

POLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG EINIGER PHENACYLHALOGENIDE UND EPOXYKETONE

Von

GY. SCHÖBEL und GY. SÍPOS

Institut für Angewandte Chemie der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 2 Mai, 1969)

Es wurde das polarographische Verhalten von 4'-substituierten Phenacylchloriden, Phenacylbromiden, 4-Nitro- und 4-Chlor-epoxyketonen mit besonderem Hinblick auf ihre parallele Bestimmbarkeit untersucht. Dabei konnte folgendes festgestellt werden:

Diese Verbindungen geben im sauren Bereich eine Stromstufe von Diffusionscharakter, deren Größe linear mit der Konzentration zunimmt. Die aufgenommenen $\text{pH}-E_{1/2}$ -Werte lassen feststellen, daß die Werte der Halbstufenpotentiale nur im Falle von $\text{pH} \leq 3$ wechseln, bei höheren pH-Werten ist für sie der Hammettsche Zusammenhang gültig, sie bleiben konstant. Schließlich zeigte sich, dass die untersuchten Verbindungen unter den angewandten Bedingungen nebeneinander bestimmt werden können.

Bei der polarographischen Untersuchung einiger Phenacylhalogenide und Epoxyketone stellte sich heraus, dass die untersuchten Phenacylhalogenide und Epoxyketone polarographisch nebeneinander nachweisbar sind.

Zum polarographischen reaktionskinetischen Studium der Darzens-Kondensation erwies sich die polarographische Untersuchung einiger Phenacylhalogenide und Epoxyketone als nötig. Hauptziel der Untersuchungen war die polarographische Unterscheidung der Phenacylhalogenide als Ausgangskomponenten der Darzens-Kondensation und der Epoxyketone als Produkte der Kondensation. Die Untersuchungen sind auch an sich nicht uninteressant, da polarographische Daten bezüglich der beiden erwähnten Verbindungsgruppen nur über Phenacylchlorid und Phenacylbromid vorliegen [1].

Es wurde das polarographische Verhalten 4-substituierter Phenacylchloride bzw. Phenacylbromide sowie der mit 4-Chlor- bzw. 4-Nitro-benzaldehyd kondensierten Produkte dieser Verbindungen studiert.

Da die obige Kondensation in saurem Milieu erfolgen sollte, wurde auch die polarographische Untersuchung der Verbindungen im Bereich $1 \leq \text{pH} \leq 7$ durchgeführt. Als den Zielsetzungen der Untersuchungen am besten entsprechende Grundlösung erwies sich eine 50%-ige wässrig-äthanolische 0,1 Mol Na-Azetatlösung, deren pH mit 10%-igem HCl-Äthanol auf den gewünschten Wert eingestellt wurde. Die Bestimmungen erfolgten stets bei $30,0 \pm 0,1^\circ \text{C}$ in Gegenwart von 0,05%-igem Agar-Agar. Unter diesen Bedingungen lieferten die Verbindungen eine gut definierte Stufe. Die in den Tabellen angeführten Potentialwerte beziehen sich auf gesättigte Kalomel-Elektroden.

Wie aus Tabelle I ersichtlich, ist im Falle von Phenacylchloriden die Änderung des Halbstufen-Potentials in Abhängigkeit vom pH nur bis zum pH-Wert von ca. 3 beträchtlich, von hier an bis zu $\text{pH} = 7$ ist das Halbstufen-Potential praktisch

konstant. Die erste Stufe entspricht der Chloridreduktion und die zweite Stufe der Reduktion der Oxogruppe. Die zweite Stufe der Reduktion der Oxogruppe ist durch die Abspaltung des Wasserstoff-Ions verdeckt. Sowohl im Falle des Chlorids als auch der Oxo-Gruppe besteht zwischen der Reduktionsstufenhöhe und der Konzentration der Lösung innerhalb der Konzentrationsgrenzen von $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}$ Mol/l ein linearer Zusammenhang. Zur Ermittlung des Stromcharakters wurde das Quecksilberniveau gewechselt. So konnte festgestellt werden, dass beide Stufen Diffusionsstromcharakter haben.

Tabelle I

4-substituierte Phenacylchloride

Substituent:		NH ₂	CH ₃ O	CH ₃	H	Br
pH	σ	-0,66	-0,27	-0,17	0,00	0,23
1	I	690	680	680	660	640
	II	1070	1070	1060	1030	1050
2	I	730	700	720	690	670
	II	1400	1330	1280	1300	1200
3	I	1190	1090	1050	980	890
	II	1960	1880	1900	1870	1770
4	I	1170	1050	1020	970	880
	II	2000	1910	1870	1850	1750
5	I	1170	1090	1020	1020	900
	II	1950	1890	1900	1880	1800
6	I	1170	1050	1000	980	880
	II	1990	1920	1900	1900	1760
7	I	1170	1050	1000	980	880
	II	2000	1920	1870	1850	1750

Bei der Darstellung der Halbstufenpotentiale in Abhängigkeit von den Hammettschen σ -Werten resultierte eine Gerade, d.h. der Hammettsche Zusammenhang gilt für die Elektrodenreaktionen, was auch die entsprechenden Wertpaare in Tabelle I beweisen.

Die Untersuchungen wurden unter gleichen Versuchsbedingungen auch mit 4-substituierten Phenacylbromiden durchgeführt. Die Meßergebnisse enthält Tabelle II.

Die Untersuchung des Stromcharakters der Stufen ergab auch hier einen Diffusionsstrom. Die Grenzströme ändern sich innerhalb der Konzentrationsgrenzen $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}$ Mol/l linear. Ähnlich wie im Falle der Phenacylchloride folgen die Halbstufenpotentiale der unterschiedlich substituierten Phenacylbromide im untersuchten pH-Bereich dem Hammettschen Zusammenhang. Im Gegensatz zu den Phenacylchloriden fanden wir hier bereits drei Stufen, von denen die erste und zweite der Reduktion der Brom-, und die dritte der Oxogruppe entspricht. Die Halbstufenpotentiale innerhalb der Grenzen $4 \cong \text{pH} \cong 7$ sind hinsichtlich aller drei Stufen pH-unabhängig.

Tabelle II
4-substituierte Phenacylbromide

Substituent:		CH ₃ O	CH ₃	H	Br
pH	σ	-0,27	-0,17	0,00	0,23
1	I	75	70	60	70
	II	360	370	360	350
	III	1500	1450	1470	1400
2	I	120	100	100	100
	II	400	400	400	370
	III	1540	1550	1550	1530
3	I	160	160	140	140
	II	550	510	510	530
	III	1620	1610	1600	1590
4	I	210	210	190	180
	II	480	460	470	460
	III	1700	1710	1710	1670
5	I	200	210	190	180
	II	490	470	480	470
	III	1710	1710	1700	1680
6	I	205	200	190	190
	II	495	460	470	470
	III	1700	1700	1690	1670
7	I	200	205	200	185
	II	500	470	470	460
	III	1700	1710	1700	1670

Beim Vergleich der entsprechenden Halbstufenpotentialwerte der Chlor- und Bromderivate stellt sich heraus, daß die entsprechend substituierten Glieder der beiden Verbindungsreihen auf polarographischem Wege nebeneinander bestimmbar sind.

Die weiteren Glieder der Untersuchungsreihe waren die Kondensationsprodukte, nämlich die 4'-substituierten 4-Nitro- und die 4'-substituierten 4-Chlor-Epoxyketone. Auch hier wurde unter den schon erörterten Bedingungen die systematische polarographische Untersuchung vorgenommen. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Bei den 4'-substituierten 4-Nitro-epoxyketonen waren vier Stufen zu unterscheiden. Die I. und II. Halbstufenpotentialwerte entsprechen der Reduktion der Nitro-Gruppe, der III. Halbstufenpotentialwert der Reduktion der Epoxy- und der IV. Halbstufenpotentialwert der Reduktion der Keto-Gruppe. Die Halbstufenpotentialwerte sind im Bereich $4 \leq \text{pH} \leq 7$ praktisch konstant. Die Untersuchung des Stromcharakters ergab einen Diffusionsstrom, und der Zusammenhang zwischen Diffusionsstrom und Konzentration ist innerhalb der Konzentrationsgrenzen $5 \cdot 10^{-3} - 10^{-4}$ Mol/l linear. Ein linearer Zusammenhang ergab sich auch zwischen den Wertpaaren $\varepsilon_{1/2} - \sigma$. Die Versuchsergebnisse veranschaulicht Tabelle III.

Bei den 4'-substituierten 4-Chlor-epoxyketonen entspricht die I. Stufe der Reduktion der Chlorsubstituenten, die II. Stufe derjenigen der Epoxy-Gruppe und

Tabelle III
4'-substituiertes 4-Nitro-Epoxyketon

Substituenten		-NH ₂	CH ₃ O	CH ₃	H	Br
pH	σ	-0,66	-0,27	-0,17	0,00	0,23
1	I	610	590	570	570	660
	II	880	830	840	800	810
	III	1090	1030	1030	990	950
	IV	1350	1260	1240	1190	1150
2	I	590	580	560	550	550
	II	860	850	840	790	790
	III	1080	1040	1010	1000	970
	IV	1360	1270	1230	1180	1160
3	I	650	650	620	640	610
	II	910	900	880	880	850
	III	1100	1070	1060	1020	950
	IV	1400	1320	1280	1230	1190
4	I	700	690	690	690	650
	II	970	940	940	920	900
	III	1180	1130	1120	1090	1080
	IV	1470	1370	1340	1290	1230
5	I	710	680	690	660	680
	II	970	960	930	910	900
	III	1190	1120	1110	1060	1040
	IV	1460	1380	1360	1300	1240
6	I	720	700	680	680	680
	II	980	950	910	930	910
	III	1200	1120	1000	1070	1060
	IV	1480	1370	1350	1310	1220
7	I	730	710	710	700	670
	II	—	—	—	—	—
	III	1170	1140	1120	1060	1030
	IV	1480	1360	1360	1280	1250

die III. Stufe der der Oxo-Gruppe. Die III. Stufe erscheint nur bei den 4'-Br- und den unsubstituierten Epoxyketonen. Im Falle von Substituenten mit negativer Hammett-Konstante ist das Halbstufenpotential in Richtung der negativen Potentialbereiche verschoben. Die Halbstufenpotentialwerte sind zwischen den Wertgrenzen $4 \cong \text{pH} \cong 7$ konstant. Der Stromcharakter wurde als Diffusionsstrom befunden, der sich innerhalb der Konzentrationsgrenzen $5 \cdot 10^{-3}$ — 10^{-4} Mol/l als linear erwies. Auch für diese Verbindungen hat der Hammettsche Zusammenhang Gültigkeit. Die Meßergebnisse enthält Tabelle IV.

Ein Vergleich der betreffenden Halbstufenpotentialwerte der Phenacychloride, Phenacylbromide und der untersuchten Epoxyketone zeigt, dass diese mit polarographischen Methoden nebeneinander bestimmbar sind, d.h. die Kondensationsreaktion verfolgt werden kann.

Tabelle IV
4'-substituiertes 4-Chlor-Epoxyketon

Substituent		NH ₂	CH ₃ O	CH ₃	H	Br
pH	σ	-0,66	-0,27	-0,17	0,00	0,23
1	I	800	780	720	740	680
	II	1250	1100	1080	1020	920
	III				1210	1180
2	I	880	850	760	790	700
	II	1370	1180	1150	1130	980
	III				1270	1230
3	I	930	900	860	820	760
	II	1470	1300	1210	1150	1000
	III				1410	1300
4	I	980	940	890	860	830
	II	1560	1350	1240	1190	1060
	III				1550	1380
5	I	980	940	890	880	820
	II	1570	1340	1230	1170	1050
	III				1630	1480
6	I	970	950	900	870	840
	II	1570	1350	1250	1170	1070
	III				1650	1520
7	I	980	950	900	880	830
	II	1560	1340	1240	1180	1060
					1680	1540

Literatur

[1] Frey, L., A. Gross: J. prakt. Chem. 30, 131 (1965).

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЕНАЦИЛ-ГАЛОГЕНОВ И ЭПОКСИКЕТОНОВ

Г. Шёбел, Г. Шпош

Изучалось полярографическое поведение 4'-замещённых хлористых фенацилов, бромистых фенацилов, 4-нитро и 4-хлорэпоксикетон, особенно с точки зрения для определения последних в их смесей.

Установлено, что в кислой среде они дают ступени тока диффузного характера, большинство которых линейно возрастает с концентрацией. Принимались значения $pH - \epsilon 1/2$, на основании которых может быть установлено, что значения полупотенциальных ступеней изменяются только при $pH \leq 3$. При большем значении pH они постоянные и для них действительно соотношение Гамметта. Наконец было установлено, что рассмотренные соединения в данных условиях могут быть определены и в их смесях.