

107. Untersuchungen über den Mechanismus der polarographischen Reduktion von organischen Verbindungen

von R. Pasternak.

(11. III. 48.)

Einleitung.

Die Erfahrung lehrt, dass viele ungesättigte organische Verbindungen bei der polarographischen Reduktion wohldefinierte Stufen hervorrufen. Die theoretische Deutung ihres Verhaltens ist aber nur für die kleine Gruppe unter ihnen, die reversiblen Redoxsystemen angehören — es sind dies vor allem die Chinone und verwandte Verbindungen — restlos gegückt und die Analogie zwischen ihren Polarogrammen und ihren potentiometrischen Titrationskurven aufgezeigt worden¹⁾.

Für den Grossteil der polarographisch wirksamen Verbindungen bestehen keine leicht überblickbare thermodynamische Zusammenhänge, da ihre Reduktion als Gesamtes irreversibel verläuft. Da auch, trotz den zahlreichen Veröffentlichungen, umfassende systematische Untersuchungen fast vollständig fehlen, sind die bisherigen Deutungsversuche für die polarographischen Stufen experimentell ungenügend gestützt und deshalb kaum über das Stadium der reinen Hypothese hinaus gekommen.

Einer der Hauptgründe für diese rückständige Entwicklung ist wohl darin zu suchen, dass in den meisten Arbeiten die praktische Zielsetzung zu sehr im Vordergrund stand, der Konstitutionsforschung Handregeln für den Zusammenhang zwischen der Struktur der Verbindungen und der Lage ihrer polarographischen Stufen zu liefern²⁾. Ohne nähere Kenntnis des Reaktionsmechanismus können aber diese Regeln bestenfalls nur für ganz nahe verwandte Verbindungen Gültigkeit besitzen.

Aus dem gleichen Grunde müssen auch Einwände gegen den Versuch, zwischen dem polarographischen und dem scheinbaren Reduktionspotential einen quantitativen Zusammenhang zu konstruieren, gemacht werden³⁾.

Eine besonders grosse Unsicherheit in der Interpretation der polarographischen Kurven röhrt davon her, dass man sich in bezug auf den elektronischen und chemischen Prozess, der sich an der Elektrode abspielt, mit Vermutungen zufrieden geben musste. Der

¹⁾ O. H. Müller, Am. Soc. **62**, 2434 (1943).

²⁾ Siehe z. B. G. Proske, Chemie **56**, 24 (1940).

³⁾ O. H. Müller, Chem. Rev. **24**, 95 (1939) und in Weissberger, Physical Methods of Organic Chemistry.

geringe chemische Umsatz an der kleinen Tropfelektrode schliesst von vornherein eine präparative Isolierung der Reduktionsprodukte aus. Die elektrochemische Reduktion an grossen Elektroden wurde zwar oft zum Vergleich herangezogen, doch ist die Mannigfaltigkeit der Produkte je nach Elektrodenmaterial und Versuchsbedingungen so gross, dass die Zuordnung von Reaktionsgleichungen zu den polarographischen Stufen auch so mit einer grossen Willkür behaftet bleibt.

Es besteht dagegen die Möglichkeit, durch Schätzung des Elektronenverbrauches aus der Stufenhöhe etwas über den Prozess an der Elektrode zu erfahren. Dies setzt aber die Gültigkeit der Strom-Diffusions-Gleichung von *Ilković* auch für irreversible Prozesse voraus (siehe unten), eine Annahme, deren Berechtigung noch nicht eingehend experimentell geprüft worden ist.

Eigenartigerweise ist erst in neueren Arbeiten der Stufenhöhe Bedeutung beigemessen worden. *J. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane* machen deshalb wohl mit Absicht im organischen Teil ihrer ausgezeichneten Monographie „Polarography“ (Interscience Publishers, 1946) keine näheren Angaben über die Stufenhöhen der Verbindungen.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun der Versuch unternommen, durch systematische Untersuchungen einen tieferen Einblick in den Mechanismus der polarographischen Reduktion zu erlangen. In dieser Absicht wurden einerseits die Polarogramme einer grösseren Zahl von gesättigten und ungesättigten Ketonen in Abhängigkeit vom pH aufgenommen — besonderer Wert wurde darauf gelegt, aus der Stufenhöhe den Elektronenverbrauch zu schätzen —, anderseits wurden unter Bedingungen, die den polarographischen möglichst angepasst waren, die Substanzen elektrochemisch unter Messung des Elektrizitätsverbrauchs reduziert und die Produkte isoliert.

In Anbetracht der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit musste notgedrungen die Behandlung der einzelnen Verbindungen lückenhaft bleiben und auf die Verfolgung mancher im Laufe der Untersuchungen auftauchenden interessanten Fragen verzichtet werden.

Spezieller Teil.

Die meisten der hier geprüften Verbindungen sind schon früher untersucht worden, doch widersprechen sich die Angaben zum Teil sehr stark, besonders wohl deshalb, weil die Bedeutung der Pufferung sehr oft nicht erkannt wurde. Es soll deshalb im allgemeinen auf die Diskussion der Literaturangaben verzichtet werden, auch aus dem Grunde, weil sie an anderer Stelle bereits durchgeführt worden ist¹⁾.

¹⁾ Dissertation von *R. Pasternak*, Universität Zürich 1947.

A. Gesättigte Ketone.

a) Polarographische Untersuchungen.

In Tabelle 1 sind die Stufenhöhen und Halbstufenpotentiale der gesättigten Ketone bei verschiedenen pH-Werten zusammengestellt; in Fig. 1 ist als Beispiel das Polarogramm von Benzophenon wiedergegeben.

Tabelle 1.

Substanz	p _H									
	1,3		4,9		7,2		8,6		11,3	
	-E _{1/2} [*])	H ^{†)}	-E _{1/2}	H	-E _{1/2}	H	-E _{1/2}	H	-E _{1/2}	H
Benzil . . . I	0,31	4,0	0,54	3,9	0,68	3,9	0,76	3,9	0,79	3,9
Benzoin . . . I	0,94	4,0	1,25	4,0	1,40	3,9	1,49	3,9	1,55	3,9
Benzophenon Ia	0,94	2,2	1,16	4,3	1,29	4,0	1,36	4,1	1,42	4,1
Acetophenon Ia	1,12	2,2	1,33	1,7	1,58	3,7	1,62	3,6	1,64	3,1
Benzaldehyd Ia	0,98	2,3	1,20	2,4	1,36	4,2	1,45	4,0	1,48	3,8
Benzylacetophenon . . Ia	1,09	2,0			1,52	3,4			1,64	3,5
Dibenzoylmethan { Ib	0,63	1,6	0,85	1,7	1,10	3,5§)	1,28	3,7	1,34	3,9
Dibenzoyläthan { Ib	0,98	3,3	1,32	5,6	1,50	5,7	1,57	6,8	1,67	8,0
	1,11	4,3								

*) Halbstufenpotential in V gegen die N-Kalomel-Elektrode.

†) Stufenhöhe in Mikro-A für die Konzentration 0,001 M/L.

§) Verfliessende Stufen.

Stufenhöhe.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, lässt sich aus der Stufenhöhe der Elektronenverbrauch schätzen, wenn man die naheliegende Annahme macht, dass die für reversible Prozesse abgeleitete Gleichung von Ilković im allgemeinen auch für irreversible Prozesse Gültigkeit besitze.

Nach dieser Gleichung

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

i_d = Diffusionsstrom (Stufenhöhe), k = Konstante, charakteristisch für die verwendete Anordnung, n = Elektronenverbrauch pro Moleköl, F = Faraday'sche Zahl, D = Diffusionskoeffizient der Substanz, c = ihre Konzentration.

ist die Stufenhöhe proportional zur Wurzel aus dem Diffusionskoeffizienten der Substanz. Dieser wiederum ist selber proportional zur dritten Wurzel aus dem Molekulargewicht, wenn man für diese grobe Schätzung den Molekülen der verschiedenen Substanzen Kugelform und gleiche Dichte zuschreibt. Der Einfluss des Molekulargewichts auf die Stufenhöhe ist also proportional zur Wurzel aus dem Molekulargewicht.

gewichtetes auf den Diffusionsstrom wird deshalb nur von untergeordneter Bedeutung sein, verglichen mit demjenigen von n , der anderen von der reduzierbaren Substanz abhängigen Grösse. Für nicht allzu verschiedene Substanzen kann also bei einer vergleichenden Betrachtung bei ähnlicher Stufenhöhe auf den gleichen Elektronenverbrauch pro Molekel geschlossen werden.

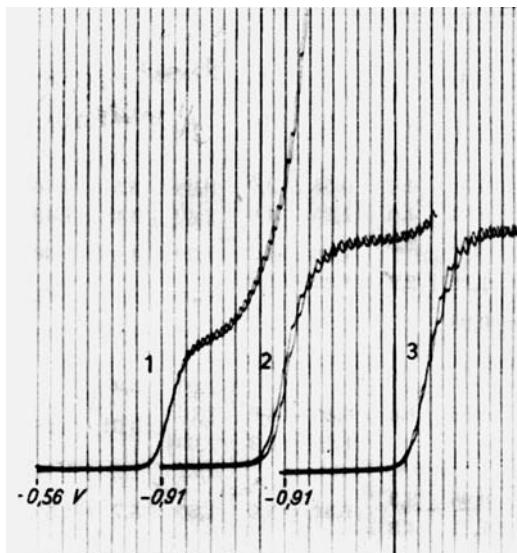


Fig. 1.

Polarogramm von Benzophenon bei verschiedenen p_H -Werten.

$c = 0,001\text{-m}$. Empfindlichkeit $E = \frac{1}{4}$, Rasterabstand: $0,035\text{ V}$

1 = p_H 1,3 Bodenpotential B.p. = 0,00 V $E_{1/2} = -0,94\text{ V}$ $i_d/c = 2,2 \cdot 10^{-3}\text{ A}$

2 = p_H 7,2 B.p. = -0,02 V $E_{1/2} = -1,30\text{ V}$ $i_d/c = 3,9 \cdot 10^{-3}\text{ A}$

3 = p_H 8,6 B.p. = -0,02 V $E_{1/2} = -1,36\text{ V}$ $i_d/c = 4,0 \cdot 10^{-3}\text{ A}$

Die Aufnahmen wurden zur Kontrolle jeweils wiederholt, deshalb sind die Kurven doppelt.

Am leichtesten zu überblicken sind die Stufenhöhen bei p_H 8,6 und 11,3. Alle Substanzen mit Ausnahme von Dibenzoyläthan¹⁾ besitzen dort eine Stufe I von ungefähr gleicher Höhe. — In saurer Lösung bei p_H 1,3 zeigen sie dagegen alle (ausser Benzil und Benzoin) eine Stufe Ia von halber Höhe. Es ist zu vermuten, dass bei ihnen eine zweite, negativere Stufe Ib von gleicher Höhe durch diejenige des Wasserstoffs überdeckt wird. Dies geht daraus hervor, dass Dibenzoylmethan in schwach saurer und neutraler, Dibenzoyläthan in saurer Lösung eine Doppelstufe besitzen und, in Übereinstimmung

¹⁾ Siehe unten.

damit, auch Benzophenon¹⁾ und Benzaldehyd²⁾ nach Literaturangaben in einem bestimmten sauren p_H -Bereich zweistufige Polarogramme aufweisen.

Nach den vorliegenden Beispielen scheint die Aufteilung der Stufe in saurer Lösung ein allgemeines Merkmal zum mindesten für aromatische Carbonylverbindungen zu sein. Es liegt nahe, die Ursache dieser Zweistufigkeit in einer Reduktion in zwei Schritten, wobei jeweils nur ein Elektron pro Molekel aufgenommen wird, zu sehen. Die Stufe in alkalischer Lösung würde also einem Verbrauch von zwei Elektronen pro Carbonylgruppe entsprechen.

Die angenähert doppelte Höhe der Stufe von Dibenzoylathan röhrt dann davon her, dass bei dieser Verbindung die beiden Ketogruppen, die sich gegenseitig kaum beeinflussen, beim gleichen Potential der Reduktion unterliegen, dass im Gesamten also 4 Elektronen pro Molekel verbraucht werden. Für den allmählichen Anstieg der Stufenhöhe mit dem p_H , desgleichen für die Unregelmässigkeit in der Stufenhöhe bei Acetophenon, fehlt eine befriedigende Erklärung.

Aus der Beobachtung, dass die Aufteilung der Stufe je nach der Verbindung bei einem anderen p_H erfolgt, könnte der Schluss gezogen werden, dass auch bei Benzil und Benzoin in stark saurer Lösung die Reduktion in zwei Schritten erfolge. Für die erstere Verbindung wird weiter unten auf diese Frage näher eingegangen werden.

Bei Dibenzoylmethan erscheint bei p_H 7,2 eine weitere negative Stufe II, deren Höhe mit steigendem p_H zunimmt. Sie muss mit der zweiten in der Molekel anwesenden Ketogruppe in Zusammenhang stehen.

Stufenform.

Die potentiometrischen Titrationskurven und infolgedessen auch die Polarogramme von einigen reversibel reduzierbaren Verbindungen sind je nach dem p_H einfach oder unterteilt³⁾. Die Zweistufigkeit dieser Kurven röhrt bekanntlich von der Bildung von Semichinonen her, deren Bildungskonstante sehr stark vom p_H abhängt⁴⁾.

Zur Deutung der Polarogramme der Ketone muss deshalb doch die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, dass auch ihre Reduktion einen reversiblen Verlauf über ein Semichinon nimmt, trotzdem einerseits keine reversiblen Redoxsysteme, deren eine Komponente sie wären, bekannt sind, anderseits bei denjenigen reversiblen Systemen, bei denen sich die Reaktion am Sauerstoff abspielt, die Aufspaltung der Stufe in alkalischer Lösung erfolgt.

¹⁾ H. Schweitzer und E. Laqueur, R. **55**, 959 (1936).

²⁾ M. Tokuoka, Collect. Trav. chim. Tchécosl. **7**, 392 (1935).

³⁾ Z. B. α -Oxyphenazin. O. H. Müller in Weissberger, Physical Methods of Organic Chemistry. Siehe auch Brdička, Z. El. Ch. **48**, 278 und 686 (1942).

⁴⁾ Michaelis, Chem. Rev. **22**, 437 (1938).

Eine Entscheidung, ob der Reduktionsprozess reversibel sei, lässt sich auf Grund der Stufenform fällen.

Für reversible Prozesse lautet die Gleichung der polarographischen Stufe:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i} = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \log \frac{i}{i_d - i} \quad \text{bei } 25^\circ$$

E = Kathodenpotential, $E_{1/2}$ = Halbstufenpotential, i_d = Diffusionsstrom, i = Stromstärke beim Potential E .

Wenn das Semichinon stabil und die Stufe infolgedessen unterteilt ist, besitzt n für jede der beiden Halbstufen den Wert 1. Mit abnehmender Stabilität des Semichinons in einem bestimmten p_H -Bereich verfließen diese; zuletzt werden beide Elektronen in einem Schritt aufgenommen, und entsprechend steigt n von 1 auf 2 an.

Analysierte man nun die experimentellen Kurven, indem man E gegen $\log i/i_d - i$ abtrug — aus der Neigung der resultierenden Geraden lässt sich ohne weiteres n bestimmen —, so ergab sich sowohl für die erste Halbstufe in saurer¹⁾, als auch für die Gesamtstufe in alkalischer Lösung immer ein Wert von n zwischen 0,8 und 1²⁾. Auch für die Stufen von Benzil und Benzoin lag n im gesamten p_H -Bereich nahe bei 1.

Eine Entscheidung darüber, ob die Abweichungen von 1 reell sind, konnte wegen der experimentell bedingten Ungenauigkeit in der Auswertung (siehe experimenteller Teil) nicht getroffen werden.

Zu ähnlichen Ergebnissen ist schon früher *G. Semerano*³⁾ gekommen, der das Anfangsstück der teils in saurer, teils in neutraler Lösung erhaltenen Stufen von manchen Ketonen, darunter auch einiger der hier behandelten, nach der Formel von *Tafel-Haber* auswertete:

$$E = - \frac{RT}{nF} \ln i + k$$

und meistens für n einen Wert in der Gegend von 1 fand. Er zog daraus den Schluss, dass die Reduktion reversibel verlaufe.

Nach den hier angestellten Überlegungen kann diese Folgerung offensichtlich nicht richtig sein. Anderseits kann aber das ständige Erscheinen eines n -Wertes bei 1 kaum auf einem reinen Zufall beruhen; ein reversibler, einelektronischer Schritt scheint das Potential zu bestimmen.

Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom p_H .

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, erfolgt die Aufteilung der Stufe je nach der Verbindung bei einem anderen p_H . Diese Tatsache macht

¹⁾ Die zweite Stufe von Dibenzoylmethan verläuft dagegen viel flacher.

²⁾ Die unsymmetrischen Stufen von Acetophenon und Dibenzoyläthan eignen sich überhaupt nicht zur Auswertung.

³⁾ Siehe z. B. G. 65, 273 (1935).

es deutlich, wie überaus vorsichtig man beim Aufstellen von Beziehungen zwischen der Konstitution von Verbindungen und der Lage ihrer Stufen sein muss. Denn selbst bei den strukturell sehr ähnlichen Verbindungen Acetophenon, Dibenzoyläthan und Benzylacetophenon kommt nur in neutraler und alkalischer Lösung ihre Verwandtschaft in ungefähr gleicher Lage der Stufe zum Ausdruck. Aus diesem Grunde soll hier auf einen Vergleich zwischen den Halbstufenpotentialen der Verbindungen verzichtet werden.

Durch die Betrachtung der Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der gleichen Verbindungen vom p_H können wir uns dagegen einen gewissen Einblick in den Mechanismus des Elektrodenprozesses verschaffen. Natürlich dürfen nur Stufen, die dem gleichen Elektrodenprozess ihre Entstehung verdanken, miteinander verglichen werden, also nicht die Gesamtstufe mit der Halbstufe.

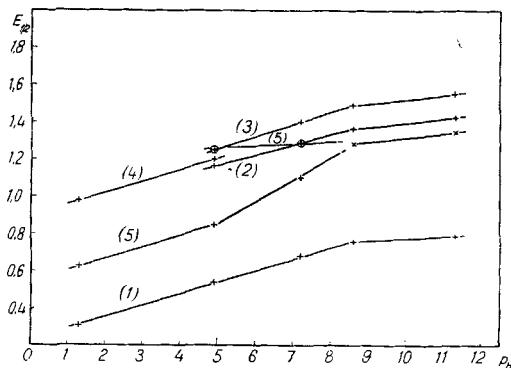


Fig. 2.

Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom p_H . Gesättigte Ketone.
(1) = Benzil, (2) = Benzoin, (3) = Benzophenon, (4) = Benzaldehyd, (5) = Dibenzoylmethan (+ = 1. Halbstufe, \oplus = 2. Halbstufe).

In Fig. 2 sind die Halbstufenpotentiale von mehreren Verbindungen in Abhängigkeit vom p_H aufgetragen. Wenn auch den zahlenmässigen Ergebnissen eine gewisse Unsicherheit anhaftet, da die Polarogramme nur bei relativ wenigen p_H -Werten aufgenommen worden sind, so fällt doch sofort der einheitliche Charakter der durch die Punkte gegebenen Kurven in die Augen: Die Halbstufenpotentiale liegen im sauren Gebiet jeweils mit geringer Streuung auf einer Geraden mit dem Neigungskoeffizienten $\Delta E_{\frac{1}{2}}/\Delta p_H$ nahe bei 0,059; im alkalischen Gebiet steigen sie nur noch ganz wenig an, oder möglicherweise erreichen sie zwischen p_H 8,6 und 11,4 einen konstanten Wert. — Die Analogie zur p_H -Abhängigkeit von reversiblen Systemen ist offensichtlich. Dies weist wiederum darauf hin, dass bei der Reduktion der Ketone an der Tropfelektrode ein reversibler Teilprozess das Potential bestimmt.

Die Neigung der Geraden bei Benzil (1) beträgt 0,061, bei Benzoin (2) 0,065 (das Halbstufenpotential bei p_H 1,3 fällt vollständig heraus), bei Benzophenon (3) 0,055.

Bei Benzaldehyd (4) hat die Gerade für die erste Halbstufe, die nur durch zwei Punkte gegeben ist, eine Neigung von 0,060. Aus den Figuren in der oben zitierten Arbeit von *Tokuoka* ist zu entnehmen, dass dagegen die zweite Halbstufe ihre Lage kaum mit dem p_H ändert.

Eine ganz ähnliche p_H -Abhängigkeit zeigen auch die Halbstufen von Dibenzoylmethan. Die erste Stufe wandert in saurer Lösung um 0,060 V pro p_H -Einheit (nahe dem Neutralpunkt um mehr), während die zweite Stufe ihre Lage beibehält.

Der Übersichtlichkeit halber sind die Halbstufenpotentiale von Acetophenon und Dibenzoyläthan nicht in die Figur eingetragen. Die Lage der Stufen dieser Verbindungen hängt nicht in einfacher Weise vom p_H ab.

b) Elektrochemische Reduktion.

Alle Aussagen über den Reaktionsverlauf und -mechanismus bei der polarographischen Reduktion, die sich nur auf die Polarogramme stützen, bleiben rein hypothetischer Natur, solange es nicht gelingt, mindestens bei einigen Testsubstanzen den Elektronenverbrauch, welcher der Stufe entspricht, zu messen und die dabei entstehenden Reduktionsprodukte präparativ zu fassen. Diese Erkenntnis hat erst in neueren Arbeiten Gestalt angenommen.

Als erster reduzierte *G. Semerano*¹⁾ Aconitsäure in etwas grösseren, wenn auch nicht isolierbaren Mengen, indem er wochenlang die Tropfelektrode bei einer Spannung etwas über dem Halbstufenpotential der Verbindung in Betrieb liess. *H. Siebert*²⁾ vervielfachte den Umsatz bei der Reduktion der gleichen Verbindung, indem er als Kathode Quecksilber verwendete, das durch eine Glasfilterplatte in feinen Tropfen ausfloss.

Wirklich gut für präparative Arbeit eignet sich eine Apparatur, die vor kurzem von *J. J. Lingane*³⁾ entwickelt worden ist. Als Kathode dient eine grosse Quecksilberfläche, die stark gerührt wird, wodurch die Oberfläche wie bei der Tropfelektrode ständig erneuert wird. Ihr Potential wird etwas über dem Halbstufenpotential der zu reduzierenden Substanz festgehalten und der Elektrizitätsverbrauch bei der Reduktion mit einem vorgesetzten Coulometer gemessen.

Man muss sich davon Rechenschaft ablegen, dass an der grossen, gerührten Quecksilberfläche die Reaktionen wegen der abweichenden Konzentrationsverhältnisse einen etwas anderen Verlauf als an der Tropfelektrode nehmen können, wenn, wie zu vermuten ist, langsame Teilschritte an ihnen beteiligt sind. Dieser Nachteil wird aber dadurch aufgewogen, dass die Reaktionsprodukte oft wertvolle Anhaltspunkte für den Mechanismus des Elektrodenprozesses geben können.

Für die hier durchgeföhrten Untersuchungen wurde die Apparatur von *Lingane* mit geringen Abänderungen verwendet.

¹⁾ Z. El. Ch. **44**, 598 (1938).

²⁾ Z. El. Ch. **44**, 768 (1938).

³⁾ Am. Soc. **67**, 1916 (1945) und dort zitierte frühere Arbeiten.

Die präparative Reduktion bestätigt sehr gut die Voraussagen aus den Polarogrammen¹⁾:

Die Stufen von Benzil und Benzoin entsprechen wirklich dem Verbrauch von zwei Elektronen, und es entstehen, wie zu erwarten war, die gesättigten Alkohole, d. h. Benzoin, beziehungsweise Hydrobenzoin.

Bei der Reduktion von Benzophenon, Benzaldehyd und Dibenzoylmethan bei p_H 1,3 wird ein Elektron pro Moleköl verbraucht. Als Produkt erhält man aus den beiden ersten ihr Pinakon, d. h. Benzpinakon, bzw. Hydrobenzoin. Die Halbstufe in saurer Lösung verdankt also ihre Entstehung einem einelektronischen Prozess.

Auch bei Dibenzoylmethan entsteht wohl ein Pinakon, doch ist keine solche Verbindung in der Literatur beschrieben, auch muss wegen der Tendenz des Ausgangsstoffes, in saurer Lösung zu enolisieren, mit Komplikationen gerechnet werden. Es wurde deshalb auf die Identifizierung der Reduktionsprodukte verzichtet.

Die Reduktion von Benzophenon und Benzaldehyd bei höheren p_H -Werten, bei welchen die Stufe nicht mehr unterteilt ist, nimmt dagegen keinen einheitlichen Verlauf. Der Elektronenverbrauch liegt zwischen 1 und 2; es entstehen nebeneinander das Pinakon und der Alkohol. Bei Benzophenon, das in schwach saurer und in alkalischer Lösung reduziert wurde, nimmt der Anteil des Pinakons mit steigendem p_H stark ab.

Das Verhalten dieser beiden Verbindungen weist darauf hin, dass bei der polarographischen, ganz allgemein bei der elektrochemischen Reduktion, kinetische Teilschritte eine wichtige Rolle spielen. Dies steht in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, dass bei der elektrochemischen Reduktion an festen Elektroden die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Reduktionsprodukte ganz wesentlich vom Material und der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden, also wohl von katalytischen Einflüssen, abhängt.

Auf die präparative Reduktion der anderen Ketone wurde verzichtet; doch ist es wahrscheinlich, dass wegen der Analogie zwischen ihren Polarogrammen und denjenigen von Benzophenon und Benzaldehyd auch ihr elektrochemisches Verhalten demjenigen dieser Verbindungen entspricht.

B. Ungesättigte Ketone.

Die Interpretation der Polarogramme von ungesättigten Ketonen bietet deshalb zusätzliche Schwierigkeiten, weil es nicht von vornherein feststeht, welche der ungesättigten Bindungen zuerst der Reduktion unterliegt. Bis jetzt wurde meistens stillschweigend angenommen, dass die Ketogruppe der wirksame Bestandteil sei. Der

¹⁾ Einzelheiten siehe experimenteller Teil. Es wurden nur die hier angegebenen Produkte isoliert. Ob nicht noch andere Verbindungen in kleineren Mengen entstehen, bleibt dahingestellt.

Autor hat es dagegen schon früher wahrscheinlich gemacht, dass bei Anwesenheit der Carbonyl- und Äthylenbindung in Konjugation die letztere leichter reduzierbar ist¹⁾. Einen eindeutigen Beweis können aber erst die präparativen Ergebnisse liefern.

a) Polarographische Untersuchungen.

In Tabelle 2 sind die Stufenhöhen und die Halbstufenpotentiale in Abhängigkeit vom p_H zusammengestellt. Fig. 3 zeigt das Polrogramm von Benzalaceton bei verschiedenen p_H -Werten.

Tabelle 2.

Substanz	p_H										
	1,3		4,9		7,2		8,6		11,3		
	$-E_{1/2}$	H	$-E_{1/2}$	H	$-E_{1/2}$	H	$-E_{1/2}$	H	$-E_{1/2}$	H	
Benzalaceton	Ia	0,76	2,4	1,00	2,3	1,15	4,2	1,31	4,0	1,36	3,9
	Ib			1,32	2,2	1,33					
Dibenzal-aceton	Ia	0,4(2)	1,6	0,6(5)	1,7	0,77	1,7	0,92	1,9	0,97	1,8
	Ib	0,9(7)	2,3	1,1(1)	1,9	1,13	2,1	1,22	3,3	1,31	4,5
Benzalacetophenon	Ia	0,57	1,9	0,78	2,1	0,93	2,0	1,12	3,9	1,19	3,9
	Ib	1,00	2,6	1,11	2,3	1,13	1,9				
	II						1,64	2,6	1,68	3,1	
Äthylidenacetophenon	Ia	0,71	2,0	0,97	1,9	1,18	3,4	1,25	3,9	1,28	3,5
	Ib					1,38		1,40		1,39	
<chem>C6H5COCH=CHCH3</chem>	II					1,62	0,5	1,61	1,2	1,62	0,8
Mesityloxyd . I		1,05	2,4	1,28	1,4	1,60	1,9	1,62	2,0	1,64	1,8
Dibenzoyl-äthylen <i>trans</i>	I	0,16	3,8	0,36	3,9	0,48	3,9	0,57	3,8	0,63	(1,4)*
Dibenzoyl-äthylen <i>cis</i>	II					1,5	1,2	1,57	1,9	1,57	(3,5)
	I	0,34	3,9	0,45	3,9	0,51	3,7	0,57	3,9	0,66	3,6
	II					1,58	0,5	1,60	0,8	1,69	1,9

* *) Die Stufenhöhe nimmt allmählich ab. In alkalischer Lösung sind die Stufen auch bei anderen Verbindungen schlecht reproduzierbar; wahrscheinlich tritt Zersetzung ein.

Stufenhöhe.

Die ersten vier Verbindungen der Tabelle haben in saurer und neutraler Lösung einen sehr ähnlichen Charakter. Sie besitzen alle eine erste Stufe von einer Höhe, die, verglichen mit derjenigen der gesättigten Ketone, einem einelektronischen Prozess entspricht, und eine zweite Stufe von etwa gleicher Höhe, die aber bei tiefem p_H zum Teil von der Wasserstoffstufe überdeckt ist²⁾. Diese Halbstufen

¹⁾ R. Pasternak, Dissertation, Universität Zürich 1947. Siehe auch R. Pasternak und H. v. Halban, Helv. **29**, 190 (1946).

²⁾ Die Lage der Wasserstoffstufe ist viel stärker p_H -abhängig als diejenige irgend einer anderen Stufe. Deshalb wird oft eine in stark saurer Lösung verdeckte Stufe mit steigendem p_H sichtbar.

verschmelzen bei Benzalaceton und Benzalacetophenon in alkalischer Lösung, ganz analog wie bei den gesättigten Ketonen, zu einer einheitlichen Stufe. Bei Dibenzalaceton und Äthylidenacetophenonen bleibt dagegen die Unterteilung über dem ganzen p_H -Bereich erhalten.

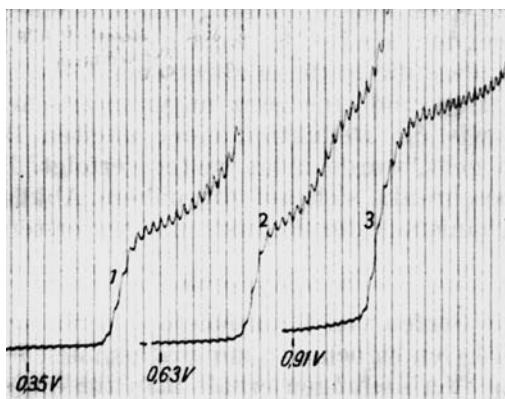


Fig. 3.

Polarogramm von Benzalaceton bei verschiedenen p_H -Werten.

$c = 0,001 \text{-m}$. $E = \frac{3}{8}$, Rasterabstand: $0,035 \text{ V}$

$1 = p_H 1,3$	B.p. = $-0,01 \text{ V}$	$E_{1/2} = -0,75 \text{ V}$	$i_d/c = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ A}$
$2 = p_H 4,9$	B.p. = $+0,02 \text{ V}$		
	1. Stufe:	$E_{1/2} = -1,01 \text{ V}$	$i_d/c = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ A}$
	2. Stufe:	$E_{1/2} = -1,31 \text{ V}$	$i_d/c = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ A}$
$3 = p_H 8,6$	B.p. = $-0,04 \text{ V}$	$E_{1/2} = -1,32 \text{ V}$	$i_d/c = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ A}$

Einen ganz anderen Stufencharakter zeigen Mesityloxyd, das bei jedem p_H nur eine Stufe von der einfachen Höhe besitzt, und die Dibenzoylähylene¹⁾, die schon in saurer Lösung eine Stufe von doppelter Höhe aufweisen.

Bei Benzalacetophenon, Äthylidenacetophenon und den Dibenzoylählyenen tritt neben den oben erwähnten Stufen im alkalischen Gebiet noch eine mit dem p_H anwachsende negative Stufe von sehr ähnlicher Lage auf. Sie stimmt ungefähr mit derjenigen von Acetophenon und den anderen gesättigten Ketonen verwandter Struktur überein; das gleiche gilt auch für die negative Stufe von Dibenzoylmethan. Diese Übereinstimmung lässt sich wohl kaum anders deuten als durch die Annahme, dass die positive Stufe durch die Reduktion der Äthylenbindung (bei Dibenzoylmethan der einen Ketogruppe) hervorgerufen wird. Das entstehende gesättigte Keton (bzw. Oxyketon) unterliegt

¹⁾ Die Dibenzoylählyene sind schon früher von H. Keller, R. Pasternak und H. v. Halban, Helv. 29, 512 (1946), eingehend untersucht worden. Quantitative Unterschiede gegenüber den jetzigen Ergebnissen röhren wohl davon her, dass dort in ungepuffelter Lösung gearbeitet wurde.

dann wegen seiner dem Acetophenon ähnlichen Konstitution beim gleichen Potential wie dieses der Reduktion¹⁾.

Dass bei Dibenzalaceton die Höhe der zweiten Halbstufe mit dem p_H zunimmt, kann auf einen entsprechenden Reaktionsablauf zurückgeführt werden. Durch die in neutraler Lösung einsetzende Reduktion der zweiten Doppelbindung entsteht eine Stufe, die mit der vor ihr liegenden Halbstufe verschmilzt. Dies gibt auch die Erklärung dafür, dass die Stufe in alkalischer Lösung ihre Lage mit dem p_H stark ändert und eine ganz unsymmetrische Form besitzt.

Die Frage, wie die Reduktion einer zweiten Bindung in der Molekel vor sich geht, wurde nicht weiter verfolgt. Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich auf die nähere Abklärung und Diskussion des Mechanismus der Reduktion einer ersten Bindung.

Stufenform.

Nur noch die Stufen von Benzalaceton, Benzalacetophenon und *trans*-Dibenzoylähthylen eignen sich zur mathematischen Analyse. Bei den beiden ersten Verbindungen erhält man für die erste Halbstufe einen n -Wert nahe bei 1, desgleichen auch für die einheitliche Stufe in alkalischer Lösung. Die zweite Halbstufe in saurer Lösung verläuft dagegen flacher (siehe Fig. 3).

Auf Grund der gleichen Überlegungen wie für die gesättigten Ketone schliessen diese Ergebnisse auch hier die Möglichkeit der reversiblen Reduktion aus.

Die Dibenzoylähthylen nehmen auch in bezug auf die Stufenform eine Sonderstellung ein. Die Stufe der *trans*-Form ist sehr steil; der Wert von n schwankt je nach dem p_H zwischen 1,3 und 1,7²⁾, nähert sich also demjenigen für einen zweielektronischen Prozess. Die *cis*-Form dagegen, die unstabil ist und sich in saurer Lösung in die isomere Form umlagert, besitzt eine unsymmetrische, gedehnte Stufe, die aber mit steigendem p_H sich in Form und Lage derjenigen des Isomeren angleicht.

Auch bei den anderen hier untersuchten Verbindungen sind die Stufen unsymmetrisch und ändern ihren Charakter mit Konzentration und p_H ; besonders ausgeprägt ist dies bei Dibenzalaceton.

Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom p_H .

In Fig. 4 sind die Halbstufenpotentiale der Verbindungen mit symmetrischen Stufen in Abhängigkeit vom p_H abgetragen.

Die Halbstufenpotentiale der ersten Halbstufe von Benzalaceton (1) und von Benzalacetophenon (2) liegen auf einer Geraden mit

¹⁾ Ganz ähnliche Beobachtungen machen H. A. Laitinen und S. Wawzonek, Am. Soc. **64**, 1765 (1942), an aromatischen Kohlenwasserstoffen und R. Pasternak und H. v. Halban, Helv. **29**, 190 (1947), an α -Bromketonen.

²⁾ Möglicherweise sind diese Schwankungen nur experimentell bedingt.

einem Neigungskoeffizienten nahe bei 0,059 (Benzalaceton: 0,066, Benzalacetophenon: 0,061), während die Lage der zweiten Halbstufe sich kaum mit dem p_H ändert. Die Parallelität mit dem Verhalten von Dibenzoylmethan und Benzaldehyd ist offensichtlich.

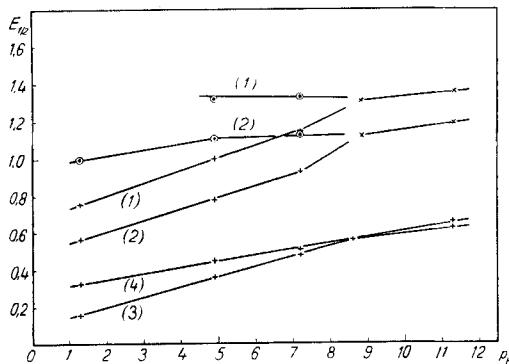


Fig. 4.

Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom p_H . Ungesättigte Ketone.

+ = 1. Halbstufe oder Gesamtstufe, \odot = zweite Stufe.

(1) = Benzalaceton, (2) = Benzalacetophenon, (3) = *trans*-Dibenzoylathylen, (4) = *cis*-Dibenzoylathylen.

Die Lage der Stufe von *trans*-Dibenzoylathylen (3) hängt in gleicher Weise vom p_H ab (0,056). Bei der *cis*-Form, deren Halbstufenpotentiale zum Vergleich auch in der Figur eingetragen sind, ist dagegen die p_H -Abhängigkeit viel geringer.

Für die übrigen ungesättigten Ketone lässt sich kein einfacher Zusammenhang zwischen der Stufenlage und dem p_H erkennen.

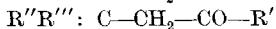
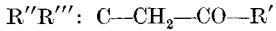
b) Elektrochemische Reduktion.

Auch bei den ungesättigten Ketonen bestätigt die präparative Reduktion weitgehend die sich auf die Polarogramme stützenden Vermutungen, sowohl in bezug auf die Bindung, die der Reduktion unterliegt, als auch auf den Elektronenverbrauch. So entsteht bei der Reduktion der Dibenzoylathylene quantitativ Dibenzoylathan, bei einem Elektronenverbrauch von 2. Die Reduktion von Benzalaceton, Benzalacetophenon, Äthylidenacetophenon und Mesityloxyd¹⁾ in saurer Lösung beim Potential der ersten Halbstufe erfordert ein Elektron pro Moleköl. Es werden dabei als Hauptprodukte²⁾ die dimeren Verbindungen erhalten, die durch unvollständige Reduktion der

¹⁾ Die Reduktion von Benzalaceton nimmt keinen ganz eindeutigen Verlauf, wenn auch das Dimere isoliert werden konnte.

²⁾ Es entstehen nicht krystallisierende Nebenprodukte. Ihre Identifizierung würde möglicherweise weitere Anhaltspunkte für den weiter unten postulierten Radikalcharakter des Primärproduktes geben.

Äthylenendoppelbindung entstehen und die schematische Formel besitzen:



$\text{R}', \text{R}'' = \text{Methyl oder Phenyl}$ $\text{R}''' = \text{H oder Methyl}$.

In der Literatur sind keine Reduktionsprodukte von Äthylidenacetophenon beschrieben. Es wurde deshalb auf eine präparative Aufarbeitung der Reduktionslösung verzichtet. Wegen der Analogie des Polarogramms dieser Verbindung mit den Polarogrammen von Benzalacetophenon und Dibenzoylähthylen besteht aber kaum ein Zweifel, dass auch hier die Reduktion an der Äthylenbindung erfolgt.

Bei der Reduktion von Benzalaceton und Benzalacetophenon in alkalischer Lösung, wo die beiden Halbstufen zu einer einheitlichen Stufe verschmolzen sind, liegt der Elektronenverbrauch zwischen 1 und 2, und man erhält als Reduktionsprodukt ein Gemisch aus dem Dimeren und dem gesättigten Keton. Ganz gleich wie bei den gesättigten Ketonen zeigt es sich auch hier, dass die scheinbar einheitliche polarographische Stufe in alkalischer Lösung nicht einem einheitlichen Reaktionsablauf entspricht.

C. Diskussion der Ergebnisse.

Aus dem hier wiedergegebenen Tatsachenmaterial können die folgenden, für polarographische Untersuchungen wertvollen Regeln herausgelesen werden:

1. Es ist im allgemeinen zulässig, aus der Höhe der polarographischen Stufe den Elektronenverbrauch zu schätzen.

2. In α, β -ungesättigten Ketonen unterliegt immer die Äthylenbindung vor der Carbonylbindung der Reduktion. Diese Aussage besitzt allgemeine Gültigkeit, da in den hier untersuchten Verbindungen praktisch alle polarographisch wirksamen Anordnungen der Doppelbindungen vertreten sind.

Neben diesen Regeln, die vor allem für polarographische Untersuchungen einen gewissen Wert besitzen, kommt in den Resultaten eine Gesetzmässigkeit von genereller Bedeutung zum Ausdruck: Die elektrochemische Reduktion der Carbonylgruppe und der Äthylenbindung geht bei manchen Verbindungen in zwei einelektronischen Schritten vor sich.

Im Zusammenhang mit seiner Semichinon-Theorie hat schon Michaelis¹⁾ eine solche Vermutung in allgemeiner Form ausgesprochen.

Die Vorstellung, die Reduktion der Ketogruppe verlaufe oft in zwei Schritten, über ein Radikal als Zwischenprodukt, ist dem Chemiker ziemlich vertraut²⁾; sie hat auch schon Eingang in moderne

¹⁾ Chem. Rev. **22**, 437 (1938).

²⁾ Schon W. D. Cohen, R. **38**, 72 und 113 (1919), deutet die Bildung von Pinakonen bei der Reduktion von Benzophenon und seinen Homologen mit der Annahme, dass primär eine Verbindung mit dreiwertigem Kohlenstoff entsteht, was mit dem modernen Begriff des Radikals identisch ist. Als neuere Arbeit siehe Willstätter, Seitz und Bumm, B. **61**, 871 (1928).

Lehrbücher der organischen Chemie gefunden¹⁾. Zur Erklärung der Polarogramme von Benzaldehyd haben *M. Tokuoka*²⁾ und *J. W. Baker*³⁾ mit ähnlichen Annahmen gearbeitet.

Die Reduktion der Äthylenbindung verläuft oft ganz analog wie diejenige der Ketogruppe. So addieren manche ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Styrol, ein oder zwei Na-Atome pro Doppelbindung unter Bildung von Ionenverbindungen, ganz analog wie die Ketone. Es ist sehr wahrscheinlich, dass wie bei diesen ein einfacher negativ geladenes Radikal als Zwischenprodukt entsteht.

Desgleichen muss es auffallen, dass auch bei der Reduktion von Äthylenverbindungen sehr oft dimere Verbindungen als Nebenprodukte auftreten. *C. L. Wilson* und Mitarbeiter⁴⁾ haben, unseres Wissens als einzige, die Entstehung von dimeren Säuren bei der elektrochemischen Reduktion von Sorbinsäure und von Zimtsäure und ihren Homologen mit der Aufnahme von nur einem Elektron pro Doppelbindung und intermediärer Bildung eines Radikals erklärt. — In ähnlicher Weise haben *H. A. Laitinen* und *S. Wawzonek*⁵⁾ die Beobachtung, dass die polarographischen Stufen von Stilben und von anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen eine Neigung besitzen, die einem einelektronischen Prozess entspricht, trotzdem sicher zwei Elektronen pro Moleköl verbraucht werden, mit einem zweistufigen Mechanismus gedeutet.

Auch die hier wiedergegebenen polarographischen und elektrochemischen Ergebnisse sprechen mit Bestimmtheit dafür, dass sowohl die Carbonyl- als auch die Äthylenbindung, zum mindesten bei den α, β -ungesättigten Ketonen, in zwei einelektronischen Schritten reduziert werden.

Im folgenden soll nun der Versuch unternommen werden, ein Reaktionsschema aufzustellen, in das sich zum mindesten die einfacheren Beispiele ohne Zwang einordnen lassen. Es stimmt zum Teil mit der bei *Hammett*⁶⁾ aufgestellten Reaktionsfolge für die Anlagerung von Na an die Ketogruppe, zum Teil mit dem Schema von *Baker*⁷⁾ für das polarographische Verhalten von Benzaldehyd überein. Es enthält zur Vereinfachung manche Idealisierungen; so beschränkt es sich vollständig auf kinetische Vorstellungen und zieht Adsorptionsvorgänge an der Elektrodenoberfläche, deren Bedeutung nicht unterschätzt werden darf, nicht in Betracht⁸⁾:

¹⁾ Z. B. *L. P. Hammett*, Physical Organic Chemistry, International Chemical Series 1940.

²⁾ Collect. Trav. chim. Tchécosl. **7**, 392 (1935).

³⁾ Soc. **1940**, 692.

⁴⁾ Trans. Electrochem. Soc. **80**, 139, 156 (1941); **84**, 153 (1943); **88**, 77 (1945); Soc. **1941**, 874.

⁵⁾ Am. Soc. **64**, 1765 (1942). ⁶⁾ loc. cit.

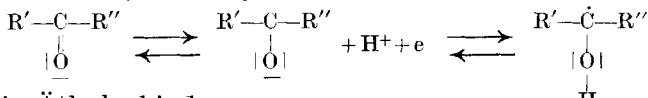
⁷⁾ loc. cit.

⁸⁾ Man kann sich aber vorstellen, dass sich alle Prozesse in der Adsorptionsschicht abspielen.

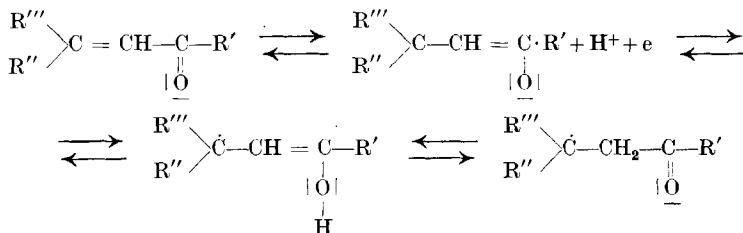
Die Aufnahme des ersten Elektrons erfolgt reversibel und schnell, diejenige des zweiten dagegen irreversibel und langsam¹⁾.

Der erste reversible und potentialbestimmende Schritt besteht aus der Reaktion

für die Carbonylbindung:



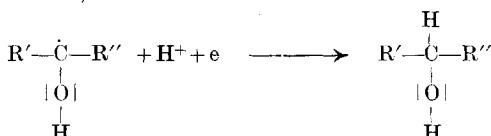
und für die Äthylenbindung:



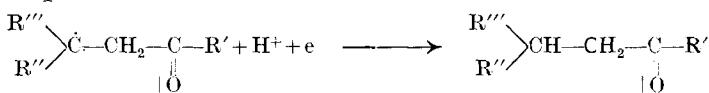
Das entstehende Radikal dimerisiert langsam¹⁾ und irreversibel. Dabei entsteht aus der Carbonylverbindung das Pinakon, aus dem ungesättigten Keton das dimere gesättigte Produkt, wobei die Kopplung am β -Kohlenstoff stattfindet.

Nach einfachen Überlegungen geht die Geschwindigkeitskonstante einer dem eigentlichen potentialbestimmenden Schritt folgenden, irreversiblen Reaktion nur als konstanter Summand in die Stufen-Gleichung ein²⁾. Die Stufe für den bei der Aufnahme des ersten Elektrons ablaufenden Prozess unterscheidet sich also nicht von derjenigen für einen vollständig reversiblen Vorgang; sie hat deshalb die Neigung, die einem einelektronischen Prozess entspricht, und verschiebt sich um 0,059 V pro p_{H} -Einheit, sofern die Geschwindigkeitskonstante selber nicht vom p_{H} abhängt.

Ist die Spannung genügend hoch, so nimmt das Radikal, bevor es dimerisieren kann, ein zweites Elektron auf:



und entsprechend:



¹⁾ Langsam im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Elektronenaufnahme, aber noch immer schnell gegenüber der Geschwindigkeit, mit der das Radikal von der Elektrode wegdiffundieren oder Nebenreaktionen erleiden könnte.

²⁾ Eine ausführliche Diskussion ist bei I. M. Kolthoff und J. J. Lingane, „Polarography“, zu finden.

Dieser Reaktionsschritt erfolgt aber langsam und irreversibel; die dabei entstehende Stufe ist also nicht durch thermodynamische Gleichgewichte, sondern durch die Kinetik der Elektronenaufnahme bestimmt. Die Anlagerung eines Protons übt deshalb keinen wesentlichen Einflus auf das Potential aus; somit wird die Lage der zweiten Stufe mehr oder weniger unabhängig vom p_H .

Mit steigendem p_H wird also nur der erste, reversible Schritt zu negativeren Potentialen verschoben; der zweite dagegen nicht, bis zuletzt bei einem anderen p_H , je nach der Verbindung, die beiden Elektronen beim gleichen Potential aufgenommen werden. Noch immer ist aber nur die Aufnahme des ersten Elektrons reversibel und potentialbestimmend; deshalb behält die Stufe die Neigung für einen einelektronischen Prozess bei und zeigt auch die p_H -Abhängigkeit des reversiblen Schrittes.

In alkalischer Lösung, wenn die Protonenkonzentration fast auf Null gesunken ist, liegt praktisch nur das primär entstehende Ion an der Elektrode vor, weshalb die Stufenlage unabhängig vom p_H wird.

Dieses Reaktionsschema steht in guter Übereinstimmung sowohl mit den polarographischen, als auch mit den elektrochemischen Resultaten. Selbst die im ersten Moment etwas undurchsichtige Beobachtung, dass die Reduktion bei einem p_H , bei dem die polarographische Stufe nicht mehr unterteilt ist, das dimere und das vollständig reduzierte Produkt nebeneinander liefern kann, lässt sich durch diesen Mechanismus deuten. Darauf soll etwas näher eingegangen werden.

Wenn sowohl die Dimerisation als auch die Aufnahme eines zweiten Elektrons durch das Radikal relativ langsame Prozesse sind, so müssen im Prinzip die beiden Reaktionsprodukte immer nebeneinander entstehen, in einem Mengenverhältnis, das von den Versuchsbedingungen, insbesondere von der Konzentration des Radikals an der Elektrodenoberfläche, abhängt. Die Geschwindigkeit der Dimerisation, einer bimolekularen Reaktion, wird sich nämlich viel stärker mit dessen Konzentration ändern als die Geschwindigkeit, mit der das monomere Produkt entsteht.

Bei der polarographischen Reduktion bleibt nun wegen der üblicherweise sehr kleinen Konzentration der reduzierbaren Substanz auch diejenige des Radikals immer sehr gering. Die Dimerisation wird deshalb praktisch gar nicht eintreten und jedes Radikal ein zweites Elektron aufnehmen. Dies bedeutet, dass die Stufe in alkalischer Lösung ungefähr die doppelte Höhe wie die Halbstufe in saurer Lösung besitzen muss¹⁾.

¹⁾ Die Diffusionskoeffizienten hängen etwas vom Medium ab, deshalb ist das Verhältnis der Stufenhöhen nicht genau 1 : 2.

An der grossen Elektrode dagegen ist wegen der Verwendung von konzentrierteren Lösungen und der starken Rührung die Stromdichte und infolgedessen die Konzentration des Radikals viel höher¹⁾. Die Geschwindigkeiten der Dimerisation und der Elektronenaufnahme werden vergleichbar, d. h. beide Produkte entstehen nebeneinander.

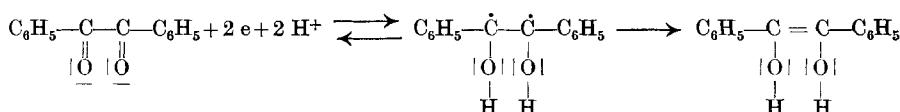
Es ist nach dieser Vorstellung vorauszusehen, dass mit steigender Stromdichte die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte sich zugunsten des Dimeren verschieben sollte²⁾. Nach der gleichen Überlegung sollte auch die Höhe der polarographischen Stufe bei diesen Verbindungen in alkalischer Lösung mit steigender Konzentration relativ abnehmen.

Wenn nun der Anteil des Dimeren mit der Stromdichte anwachsen sollte, so müsste bei höherem Elektronendruck, d. h. bei höherem Potential, die Bildung der monomeren Verbindung begünstigt werden. Die Abhängigkeit der quantitativen Zusammensetzung der Reduktionsprodukte des Benzophenons vom p_H könnte auf diese Weise erklärt werden. Da sich aber zugleich mit dem Potential das Medium ändert, kann auf dieses Resultat nicht allzu grosses Gewicht gelegt werden.

Systematische Untersuchungen über den Einfluss von Stromdichte und Potential³⁾ auf die Zusammensetzung der Reduktionsprodukte sind noch nicht angestellt worden. Die hier verwendete Elektrolysenzelle würde sich gut dazu eignen, da sie erlaubt, durch Wahl der Konzentration diese beiden Grössen unabhängig voneinander zu variiieren.

Die Verbindungen Benzil und *trans*-Dibenzoyläthylen lassen sich offensichtlich nicht in das Reaktionsschema einordnen; es muss ein anderer Mechanismus für ihre Reduktion angenommen werden:

Die Stufe des Benzils kommt bei jedem p_H durch die Aufnahme von je einem Elektron an jeder Carbonylbindung zustande. Das durch Vereinigung der beiden einsamen Elektronen und durch Protonenaufnahme entstehende Dienol lagert sich im Vergleich mit der Geschwindigkeit, mit der es von der Elektrode wegdiffundiert, nur langsam in Benzoin um⁴⁾:



¹⁾ Die Stromdichte war unter den üblichen Versuchsbedingungen bis 100mal grösser als an der Tropfelektrode.

²⁾ Die Resultate von Wilson scheinen in diese Richtung zu weisen. Da aber bei der von ihm verwendeten Anordnung sich mit der Stromdichte automatisch das Elektrodenpotential ändert, desgleichen auch die Stromausbeute, lässt sich der Einfluss der einzelnen Variablen nicht erkennen.

³⁾ Andere Variable, deren Einfluss zu untersuchen sehr aufschlussreich wäre, sind Temperatur und Zusammensetzung der Lösung.

⁴⁾ Das Enol selber ist nicht genügend aktiviert, um reduziert zu werden.

Auf diese Weise ist erklärt, warum einerseits keine Aufspaltung der Stufe in saurer Lösung erfolgt, anderseits in alkalischer Lösung keine zweite Stufe für die zweite Carbonylgruppe in der gleichen Lage wie diejenige von Benzoin erscheint, was sonst in Analogie zu Dibenzoylmethan und den oben diskutierten, entsprechenden Beispielen zu erwarten wäre. Die vorgeschlagene Deutung wird durch die Tatsache gestützt, dass Benzil, im Gegensatz zu anderen Ketonen, nur ein Na-Atom pro Ketogruppe addiert.

Bei *trans*-Dibenzoylähthylen scheinen beide Elektronen in einem Schritt gleichzeitig aufgenommen zu werden. Die Sonderstellung dieser Verbindung muss damit in Zusammenhang gebracht werden, dass bei ihr die Doppelbindung, im Gegensatz zu allen anderen hier untersuchten Verbindungen, unpolär ist.

Wenn auch die hier verwendeten Vorstellungen sich bei eingehender experimenteller Überprüfung zum Teil als unkorrekt erweisen können, so hofft doch der Autor, zum mindesten eine brauchbare Arbeitshypothese für weitere Untersuchungen über die elektrochemische Reduktion organischer Verbindungen aufgestellt zu haben.

Experimenteller Teil.

1. Substanzen.

Die untersuchten Substanzen waren teils im Handel erhältlich, teils wurden sie zuvorkommenderweise aus der Sammlung des chemischen Instituts der Universität Zürich zur Untersuchung überlassen, einzelne wurden auch vom Autor selber dargestellt. Sie wurden durch Umkristallisation oder Destillation gereinigt.

2. Lösungen.

Wegen der schlechten Löslichkeit der organischen Verbindungen in Wasser und der Trägerelektrolyte in Alkohol wurde ein Gemisch aus gleichen Volumenteilen Wasser und 96-proz. Alkohol als Lösungsmittel gewählt.

Es kamen Pufferlösungen, mit Salzzusätzen zur Erhöhung der Leitfähigkeit, von folgender Zusammensetzung zur Verwendung:

			pH
0,2-m. HCl		0,5-m. NaCl	1,3
0,4-m. sek. Na-Citrat	0,27-m. HCl	0,4-m. NaCl	4,9
0,4-m. sek. Na-Citrat	0,33-m. NaOH	0,4-m. NaCl	7,2
0,2-m. Borsäure	0,02-m. KOH	0,3-m. KCl ¹⁾	8,6
0,2-m. Borsäure	0,17-m. KOH	0,3-m. KCl	11,3 ²⁾

Alle Lösungen enthielten 0,01% Gelatine zur Unterdrückung von Maxima.

Das pH der Lösungen wurde potentiometrisch gegen die Normal-Kalomel-Elektrode, unter Zwischenschaltung eines Gefäßes mit gesättigter KCl-Lösung, bestimmt. Da wir kein rein wässriges Lösungsmittel vor uns haben, besitzen die pH-Werte nur relative Bedeutung. Für die hier durchgeföhrten Untersuchungen sind aber nur die pH-Unterschiede von Interesse.

¹⁾ KH₂BO₃ ist in Alkohol besser löslich als NaH₂BO₃.

²⁾ Für Benzil wurde ein alkalischer Ammoniapuffer verwendet, da diese Verbindung mit Borsäure einen Komplex bildet. Siehe R. Pasternak, Helv. **30**, 1984 (1947).

3. Polarographische Messungen.

Die Polarogramme wurden mit einem in der Werkstatt des physikalisch-chemischen Instituts der Universität Zürich gebauten Polarographen aufgenommen.

Die Charakteristika der verwendeten Anordnung waren die folgenden: Hg-Druckhöhe der Tropfelektrode: 78 cm, Tropfzeit in 0,1-m. NaNO_3 : 3,57 Sekunden, ausfliessende Hg-Menge: 1,79 mg/Sekunde. Das zur Verfügung stehende Spiegelgalvanometer hatte die Empfindlichkeit von $1,65 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ und eine Periode von 9,5 Sekunden. Diese ist in bezug auf die Tropfzeit der Kapillaren, die selber nicht kleiner als 3 Sekunden sein soll, zu kurz, da durch das Abtropfen des Hg relativ grosse Zacken in den Kurven entstehen. Die Bestimmung von n , der Zahl der am potentialbestimmenden Schritt beteiligten Elektronen, aus der Stufenform wird deshalb ungenau. Auch die Genauigkeit bei der Messung des Halbstufenpotentials leidet etwas darunter.

Es wurde in einem Thermostaten bei der Temperatur von $25^\circ \pm 0,5^\circ$ gearbeitet. Die Polarogramme wurden jeweils bei zwei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen (0,0005 und 0,002-m., sofern die Löslichkeit die letztere Konzentration erlaubte). Sowohl die Halbstufenpotentiale als auch die Stufenhöhen waren mit wenigen Ausnahmen (s. oben) mit der hier als genügend erachteten Genauigkeit von 0,02 V im Halbstufenpotential und 5% für die Stufenhöhe reproduzierbar.

4. Präparative Reduktion.

a) Apparatur und Arbeitsweise.

Die hier verwendete Apparatur stimmt bis auf einige Einzelheiten mit der von J. J. Lingane²⁾ entwickelten überein. In Fig. 5 ist sie schematisch wiedergegeben; eine nähere Beschreibung ist hier kaum notwendig.

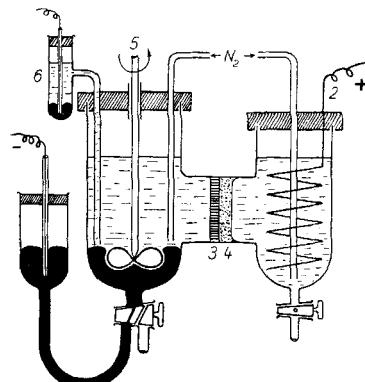


Fig. 5.
Elektrolysenzelle.

1 = Hg-Kathode, 2 = Anode aus Silberdraht, 3 = Glasfilterplatte, 4 = Agar-Agar-Schicht, 5 = Rührer, 6 = Vergleichselektrode (Kalomel).

Gegenüber der Anordnung von Lingane sind zwei etwas wichtigere Änderungen angebracht, die kurz besprochen werden sollen.

1. Als Diaphragma dient eine ganz grobe Glasfilterplatte, die mit 1-proz. Agar-Agar in gesättigter KCl-Lösung ausgegossen ist. Auf diese Weise ist die Vermischung von Kathoden- und Anodenflüssigkeit vollständig verhindert und doch eine gute Leitfähigkeit.

¹⁾ Im allgemeinen ist eine höhere Empfindlichkeit des Galvanometers vorteilhaft.

²⁾ Am. Soc. **67**, 1916 (1945) und dort zitierte Arbeiten.

keit gewährleistet. Dies erlaubt auch, als Anodenflüssigkeit eine einfach normale wässrige KCl-Lösung zu verwenden, die nur von Zeit zu Zeit, zusammen mit der Agar-Agar-Schicht, erneuert werden muss.

Lingane verwendet nur eine Filterplatte als Diaphragma oder arbeitet überhaupt ohne Trennung der beiden Räume. Trotz ihrer Einfachheit ist diese letztere Anordnung im allgemeinen nicht zu empfehlen, da mit der Möglichkeit von Oxydationsprozessen an der Anode zu rechnen ist.

2. Am besten hat sich als Anode ein dicker, zu einem Zylinder aufgewickelter Silberdraht, wie es *Lingane* für seine Anordnung ohne Diaphragma angibt, bewährt¹⁾. Quecksilber als Anode zu verwenden, hat sich hier nicht als günstig erwiesen, da sich bald eine zusammenhängende Schicht von Quecksilberchlorid oder -oxyd mit grossem elektrischem Widerstand bildete.

Die Arbeitsweise, die in grossen Zügen derjenigen von *Lingane* entspricht, ist die folgende:

In den Kathodenraum wird die Grundlösung gebracht (50 cm³ der wässrigen Pufferlösung + 40 cm³ Alkohol), die aber die zu reduzierende Substanz noch nicht enthält, und gereinigter Stickstoff während 15 Minuten durch Kathoden- und Anodenraum zur Entfernung des reduzierbaren Sauerstoffs geleitet. Dann wird, unter standigem Durchleiten von Stickstoff während des ganzen Experiments, das Quecksilber durch Offnen des Dreiweghahnes in den Kathodenraum gebracht, das Rührwerk in Betrieb gesetzt und eine so hohe Spannung an die Zelle gelegt, dass das Kathodenpotential, ganz nahe an der Hg-Fläche mit der Kalomel-Vergleichselektrode gemessen, um etwa 0,3—0,4 V höher als das Halbstufenpotential der zu reduzierenden Verbindung ist. Nachdem der elektrische Strom, der von der Reduktion von Verunreinigungen und Spuren von Sauerstoff herriehrt, unter 1 mA gesunken ist (dies erforderte im allgemeinen nur wenige Minuten), wird das Kathodenpotential auf einen Wert etwa 0,1—0,2 V über dem Halbstufenpotential der Verbindung gesenkt und diese, in ein wenig Alkohol gelöst, durch ein im Deckel angebrachtes Trichterchen²⁾ zugegeben (es wurden im gesamten 10 cm³ zum Lösen und Nachspülen verwendet, bei schwer löslichen Stoffen wurde der Alkohol zum Teil durch Aceton ersetzt). Die Menge des dabei in die Lösung gelangenden Sauerstoffs ist nur gering; die für seine Reduktion benötigte Elektrizitätsmenge konnte vernachlässigt werden.

Mit einsetzender Reduktion sinkt das Kathodenpotential sofort sehr stark ab. Durch Nachstellen der Aussenspannung wird es auf seinem Wert über dem Halbstufenpotential festgehalten und die Elektrolyse so lange fortgeführt, bis die Stromstärke auf ungefähr 1 mA gesunken ist. Dann wird die Lösung zur Kontrolle polarographisch auf die Vollständigkeit der Reduktion geprüft und, falls noch unveränderte Substanz in der Lösung anwesend ist, ihre Konzentration aus dem Polarogramm geschätzt und eine entsprechende Korrektur bei der Berechnung des Elektronenverbrauches pro Molekel angebracht³⁾.

Bei den hier durchgeföhrten Elektrolysen stieg das pH der Lösung im Laufe der Reaktion ein wenig — die Pufferkapazität der Lösung war etwas klein im Vergleich mit dem Protonenverbrauch —, doch störte dies nicht weiter. Eine Aussenspannung bis 40 V war erforderlich, da der elektrische Widerstand wegen des relativ grossen Abstandes der Elektroden und der nicht allzu guten Leitfähigkeit der Lösungen ziemlich gross war.

Je nach dem Elektronenverbrauch und dem Molekulargewicht der Verbindungen betrug die Einwage 0,1—0,2 g. Diese Menge ist etwas klein für die präparative Aufarbeitung. Sie konnte aber teils wegen der schlechten Löslichkeit der meisten untersuchten Verbindungen in 50-proz. Alkohol nicht überschritten werden, teils wurde sie auch deshalb so gewählt, um die für eine Messung benötigte Zeit⁴⁾ nicht unnötig zu ver-

¹⁾ Die Regeneration des Drahtes erfolgt jeweils nach einigen Elektrolysen durch Schaltung gegen einen Zn-Stab und Stehenlassen in einer ZnSO₄-Lösung. Das Kathoden-Quecksilber ist ohne gründliche Reinigung wiederholt verwendbar.

²⁾ Der Übersichtlichkeit halber ist es in der Figur weggelassen.

³⁾ Eine Wiederaufnahme der Elektrolyse führt oft zu falschen Werten.

⁴⁾ Ca. 2 Stunden.

längern. Die Stromstärke kann nämlich bei höherer Konzentration der Substanz nicht entsprechend erhöht werden, da bei der Überschreitung eines durch die Ausmasse der Apparatur gegebenen Grenzwertes ein zu grosser Stromverbrauch, wohl infolge von lokaler Wasserstoffentwicklung, resultieren kann.

Die Reduktion jeder Verbindung wurde mindestens einmal wiederholt. Der Elektronenverbrauch stimmte im allgemeinen bei den beiden Messungen mit weniger als 5% Abweichung überein.

b) Präparative Aufarbeitung.

Die präparative Aufarbeitung bereitete verhältnismässig wenig Schwierigkeit. Der bei manchen Substanzen entstehende Niederschlag wurde abfiltriert, der Alkohol im Vakuum aus der Lösung entfernt — falls diese sauer war, nach Abpufferung mit Hydrogen-carbonat — und diese dann ausgeäthert. Der Äther wurde nach dem Trocknen vertrieben und der Rückstand zur Kontrolle gewogen. Flüssige Produkte wurden der Vakuumdestillation im Kugelrohr unterworfen, feste nach Bestimmung ihres Schmelzpunktes durch Umkrystallisation gereinigt. Die so isolierten Substanzen wurden je nach ihren Eigenschaften anhand des Schmelzpunktes, wenn die Verbindung erhältlich war des Mischschmelzpunktes, und durch Überführung in ein Derivat identifiziert.

Die präparativen Untersuchungen wurden nur halbquantitativ durchgeführt und nur die Hauptprodukte isoliert, da einerseits die quantitative Durchführung unverhältnismässig viel mehr Zeit erfordert hätte, anderseits wegen der kleinen Einwagen die Erfassung der nur in geringen Mengen entstehenden Nebenprodukte sehr schwer gewesen wäre.

c) Zusammenstellung der Resultate.

In der folgenden Zusammenstellung der Resultate in Stichworten wird ein Produkt mit „quantitativ“ bezeichnet, wenn der Schmelzpunkt des Rohproduktes nur wenige Grade unter demjenigen der reinen Substanz lag. Wenn nichts weiter bemerkt ist, bildet zwar die beschriebene Verbindung das Hauptprodukt — die Ausbeute an reiner Substanz betrug meistens mehr als die Hälfte der Einwage — doch treten auch noch nicht kry stallisierende Anteile in geringeren Mengen auf.

Als Abkürzungen werden verwendet:

E. = Elektronenverbrauch pro Moleköl.

Smp. = Schmelzpunkt. Der Schmelzpunkt nach Literaturangaben wird in Klammern beigefügt, für bekanntere Verbindungen ohne Literaturzitat.

M. Smp. = Mischschmelzpunkt, der keine Depression gegenüber der reinen Substanz zeigt.

Den Angaben wird immer das pH der Lösung, in der die Reduktion durchgeführt wurde, vorangestellt.

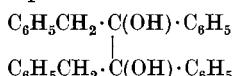
Gesättigte Ketone.

Benzil.

- a) pH 1,3 E. = 2,15¹⁾. Produkt: quantitativ Benzoin, Smp. 129° (130), M. Smp.
- b) pH 8,6 E. = 2,10. Produkt: quantitativ Benzoin.

Benzoin.

- a) pH 8,6 E. = 2,0. Produkt: quantitativ Hydrobenzoin, Smp. 132° (134), M. Smp.²⁾.
- b) pH 1,3 E. = 4,5. Isolierte Substanz: flache, farblose Nadeln aus Alkohol, mit grüner Farbe in H₂SO₄ löslich. Smp. 209—11°. Sie ist wahrscheinlich die Verbindung



die mit den gleichen Eigenschaften und dem Smp. 213° von A. Blank³⁾ beschrieben ist.

¹⁾ Es ist fraglich, ob die Abweichung vom theoretischen Wert 2,0 nur durch experimentelle Ungenauigkeit bedingt ist.

²⁾ Eigenartigerweise entsteht kein Isohydrobenzoin.

³⁾ A. 248, 11 (1888).

Das Auftreten dieser Verbindung ist wohl so zu erklären, dass sie sich aus Desoxybenzoin, das selber aus dem Primärprodukt Hydrobenzoin in saurer Lösung durch Wasserabspaltung hervorgeht, bildet. Durch diese Reaktionsfolge allein lässt sich aber der Elektronenverbrauch von 4,5 nicht deuten.

Benzophenon.

a) p_{H} 1,3 E. = 1,15¹⁾. Produkt: quantitativ Benzpinakon, identifiziert durch Smp. 192° (188) und Überführung in Benzpinakolin, Smp. 180° (179)²⁾.

b) p_{H} 4,9 E. = 1,75. Produkte: 1. Benzpinakon, ca. 25% (= schwerlöslicher Anteil). 2. Benzhydrol, Smp. 67° (68), M. Smp.

Der Stromverbrauch entspricht ungefähr der mengenmässigen Zusammensetzung des Reaktionsproduktes.

c) p_{H} 8,6 E. = 1,90. Produkte: Benzhydrol und ganz geringe Mengen von Benzpinakon.

Benzaldehyd.

a) p_{H} 1,3 E. = 1,2. Produkt: Hydrobenzoin, Smp. 132° (134) M. Smp.

b) p_{H} 8,6 E. = 1,5. Produkte: 1. Hydrobenzoin, 2. Benzylalkohol, identifiziert durch Phenylurethan, Smp. 76° (78).

Dibenzoylmethan.

p_{H} 4,9 E. = 1,05. Eine Verbindung vom Smp. 200°, die in allen Lösungsmitteln schwer löslich ist, wurde isoliert. Gelbe Nadeln aus Benzol.

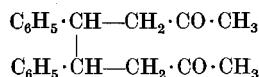
Ungesättigte Ketone.

Dibenzoyläthylen.

p_{H} 4,9 E. = 2,05 (*cis*), 2,0 (*trans*). Produkt: quantitativ Dibenzoyläthan, Smp. 143° (143), M. Smp.

Benzalaceton.

a) p_{H} 1,3 E. = 1,15. Produkt:



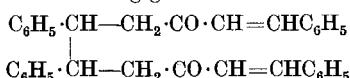
identifiziert durch Smp. 160° (161) und Phenylhydrazon (schmilzt unscharf bei 190—95°, wie nach Literaturangaben)³⁾.

b) p_{H} 8,6 E. = 1,55. Produkte: 1. Das gleiche wie in saurer Lösung; 2. Benzylaceton. Flüssig, charakteristischer Fruchtäthergeruch. Derivat: Semicarbazone, Smp. 142° (143)⁴⁾.

Dibenzalaceton.

Entsprechend den schlecht reproduzierbaren Polarogrammen sind auch die elektro-chemischen Resultate nicht eindeutig.

a) p_{H} 1,3 E. = 1,8. Eine schwer lösliche Verbindung vom Smp. 205° wurde isoliert, die in H_2SO_4 mit roter Farbe in Lösung geht. In der Literatur wird die Verbindung



mit diesen Eigenschaften beschrieben (Smp. 208°)⁵⁾.

b) p_{H} 4,9. Das Potential wurde über dem Halbstufenpotential der zweiten Stufe festgehalten. E. = 2,3. Produkte: 1. Das gleiche wie bei p_{H} 1,3. 2. Dibenzylaceton.

¹⁾ Da die Stufe sehr nahe bei derjenigen des Wasserstoffs liegt, wird möglicherweise zugleich etwas Wasserstoff entwickelt, deshalb der zu grosse Elektronenverbrauch. Diese Interpretation hat auch bei den anderen Beispielen eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich.

²⁾ Zagoumenny, Bl. [2] 34, 329 (1880).

³⁾ C. Harries und G. Eschenbach, B. 29, 380 (1896).

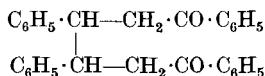
⁴⁾ A. Klages, B. 37, 2313 (1904).

⁵⁾ W. Borsche und J. Wolleman, B. 45, 3719 und 3746 (1912).

Flüssig. Derivat: Oxim, Smp. 92° (92—96)¹⁾. Wahrscheinlich entsteht primär Benzylbenzylaceteton, das aber sofort zu Dibenzylaceteton weiter reduziert wird.

Benzalacetophenon.

a) pH 1,3 E. = 1,05. Produkt: wahrscheinlich



Sehr schwer lösliche Verbindung. Feine Nadeln aus Benzol. Smp. 269°. Diese Substanz ist in der Literatur mit den gleichen Eigenschaften und dem Smp. 267° beschrieben¹⁾.

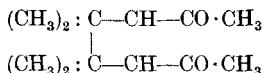
b) pH 8,6 E. = 1,7. Produkte: 1. Das gleiche wie in saurer Lösung; 2. Benzylacetophenon, identifiziert durch Smp. 70° (72) und Oxim, Smp. 83° (82 oder 87)²⁾.

Äthylidenacetophenon.

pH 1,3 E. = 1,15. Da in der Literatur keine Reduktionsprodukte der Verbindung beschrieben sind, wurde auf eine nähere Untersuchung der nicht einheitlichen Produkte verzichtet.

Mesityloxyd.

a) pH 1,3 E. = 1,1. Reaktionsprodukt nicht einheitlich. Isoliert wurde die Verbindung



die einen typischen, campherähnlichen Geruch besitzt. Derivat: Monoxim, Smp. 155° (156)¹⁾.

b) pH 8,6 E. = 0,9. Flüchtige Reaktionsprodukte, die nicht gefasst werden konnten.

Zusammenfassung.

Kombinierte polarographische und elektrochemisch-präparative Untersuchungen haben zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Aus der Höhe der polarographischen Stufe kann mit Zuverlässigkeit der Elektronenverbrauch pro Molekel abgeschätzt werden.

2. Bei in 1,2-Stellung ungesättigten Ketonen ruft immer die Äthylenbindung die erste Stufe im Polarogramm hervor.

3. Sowohl die Carbonyl- als auch die Äthylenbindung werden in zwei einelektronischen Schritten reduziert, wobei als Zwischenprodukt ein Radikal entstehen muss.

Ein möglicher Mechanismus für den Reduktionsverlauf wurde dargestellt und diskutiert.

Der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiete der Chemie bin ich für die Erteilung eines Stipendiums, das mir die Durchführung der vorliegenden Arbeit ermöglichte, sehr verpflichtet. — Herrn Max Hochweber sei für wertvolle Ratschläge im Zusammenhang mit der präparativen Arbeit herzlichst gedankt.

Vor allem aber ist es mir ein Bedürfnis, an dieser Stelle nochmals meines vor kurzem verstorbenen, hochverehrten Lehrers, Herr Prof. Dr. H. v. Halban, der mir stets die wohlwollendste Förderung zuteil werden liess, in tiefer Dankbarkeit zu gedenken.

Zürich, Chemisches Institut und Physikalisch-chemisches
Institut der Universität.

¹⁾ W. Borsche und J. Wollemann, B. 45, 3719 und 3746 (1912).

²⁾ W. Wislicenus, A. 302, 202 (1898); W. Schneidewind, B. 21, 1323 (1888).