Polarographische Untersuchungen über die Reduktion und die Stabilität von ω-Nitrostyrol

Von Ludwig Holleck und Dimitrios Jannakoudakis

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg (Z. Naturforschg. 16 b, 396—398 [1961]; eingegangen am 13. März 1961)

Die polarographischen Messungen ergeben für das Halbstufenpotential des ω -Nitrostyrols im Saueren die lineare Abhängigkeit $\varepsilon_{1/2} = -0.023 - 0.063 \cdot p_H$ [V, GKE]. Die Beeinflussung der Reduktionsreaktion durch oberflächenaktive Stoffe entspricht jener bei aromatischen Nitroverbindungen.

Im Alkalischen ist neben der Umwandlung in die polarographisch inaktive Acinitroform Bildung eines Polymeren und hydrolytische Spaltung in Nitromethan und Benzaldehyd feststellbar und zeitlich verfolgbar.

Messungen am ω-Nitrostyrol wurden bereits von Exner 1 im Rahmen von Untersuchungen über die polarographische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen durchgeführt 1. Aus der Lage der Reduktionsstufen und deren pH-Abhängigkeit ergab sich einerseits, daß sich das ω-Nitrostyrol den Nitrobenzolen und damit den Aromaten entsprechend verhält, andererseits aber durch die Tendenz zur Bildung der Acinitroform den aliphatischen Nitroverbindungen ähnlich erweist. In der Folge haben Masuı und Sayo 2 über α,β-ungesättigte Nitroverbindungen berichtet und dabei auch Angaben über das Halbstufenpotential von ω-Nitrostyrol gemacht, wobei ein mitgeteilter Wert von -0,13 Volt bei p_H 2 auch hier die reichlich positive Potentiallage unterstreicht.

Angesichts der eingangs erwähnten besonderen Stellung die das ω -Nitrostyrol zwischen den aromatischen und aliphatischen Nitroverbindungen einnimmt, haben wir diese Verbindung einer näheren Untersuchung unterzogen.

Verfolgt man Gestalt und Lage der polarographischen Stromspannungskurven im $p_{\rm H}$ -Bereich zwischen 1 und 11 (Abb. 1) — es handelt sich um 10^{-3} -m. gepufferte Lösungen des ω -Nitrostyrols mit 10% Methanolgehalt bei $22.5\,^{\circ}{\rm C}$, gemessen gegen eine gesättigte Kalomelelektrode (GKE) — so kann man feststellen, daß

1. die Reduktion der Nitrogruppe im ganzen $p_{\rm H}$ -Bereich in einem 4-elektronigen Schritt zur Hydroxylamingruppe führt, wobei sich in stärker sauren Lösungen ($p_{\rm H}$ 1 bis 3) eine weitere Reduktion in einem deutlich irreversiblen Schritt bis zum Amin bei negativerem Potential anschließt.

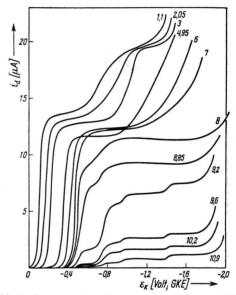


Abb. 1. Stromspannungskurven von ω -Nitrostyrol im p_{H} -Bereich 1 bis 11.

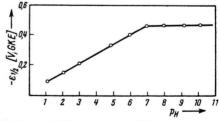


Abb. 2. Die p_{H} -Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von ω -Nitrostyrol.

2. die Halbstufenpotentiale der ersten Stufe bis etwa $p_{\rm H}$ 7 eine lineare $p_{\rm H}$ -Abhängigkeit zeigen, wie dies in Abb. 2 zum Ausdruck kommt und bei aromatischen Nitroverbindungen die Regel ist. Hier ergibt

¹ H. J. Exner, Diss., Freiburg i. Br. 1952; L. Holleck u. H. J. Exner, Vortrag Bunsentagung Lindau 1952.

² M. Masur u. H. Sayo, Pharmac. Bull. [Tokyo] 4, 332 [1956], C. 1958, 7414.

sich im linearen Bereich das Halbstufenpotential zu $\epsilon_{{\scriptscriptstyle 1/2}} = -0.023 - 0.063 \cdot p_{\rm H} \, {\rm Volt} \, \, ({\rm GKE})$.

Zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens wurde auch die von uns geübte Methode der Beeinflussung der polarographischen Elektrodenprozesse durch oberflächenaktive Zusätze 3 herangezogen. Steigende Zusätze von Campher bewirken im Saueren lediglich eine Verschiebung der Stufen zu etwas negativeren Potentialen (Abb. 3 a), während sich

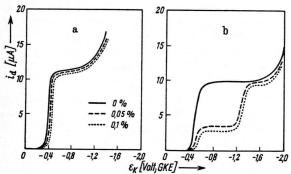


Abb. 3. Stromspannungskurven von ω -Nitrostyrol ohne und mit Campherzusatz (0,05 und 0,1%), a) bei $p_{\rm H}$ 5; b) bei $p_{\rm H}$ 8.

im Alkalischen eine Doppelstufe ausbildet (Abb. 3 b) unter Erniedrigung der ersten Stufe bis zu einer Grenzform, die — bei genügend hohem $p_{\rm H}$ -Wert — einem einelektronigen Prozeß entspricht:

$$C_6H_5CH = CHNO_2 + \bigcirc \rightleftharpoons C_6H_5CH = CHNO_2^{\circ}$$
.

Die Folgereduktion bis zur Hydroxylamin-Verbindung wird inhibiert, d. h. der Restanstieg der Stromstärke erfolgt erst bei negativeren Potentialen, u. U. erst beim Desorptionspotential des Inhibitors. Der Inhibitionsvorgang wirkt sich hier auf die Kinetik der Elektrodenprozesse in analoger Weise aus, wie dies für aromatische Nitroverbindungen – speziell am p-Nitranilin näher untersucht – aufgezeigt wurde ⁴.

In den Polarogrammen bei $p_{\rm H}$ -Werten größer als 7 (s. Abb. 1) wird in steigendem Maße eine Verminderung der Gesamtstufenhöhe beobachtet, ferner treten neue Reduktionsstufen auf. Die Polarogramme ändern sich in den alkalischen Lösungen auch zeitlich. Aus Abb. 4 ist dies zu ersehen. Während das Absinken der Gesamtstufenhöhe auf die Bildung der unter polarographischen Bedingungen nichtreduzierbaren Acinitrogruppe zurückzuführen ist, lassen sich die neu hinzukommenden Stufen in folgender Rei-

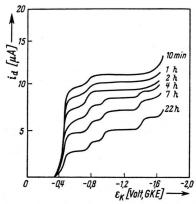


Abb. 4. Zeitliche Änderung der Stromspannungskurven von ω-Nitrostyrol bei p_H 7,7.

henfolge zuordnen: einem Polymerisationsprodukt des ω -Nitrostyrols, Nitromethan und Benzaldehyd. Bei $p_{\rm H}$ 7,7 liegen die Halbstufenpotentiale für ω -Nitrostyrol bei - 0,4, für das Polymere bei - 0,7, für Nitromethan bei - 0,9 und für Benzaldehyd bei - 1,4 V.

Was das Polymerisationsprodukt anbelangt, so ließ sich durch Einwirkung des (ungefilterten) Lichtes einer Quarzlampe auf alkoholisch-wäßrige Lösungen (mit 20% Methanolgehalt) eine zeitliche Umwandlung des ω -Nitrostyrols polarographisch verfolgen (Abb. 5), die zu einem Reaktionsprodukt

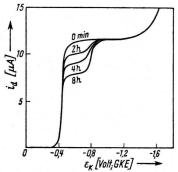


Abb. 5. Stromspannungskurven nach Einwirkung von ultraviolettem Licht auf die Lösung von ω-Nitrostyrol bei p_H 7.

führt mit einer Reduktionsstufe, wie sie in alkalischen Lösungen – dem Polymerisationsprodukt zugeordnet – auftritt.

Daß es sich bei den beiden letzten Stufen um die Zersetzungsprodukte Nitromethan und Benzaldehyd handelt, läßt sich durch Vergleich mit dem Polarogramm eines Gemisches der betreffenden Stoffe zei-

³ L. HOLLECK U. H. J. EXNER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 46 [1952].

⁴ B. Kastening u. L. Holleck, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63, 166 [1959].

398 W. DITTRICH

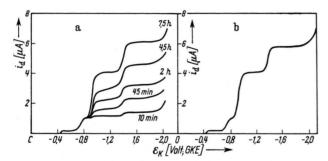


Abb. 6. Stromspannungskurven bei $p_{\rm H}$ 10, a) von ω Nitrostyrol nach verschiedenen Zeiten; b) einer Mischung von $4\cdot 10^{-4}$ -m. ω -Nitrostyrol, $3\cdot 10^{-4}$ -m. Nitromethan und $3\cdot 10^{-4}$ -m. Benzaldehyd.

gen. Während Abb. 6 a zeitlich veränderte Polarogramme des ω -Nitrostyrols bei $p_{\rm H}$ 10 wiedergibt, bringt Abb. 6 b das Polarogramm des Gemisches von $4\cdot 10^{-4}$ -m. ω -Nitrostyrol und äquimolaren $(3\cdot 10^{-4}$ -m.) Mengen von Nitromethan und Benzaldehyd. Wie aus Abb. 6 a ersichtlich, haben sich

nach 7,5 Stdn. aus dem bei $p_{\rm H}$ 10 weitgehend in der nichtreduzierbaren Acinitroform vorliegenden ω -Nitrostyrol die Spaltprodukte in jener Konzentration gebildet, wie sie im Gemisch der Abb. 6 b vorliegt. Aus dem Verhältnis der Stufenhöhen läßt sich nicht ohne weiteres auf die stöchiometrischen Verhältnisse der Lösungskomponenten schließen, da einerseits auch das Nitromethan teilweise in der Aciform vorliegt und daher nur z. T. 4-elektronig reduziert wird, und andererseits der Benzaldehyd bei diesem $p_{\rm H}$ -Wert bereits auf eine Grenzstromstärke abfällt, die zwischen einem ein- und zweielektronigen Elektrodenprozeß liegt. Die Reduktion führt dabei z. T. zu Benzylalkohol und z. T. zu Hydrobenzoin 5,4 .

Im Alkalischen handelt es sich demnach um das Vorliegen von Reaktionsprodukten aus folgenden parallel verlaufenden Prozessen: Bildung der Acinitroform, Polymerisation und hydrolytische Spaltung gemäß dem Schema

$$\begin{array}{c} \longleftarrow & \longleftarrow & \longleftarrow \\ \text{CH} = \text{C} = \text{N} \\ \text{OH} \\ \\ \text{CH} = \text{CHNO}_2 - \underbrace{(p_{\text{H}} > 7)}_{\text{OH}} \\ \\ \longleftarrow & \longleftarrow \\ \text{CHO} + \left[\text{CH}_3 \text{NO}_2 \rightleftarrows \text{CH}_2 = \text{N} \\ \text{OH} \\ \end{bmatrix} \\ \end{array}$$

⁵ L. Holleck u. H. Marsen, Z. Elektrochem, Ber, Bunsenges, physik, Chem. 57, 301 [1953].

Der lineare Energietransfer in der Treffertheorie

Von W. DITTRICH

Aus der Universitäts-Frauenklinik Hamburg-Eppendorf (Direktor: Prof. Dr. G. Schubert)
(Z. Naturforschg. 16 b, 398—402 [1961]; eingegangen am 9. August 1960)

The multi-hit formulas of Blau and Altenburger are generalized for the case that primary ionizations working as hits are distributed statistically along the particle tracks and that the tracks by themselves are also statistically distributed. In addition the case is considered that the accumulation of hits can happen only along the same track, but not between different tracks. Furthermore some conclusions are drawn from the assumption that smaller and bigger ionization groups working as lighter and heavier hits can accumulate until a critical number of ion pairs respectively a critical level of absorbed energy in the target is reached or surpassed.

Unter gewissen Voraussetzungen wird eine Abnahme der biologischen Strahlenwirkung mit dem linearen Energietransfer als "Sättigungseffekt" interpretiert (Lea³, Zimmer¹, Sommermeyer 6 und andere). Bei einigen Strahlenreaktionen, und zwar insbesondere auch bei solchen mit vermutlich direktem Wirkungsmechanismus, durchläuft jedoch die relative biologische Wirksamkeit (RBW), bezogen

auf gleiche biologische Effekte, mit zunehmendem linearen Energietransfer zunächst ein Maximum. Findet man außerdem exponentielle Dosiswirkungskurven, dann kann ein solches Verhalten treffertheoretisch als Ausdruck der Akkumulierung von Primärionisationen längs derselben Teilchenbahn interpretiert werden.

Diese Annahme enthält nun implicite die Voraus-