

LEOPOLD HORNER und EKKEHARD GEYER¹⁾

Zur Kenntnis der *o*-Chinone, XXVII²⁾

Redoxpotentiale von Brenzcatechin-Derivaten

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Mainz

(Eingegangen am 15. Oktober 1964)

Die polarographisch ermittelten Standard-Redoxpotentiale von 121 Brenzcatechin-Derivaten, darunter 28 substituierten 1',2'-Dihydroxy-6,7-benzo-tropolonen, werden mitgeteilt. Dem Substituenteneinfluß auf das Redoxpotential entsprechen Inkremeante, die sich bei mehrfacher Substitution annähernd additiv verhalten. Die Redoxpotentiale werden diskutiert.

Bei Additionsreaktionen substituierter *o*-Benzochinone werden Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsrichtung von Art und Stellung der Substituenten bestimmt. Um die für die Reaktivität der *o*-Benzochinone verantwortlichen strukturellen und elektronischen Faktoren kennenzulernen, haben wir die Redoxpotentiale typischer Vertreter dieser Substanzklasse bestimmt. Das Redoxpotential ist ein Maßstab für die Bereitschaft eines Systems, Elektronen aufzunehmen oder abzugeben. Es läßt Schlüsse auf die Elektronendichten an den Sauerstoffatomen des *o*-Dicarbonylsystems und damit auch an den Kohlenstoffatomen des Diensystems zu. Einfache Beziehungen zwischen Redoxpotential und Umsetzungsgeschwindigkeit sind immer dann zu erwarten, wenn der geschwindigkeitsbestimmende elektrophile Angriff an den Carbonylgruppen oder der geschwindigkeitsbestimmende nucleophile Reaktionsschritt am C-C-Diensystem der Chinone abläuft. Ein Beispiel hierfür ist die bei *p*-Chinonen gefundene Abhängigkeit der Hydrierungsgeschwindigkeit vom Redoxpotential³⁾. Inzwischen haben wir auch für eine Reihe von Diensynthesen, die nicht am *o*-Dicarbonylsystem der *o*-Chinone ansetzen, eine Beziehung zwischen Redoxpotential und Reaktionsgeschwindigkeit gefunden⁴⁾.

Die Kenntnis des Redoxpotentials erlaubt bei gleichzeitiger Kenntnis der Löslichkeit eines *o*-Benzochinons auch einen Rückschuß darauf, ob dieses aus dem entsprechenden Brenzcatechin durch Oxydation mit Tetrachlor-*o*-benzochinon⁵⁾ dargestellt werden kann oder nicht.

Bisher sind nur wenige Redoxpotentiale von *o*-Benzochinonen bestimmt worden⁶⁾. Aus Gründen, die wir in der vorstehenden Arbeit erörtern, haben wir, von Brenzcatechinen ausgehend, die Redoxpotentiale polarographisch ermittelt. Die in Wasser

1) Auszug aus der Dissertation. Univ. Mainz 1963.

2) XXVI. Mitteil.: L. HORNER und K.-H. WEBER, Chem. Ber. **98**, 1246 [1965].

3) H. MUSSO, K. FIGGE und D. J. BECKER, Chem. Ber. **94**, 1107 [1961].

4) Unveröffentlichte Versuche.

5) L. HORNER und W. DÜRCKHEIMER, Z. Naturforsch. **14b**, 741 [1959].

6) Vgl. L. HORNER und E. GEYER, Chem. Ber. **98**, 2009 [1965], vorstehend.

ausreichend löslichen Brenzcatechine wurden in wäßriger Phosphatpufferlösung vom pH 6.72 gemessen (Teil A); die Potentiale in Wasser nahezu unlöslicher Brenzcatechine wurden in Mischungen aus Methanol und Phosphatpuffer im Verhältnis 1:1 bestimmt (Teil B).

A. MESSUNGEN IN WÄSSRIGER PHOSPHATPUFFERLÖSUNG

Meßergebnisse

Die polarographischen Messungen wurden an Brenzcatechinlösungen der Konzentration 2 mMol/l in wäßrigem Phosphatpuffer, pH 6.72, durchgeführt. In den Tabellen 1 bis 7 bedeuten:

- $\varepsilon_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$: Polarographisches Halbstufenpotential, gemessen gegen die Ag/AgCl-Elektrode.
 ${}^0\varepsilon$: Standardredoxpotential bei 25° und 1 at, bez. auf pH 0 und Normal-Wasserstoffelektrode.
 $\Delta\varepsilon_1$: Differenz zwischen dem Standardpotential eines Brenzcatechin-Derivates und dem Standardpotential von Brenzcatechin.
 $\Delta\varepsilon_2$: Analog $\Delta\varepsilon_1$, Bezugssubstanz 3-Methoxy-brenzcatechin.
 $\Delta\varepsilon_3$: Analog $\Delta\varepsilon_1$, Bezugssubstanz Pyrogallol.
*: Messung einer annähernd gesättigten Lösung mit Konz. < 2 mMol/l.
**: Polarogramm schwierig auswertbar, ${}^0\varepsilon$ unsicher.
b: Von den mit (b) gekennzeichneten Brenzcatechinen sind die *o*-Chinone bekannt.

Tab.1. Redoxpotentiale (mV) von Brenzcatechinen mit Methyl- und Halogensubstituenten

Nr.	Brenzcatechin	Formel	$\varepsilon_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$	${}^0\varepsilon$	$\Delta\varepsilon_1$
1 (b)	Brenzcatechin		212	795	0
2 (b)	4-Methyl-brenzcatechin		170	753	-42
3 (b)	3-Methyl-brenzcatechin ^{7,8)}		165	748	-47
4 (b)	3,4-Dimethyl-brenzcatechin ⁹⁾		135	718	-77
5 (b)	4,5-Dimethyl-brenzcatechin ¹⁰⁾		127	710	-85

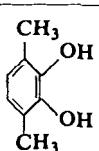
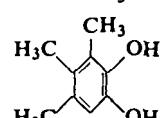
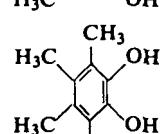
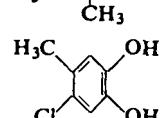
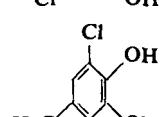
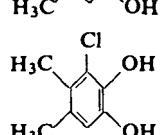
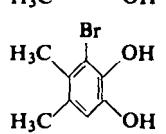
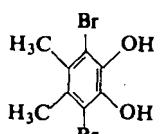
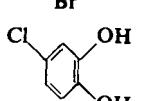
7) L. LIMPACH, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 4136 [1891].

8) Dissertat. S. GÖWECKE, Univ. Mainz 1961.

9) W. BAKER, H. F. BONDY, J. GUMB und D. MILES, J. chem. Soc. [London] **1953**, 1615.

10) H. J. TEUBER und G. STAIGER, Chem. Ber. **88**, 802 [1955].

Tab. 1 (*Fortsetzung*)

Nr.	Brenzcatechin	Formel	$\epsilon_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$	α_{E}	$\Delta\alpha_{\text{E}}$
6 (b)	3,6-Dimethyl-brenzcatechin ⁹⁾		127	710	-85
7 (b)	3,4,5-Trimethyl-brenzcatechin ¹¹⁾		75	658	-137
8 (b)	*Tetramethyl-brenzcatechin ¹²⁾		44	627	-168
9	5-Chlor-4-methyl-brenzcatechin ⁸⁾		182	765	-30
10 (b)	3-Chlor-5-methyl-brenzcatechin ⁸⁾		168	751	-44
11 (b)	*3-Chlor-4,5-dimethyl-brenzcatechin ¹³⁾		122	705	-90
12 (b)	*3-Brom-4,5-dimethyl-brenzcatechin ¹³⁾		137	720	-75
13	*3,6-Dibrom-4,5-dimethyl-brenzcatechin ¹³⁾		137	720	-75
14 (b)	4-Chlor-brenzcatechin ¹⁴⁾		218	801	+6

¹¹⁾ Dargestellt durch Reduktion von 3,4,5-Trimethyl-*o*-benzochinon mit Zn/Eisessig, vgl. l. c.^{10).}

¹²⁾ L. HORNER und W. SPIETSCHKA, Liebigs Ann. Chem. **579**, 159 [1952].

¹³⁾ L. HORNER und K. STURM, Liebigs Ann. Chem. **597**, 1 [1955].

¹⁴⁾ R. WILLSTÄTTER und H. E. MÜLLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2182 [1911].

Tab. 1 (*Fortsetzung*)

Nr.	Brenzcatechin	Formel	$\epsilon_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$	$^0\epsilon$	$\Delta\epsilon_1$
15 (b)	3-Chlor-brenzcatechin ¹⁴⁾		221	804	+9
16	*3,6-Dichlor-brenzcatechin ⁸⁾		230	813	+18
17	3,4-Dichlor-brenzcatechin ^{15a)}		235	818	+23
18 (b)	4,5-Dichlor-brenzcatechin ¹⁴⁾		241	824	+29
19 (b)	*Tetrachlor-brenzcatechin ^{15b)}		247	830	+35
20 (b)	**Tetrabrom-brenzcatechin ^{15b)}		231	814	+19

Diskussion der Ergebnisse

Alle Zahlenwerte $^0\epsilon$ der Tabellen 1 bis 7 sind nach Eichung der Meßanordnung mit dem System *p*-Benzochinon/Hydrochinon⁶⁾ gewonnen. Danach hat Brenzcatechin ein Potential von $^0\epsilon = +795$ mV, das in guter Übereinstimmung mit dem von FIESER u. a.¹⁶⁾ gefundenen Standardpotential für *o*-Benzochinon von $+792 \pm 3$ mV steht.

Tabelle 1

CH_3 -Gruppen negativieren erwartungsgemäß das Redoxpotential, in 3-Stellung wenig mehr als in 4-Stellung. Bei mehrfacher Methylsubstitution überrascht die Additivität der durch die CH_3 -Gruppen bewirkten Inkremente, wie der Vergleich der Potentiale unter Nr. 2, 5, 6 und 8 zeigt. Dagegen hat das 3,4-Dimethyl-brenzcatechin (Nr. 4) ein zu positives Potential, wie auch die Verbindungen Nr. 21 und 24 der Tab. 2.

¹⁵⁾ a) W. M. AZOUZ, V. D. PARKE und R. T. WILLIAMS, Biochem. Z. **59**, 310 [1955].

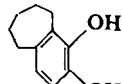
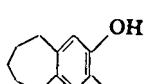
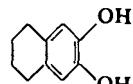
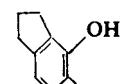
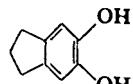
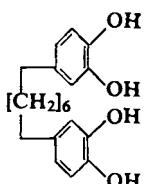
b) TH. ZINCKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 1776 [1887].

¹⁶⁾ Vgl. W. M. CLARK, Oxidation-Reduction-Potentials of Organic Systems, S. 373. The Williams & Wilkins Company, Baltimore 1960.

Halogenatome positivieren das Redoxpotential; die Inkremente sind zahlenmäßig kleiner als die der CH₃-Gruppe. Auch hier besteht annähernde Additivität der Inkremente bei mehrfacher Substitution. Unser Wert für Tetrachlor-brenzcatechin steht in guter Übereinstimmung mit dem Wert von FIESER, der durch potentiometrische Titration das Standardredoxpotential zu 827 mV gefunden hat¹⁶⁾. Tetrabrom-brenzcatechin läßt sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser nur ungenau vermessen.

Bei gemischter Methyl-Halogen-Substitution findet man eine Additivität der Inkremente bei den Substanzen 9 und 12. Bei den übrigen überwiegt der Einfluß der Methylgruppen.

Tab. 2. Redoxpotentiale (mV) von
Brenzcatechinen mit Methylen- und tert.-Butyl-Substituenten

Nr.	Brenzcatechin	Formel	$\epsilon_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$	ϵ_0	$\Delta\epsilon_1$
21 (b)	3,4-Pentamethylen-brenzcatechin ¹⁷⁾		139	722	-73
22 (b)	4,5-Pentamethylen-brenzcatechin ¹⁷⁾		116	699	-96
23 (b)	4,5-Tetramethylen-brenzcatechin ¹⁸⁾		141	724	-71
24 (b)	3,4-Trimethylen-brenzcatechin ¹⁹⁾		143	726	-69
25 (b)	4,5-Trimethylen-brenzcatechin ²⁰⁾		89	672	-123
26 (b)	*1,6-Bis-[3,4-dihydroxy-phenyl]-hexan ²¹⁾		153	736	-59

17) L. HORNER und K. H. WEBER, Chem. Ber. **95**, 1227 [1962].

18) Diplomarb. T. BURGER, Univ. Mainz 1962.

19) L. HORNER, W. DÜRCKHEIMER, K. H. WEBER und K. DÖLLING, Chem. Ber. **97**, 312 [1964].

20) W. H. MILLS und J. G. NIXON, J. chem. Soc. [London] **1930**, 2511.

21) S. TAMURA, K. OKUMA, H. AKABORI und K. KANEZAKI, J. agric. chem. Soc. Japan **27**, 491 [1953], C. **1956**, 11867.

Tab. 2 (Fortsetzung)

Nr.	Brenzcatechin	Formel	$\epsilon_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$	$\delta\epsilon$	$\Delta\epsilon_1$
27 (b)	*1,2-Bis-[3,4-dihydroxy-phenyl]-äthan ²²⁾		164	747	-48
28 (b)	4-tert.-Butyl-brenzcatechin		149	732	-63
29 (b)	*3,5-Di-tert.-butyl-brenzcatechin		97	680	-115

Diskussion von Tabelle 2

Eine tert.-Butylgruppe erniedrigt das Redoxpotential stärker als eine Methylgruppe; bei Zweifachsubstitution addieren sich die Inkremente annähernd. Im Bis-brenzcatechin Nr. 27 verhalten sich die beiden Brenzcatechingruppen völlig gleichartig. Es wurde nur *ein* Redoxpotential gefunden, das etwas negativer als das des 4-Methylbrenzcatechins ist. Erweitert man den Abstand der beiden Brenzcatechingruppen durch den Einbau von weiteren Methylengruppen wie bei Verbindung Nr. 26, so sinkt das Potential noch weiter ab.

Wie schon bei der Zweifachsubstitution mit Methylgruppen festgestellt wurde, liegt auch bei Disubstitution mit Methylengruppen in 3,4-Stellung das Potential höher als bei Verknüpfung in 4,5-Stellung (Nr. 21/22 und 24/25). Beim Trimethylen-brenzcatechin (24/25) ist dieser Unterschied mit 54 mV besonders hoch. Die entsprechenden *o*-Chinone zeigen auch chemisch große Reaktivitätsunterschiede, z. B. bei der Dien-synthese und bei der Dimerisierung.

Diskussion von Tabelle 3

3 Substanzpaare von Kaffeesäure- und 3-Methoxy-kaffeesäure-Derivaten weisen eine ausgezeichnete Additivität der Substituenteninkremente auf (Nr. 32/33, 34/35 und 36/37). Die Tab. zeigt weiter, daß die Carbonyl- und Estergruppen sowohl über eine Vinylen- als auch über eine Äthylenbrücke einen Substituenteneffekt auf das Redoxpotential entfalten, wenn dieser auch gegenüber einer Substitution direkt am Benzolkern abgeschwächt ist. Eine Allylalkoholgruppe (Beispiel 38) erniedrigt dagegen das Potential ähnlich wie eine Methylgruppe. 3-Methoxy-kaffealkohol gibt eine polarographische Doppelstufe. Hier ist also das bei der Oxydation intermediär gebildete Semichinon besonders stabil und liegt daher im Gleichgewicht zu >67% vor.

²²⁾ H. ERDTMAN, Liebigs Ann. Chem. **505**, 195 [1933].

Tab. 3: Redoxpotentiale (mV) von Kaffeesäuredervaten und deren Hydrierungsprodukten

Nr.	Brenzatechin	Formel	$\epsilon_{Ag/AgCl}$	ϵ_0	$\Delta\epsilon_1$	$\Delta\epsilon_2$
30	Kaffeesäure ²³⁾		210	793	-2	
31 (b)	Hydrokaffeesäure ²⁴⁾		171	754	-41	
32 (b)	*Kaffeesäure-methylester ²⁵⁾		224	807	+12	
33 (b)	*3-Methoxy-kaffeesäure-methylester ²⁶⁾		171	754	+13	
34 (b)	Hydrokaffeesäure-methylester ²⁷⁾		186	769	-26	
35 (b)	3-Methoxy-hydrokaffeesäure-methylester ²⁸⁾		139	722	-19	

36 (b)	Kaffeesäure-äthylester ²⁸⁾		225	808	+ 13
37 (b)	*3-Methoxy-kaffeesäure-äthylester ²⁶⁾		175	758	+ 17
38	Kaffealkohol ²⁵⁾		169	752	- 43
39	3-Methoxy-kaffee-alkohol ^{26, 29)}		191/97	774/680	- 21 / - 115
					+ 33 / - 61

23) F. VORSATZ, J. prakt. Chem. [2] **145**, 265 [1936].

24) Erhalten durch katalytische Hydrierung von Kaffeesäure.

25) K. FREUDENBERG und W. HEIL, Chem. Ber. **86**, 190 [1953].

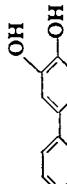
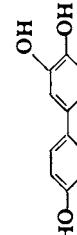
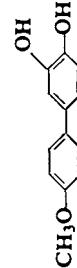
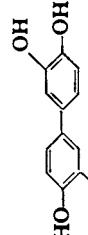
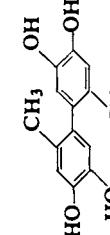
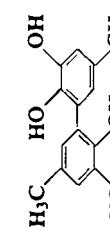
26) L. HORNER, K. H. TRICHHMANN, K. H. WEBER und E. GEYER, Chem. Ber. **98**, 1233 [1965].

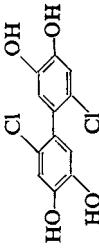
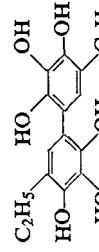
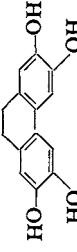
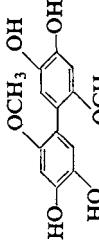
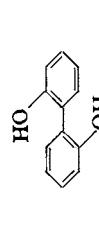
27) Erhalten durch Veresterung von Hydrokaffeesäure.

28) A. GALAT, J. Amer. chem. Soc. **68**, 376 [1946].

29) Doppelstufenpolarogramm.

Tab. 4. Redoxpotentiale von *o*-Dihydroxy-biphenylderivaten

Nr.	Brenzatechinin	Formel	$\epsilon_{AS/ASCl}$	ϕ_E	$\Delta\epsilon_1$
40 (b)	4-Phenyl-brenzatechin ⁴⁾		195	778	-17
41	3,4,4'-Trihydroxy-biphenyl ¹⁴⁾		173	756	-39
42 (b)	3,4-Dihydroxy-4'-methoxy-biphenyl ¹⁴⁾		172	755	-40
43 (b)	3,4,3',4'-Tetrahydroxy-biphenyl ¹⁵⁾		160	743	-52
44 (b)	4,5,4',5'-Tetrahydroxy-2,2-dimethyl-biphenyl ¹⁶⁾		146	729	-66
45 (b)	2,3,2',3'-Tetrahydroxy-5,5'-dimethyl-biphenyl ¹⁷⁾		146	729	-66

46 (b)	2,2'-Dichlor-4,5,4',5'-tetrahydroxy-biphenyl ^[30]		240	823	+28
47 (b)	2,3,4,2',3',4'-Hexahydroxy-5,5'-diethyl-biphenyl ^[31]		44	627	-168
48 (b)	2,3,6,7-Tetrahydroxy-9,10-dihydro-phenanthren ^{[4)}		81	664	-131
49 (b)	4,5,4',5'-Tetrahydroxy-2,2'-dimethoxy-biphenyl ^[30]		135/50	718/633	-77/-162
50	2,2'-Dihydroxy-biphenyl ^[32]			≥300	(nicht meßbar)

³⁰⁾ L. HORNER und K. H. WEBER, Chem. Ber. **96**, 1568 [1963].

³¹⁾ H. ERDTMAN, Liebigs Ann. Chem. **513**, 240 [1934].

³²⁾ H. LIMPRICHT, Liebigs Ann. Chem. **261**, 310 [1891].

Diskussion von Tabelle 4

Ein Phenylrest in 4-Stellung erniedrigt das Redoxpotential des Brenzcatechins um 17 mV (Nr. 40), ein Phenylrest mit einer Hydroxy- oder Methoxygruppe in 4'-Stellung um weitere 22 mV (Nr. 41 und 42). Die Verbindungen Nr. 43–48 sind symmetrisch gebaut und enthalten jeweils zwei *o*-Dihydroxystrukturen pro Moleköl. Es besteht somit die Voraussetzung zur Ausbildung von Mono- und Bis-chinonen. Trotzdem wird nur *eine* polarographische Stufe beobachtet, die allerdings im Vergleich zu einem *o*-Dihydroxysystem meist doppelte Höhe besitzt.

Die Verb. Nr. 43, 44 und 46–49 werden durch Oxydation entweder in Dihydroxy-*o*-chinone, Dihydroxydiphenochinone oder Dichinone übergeführt. Eine Zuordnung der Oxydationsprodukte zu einer der drei Strukturen kann z. Z. nicht getroffen werden, sie ist vielleicht über die UV-Spektren der isolierten Chinone möglich³⁰⁾.

Bei Verbindung 49 erscheint wie bei 39 eine Doppelstufe, die auf eine größere Beständigkeit des Semichinons hinweist.

Tab. 5. Redoxpotentiale (mV) von Pyrogallolderivaten

Nr.	Brenzcatechin	Formel	$\epsilon_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$	ϵ_0	$\Delta\epsilon_1$
51	Pyrogallol		97	680	-115
52	4-Chlor-pyrogallo[33])		104	687	+7
53	*4-Benzoyl-pyrogallol ¹⁹⁾		78	661	-19
54	5-Benzolsulfonyl-pyrogallol ³³⁾		185	768	+88
55	4-Methyl-pyrogallol ¹⁹⁾		59	642	-38

³³⁾ L. HORNER und S. GÖWECKE, Chem. Ber. 94, 1267 [1961].

Tab. 5 (Fortsetzung)

Nr.	Brenzcatechin	Formel	$\varepsilon_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$	α_{D}	$\Delta \alpha_3$
56	*4-Phenyl-pyrogallol ³⁴⁾		44	627	-53
57 (b)	*4,6-Di-tert.-butyl-pyrogallol ³⁵⁾		42	625	-55
58	*4,5,6-Trihydroxy-2,3-dimethyl-benzaldehyd ¹⁹⁾		37	620	-60
59	*4,5,6-Trimethyl-pyrogallol ¹⁹⁾		-4	579	-101
60 (b)	1,2,3-Trihydroxy-naphthalin ³¹⁾		-62	521	-159

Diskussion von Tabelle 5

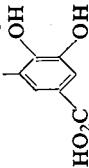
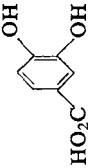
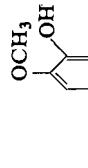
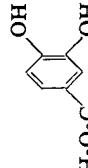
Für Pyrogallol wurde ein Standardpotential von 680 mV gefunden. Die OH-Gruppe erniedrigt danach mit -115 mV das Redoxpotential des Brenzcatechins am stärksten von allen untersuchten Substituenten. Durch potentiometrische Titration wurde ein um 36 mV kleineres Inkrement gefunden. Bei der Empfindlichkeit des 3-Hydroxy-*o*-chinons und der hierdurch verursachten Ungenauigkeit der Titration ist allerdings der polarographisch gefundene Wert glaubhafter. Auch die übrigen, auf Pyrogallol bezogenen Substituenteninkremeante der Tab. 5 stützen den polarographisch ermittelten Wert (vgl. die Inkremeante für Methyl-, Chlor- oder Phenylgruppen). Verbindung 47 hat ebenso wie das Di-tert.-butyl-pyrogallol (57) einen um ca. 40-60 mV zu positiven Wert. Das gleiche gilt auch für die Verbindung 80 der Tab. 7. Für die Nichtadditivität der Inkremeante sind hierbei sicher sterische Wechselwirkungen verantwortlich zu machen.

³⁴⁾ M. BRUCE und F. K. SUTCLIFFE, J. chem. Soc. [London] 1955, 4435.

³⁵⁾ T. W. CAMPBELL, J. Amer. chem. Soc. 73, 4190 [1951].

Tab. 6. Redoxpotentiale (mV) von Brenzcatechin- und 3-Methoxy-brenzcatechin-Derivaten mit stark positivierenden Substituenten

Nr.	Brenzcatechin (b)	Formel	$\epsilon_{Ag/AgCl}$	ϵ_0	$\Delta\epsilon_1$	$\Delta\epsilon_2$
61	3-Methoxy-brenzcatechin ³⁶⁾		158	741	-54	
62	2,3-Dihydroxy-4-methoxy-benzoësäure ³⁷⁾		239	822	+ 81	
63	2,3-Dihydroxy-4-methoxy-benzaldehyd ³⁸⁾		224	807	+ 66	
64	*2,3-Dihydroxy-4-methoxy-acetophenon ^{39,40)}		214	797	+ 56	
65	*2,3-Dihydroxy-4-methoxy-acetophenon-oxim ⁴¹⁾		186	769	+ 28	

			+38	
66	3,4-Dihydroxy-5-methoxybenzoësäure ⁴²⁾	OCH ₃ 	196	779
67	3,4-Dihydroxybenzoësäure ⁴³⁾	HO ₂ C 	250	833
68 (b)	3,4-Dihydroxy-5-methoxybenzoësäure-methylester	OCH ₃ 	237	820
69	3,4-Dihydroxybenzoësäure-methylester	CH ₃ O ₂ C 	286	869
			+74	

- 36) Org. Syntheses **26**, 90 [1946].
 37) A. R. PENFOLD, G. R. RAMAGE und J. L. SIMONSEN, J. chem. Soc. [London] **1938**, 756.
 38) W. BAKER und P. J. SAVAGE, J. chem. Soc. [London] **1938**, 1602.
 39) W. BAKER, E. H. T. JUKES und C. A. SUBRAHMANYAM, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1681.
 40) F. MAUTHNER, J. prakt. Chem. [2] **150**, 257 [1938].
 41) Diplomarb. K. H. TEICHMANN, Univ. Mainz 1960.
 42) W. BRADLEY, R. ROBINSON und G. SCHWARZENBACH, J. chem. Soc. [London] **1930**, 793.
 43) Org. Syntheses **29**, 85 [1949].

Tab. 6 (Fortsetzung)

Nr.	Brenzatechin	Formel	$\epsilon_{Ag/AgCl}$	ϵ_0	$\Delta\epsilon_1$	$\Delta\epsilon_2$
70 (b)	3,4-Dihydroxy-5-methoxy- benzaldehyd ⁴²⁾	OCH ₃ C=C OH C=C OHC OH	256	839		+98
71	3,4-Dihydroxy- benzaldehyd ⁴⁴⁾	OH C=C OH C=C OHC OH	289	872	+77	
72 (b)	3,4-Dihydroxy-5-methoxy- acetophenon ⁴⁵⁾	OCH ₃ C=C OH C=C H ₃ COC OH	238	821	+80	
73	3,4-Dihydroxy- acetophenon ⁴⁶⁾	OH C=C OH C=C H ₃ COC OH	274	857	+62	
74	3,4-Dihydroxy-5-methoxy- propiophenon ⁴⁵⁾	OCH ₃ C=C OH C=C H ₃ COC OH	244	827	+86	

75	4-Nitro-3-methoxy-brenzcatechin ⁴⁷⁾	 845 262	+104
76	**4-Nitro-brenzcatechin ⁴⁸⁾	 891 308	+96
77	**3,6-Dicyan-brenzcatechin ⁴⁹⁾	 (≈ 903) (≈ 320)	(≈ 108)

44) R. G. LANGE, J. org. Chemistry **27**, 2037 [1962].

45) S. K. BANERJEE, M. MANOLOPOULOU und J. M. PEPPER, Canad. J. Chem. **40**, 2175 [1962].

46) K. W. ROSENmund und H. LOFFERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2601 [1928].

47) E. SPÄTH und E. DORROVOLNY, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1831 [1938].

48) P. WESELSKY und R. BENEDIKT, Mh. Chem. **3**, 386 [1882].

49) J. D. LOUDON und D. K. V. STEEL, J. chem. Soc. [London] **1954**, 1163.

Diskussion von Tabelle 6

Die Genauigkeit der Redoxpotentiale der Verbindungen mit stark elektrophilen Substituenten ist geringer als die der übrigen Werte, da die Polarogramme oft weit in die Hg-Oxydationsstufe hineinreichen. Deshalb wurde möglichst jedes Substituenteninkrement an zwei Verbindungen bestimmt, von denen eine zur Erniedrigung des Potentials eine CH_3O -Gruppe trug. Die so gewonnenen Wertepaare (Nr. 66/67, 68/69, 70/71 und 72/73) zeigen hinreichende, manchmal sogar gute Übereinstimmung der Substituenteneinflüsse. Überraschend ist die geringe positivierende Wirkung der Carboxylgruppe in 4-Stellung in der Protocatechusäure (Nr. 67). Nach Literaturangabe⁶⁾ wäre ein um 50 mV höheres Potential zu erwarten gewesen, was dem für die 3-Stellung gefundenen Inkrement von +81 mV (Nr. 62) auch eher entsprochen hätte. Die Nitrogruppe hat von allen untersuchten Substituenten die größte Akzeptorwirkung (Nr. 75/76). Das Redoxpotential des 3,6-Dicyan-brenzcatechins (Nr. 77) kann nur angenähert angegeben werden, da die zugrunde liegenden Polarogramme zu weit in der Hg-Oxydationsstufe liegen.

Diskussion von Tabelle 7

In dieser Tabelle fällt vor allem die auf das Doppelte erhöhte negativierende Wirkung einer CH_3O -Gruppe in 4- gegenüber der 3-Stellung auf (vgl. VerbB. 61 und 78). Im Vergleich zum 4-Methoxy-brenzcatechin (Nr. 78) hat 3,4-Dimethoxy-brenzcatechin (Nr. 79) ein unerwartet hohes Redoxpotential. Dieses entspricht dem positiveren Inkrement der Methyl- und Methylengruppen in 3,4-Stellung (Nr. 4, 21, 24) gegenüber dem der gleichen Gruppen in 4,5-Stellung. Phenoestergruppen erhöhen das Potential des Brenzcatechins geringfügig, die *p*-Toluolsulfonylgruppe etwas mehr.

Am Schluß der Tabelle sind noch einige Redoxpotentiale von Naphthochinon- und Benzotropolonsystemen aufgeführt. Erwartungsgemäß besitzt 2,3-Dihydroxy-naphthalin (Nr. 89) ein deutlich höheres Potential als 1,2-Dihydroxy-naphthalin (Nr. 89a). Trihydroxynaphthalin (Nr. 60) zeigt gegenüber 1,2-Dihydroxy-naphthalin (Nr. 89a) ein nur um 34 mV negativeres Potential. Pyrogallol hat dagegen ein um 115 mV niedrigeres Potential als seine Stammverbindung Brenzcatechin. Diese Gegenüberstellung zeigt erneut, daß die Substituenteninkremente keine universellen Konstanten sind, sondern davon abhängen, ob die Substituenten mit Naphthochinon-(1,2) oder *o*-Benzochinon-Systemen verknüpft sind. Das 1',2'-Dihydroxy-6,7-benzo-tropolon (Nr. 90) liegt gegenüber dem 1,2-Dihydroxy-naphthalin (Nr. 89a) um 76 mV positiver. Dem Benzotropolonderivat Nr. 90 gegenüber zeigt 1',2'-Dihydroxy-4'-methoxy-6,7-benzo-tropolon (Nr. 91) die erwartete Erniedrigung von 110 mV. Dieses Inkrement ist nahezu identisch mit dem für 4-Methoxy-brenzcatechin (Nr. 78) gefundenen Wert.

Die Tetrahydroxybenzoësäure (Nr. 86) gibt zwei Stufen im Polarogramm. Hierbei ist es vorläufig noch unentschieden, ob die Verbindung ein Semichinon bildet oder ob die erste Stufe dem 2,3-Dihydroxy-6-carboxy-*p*-chinon (A) und die zweite der 2,3,4,5-Tetraoxo-cyclohexen-(6)-carbonsäure-(1) (B) zuzuordnen ist. Das gefundene Potential von 601 mV steht mit der Annahme in Einklang, daß sich primär Verbindung A bildet, für die sich durch formale Addition von Substituenteninkrementen ein Potential von 570 mV errechnet. Auf präparativem Wege soll entschieden werden, ob die Verbindungen A und B gebildet werden.

Tab. 7. Redoxpotentiale (mV) von sonstigen gemessenen substituierten Brenzcatechinen und Hydrochinonen.

Nr.	Brenzcatechin	Formel	$\epsilon_{Ag/AgCl}$	ϵ_0	$\Delta\epsilon_1$	$\Delta\epsilon_2$
78 (b)	4-Methoxy-brenzcatechin ⁵⁰⁾	<chem>Oc1ccc(O)c(O)c1</chem>	93	676	-119	
79 (b)	3,4-Dimethoxy- brenzcatechin ⁵¹⁾	<chem>Oc1ccc(Oc2ccccc2)cc1</chem>	152	735	-60	-6
80 (b)	*3-Methoxy-4,6-di-tert.-butyl- brenzcatechin ⁵¹⁾	<chem>Oc1ccc(Oc2ccccc2)c(O)c1C(C)(C)C</chem>	73	656	-139	-85
81 (b)	5-Chlor-3-methoxy- brenzcatechin ⁵²⁾	<chem>Oc1ccc(Cl)c(O)c1</chem>	155	738	-57	-3
82 (b)	3-Methoxy-5-allyl- brenzcatechin ⁵²⁾	<chem>Oc1ccc(CC=CC)c(O)c1</chem>	113	696	-99	-45

⁵⁰⁾ Dargestellt durch Reduktion von 4-Methoxy-*o*-benzochinon, vgl. I. c. 10).⁵¹⁾ J. C. SCHAFFER, Chem. Ber. **93**, 737 [1960].⁵²⁾ Dargestellt durch Reduktion von 3-Methoxy-5-allyl-*o*-benzochinon, vgl. I. c. 10).

Tab. 7 (Fortsetzung)

Nr.	Brenzcatechin	Formel	$\epsilon_{AB/ASC}$	$\delta\epsilon$	$\Delta\epsilon_1$
83	*4-Benzoyloxy-brenzcatechin ⁵³⁾	<chem>Oc1ccc(C(=O)O)cc1</chem>	220	803	+8
84	Pyrogallol-1-monobenzoat ⁵³⁾	<chem>Oc1ccc(C(=O)c2cc(O)c(O)c2)cc1</chem>	213	796	+1
85	3-p-Toluolsulfonyl-5-tert.-butyl-brenzcatechin ⁴⁾	<chem>Oc1ccc(cc(c1)C(=O)SC(C)(C)Cc2ccccc2)Oc2ccc(S(=O)(=O)c3ccccc3)cc2</chem>	171	754	-41
86	2,3,4,5-Tetrahydroxy-benzoësäure ⁵⁴⁾	<chem>Oc1ccc(Oc2cc(O)c(Oc3ccccc3)cc2)cc1</chem>	114/118	697/601	-98/-194
87	Hydrochinon (b)	<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	117	700	-95

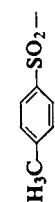
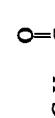
53) H. BREDERECK und H. HECKH, Chem. Ber. 91, 1314 [1958].
54) W. MAYER und R. FIKENTSCHER, Chem. Ber. 89, 511 [1956].

88 (b)	1,4-Naphthohydrochinon		—147	436	—359
89	*2,3-Dihydroxy-naphthalin ⁵⁵⁾		142	725	—70
89a (b)	1,2-Dihydroxy-naphthalin		555 ⁵⁶⁾	—240	
60	1,2,3-Trihydroxy-naphthalin		—62	521	—274
90 (b)	1',2'-Dihydroxy-6,7-benzo-tropolon ¹⁹⁾		48	631	—164
91 (b)	1',2'-Dihydroxy-4'-methoxy-6,7-benzo-tropolon ¹⁹⁾		—62	521	—274

55) Im Handel erhältlich.

56) L. F. FIESER und M. FIESER, Lehrbuch der organischen Chemie, S. 821, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1957.

Tab. 8. Abgeschätzter Einfluß eines Substituenten (in mV) auf das Redoxpotential des σ -Benzochinon/Brenzcatechin-Systems

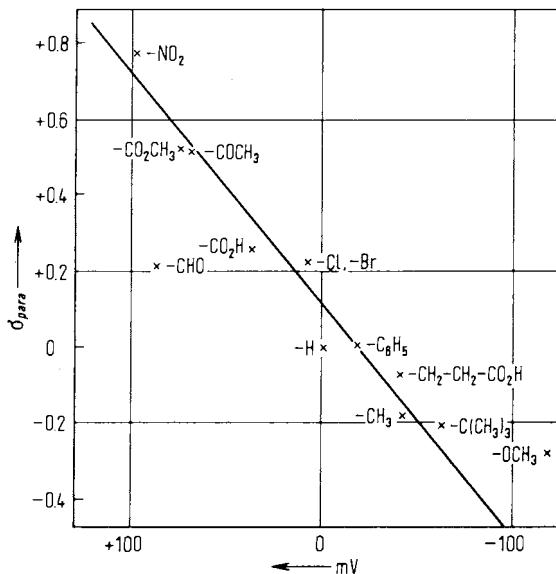
Substituent	Subst. in 4-Stellung	Subst. in 3-Stellung	Substituent	Subst. in 4-Stellung	Subst. in 3-Stellung
HO^-	—	-115	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{O}^-$	+5	
CH_3O^-	-119	-54	Cl, Br	+9	
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^-$	-63		$\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$	+12	
C_6H_5^-	-17		$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$	+15	
		-52	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2^-$	+22	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2^-$	-45		$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{N}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{OH}$	+28	
$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$	-43		$\text{HO}_2\text{C}-$	+38	
H_3C^-	-42	-47	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-$	+77	
$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$	-41		$\text{OHC}-$	+88	+66
$\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$	-23		$\text{CH}_3\text{CO}-$	+71	+56
			$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}-$	+86	
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{ }{\text{C}}}-$	-19		$\text{NC}-$		(+55)
$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-$	-2		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2^-$	+88	
			$\text{O}_2\text{N}-$	+100	

Zusammenstellung der Substituenteninkremente

Aus den Tabellen 1 bis 7 ist zu ersehen, daß sich die Substituenteninkremente auch bei mehrfacher Substitution weitgehend additiv verhalten. Ausnahmen von dieser Regel liegen dann vor, wenn sich die mesomeren und induktiven Wirkungen der Substituenten gegenseitig nicht additiv überlagern oder wenn sterische Effekte wirksam sind. Immerhin kann man aus den Substituenteninkrementen unbekannte Redoxpotentiale angenähert voraussagen. Wir haben daher die als Durchschnittswerte ermittelten oder abgeschätzten Inkremente in Tab. 8 zusammengestellt.

Tab. 9. Einfluß eines Substituenten (in mV) auf das Redoxpotential verschiedener Chinonsysteme
(Δ -Werte im Vergleich zu R = H)

R					
OH	-128	-105	—	-115	—
CH ₃ O	-131	-55	-119	-54	-143
CH ₃	-76	-55	-42	-47	-44
C ₆ H ₅	-32	-13	-17	—	—
Cl	+24	+13	+9	+9	—



Auftragung der σ_{para} -Werte nach HAMMETT⁵⁷⁾ gegen die Substituenteninkremente der Redoxpotentiale der in 4-Stellung substituierten Brenzcatechine

⁵⁷⁾ Entnommen aus H. H. JAFFÉ, Chem. Reviews 53, 191 [1953].

Den Vergleich mit den an anderen Chinonsystemen gefundenen Inkrementen gibt Tab. 9. Die verglichenen Substituenten beeinflussen die Redoxpotentiale der Chinon-systeme gleichsinnig, doch mit unterschiedlicher Größe.

Trägt man die Inkremeante der Tab. 8 für die Substituenten in 4-Stellung gegen die σ_{para} -Konstanten⁵⁷⁾ von HAMMETT auf, so erhält man mit befriedigender Übereinstimmung eine Gerade (Abbild.). Benutzt man statt der σ_{para} -Werte die σ^*_{para} -Konstanten⁵⁷⁾, die speziell für substituierte Phenole und Aniline gelten, so erhält man ebenfalls eine Gerade, jedoch mit anderer Neigung. Der 4-Substituent befindet sich im *o*-Benzochinon in *m*- und *p*-Stellung zu einem Chinoncarbonyl. Da mesomere Substituenteneffekte somit stets das Chinonsystem erreichen, ist die Auftragung gegen σ_{para} sinnvoll. Wir sind z. Z. damit beschäftigt, diese Beziehungen unter Einbeziehung weiterer Verbindungen mit einer verbesserten polarographischen Methodik auszubauen.

B. MESSUNGEN IN WÄSSRIG-METHANOLISCHER LÖSUNG

Zahlreiche Brenzcatechinderivate, vor allem aber die 1'.2'-Dihydroxy-6,7-benzotropolone und Purpurogalline, sind in Wasser so gut wie unlöslich. Diese Substanzen wurden daher in einem Gemisch von Methanol und Phosphatpuffer im Verhältnis 1:1 vermessen (Tab. 10—12). Bei 1'.2'-Dihydroxy-6,7-benzotropolonen wurden neben den Redoxpotentialen, die dem Brenzcatechinsystem zukommen, auch die irreversiblen Reduktionspotentiale der Tropolonsysteme gemessen.

Meßergebnisse

Polarographische Messungen an Brenzcatechinlösungen der Konzentration $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l in Methanol/wäßrigem Phosphatpuffer (pH 6.72) im Verhältnis 1:1 *).

Erläuterung zu den Tabellen 10—12: wie für die Tabellen 1—7; zusätzlich:

$\Delta\epsilon_4$: Differenz des gemessenen Redoxpotentials zum Potential des 1'.2'-Dihydroxy-6,7-benzotropolons.

$\Delta\epsilon_5$: Differenz des gemessenen Redoxpotentials zum Potential des Purpurogallins.

E_1 und E_2 : Irreversible Reduktionspotentiale der 1. und 2. polarographischen Tropolonstufe (gegen die Ag/AgCl-Elektrode gemessen).

ΔE_6 und ΔE_7 : Differenzbildung analog $\Delta\epsilon_4$ und $\Delta\epsilon_5$.

Diskussion der Ergebnisse von Tabelle 10

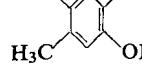
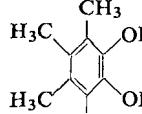
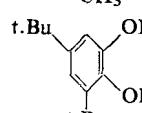
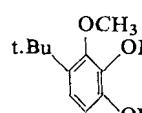
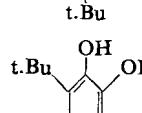
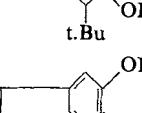
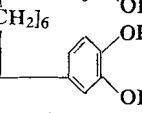
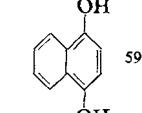
Die Redoxpotentiale der untersuchten Verbindungen liegen in Methanol-Phosphatpuffer-Lösung durchweg höher als in wäßriger Lösung. Ob Solvatations- oder Konzentrationseffekte der in Wasser schwerlöslichen Substanzen für die Potentialerhöhung verantwortlich sind, muß noch genauer geprüft werden.

Auch Alizarin und Quercetin geben im Polarogramm eine Oxydationsstufe, was früheren Bearbeitern entgangen ist⁵⁸⁾. Im Alizarin, aufgefäßt als 3,4-phthaloyl-

*) Die pH-Werte wurden mit einer Glaselektrode gemessen.

58) Vgl. K. SCHWABE, Polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen, Akademie-Verlag, Berlin 1957.

**Tab. 10. Redoxpotentiale von Brenzcatechinen in Methanol
enthaltenden Phosphatpufferlösungen**

Nr.	Brenzcatechin	pH	$\varepsilon_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$	$\delta\varepsilon$	$\Delta\varepsilon \text{ zum } 0\varepsilon$ in Wasser
92 (b)		7.60	72	707	-3
93 (b)		7.58	11	645	+18
94 (b)		7.60	50	685	+5
95 (b)		7.60	44	679	+23
96 (b)		7.58	26	660	+35
97 (b)		7.58	130	764	+28
98 (b)		6.98	-151	442	+6
99		7.13	190	792	

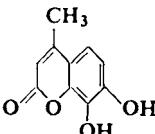
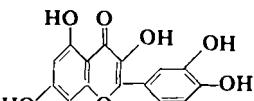
(Struktur ungeklärt) 60, 61)

59) Meßlösung mit 10 % Methanolgehalt.

60) Meßlösung mit 20 % Methanolgehalt.

61) L. HORNER und W. DÜRKHEIMER, Chem. Ber. **95**, 1206 [1962].

Tab. 10 (Fortsetzung)

Nr.	Brenzcatechin	pH	$\epsilon_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$	θ_e	$\Delta \epsilon_1$
100 (b)		7.57	231	864	+ 69
101	 (Alizarin)	7.58	1) 255 2) -617	889 17	+ 94 -
102	 (Quercetin)	7.58	1) 110 2) -1566 3) -1683	744 — —	- 51 — —

substituiertes Brenzcatechin, ist die Oxydationsstufe von 889 mV gegenüber Brenzcatechin (795 mV) um +94 mV erhöht. Die dem Anthrachinon-Anteil im Alizarin zukommende Reduktionsstufe bei $\theta_e = 17$ mV ist auf Grund der zweifachen OH-Substitution gegenüber dem Anthrachinon ($\theta_e = 154$ mV) um 137 mV niedriger. Die Oxydationsstufe des Quercetins liegt bei 744 mV, 51 mV negativer als die des Brenzcatechins (795 mV). Die beiden Reduktionsstufen (1.56 und 1.68 V) sind irreversibel und konnten deshalb nicht auf Standardpotentiale umgerechnet werden.

Diskussion von Tabelle 11 und 12

Die Redoxpotentiale der schon in wässriger Lösung gemessenen Verbindungen 104 und 107 (vgl. Verb. Nr. 90 und 91 der Tab. 7) sind in wäßrig-methanolischer Lösung um 30 bzw. 5 mV in positiver Richtung verschoben.

Die Redox- sowie die Reduktionspotentiale dieser Verbindungsklasse lassen sich nur verstehen, wenn man die mesomeren Wechselwirkungen des Tropolon- und Benzolkerns berücksichtigt. Aus der Fülle der Werte lassen sich folgende Regelmäßigkeiten erkennen:

1. Jeder eintretende Substituent beeinflußt nicht nur das Potential des substituierten Kernes, sondern auch das des Nachbarkernes. Diese Wechselwirkungen überlagern sich vielfältig, so daß eine Aussage über die Art der Beeinflussung sehr schwierig ist.
2. Ein in 4'-Stellung in Verbindung Nr. 104 eintretender Substituent beeinflußt das Redoxpotential des Brenzcatechinsystems im Sinne der Inkremeante der Tab. 8 (Nr. 105 und 107; bei Nr. 106 bildet sich ein *p*-Chinonsystem aus).

Tab. 11. Redox- und Reduktionspotentiale von substituierten
1',2'-Dihydroxy-6,7-benzo-tropolonen

Nr.	Formel der Verbbindung	pH	Oxidationsstufe			Reduktionsstufen		
			$\varepsilon_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (mV)	$\vartheta \varepsilon$ (mV)	$\Delta \varepsilon_4$ (mV)	E_{R_1} (V)	ΔE_6 (mV)	E_{R_2} (V)
103		7.54 ⁶²⁾	—	—	—	—1.41	—	—
104 (b)		7.52 ¹⁹⁾	15	661	0	—1.23	0	—
105 (b)		7.42 ¹⁹⁾	—26	613	—48	—1.20	+30	—
106 (b)		7.51 ¹⁹⁾	—255	390	—271	—1.27	—40	—
107 (b)		7.44 ¹⁹⁾	—114	526	—135	—1.21	+20	—
108 (b)		7.58 ¹⁹⁾	17	666	+5	—1.25	—20	—1.57
109 (b)		7.58 ⁶³⁾	29	678	+17	—1.31	—80	—1.60
110	*	7.60 ¹⁹⁾	13	664	—3	**	**	**

⁶²⁾ R. D. HAWORTH, B. P. MOORE und P. C. PAUSON, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1045.

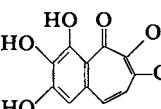
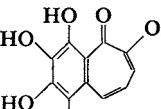
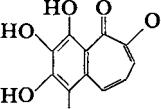
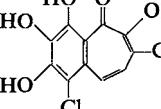
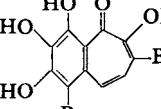
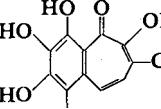
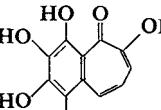
⁶³⁾ TH. W. EVANS und W. M. DEHN, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3647 [1930].

Tab. II (Fortsetzung)

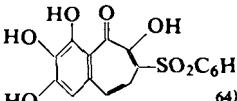
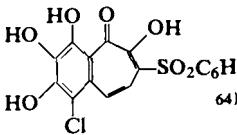
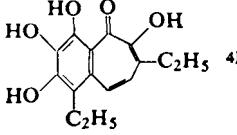
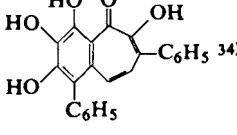
111	*		19)	7.54	33	680	+19	-1.14	+90	-	
112			19)	7.47	76	719	+58	-1.13	+100	-1.53	
113			19)	7.58	7	656	-5	-1.36	-130	** (-1.7)	
114			64)	7.49	-8	636	-25	-1.18/ -1.27	+50/ -40	-1.61	
115			64)	7.54	-10	637	-24	-1.17/ -1.30	+60/ -70	-1.55	
116			64)	7.56	-117/ -155	531/ 493	-130/ -168	-1.31	-80	** (etwa -1.46)	
117	*		19)	7.58	(** -100 bis -170)	---	---	-1.33	-100	-	
118	*		4)	7.56	-107/ -141	541/ 507	-120/ -154	-1.29	-60	-	
119	*		19)	7.57	-101	549	-112	-1.29	-60	-	

64) L. HORNER, S. GÖWECKE und W. DÜRKHEIMER, Chem. Ber. 94, 1276 [1961].

Tab. 12. Redox- und Reduktionspotentiale substituierter Purpurogalline

Nr.	Formel der Verbindung	pH	Oxydationsstufe			Reduktionsstufen			
			$\epsilon_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ (mV)	ϵ_0 (mV)	$\Delta\epsilon_S$ (mV)	E_{R_1} (V)	ΔE_7 (mV)	E_{R_2} (V)	
120 (b)		64)	7.57	18	667	-11	-1.27	+40	-1.63
121		64)	7.53	23	669	-9	-1.30	+10	-1.58
122		64)	7.38	35	673	-5	-1.32	-10	-1.57
123		64)	7.51	15	660	-18	-1.27	+40	-1.59
124 (b)		64)	7.52	5	651	-27	1.21/ -1.34	+100/ -30	-1.52
125		64)	7.55	--	--	--	-1.22	+90	-1.57
126		64)	7.52	--	--	--	-1.24	+70	-1.58

Tab. 12 (Fortsetzung)

Nr.	Formel der Verbindung	pH	Oxidationsstufe			Reduktionsstufen		
			$\epsilon_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$	${}^0\epsilon$	$\Delta\epsilon_s$	E_{R_1}	ΔE_7	E_{R_2}
127	 64)	7.56	71	719	+41	-1.16	+150	-1.47
128	 64)	7.53	39	685	+7	-1.18	+130	-1.29
129	 4)	7.53	-7	639	--39	--1.43	-120	-1.62
130	 34)	7.55	10	658	--20	-1.28	+30	-1.45

3. Tritt in 3'-Stellung in Verbindung 104 eine HO- oder CH₃O-Gruppe ein, so wird das Potential ${}^0\epsilon$ erhöht, statt, wie erwartet, stark erniedrigt (Verb. Nr. 108 und 109). Gleichzeitig wird die Tropolon-Reduktionsstufe in negativer Richtung verschoben und eine zweite Reduktionsstufe ausgebildet, im Gegensatz zu den in 3'-Stellung unsubstituierten Verbindungen. Werden nun in Verbindung Nr. 108 oder 109 in 3- oder 4'-Stellung mesomeriefähige Substituenten mit einem +M-Effekt (Cl, Br, C₂H₅ oder C₆H₅) eingebaut, so wird das Potential ${}^0\epsilon$ negativiert statt positiviert (Verb. Nr. 114, 115, 120 bis 124, 129 und 130). Die Benzolsulfonylgruppe mit einem --M-Effekt positiviert dagegen das Standardpotential (Nr. 127 und 128).

4. Ist das 3'-C-Atom unsubstituiert oder Bestandteil eines ankondensierten aromatischen Systems, so zeigt das Polarogramm nur *eine* Tropolonreduktionsstufe. Eine zweite, flachere Stufe mit geringerer Höhe als die erste tritt dann auf, wenn in 3'-Stellung ein (mesomeriefähiger) Substituent -OH, -OCH₃ oder -Cl steht (Nr. 108, 109, 112–115, 120–130). Steht zusätzlich im Tropolonring in 3-Stellung ein Substituent -Cl oder -Br, so wird die erste Stufe nochmals aufgespalten in zwei gleichhohe Teilstufen (Nr. 114, 115, 124). Dadurch wird gezeigt, daß schon die erste Tropolonreduktionsstufe einem Zweielektronenübergang entspricht, mit einer Abhängigkeit von der Struktur unterschiedlich stabilisierten Zwischenstufe. Dieser Reduktion könnte der Übergang der Carbonylgruppe im Tropolon zur Alkoholgruppe

entsprechen. Die zweite Tropolonstufe entspräche dann der Reduktion der Doppelbindungen. Diese Vorstellungen sollen noch durch präparative Versuche gestützt werden.

5. Starke Elektronenakzeptorgruppen in 3- und 4-Stellung positivieren nicht nur erwartungsgemäß das Reduktionspotential des Tropolonsystems um 100 bis 150 mV, sondern erhöhen auch das Potential φ_e des Brenzcatechinsystems erheblich; die $C_2H_5O_2C$ -Gruppe z. B. um etwa 60 mV (Nr. 110, 111, 112, 127, 128).

6. Ein in 3'.4'-Stellung ankondensierter Benzol- oder Naphthalinring erniedrigt das Potential φ_e um 100 bis 150 mV. Außerdem treten manchmal Doppelstufen auf, die auf Semichinonbildung hinweisen.

Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, FONDS DER CHEMIE, haben wir für die Förderung unserer Arbeiten zu danken.

[478/64]