeinflussung der CO-Gruppe durch Substituenten am unmittelbarsten, am einfachsten und damit auch am klarsten erfaßt.

#### Reduktionspotential, Absorptions- und Raman-Spektrum.

Bei der Besprechung der Meßergebnisse war nur gelegentlich auf gewisse Parallelen zum Dipolmoment hingewiesen worden. Dies hat darin seinen Grund, daß das Dipolmoment nicht allein von der CO-Gruppe und den dieser Gruppe benachbarten Gruppen bestimmt wird, sondern darüber hinaus noch von anderen polaren Gruppen im Molekül, die auf Grund ihrer Lage keinen Einfluß auf die CO-Gruppe haben. Obendrein können sich polare Gruppen kompensieren, so daß das dann resultierende Dipolmoment keineswegs einen Anhalt dafür bietet, wie in diesem Fall die CO-Gruppe durch die polaren Gruppen beeinflusst wird.

Ein Beispiel hierfür bieten die Dinitro-benzole. *o*- und *p*-Dinitro-benzol sind nach M. Shikata (siehe Tab. S. 296 in W. Böttgers Physikal. Methoden der analyt. Chemie, 2. Teil) leicht reduzierbar bei den Potentialen 0.31 V und 0.35 V, also bei fast demselben Wert. Ihre Dipolmomente dagegen stehen sich diametral gegenüber, im einen Fall  $6.0 \times 10^{-18}$ , im anderen Null.

Erheblich anders ist es mit dem Absorptions- und Raman-Spektrum. Denn man kann einwandfrei eine bestimmte Bande des Absorptions-Spektrums bzw. eine bestimmte Frequenz des Raman-Spektrums der CO-Gruppe zuordnen. Wenn nun in dem Spektralbereich, der der CO-Gruppe zuzuschreiben ist, durch Einführung von Substituenten in das untersuchte Molekül Veränderungen auftreten, so müssen diese ganz analog den von uns am Reduktionspotential beobachteten Erscheinungen sein.

<sup>8)</sup> Alle gefundenen Werte weichen von diesem Mittelwert um maximal  $\pm 0.4 \times 10^{-5}$  Amp. ab. Dies gilt nicht für die Substanzen, bei deren Untersuchung ein größerer Alkohol-Zusatz notwendig war, weil die Stufenhöhe mit steigendem Alkohol-Gehalt stark absinkt.

W. Herold untersuchte den Einfluß von Substituenten auf die Ultraviolett-Absorption und auf die chemischen Eigenschaften der CO-Gruppe<sup>9)</sup>. Er fand, daß die Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe durch bestimmte Substituenten, die er positive nennt, stark erhöht wird. Mit zunehmend positivem Charakter des Substituenten verschiebt sich die Absorptionsbande der CO-Gruppe nach längeren Wellen. Dem stehen gewisse negative Gruppen gegenüber, die entsprechend zu kürzeren Wellen verschieben. Zu diesen letzteren, die also die Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe herabsetzen, gehören  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  in der Konfiguration  $-\text{COCl}$ ,  $-\text{COOH}$  und  $-\text{CONH}_2$ . Die polarographischen Untersuchungen haben zu dem gleichen Ergebnis geführt (s. Tab. 7).

In Tab. 8 sind einige CO-Verbindungen mit positiven Substituenten zusammengestellt. Es wird die Lage des ersten Maximums angegeben (gemessen in Hexan bzw. berechnet auf Hexan), ferner zum Vergleich die entsprechenden Reduktionspotentiale (vorwiegend in wäßriger Lösung mit  $n/_{10}$ -Ammoniumchlorid als Zusatzelektrolyt).

Tabelle 8.

Substanz	Wellenlänge	Redukt.-Potent.
Aceton .....	35 850 $\text{cm}^{-1}$	—
Cyclohexanon .....	34 530 $\text{cm}^{-1}$	—
Chlor-aceton .....	34 080 $\text{cm}^{-1}$	1.13V
<i>symm.</i> Dichlor-aceton ..	33 330 $\text{cm}^{-1}$	0.83V
Brom-aceton .....	32 230 $\text{cm}^{-1}$	0.30V
Acetaldehyd .....	34 500 $\text{cm}^{-1}$	1.60V
Acetophenon .....	30 840 $\text{cm}^{-1}$	1.44V
Benzophenon .....	28 990 $\text{cm}^{-1}$	(1.23V)
Diacetyl .....	23 070 $\text{cm}^{-1}$	0.80V (in Alk.)

Die Zerlegung der Tab. 8 in 2 Teile ist deswegen notwendig, weil die Beeinflussung der Absorptionsbande und des Reduktionspotentials durch verschiedene Substituenten verschieden groß ist, so daß ein Vergleich nur bei Verbindungen mit gleichen oder ähnlichen Substituenten möglich ist. Immerhin zeigt die Tabelle die weitgehende Parallelität zwischen beiden Größen. Hervorzuheben ist, daß auch das Absorptions-Spektrum auf große Stabilität, d. h. geringe Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe in Aceton und Cyclohexanon hinweist. Die starke Verschiebung der CO-Bande beim Diacetyl entspricht dem polarographischen Verhalten in alkohol. Lösung, in der Diacetyl leicht reduziert wird.

Einen noch klareren Einblick in die konstitutive Beeinflussung, die durch Substituenten auf die Bindung der CO-Gruppe ausgeübt wird, gibt das Ultrarot-Spektrum, gemessen durch den Raman-Effekt<sup>10)</sup>.

Besonders K. W. F. Kohlrausch (Graz) und seine Mitarbeiter haben in eingehenden Untersuchungen, die zum großen Teil gerade die CO-Gruppe betrafen, die hier bestehenden Zusammenhänge zu klären gesucht<sup>11)</sup>.

<sup>9)</sup> W. Herold, Ztschr. physikal. Chem. (B) 18, 265 [1932].

<sup>10)</sup> Es ist ein großer Nachteil des Absorptions-Spektrums, daß in vielen Fällen die CO-Bande außerordentlich breit ist, so daß die Bestimmung des Maximums sehr unsicher wird.

<sup>11)</sup> s. z. B. den zusammenfassenden Aufsatz von K. W. F. Kohlrausch in den „Naturwiss.“ 22, 161 [1934].

Hiernach kann man einzelnen Bindungsarten bestimmte Frequenzbereiche zuordnen; der allgemeinen  $X=X$ -Doppelbindung kommt der Bereich von  $1200-1800\text{ cm}^{-1}$  zu. Für die hierher gehörige CO-Gruppe bestimmte Kohlrausch aus zahlreichen Spektren von Ketonen, Aldehyden, Carbonsäuren usw. den Mittelwert  $1722\text{ cm}^{-1}$ . Die Abweichungen von diesem Mittelwert bilden oft ein gutes Maß für die Beeinflussung durch Substituenten. Eine Erhöhung der CO-Frequenz bedeutet Verfestigung der Bindung, eine Erniedrigung dementsprechend Lockerung.

Beim Formaldehyd konnte die typische CO-Frequenz nicht aufgefunden werden, infolge der weitgehenden Polymerisation in wäßr. Lösung<sup>12)</sup>. Dies steht in Einklang mit unserer Beobachtung, daß beim Formaldehyd erst in  $1/_{10}$ -molarer Lösung eine meßbare Stufe auftritt.

Auch der Paraldehyd besitzt keine CO-Frequenz<sup>13)</sup>, da sein Molekül keine  $C=O$ -Doppelbindung enthält. Aus dem gleichen Grunde konnte diese Verbindung auch nicht an der Quecksilber-Tropfenelektrode reduziert werden.

Aceton und seine Homologen ergaben nach Kohlrauschs Messungen sämtlich eine Frequenz von etwa  $1710\text{ cm}^{-1}$ . Hiernach ist die Frequenz von der Länge der Seitenkette unabhängig; die Frequenzverschiebung ist somit rein konstitutiver Art und daher von Substituenten, die nicht direkt an der CO-Gruppe oder in  $\alpha$ -Stellung zu ihr sitzen, unabhängig. Zu dem gleichen Ergebnis führten die polarographischen Untersuchungen.

Ersetzt man im Aceton eine Methylgruppe durch die Phenylgruppe, so sinkt die Frequenz auf  $1679\text{ cm}^{-1}$  (Acetophenon). Ersetzt man die noch vorhandene Methylgruppe ebenfalls durch einen Benzolkern, so sinkt die Frequenz weiter auf  $1652\text{ cm}^{-1}$  (Benzophenon). Dies entspricht völlig dem polarographischen Befund über die Wirksamkeit der Phenylgruppe. Kohlrausch führt diese Wirksamkeit darauf zurück, daß die CO-Gruppe mit einer Doppelbindung des Benzolkerns konjugiert ist. An anderen, nicht cyclischen Verbindungen hatte er festgestellt, daß bei Konjugation der  $C=O$ -Bindung mit einer  $C=C$ -Bindung die Frequenz der CO-Gruppe im Mittel um etwa  $32\text{ cm}^{-1}$  gegen den normalen Wert erniedrigt wird. Da bei der Einführung von Benzolkernen die gleiche Wirkung auftritt, glaubt er auf diese Weise die Richtigkeit der Kekulé'schen Benzolformel bestätigen zu können.

Die polarographische Wirksamkeit des Benzolkerns wurde ebenfalls auf seine Doppelbindungen zurückgeführt.

Eine weitere Übereinstimmung zwischen Reduktionspotential und Raman-Spektrum besteht in der abschirmenden Wirkung von Methylgruppen, wenn diese zwischen CO-Gruppe und Substituent eingeschoben werden. So steigt die CO-Frequenz von  $1679\text{ cm}^{-1}$  auf  $1797\text{ cm}^{-1}$  (die Reaktionsfähigkeit nimmt also ab), wenn man vom Acetophenon zum Methylbenzylketon übergeht. Dementsprechend ist Acetophenon verhältnismäßig leicht reduzierbar, während Methylbenzylketon überhaupt nicht reduziert werden kann.

Die gegenseitige Beeinflussung zweier CO-Gruppen äußert sich im Raman-Spektrum nicht wie bei den bisher betrachteten Substituenten in einer einfachen Frequenzverschiebung. Es soll daher an dieser Stelle nicht

<sup>12)</sup> J. H. Hibben, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2418 [1931].

<sup>13)</sup> S. Venkateswaran u. S. Bhagavantam, Proceed. Roy. Soc. London (A) **128**, 252 [1930].

näher darauf eingegangen werden. Das eine zeigt sich aber ohne weiteres, daß die beiden CO-Gruppen des Acetonyl-acetons keinen Einfluß aufeinander im Gegensatz zu  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diketonen besitzen. Polarographisch hatte sich ergeben, daß Acetonyl-aceton im Gegensatz zu Diacetyl und Acetyl-aceton nicht reduzierbar ist; also wieder das gleiche Ergebnis bei beiden Methoden.

Schon diese wenigen Beispiele dürften die weitgehende Parallelität zwischen Reduktionspotential, Absorptions-Spektrum und Raman-Spektrum genügend beweisen. Für Struktur-Untersuchungen wird es von hohem Wert sein, nicht nur eine dieser Methoden zur Stützung einer Konstitutionsformel heranzuziehen, sondern alle verfügbaren, wie z. B. auch den Kerr-Effekt und die Molekular-Refraktion. Denn die Eigenschaften z. B. der CO-Gruppe wirken sich bei jeder Methode verschieden aus. Erst ein Vergleich aller auf ganz verschiedene Weise gewonnenen Ergebnisse kann den erstrebten Einblick in die Struktur der Molekel bringen.

Hrn. Prof. Dr. P. A. Thiessen, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für physikalische Chemie und Elektrochemie, danken wir für sein förderndes Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit sowie für die Bereitstellung von Mitteln.

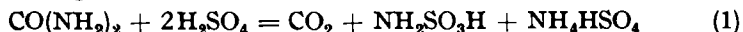
### 348. Paul Baumgarten: Über die durch Schwefelsäure bewirkte Spaltung (Sulfolyse) von Harnstoff. Ein einfacher Weg zur Herstellung von Amido-sulfonsäure und Imido-sulfonat.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Juli 1936.)

Die ersten Produkte der Umsetzung von Harnstoff und Schwefelsäure sind Harnstoff-sulfate, die, dem Mol.-Verhältnis der reagierenden Stoffe entsprechend, entweder die Zusammensetzung eines normalen Sulfates,  $2\text{CH}_4\text{ON}_2, \text{H}_2\text{SO}_4^1$ ), oder die eines Bisulfates,  $\text{CH}_4\text{ON}_2, \text{H}_2\text{SO}_4^2$ ), aufweisen können. Bei Temperaturen über  $100^\circ$  geht die Einwirkung von Schwefelsäure aber weiter und führt eine Spaltung von Harnstoff herbei.

Erhitzt man Harnstoff mit überschüssiger 100-proz. Schwefelsäure auf  $130$ – $140^\circ$ , so beobachtet man bald eine Kohlensäure-Entwicklung, die nach einigen Min. ihren Höhepunkt und wenig später ihr Ende erreicht hat, während sich gleichzeitig mit dem Einsetzen der lebhaften Kohlendioxyd-Entbindung eine farblose, krystallinische Substanz: Amido-sulfonsäure, auszuschcheiden beginnt. Daneben entsteht noch Ammoniak, das, als Bisulfat gebunden, in der überschüssigen Schwefelsäure gelöst verbleibt. Der Reaktionsverlauf läßt sich somit durch folgende Brutto-gleichung wiedergeben:



Wir haben es mit einer durch Schwefelsäure bewirkten Spaltung von Harnstoff zu tun, wobei eine Amido-Gruppe des Harnstoffs den

<sup>1)</sup> L. Palfray, Compt. rend. Acad. Sciences **200**, 1051 [1935].

<sup>2)</sup> Erstmals in vorliegender Arbeit beschrieben.