

125. Zur Kenntnis des Kohlenstoffringes.

47. Mitteilung¹⁾.

Über die Reduktionspotentiale der 2,6-Polymethylen-benzochinone

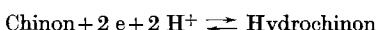
von V. Prelog, O. Häfliger und K. Wiesner.

(19. III. 48.)

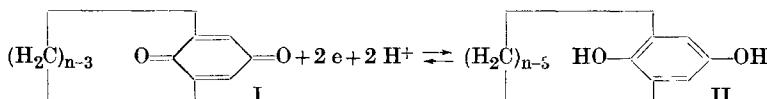
Die Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften der vielgliedrigen alicyclischen Verbindungen von der Ringgliederzahl zeigt oft einen unerwarteten Gang, indem bei den Verbindungen mit einer mittleren Zahl von Ringgliedern Maxima oder Minima auftreten²⁾. Da gerade in diesem Gebiet — bei 9- bis 12-gliedrigen Ringen — meistens auch die Ringbildungstendenz ein sehr scharfes Minimum besitzt, waren bis vor kurzem die für eine eingehendere Untersuchung dieser Erscheinung wichtigen Ringhomologen sehr schlecht zugänglich. Nachdem inzwischen ein ausgiebiges Verfahren zur Herstellung solcher Verbindungen ausgearbeitet wurde³⁾, konnte das Problem von neuem in Angriff genommen werden.

Um den Einfluss der Ringgliederzahl auf die Eigenschaften ringhomologer Verbindungen besser kennen zu lernen, schien uns unter anderem auch die Untersuchung der vor kurzem beschriebenen m-Polymethylen-benzol-Derivate⁴⁾ lohnend, weil die Konstellation des vielgliedrigen Ringes in diesen Verbindungen besser definiert ist als bei rein alicyclischen Derivaten.

Zum Studium des Einflusses von Substituenten auf das chemische Verhalten sind die sehr gut untersuchten Reaktionsgleichgewichte vom Typus



wertvoll, welche durch ihre Redoxpotentiale charakterisiert werden können. Wir haben deshalb den Einfluss der Grösse der Polymethylen-Brücke auf die Redoxpotentiale der Systeme



bestimmt, wobei n von 9—19 variiert wurde.

¹⁾ 46. Mitt. Helv. **31**, 870 (1948).

²⁾ Vgl. z. B. L. Ruzicka und G. Giacomello, Helv. **20**, 548 (1937); L. Ruzicka, Pl. A. Plattner und H. Wild, Helv. **28**, 613 (1945).

³⁾ V. Prelog, L. Frenkiel, M. Kobelt und P. Barman, Helv. **30**, 1741 (1947); M. Stoll und J. Hulstkamp, Helv. **30**, 1815 (1947); M. Stoll und A. Rouvé, Helv. **30**, 1822, 1837 (1947).

⁴⁾ V. Prelog und K. Wiesner, Helv. **30**, 1465 (1947).

Zur Bestimmung der Redoxpotentiale haben wir die polarographische Methode gewählt, weil sie auf bequeme Weise und, was für uns besonders wichtig war, mit kleinen Substanzmengen zu arbeiten gestattet.

O. H. Müller und *J. P. Baumberger*¹⁾ haben gezeigt, dass die polarographisch gemessenen Halbstufenpotentiale der gut gepufferten Lösungen von Chinonen, Hydrochinonen oder Gemischen von beiden, praktisch identisch sind mit elektrometrisch gemessenen Redoxpotentialen²⁾. Der Nachteil der geringeren Genauigkeit der polarographischen Bestimmung der Redoxpotentiale hat uns nicht gestört, da die gemessenen Effekte weit ausserhalb der Fehlergrenze der Methode liegen.

Wegen der geringen Löslichkeit konnten wir nicht in wässrigeren Lösungen arbeiten. Nach einigen Vorversuchen haben wir uns für eine Grundlösung aus 4 Volumenteilen Alkohol, 1 Volumenteil Eisessig und 5 Volumenteilen Wasser entschieden. Dieses Gemisch ist gut gepuffert, zeigt ein genügend grosses Lösungsvermögen und besitzt dabei noch eine befriedigende Leitfähigkeit³⁾. Um einen Vergleich mit den in anderen Lösungsmitteln gemessenen Redoxpotentialen zu erleichtern, haben wir in derselben Grundlösung das Halbstufenpotential von p-Benzochinon (a in Fig. 2) gemessen und zu +0,265 V gefunden. Das entspricht einem Halbstufenpotential bei p_{H} 2,55 in wässriger Lösung. Einen praktisch gleichen Wert von p_{H} 2,56 erhielten wir bei der direkten Bestimmung mit einer Glaselektrode.

Um sicher zu sein, dass die Halbstufenpotentiale auch in unserem speziellen Fall mit den Redoxpotentialen identisch sind, bestimmten wir auch die Halbstufenpotentiale von anodischen Oxydationsstufen einiger 2,6-Polymethylen-hydrochinone II. Die gefundenen Werte stimmten mit jenen bei der kathodischen Reduktion der entsprechenden Chinone innerhalb der Fehlergrenzen überein. Dort, wo die 2,6-Polymethylen-hydrochinone nicht hergestellt worden waren, wurde die Reversibilität der polarographischen Reaktion dadurch bewiesen, dass man zu der Lösung des Chinons etwas Palladium-Kohle hinzufügte und durch die Suspension Wasserstoff durchleitete. Die kathodische Stufe des Chinons geht dabei in eine kombinierte katho-

¹⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung von *O. H. Müller*, Chem. Rev. **24**, 95 (1939) und in *A. Weissberger*, Physical Methods of Organic Chemistry, New York 1946, Vol. II, S. 1148.

²⁾ Es ist dabei zu berücksichtigen, dass wir die Halbstufenpotentiale auf die 1-n.Kalomel-Elektrode beziehen, wie es bei polarographischen Messungen üblich ist. Die in der Literatur angegebenen Redoxpotentiale sind meistens auf die Wasserstoff-Elektrode bezogen und liegen deshalb um 0,282 V positiver.

³⁾ Über die Korrekturen, welche wegen des Widerstandes der Grundlösung angebracht werden müssen, vgl. den experimentellen Teil.

disch-anodische Stufe des Gemisches Chinon-Hydrochinon über, während das Halbstufenpotential unverändert bleibt (Fig. 1; die beobachteten Halbstufenpotentiale müssen noch wegen des Widerstandes der Grundlösung korrigiert werden; vgl. den experimentellen Teil).

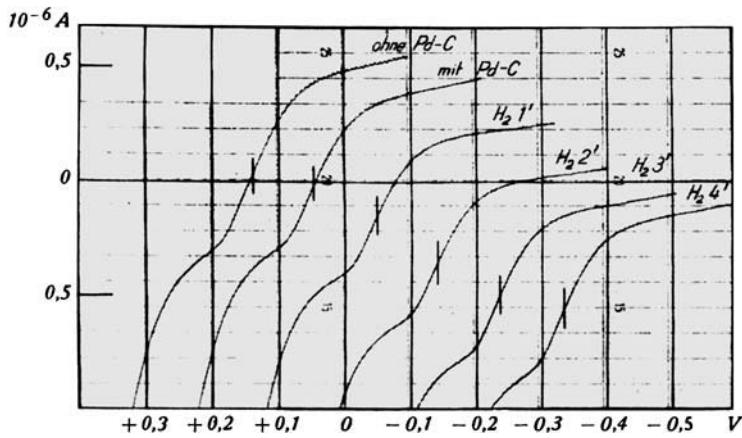


Fig. 1.

2,6-Heptadecamethylen-benzochinon, $t=18^\circ$, $c=2,26 \cdot 10^{-4}$ m. Der Nullpunkt der Potential-skala gilt für die erste Kurve; die Nullpunkte der weiteren Kurven sind um je $0,096$ V verschoben.

Um den Einfluss der Substitution in 2,6-Stellung des p-Benzochinons mit gesättigten Kohlenwasserstoff-Resten auf das Halbstufenpotential zu bestimmen, wurden unter gleichen Bedingungen

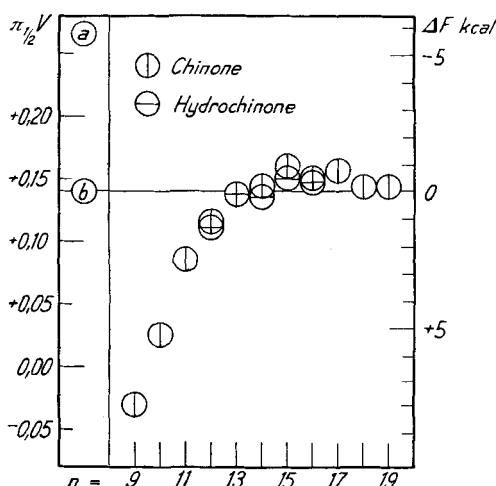


Fig. 2.

2,6-Polymethylen-benzochinone und -hydrochinone: Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von der Ringgliederzahl.

wie bei den 2,6-Polymethylen-benzochinonen die Halbstufenpotentiale der kathodischen Reduktion von 2,6-Dimethyl- und 2,6-Diäthylbenzochinon¹⁾ (b in Fig. 2) bestimmt.

In Fig. 2 ist die Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale der 2,6-Polymethylen-benzochinone und 2,6-Polymethylen-hydrochinone von der Grösse des vielgliedrigen Ringes dargestellt. Man kann daraus ersehen, dass die Halbstufenpotentiale der 2,6-Polymethylen-Derivate praktisch gleich denjenigen der 2,6-Dialkylbenzochinone sind, solange der vielgliedrige Ring mehr als 13 Ringglieder besitzt. Bei kleineren Ringen werden die Halbstufenpotentiale immer negativer, die relative Stabilität der Chinone gegenüber den Hydrochinonen wird grösser.

Eine analoge Abhängigkeit von der Ringgrösse zeigen auch die Halbstufenpotentiale der anodischen Oxydation von 2,6-Polymethylen-4-amino-phenolen. Sie liegen um ca. 0,160 V positiver als diejenigen der Chinone und Hydrochinone (Fig. 3); die Änderungen durch die Polymethylen-Brücke, bezogen auf das Halbstufenpotential des 2,6-Diäthyl-4-amino-phenols als Bezugsverbindung, sind jedoch innerhalb der Fehlergrenzen in beiden Gruppen von Verbindungen gleich, wie auch bei der Ähnlichkeit der beiden polarographischen Reaktionen zu erwarten war.

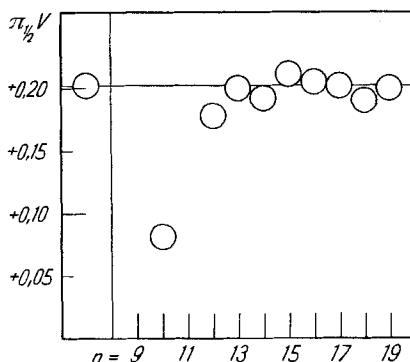


Fig. 3.

2,6-Polymethylen-4-amino-phenole: Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von der Ringgliederzahl.

In Fig. 2 sind neben den Halbstufen- bzw. Redoxpotentialen auch die nach der Formel

$$\Delta F = (0,140 \cdot \pi_v/2) \cdot 46 \text{ kcal}$$

berechneten Änderungen der freien Energien²⁾ angegeben, wobei als Bezugsverbindungen mit der willkürlich angenommenen

¹⁾ Hergestellt nach *E. Ch. S. Jones* und *J. Kenner*, Soc. 1931, 1852.

²⁾ Vgl. dazu z. B. *G. E. K. Branch* und *M. Calvin*, The Theory of Organic Chemistry, New York 1941, S. 304.

freien Energie gleich Null die 2,6-Dialkyl-benzochinone mit dem Reduktionspotential + 0,140 V dienten. Bemerkenswert ist die Grösse der durch die kleineren Polymethylen-Brücken verursachten Änderungen, welche mehrere kcal/Mol betragen. Es sei noch erwähnt, dass die Kalottenmodelle der 2,6-Polymethylen-benzochinone und -hydrochinone bis auf die Modelle der niedrigsten Glieder der Reihe, welche einen 9-Ring enthalten, spannungslos aufgebaut werden können.

Da die Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften der vielgliedrigen Ringverbindungen von der Ringgrösse in unserem Laboratorium von verschiedenen Standpunkten aus weiter untersucht wird, wollen wir die theoretische Diskussion auf einen späteren Zeitpunkt verlegen.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York für das Fellowship, welches dem einen von uns (K.W.) die Beteiligung an dieser Arbeit ermöglichte.

Experimenteller Teil¹⁾.

Für die Messungen der Stromspannungskurven stand ein *Sargent Polarograph Modell XX*²⁾ zur Verfügung. Es wurde mit einer Empfindlichkeit von $0,112 \cdot 10^{-6}$ A cm⁻¹ und einer mittleren Dämpfung (Nr. 3) gearbeitet. Die Messungen wurden in einem Gefäss nach *M. Kalousek*³⁾ mit getrennter 1-n. Kalomelektrode als Bezugselektrode ausgeführt. Die für die ganze Untersuchung verwendete stumpfe Kapillare besass folgende Dimensionen und Konstanten: Länge 85 mm, äusserer Durchmesser 5,25 mm, Radius der Kapillaröffnung $q = 30,2 \pm 0,4 \mu$ (bestimmt nach der Tropfengewichtsmethode⁴⁾), Druck in cm Quecksilbersäule, der eine Ausströmungsgeschwindigkeit von 1 mg Quecksilber in 1 Sekunde erzeugt, $z = 27,7 \pm 0,1$ (bestimmt unter Berücksichtigung des kapillaren Gegendruckes des Quecksilbers in destilliertem Wasser im Gleichgewicht mit Luft⁴⁾).

Zur Herstellung der Lösungen wurden die Substanzen in einem 10 cm³ Messkolben in 4 cm³ Feinsprit gelöst und mit einem Gemisch aus 1 Volumenteil Eisessig mit 5 Volumenteilen Wasser aufgefüllt. Die verwendeten Lösungen waren $2-4 \cdot 10^{-4}$ m., womit bei der gewählten Empfindlichkeit eine gut ausmessbare Stufenhöhe erhalten wurde.

Der gelöste Luftsauerstoff wurde mit einem Stickstoffstrom ausgetrieben. Wegen der verhältnismässig grossen Löslichkeit von Sauerstoff in der verwendeten Grundlösung musste der Stickstoff während 20—30 Minuten durchgeleitet werden. Um Konzentrationsänderungen zu verhindern, leiteten wir den Stickstoff durch eine vorgeschaltete Waschflasche mit Grundlösung durch.

Wegen des hohen Widerstandes des verwendeten Lösungsmittelgemisches mussten die gemessenen Halbstufenpotentiale auf den Potentialabfall in der Lösung korrigiert

¹⁾ Über die Ausführung polarographischer Messungen vgl. *J. Heyrovsky*, Polarographie, Wien 1941; *I. M. Kolthoff* und *J. J. Lingane*, Polarography, New York 1941; *O. H. Müller* in *A. Weissberger*, Physical Methods of Organic Chemistry, New York, Vol. II, 1946, S. 1115.

²⁾ Vgl. *J. J. Lingane*, Ind. Eng. Chem. Anal. **18**, 734 (1946).

³⁾ Collect. trav. chim. Tchécoslov. **11**, 469 (1939).

⁴⁾ *O. H. Müller*, Am. Soc. **66**, 1019 (1944).

werden¹⁾. Der Widerstand der Zelle: Quecksilber-Tropfkathode/Grundlösung/1-n. Kaliumchlorid-Lösung/Kalomel/Quecksilberanode wurde mit Hilfe einer *Philips* Universalmessbrücke Philoskop in Verbindung mit einem Niederfrequenzoszillatator (50 und 1000 Hz) bestimmt. Bei kleinen Tropfgeschwindigkeiten war der kleinste Widerstand vor dem Abfallen des Quecksilbertropfens, der leicht gemessen werden kann, $R_k = 27,1 \pm 0,4 \cdot 10^3 \Omega$. Da man in der Polarographie die mittlere Stromstärke misst, ist für die Korrektur der mittlere Widerstand massgebend, der nach der theoretischen Ableitung von *D. Ilković*²⁾ $R_m = 4/3 R_k = 36,1 \pm 0,5 \cdot 10^3 \Omega$ beträgt. Daraus ergibt sich eine Korrektur von $0,0360 \pm 0,0005 \text{ mV}/10^{-6} \text{ A}$, mit welcher alle in dieser Abhandlung angegebenen Halbstufenpotentiale korrigiert sind.

Die Messergebnisse sind in den folgenden Tabellen 1—3 zusammengestellt.

Tabelle 1.
2, 6-Polymethylen-benzochinone I.

n	t° C	c · 10 ⁴	$\pi_{1/2} = E (\pm 0,010) \text{ V}$
9	21	3,41	- 0,029
10	20	3,69	+ 0,026
11	21,5	3,27	+ 0,086
12	21	4,33	+ 0,117
13	21	3,97	+ 0,139
14	21	0,725	+ 0,143
15	20	2,20	+ 0,160
16	21	2,68	+ 0,151
17	20	3,04	+ 0,158
18	22	2,95	+ 0,144
19	21,5	3,04	+ 0,144

Benzochinon³⁾: 21°; c = $3,09 \cdot 10^{-4}$; $\pi_{1/2} = + 0,265 \text{ V}$

2,6-Dimethyl-benzochinon³⁾: 21°; c = $2,58 \cdot 10^{-4}$; $\pi_{1/2} = + 0,140 \text{ V}$

2,6-Diäthyl-benzochinon³⁾: 20°; c = $4,08 \cdot 10^{-4}$; $\pi_{1/2} = + 0,140 \text{ V}$.

Tabelle 2.
2, 6-Polymethylen-hydrochinone II

n	t° C	c · 10 ⁴	$\pi_{1/2} = E (\pm 0,010) \text{ V}$
12	20	4,66	+ 0,111
13	22	3,04	+ 0,139
14	21	3,26	+ 0,136
15	21	2,82	+ 0,151
16	21	3,37	+ 0,147

¹⁾ Vgl. *O. H. Müller*, Chem. Rev. **24**, 100 (1939).

²⁾ Collect. trav. chim. Tchécoslov. **4**, 482 (1932).

³⁾ Die Maxima, welche bei diesen Verbindungen an den Stromspannungskurven auftreten, wurden durch Zugabe einiger Tropfen 0,5-proz. Gelatine-Lösung unterdrückt.

Tabelle 3.
2, 6-Polymethylen-4-amino-phenole.

n	t^0 C	$c \cdot 10^4$	$\pi_{1/2} (\pm 0,010)$ V
10	20	4,19	+ 0,081
12	21	4,16	+ 0,178
13	21	3,44	+ 0,200
14	21,5	3,70	+ 0,192
15	20,5	3,61	+ 0,211
16	21	2,87	+ 0,205
17	22	4,11	+ 0,202
18	22	3,26	+ 0,190
19	20,5	2,56	+ 0,200

2,6-Diäethyl-4-amino-phenol $21,5^\circ$; $c = 3,21 \cdot 10^{-4}$; $\pi_{1/2} = + 0,202$ V.

Zusammenfassung.

Es wurden die Reduktionspotentiale einer Reihe von 2,6-Polymethylen-benzochinonen (I, n = 9—19) auf polarographischem Wege gemessen. Die Reduktionspotentiale der Ringhomologen, welche im vielgliedrigen Ring mehr als 13 Ringglieder besitzen, sind wenig verschieden von dem Reduktionspotential der 2,6-Dialkyl-benzochinone. Bei Verbindungen mit kleineren vielgliedrigen Ringen wurde eine mit der Verringerung der Ringgliederzahl wachsende Verschiebung der Reduktionspotentiale nach der negativen Seite festgestellt, was eine relative Stabilisierung des Chinons gegenüber dem Hydrochinon bedeutet.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

126. Die Glykoside der Samen von *Strophanthus Nicholsonii* Holm. Glykoside und Aglykone

34. Mitteilung¹⁾

von J. von Euw und T. Reichstein.

(19. III. 48.)

Zahlreiche *Strophanthus*-arten dienen schon lange, besonders im tropischen Afrika, zur Pfeilgiftbereitung²⁾. Chemische Untersuchungen setzten erst relativ spät ein und führten zur Erkenntnis, dass die wirksamen Stoffe (*Strophanthine*) zur Gruppe der herzaktiven Glykoside gehören. Einige Drogen sowie daraus gewonnene Reinsubstanzen werden

¹⁾ 33. Mitt. vgl. A. Meyrat und T. Reichstein, Pharm. acta Helv. im Druck.

²⁾ Vgl. z. B. Perrot und Vogt, „Poisson de flèches et poison d'épreuve“, Paris 1913; C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., S. 968 (Jena 1931).