

wenig verminderten Formaldehydbindungsvermögen der acetylierten Caseine muss geschlossen werden, dass auch die acetylierte NH₂-Gruppe noch Formaldehyd zu binden vermag (28 Tage Gasgerbung bei 18°). Bei dieser Reaktion wird kein Wasser kondensiert. Dagegen konnte erneut nachgewiesen werden, dass die freien Amino-gruppen im gewöhnlichen Casein den Formaldehyd unter Kondensation binden. Die Gerbung in der Kälte bewirkt somit beim Acetyl-casein auch keine eigentliche Gerbung: Stark acetylierte und dann formalisierte Caseine bleiben wegen der fehlenden Brückenbindungen in verdünnter Natronlauge löslich. Die Heissgerbung (70°) bringt diese Löslichkeit allerdings zum Verschwinden, jedoch bleibt das Quellungsvermögen eines solchen Präparates weit über dem des gewöhnlichen Caseins, das bei 18° gegerbt worden ist. Die Versuche bestätigen erneut die entscheidende Bedeutung der freien NH₂-Gruppen für die Formaldehydgerbung.

Bern, Institut für allgemeine und spezielle
organische Chemie.

26. Polarographische Untersuchungen an organischen Verbindungen¹⁾

von R. Pasternak und H. v. Halban.

(22. XII. 45.)

Die Absicht, polarographische Untersuchungen an organischen Verbindungen anzustellen, ging aus dem Wunsch hervor, vielleicht auf diesem Wege etwas über die Konstitution der Verbindungen zu erfahren, die bei den Arbeiten über die Photochemie des Tetrabenzoyl-äthylens gefunden wurden²⁾. Es erwies sich aber bald als lohnend und erwünscht, den Rahmen etwas weiter zu spannen, da die Anwendung der Polarographie auf organische Verbindungen noch keineswegs so ausgebaut ist, wie das heute bei einigen andern physikalischen Methoden der Fall ist.

Die quantitative Deutung der polarographischen Erscheinungen ist erst für reversible Elektrodenvorgänge durchgeführt worden, von J. Heýrovský³⁾, dem Schöpfer der Methode, für anorganische, von O. H. Mueller⁴⁾ für organische Systeme. Eine Darstellung der Theorie würde den Rahmen dieser Zusammenfassung überschreiten. Es sei für sie, sowie für die Aufnahmetechnik, auf die Originalliteratur und auf die kurze Darstellung in der Dissertation verwiesen.

¹⁾ Kurzer Auszug aus einem Teil der Diss. von R. Pasternak, Zürich 1946.

²⁾ Vgl. Keller, H. und v. Halban, H., Über die Photochemie des Tetrabenzoyl-äthylens V, Helv. **28**, 542 (1945), und die dort angeführten früheren Mitteilungen.

³⁾ Heýrovský, J. Polarographie, Springer 1941, s. auch Kolthoff, J. M. und Lingane, J. J., Chem. Rev. **24**, 1—94 (1939); v. Stackelberg, M., Z. El. Ch. **45**, 466—491 (1939).

⁴⁾ Mueller, O. H., Chem. Rev. **24**, 95—124 (1939) und Am. Soc. **62**, 2434 (1940).

Vor allem steht die theoretische Behandlung des polarographischen Verhaltens organischer Verbindungen noch ganz in den Anfängen. Dies hat seinen Grund hauptsächlich darin, dass der Reduktionsmechanismus der meist irreversiblen Vorgänge noch gar nicht bekannt ist. Da im allgemeinen bei diesen Reduktionen die Versuchsbedingungen, wie Temperatur, Zusatzelektrolyt, p_H , Lösungsmittel einen wesentlichen Einfluss auf die Stufen ausüben, können nur durch systematische Serienuntersuchungen wesentliche Fortschritte erzielt werden. Die Notwendigkeit einer solchen Arbeitsweise ist bis jetzt zu wenig beachtet worden, so dass aus dem ziemlich grossen Tatsachenmaterial, so interessante Einzelbeobachtungen es auch enthalten mag, nur wenige prinzipielle Zusammenhänge zu entnehmen sind¹⁾.

Es besteht kein Zweifel daran, dass für die Stufen der meisten organischen Verbindungen, im Gegensatz zu den reversiblen Prozessen, keine einfache Stufengleichung gilt. Doch ist auch bei ihnen, wie bei letzteren, das Halbstufenpotential fast immer unabhängig von der Konzentration und eignet sich deshalb wie bei diesen reversiblen Prozessen zur Charakterisierung der Stufen.

Von Ilković²⁾ wurde für reversible Vorgänge eine Beziehung zwischen Stufenhöhe und Konzentration abgeleitet:

$$i_d = k \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot c$$

i_d = Diffusionsstrom (Stufenhöhe), k = Konstante (welche alle von der Substanz unabhängigen Größen umfasst, wie F und die Kapillarenkonstanten), n = Elektronenverbrauch pro Moleköl, D = Diffusionskoeffizient der Substanz, c = ihre Konzentration.

In bezug auf diese Diffusionsgleichung von Ilković ist zu erwarten, dass sie auch für die irreversiblen Prozesse zum mindesten ungefähre Gültigkeit besitzt, trotzdem dies noch nicht experimentell überprüft worden ist. Sicherlich besteht aber mit wenigen Ausnahmen immer Proportionalität zwischen Stufenhöhe und Konzentration. Den quantitativen Zusammenhang zwischen Stufenhöhe und Viskosität versuchten wir noch folgendermassen zu erfassen:

Nach der Gleichung von Ilković müsste Proportionalität zwischen der Stufenhöhe und der Wurzel aus dem Diffusionskoeffizienten bestehen. Dieser wiederum ist nach Stokes-Einstein umgekehrt proportional zur Viskosität der Lösung. Der Diffusionsstrom sollte daher auch umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Viskosität sein, einer experimentell leicht messbaren Größe.

Wir bestimmten deshalb die Diffusionsströme von Acetophenon und von Benzophenon in Äthanol-Wasser-Gemischen wechselnder Zusammensetzung, aber unter sonst gleichen Bedingungen (0,002-m. Lösungen und 0,1-n. $(CH_3)_4NCl$ als Zusatzelektrolyt, $t = 25^\circ C$) und die Viskosität der Lösungen. Wirklich durchläuft die Stufenhöhe ein

¹⁾ s. die Zusammenstellung der wichtigsten Arbeiten in der Diss.

²⁾ Ilković, F.G., Collect. Trav. chim. Tchécosl. 6, 498 (1934).

Minimum ziemlich genau bei der Zusammensetzung der Lösung, bei der ihre Viskosität ein Maximum aufweist, doch zeigen die Zahlenwerte systematische, wenn auch nicht allzu grosse Abweichungen in bezug auf den theoretischen Wert (s. Fig. 1). Entweder ist also die *Stokes-Einstein*'sche Formel, oder die Gleichung von *Ilkovič*, wenigstens für die beiden Substanzen, in verschiedenen Lösungsmitteln nicht streng erfüllt¹⁾.

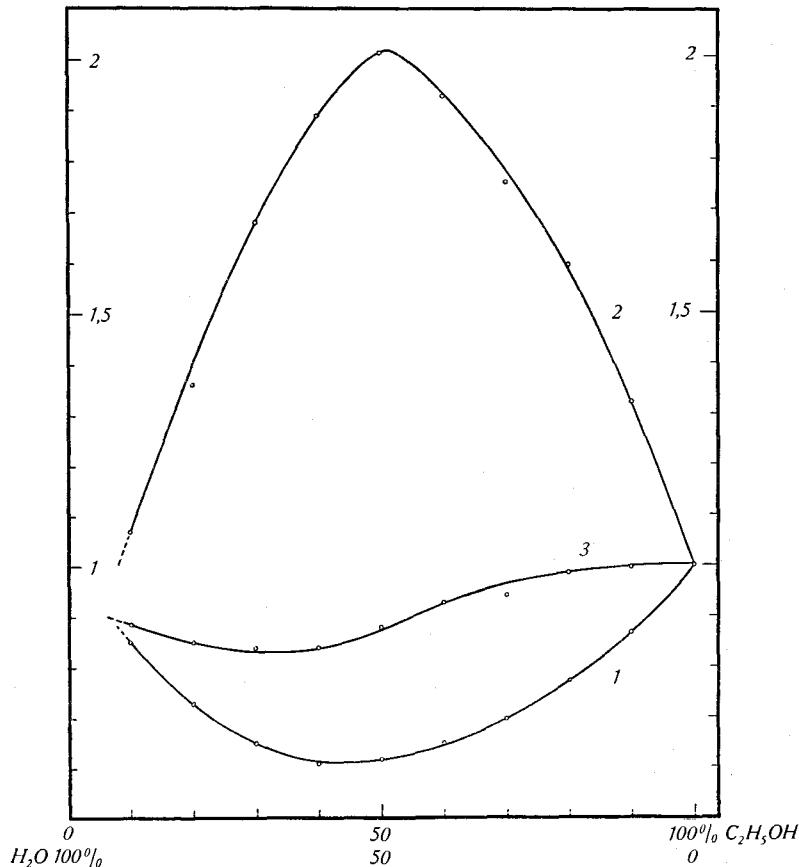


Fig. 1.

Stufenhöhe und Viskosität.

- 1 = Stufenhöhe i_1 , bezogen auf Äthanol = 1.
- 2 = Viskosität η_2 , bezogen auf Äthanol = 1.
- 3 = $i_1 \cdot \eta_2$.

Auch das Halbstufenpotential hängt von der Zusammensetzung des Lösungsmittels merklich ab. Bei unseren zwei Beispielen verschiebt es sich ungefähr proportional zum Alkoholgehalt, um ca. 0,01 V pro 5 % Alkohol, zu negativeren Werten. Ein Vergleich der

¹⁾ Die Stufenhöhe i_d hängt auch etwas von der Tropfzeit ab ($i_d \sim t^{1/6}$). Da sich diese aber um höchstens 10 % änderte, liegt der Fehler bei ihrer Vernachlässigung innerhalb der Messgenauigkeit.

Literaturangaben erweckt den Eindruck, dass eine Verschiebung der Stufen organischer Verbindungen zu negativeren Potentialen eine allgemeine Erscheinung ist¹⁾. Es ist zu vermuten, dass sie mit einer Abnahme der H-Ionenkonzentration bei Alkoholzusätzen zusammenhängt.

Im Gegensatz dazu verschiebt sich die Stufe des Li²⁾ und des Na zu positiveren Werten.

Bei organischen Reduktionen spielt überhaupt das p_H eine grosse Rolle. Wie bei allen Untersuchungen bisher festgestellt werden konnte, findet beim Übergang vom neutralen zum sauren Gebiet eine Verschiebung der Stufen zu positiveren Potentialen statt, oft ändern sie dabei auch ihren Charakter. Bis jetzt sind leider nur wenige systematische Untersuchungen in Pufferlösungen, in welchen allein das p_H an der Kathodenoberfläche während der Reduktion konstant bleibt, durchgeführt worden. Die Beobachtungen verschiedener Autoren sind zum Teil widerspruchsvoll, so dass noch keine quantitativen Gesetzmässigkeiten erkennbar sind.

Im Prinzip sollten alle organischen ungesättigten Gruppen polarographisch wirksam sein. Doch steht wegen der Reduzierbarkeit des Zusatzelektrolyten und des Lösungsmittels³⁾ nur ein beschränktes Reduktionspotential, im günstigsten Fall mit Tetraalkylammoniumsalzen, von höchstens -2,6 V (bezogen auf die N-Kalomelektrode) zur Verfügung.

Um aus polarographischen Messungen an einer organischen Verbindung Schlüsse in bezug auf deren Konstitution zu ziehen, muss man in der Lage sein, beobachtete „Stufen“ (im folgenden ist immer von kathodischen Vorgängen die Rede) dem Vorhandensein einer bestimmten Gruppe in der Molekel zuschreiben zu können. Eine solche Aussage ist eindeutig, wenn in der in Betracht kommenden Formel nur eine reduzierbare Gruppe vorkommt. Die Anwendung dieser Schlussweise wird aber dadurch erschwert, dass die meisten Gruppen nur polarographisch wirksam sind, wenn sich ausser ihnen in der Molekel noch eine „aktivierende“ Gruppe befindet. Erscheint es denkbar, dass die aktivierende Gruppe selbst der Reduktion unterliegen könnte, ist eine eindeutige Folgerung nicht mehr möglich und man kann nurmehr von einer mehr oder weniger grossen Wahrscheinlichkeit der Zuordnung sprechen.

Aus der Tatsache, dass sich für Oxalsäure eine Stufe ergibt⁴⁾, geht hervor, dass die Carboxylgruppe polarographisch wirksam sein kann. Allerdings scheint es dazu einer

¹⁾ Nur *Shikata, M.* und *Tachi, J.* Collect. Trav. chim. Tchécosl. **10**, 368 (1938), geben selber für ein Beispiel die zahlenmässige Verschiebung des Potentials zu negativeren Werten an. ²⁾ *Sartori, G.*, G. **70**, 178 (1940).

³⁾ In Frage kommt ausser Wasser jedes Lösungsmittel, welches einen Elektrolyten in genügender Konzentration und Leitfähigkeit löst. Wir verwendeten 85-proz. Äthylalkohol, als Zusatzelektrolyt $(CH_3)_4NCl$ oder $(CH_3)_4NOH$.

⁴⁾ *Heyrovský, J.*, Polarographie, Springer 1941.

Aktivierung zu bedürfen, denn über das Auftreten von Stufen bei einfachen gesättigten aliphatischen Carbonsäuren ist bisher nichts bekannt. Man muss also annehmen, dass in der Oxalsäure die Aktivierung durch die benachbarte Stellung der beiden Carboxylgruppen zustande kommt. Bei der Benzoesäure hatte *Tokuoka*¹⁾ eine Stufe beobachtet, wir konnten feststellen, dass der Benzoesäure-methylester bei sehr negativem Potential eine Stufe aufweist. In diesem Falle kann die Stufe wohl nur der Carboxylgruppe zugeschrieben werden, da unter diesen Bedingungen eine Reduktion des Benzolkernes kaum in Frage kommt.

Auch die Äthylenbindung kann aktiviert werden: das Tetraphenyl-äthylen ist reduzierbar.

Wie aus dem folgenden hervorgeht, ist die Tatsache von grosser Bedeutung, dass organisch gebundenes Halogen polarographisch wirksam ist²⁾.

Sowohl beim Benzylbromid als auch beim -chlorid erscheint nämlich im Polarogramm eine Stufe, welche nach ihrer Höhe auf einen Verbrauch von zwei Elektronen pro Molekel schliessen lässt (als Mass wählten wir die Stufe des Acetophenons, welche wahrscheinlich zwei Elektronen entspricht), und die in alkalischer Lösung allmählich abnimmt, da die reduzierbaren Molekülen durch chemische Veränderungen verschwinden.

Am überraschendsten ist aber das Verhalten der Halogenstufe beim Ansäuern. Im Gegensatz zu allen anderen organischen Verbindungen bleibt ihre Lage dabei unverändert. Die Reduktion muss deshalb höchstwahrscheinlich in einer direkten Elektronenaufnahme durch die Molekel selber bestehen und nicht in einer Hydrierung.

Es ist uns noch nicht gelückt, für den Mechanismus dieses Prozesses eine überzeugende Erklärung zu finden³⁾.

Diese p_H -Unabhängigkeit der Halogenstufe gibt nun die Möglichkeit, sie auch in komplizierteren Verbindungen wieder zu erkennen. So konnten wir zeigen, dass bei den Halogenacetonen, entgegen den bisherigen Ansichten⁴⁾, die Halogenbindung und nicht die Carbonylgruppe die Stufe hervorruft.

Gleicherweise konnten wir auch im Polarogramm des Dibenzoylmethan-mono- und -dibromids eine der Stufen auf die Reduktion der Halogenbindung zurückführen.

Verbindungen mit mehreren reduzierbaren Gruppen.

In den bisherigen Untersuchungen ist im allgemeinen der Möglichkeit nur wenig Beachtung geschenkt worden, dass mehrere

¹⁾ *Tokuoka, M.*, Collect. Trav. chim. Tchécosl. **7**, 392 (1935).

²⁾ Wie aus einer uns im Original nicht zugänglichen Veröffentlichung von *Brdizka, R.* hervorgeht, wurde von diesem Forscher bei der Jodessigsäure bereits eine Stufe beobachtet, die er der Halogenbindung zuschrieb, J. gen. Physiol. **19**, 899 (1936).

³⁾ Ansätze dazu s. in der Diss.

⁴⁾ *Winkel, A.* und *Proske, G.*, B. **69**, 693 u. 1917 (1936); *Proske, G.*, Chemie **56**, 24 (1943). *Proske* wies bereits auf die Möglichkeit hin, dass bei den Halogenacetonen das Halogen die wirksame Gruppe sein könnte.

Gruppen in der Molekel polarographisch wirksam sein, im Polaro gramm also mehrere Stufen auftreten können.

Das besondere Verhalten der Halogenbindung hat uns nun erlaubt, für solche Verbindungen den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Es seien hier drei einfache, charakteristische Beispiele kurz besprochen.

Beim ω -Bromacetophenon, Benzal-acetophenon und Dibenzoyl-methan treten zwei Stufen auf, eine erste in individueller Lage und einer Höhe, welche dem Verbrauch von zwei Elektronen entspricht, und eine etwas niedrigere zweite in der Lage derjenigen des Acetophenons (s. Fig. 2, a bis d).

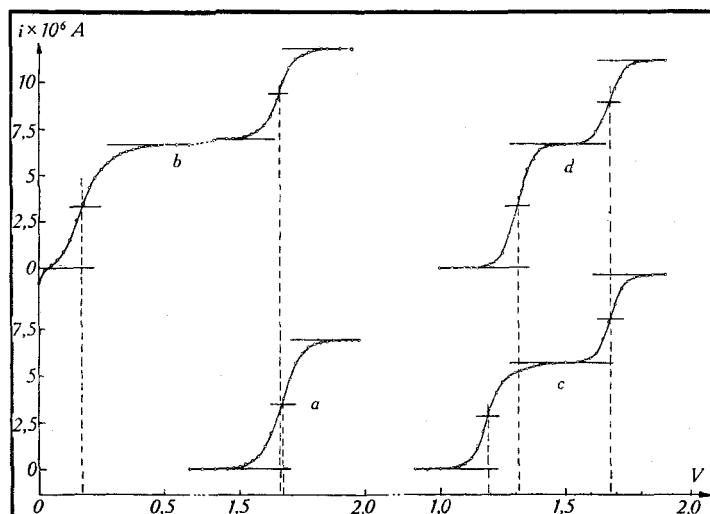


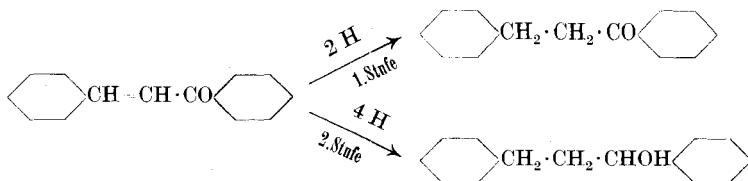
Fig. 2.

- a = Acetophenon
- b = ω -Bromacetophenon
- c = Benzal-acetophenon
- d = Dibenzoyl-methane

Konzentration: 0,001-m.
Lösungsmittel: 85-proz. Alkohol
Zusatzelektrolyt: 0,1-n. $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$
Anodenpotential: - 0,05 V gegen N-Kalomel

Aus dem Verhalten des Bromacetophenons, dessen erste Stufe beim Ansäuern ihre Lage nicht verändert, lässt sich der Reaktionsmechanismus für die genannten drei Verbindungen leicht erkennen: Im ersten Schritt wird die Brom-, die Äthylen-, die eine Carbonyl-bindung reduziert. Das dabei entstehende Produkt muss, wie auch die Beobachtungen an ähnlichen Verbindungen gezeigt haben, polarographisch identisch mit dem Acetophenon sein und wird erst bei höheren Potentialen, dann aber sofort, sobald es entsteht, weiterreduziert; die zweite Stufe erscheint. Das bei tieferen Potentialen entstandene Zwischenprodukt kann dabei nicht nachträglich der Reduktion unterliegen, da es fortwährend von der Elektrode

wegdiffundieren wird. Die Reaktionsgleichung ist also z. B. beim Benzal-acetophenon



Ganz ähnliche Beobachtungen machten wir bei Verbindungen mit mehreren reduzierbaren Gruppen, wenn auch dort die Verhältnisse naturgemäß etwas komplizierter sind. Charakteristisch ist dabei immer die schrittweise Reduktion.

Auch von der räumlichen Anordnung der Gruppen kann ein merklicher Einfluss auf ihre Reduzierbarkeit ausgehen. So unterscheiden sich z. B. die stereoisomeren Di-benzoyl-äthylen e voneinander. Für die Einzelheiten sei auf eine später erscheinende Veröffentlichung verwiesen.

Wenn auch die Interpretation dieser Polarogramme berechtigt erscheint, so sollten doch zur Kontrolle die untersuchten Verbindungen mittels einer möglichst den polarographischen Aufnahmeverbedingungen angepassten Anordnung präparativ reduziert werden¹⁾, wie überhaupt nur so in viele ungeklärte polarographische Erscheinungen Licht gebracht werden könnte.

Für die geringere Höhe der zweiten Stufe in den Polarogrammen der oben erwähnten Verbindungen (ähnliche Anomalien zeigten sich übrigens bei allen mehrstufigen Reduktionen) haben wir noch keine Deutung gefunden. Nach der wahrscheinlichen Reaktionsgleichung muss der Elektronenverbrauch für beide Schritte der gleiche sein, auch die Diffusionsbedingungen sind natürlich identisch, so dass man gleiche Stufenhöhe erwartet hätte.

Kinetische Messungen.

Die Polarographie eignet sich sehr gut für kinetische und Gleichgewichtsmessungen²⁾, wenn einer der Reaktionsteilnehmer in irgend einem Potentialbereich eine charakteristische Stufe für sich allein aufweist. Durch Messung der Stufenhöhe kann dann ohne weiteres seine Konzentration bestimmt werden. Nach der Gleichung von Ilković besteht Proportionalität zwischen diesen beiden Größen: in Wirklichkeit ist diese Beziehung aber nicht streng gültig. Bei genauen Untersuchungen muss deshalb eine Eichkurve erstellt werden. Doch ist selbst bei Beachtung aller Feinheiten immer mit einem

¹⁾ Eine Arbeit von Siebert, H., Z. El. Ch. **44**, 768 (1938), könnte hiefür wegweisend sein.

²⁾ Hejrovscký, J. und Smolér, J., Collect. Trav. chim. Tchécosl. **4**, 521 (1932); Herasymenko, P. und Tyvonuk, Z., Collect. Trav. chim. Tchécosl. **2**, 77 (1930); Winkel, A. und Proske, G., Chemie **50**, 23 (1937); Borcherdt, G. und Adkins, H., Am. Soc. **60**, 3 (1938).

minimalen Fehler von 1 % in der einzelnen Konzentrationsbestimmung zu rechnen.

Wir machten für die Verfolgung des zeitlichen Verlaufs zweier Reaktionen von der Polarographie Gebrauch.

Sehr einfach gestaltete sich die Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit von Benzylbromid in alkalischer Lösung, da man die Stufenhöhe des unveränderten Bromids direkt im Reaktionsgefäß messen konnte. Für solch einfache Verhältnisse kommt die Überlegenheit der polarographischen über andere Methoden besonders deutlich zum Ausdruck. Man kann nämlich ohne Schwierigkeiten die Messung mit 1 cm^3 einer 0,001-m. Lösung durchführen, ohne dass die Genauigkeit der Messwerte darunter leidet und wenn nötig die Substanzmenge durch geeignete Anordnung noch weiter herabsetzen.

In Tabelle 1 sind die Werte der Geschwindigkeitskonstante zusammengestellt, berechnet für eine Reaktion erster Ordnung nach der Formel

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_{t_1}}{c_{t_2}}$$

Tabelle 1.
1. Messreihe.

t (min.)	c $\times 10^4$	k _a $\times 10^2$
0	9,13	
5	8,21	2,12
10	7,39	2,09
15	6,67	2,09
20	5,94	2,14
25	5,31	2,16
30	4,73	2,19
40	3,87	2,15
50	3,19	2,10
Mittel:		2,13 \pm 0,04 ¹⁾

In einer zweiten Messreihe erhielten wir als mittleren Wert der Konstanten $(2,07 \pm 0,06) \times 10^{-2}$.

(Benzylbromid in 85-proz. Äthanol und ca. 0,1-n. $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$. Temperatur = $25,0^\circ \text{C} \pm 0,2$. t = Zeit in Minuten. c = Konzentration in Mol/l. k_a = Geschwindigkeitskonstante, bezogen auf die Anfangskonzentration.)

Die Werte zeigen zufälligerweise kleinere Schwankungen als der Genauigkeit der Methode entspricht.

In einem zweiten Beispiel verfolgten wir die Umwandlungsgeschwindigkeit der Diketoform des Dibenzoyl-methans in seine

¹⁾ Mittlerer Fehler der einzelnen Messung.

Mono-Enolform, das α -Oxybenzal-acetophenon. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich polarographisch merklich in alkalischer Lösung, in der die Ketoform zwei, die Enolform nur eine Stufe besitzt. Die Umwandlungsgeschwindigkeit dagegen ist nur in saurer Lösung beträchtlich. Das Gleichgewicht liegt ganz auf der Seite der Enolform, nach K. H. Meyer¹⁾ zu 97 %, nach unseren Beobachtungen zu mehr als 99 %. Damit war uns die Messmethode gegeben: Wir entnahmen der sauren Reaktionslösung in bestimmten Zeitintervallen Proben, die wir alkalisch machten, um die Reaktion zu unterbrechen und zugleich die typische Stufe der Ketoform zu erhalten.

In Tabelle 2 sind in der gleichen Art wie in Tabelle 1 die für eine Reaktion erster Ordnung berechneten Konstanten zusammengestellt.

Tabelle 2.

t (min.)	c $\times 10^3$	k _a $\times 10^3$
0	1,32	
30	1,16	4,30
75	1,00	3,65
120	0,819	3,95
165	0,670	4,10
210	0,567	4,02
255	0,445	4,25
300	0,374	4,18
345	0,311	4,18
Mittel:		4,08 \pm 0,20

In einer zweiten Messreihe erhielten wir für die Konstante den mittleren Wert von 4,00 \pm 0,12 $\times 10^{-3}$.

(Dibenzoyl-methan. Reaktionslösung: 0,1-n. HCl in 85-proz. Alkohol.
Messlösung: 0,05-n. $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ + 0,05-n. $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ in 80-proz. Alkohol. Bezeichnungen wie in Tabelle 1, Temperatur 25,0 \pm 0,2°)

Wiederum zeigen die erhaltenen Werte befriedigende Konstanz. Dieses Beispiel weist darauf hin, dass die polarographische Methode eine grosse Bedeutung für die Bestimmung von Keto-Enol-Gleichgewichten erlangen kann, da im allgemeinen sich die beiden Formen polarographisch unterscheiden werden.

Auf die Brauchbarkeit der Polarographie für die Messung von ganz einseitig liegenden Gleichgewichten, falls ein in geringer Konzentration vorkommender Bestandteil die charakteristische Stufe besitzt, soll besonders hingewiesen werden. In diesem Fall kann nämlich durch Konzentrationserhöhung anderer Bestandteile des Gleichgewichtes auch dessen Konzentration bis zu einem messbaren Wert vergrössert werden. Auf diese Weise hat z. B. S. M. Cantor²⁾ die Gleichgewichtskonzentrationen der freien Aldehydform bei der d-Glucose zu 0,022 % bestimmt.

¹⁾ Meyer, K. H., B. 47, 826 (1914).

²⁾ Cantor, S. M., Am. Soc. 62, 2113 (1940).

Die von uns untersuchten Verbindungen.

Unsere Untersuchungen erstreckten sich über eine Anzahl von Mono- und Polycetonen, ungesättigten Ketonen, Bromketonen, und einigen Verbindungen unbekannter Konstitution.

Diese Verbindungen wurden in neutraler, saurer und alkalischer Lösung aufgenommen.

Wir verzichten in dieser ersten Mitteilung darauf, die für die einzelnen Verbindungen erhaltenen Halbstufenpotentiale und Stufenhöhen anzugeben, da es uns in dieser Zusammenfassung vor allem darum geht, auf prinzipielle Zusammenhänge zwischen dem polarographischen Verhalten organischer Verbindungen hinzuweisen. Es wird, wie schon angedeutet, in anderem Zusammenhang über das von uns untersuchte Material noch einiges demnächst mitgeteilt werden.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

Dezember 1945.

27. Über Steroide und Sexualhormone.

(122. Mitteilung¹⁾).

Über Δ^2 -Androsten-dion-(6,17) und Δ^2 -Cholestenon-(6)

von L. Blunschy ^{†²⁾, E. Hardegger und H. L. Simon.}

(22. XII. 45.)

Vor einiger Zeit beschrieben *K. Ladenburg*, *P. N. Chakravorty* und *E. S. Wallis*³⁾ die Herstellung von Δ^4 -Cholestenon-(6) durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus 3-Brom- bzw. 3-Chlorcholestanon-(6) (VI bzw. IV) mit siedendem Chinolin. Es war zu erwarten, dass bei der Anwendung dieser Reaktion auf 3-Chlor-androstan-dion-(6,17) (II) in bequemer Weise das schon früher beschriebene⁴⁾ Δ^4 -Androsten-dion-(6,17) zugänglich wäre.

Das für die Herstellung von 3-Chlor-androstan-dion-(6,17) (II) benötigte Δ^5 -3-Chlor-androstenon-(17) liess sich ohne Schwierigkeiten nach den Angaben von *E. S. Wallis* und *E. Fernholz*⁵⁾ aus Δ^5 -3- β -Oxy-androstenon-(17) mit Phosphorpentachlorid herstellen. Die Nitrierung des Δ^5 -3-Chlor-androstenons-(17) zu Δ^5 -3-Chlor-6-nitro-androstenon-(17) (I) verlief in guter Übereinstimmung mit der analogen Umwandlung⁶⁾ des Δ^5 -3-Chlor-cholestens. Ebenso glatt

¹⁾ 121. Mitt. Helv. **28**, 1660 (1946).

²⁾ Leo Blunschy starb leider am 6. Februar 1944, kurz nach dem Abschluss des experimentellen Teils seiner Promotionsarbeit.

³⁾ Am. Soc. **61**, 3483 (1939).

⁴⁾ *L. Ruzicka, L. Grob und S. Raschka*, Helv. **23**, 1518 (1940).

⁵⁾ Am. Soc. **59**, 764 (1937).

⁶⁾ Vgl. z. B. *A. Windaus* und *A. v. Staden*, B. **54**, 1059 (1921).