

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 Säuern die lineare Abhängigkeit $E_{1/2} = -0,023 - 0,063 \cdot p_H$ [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 verfolgbare.

Messungen am ω -Nitrostyrol wurden bereits von EXNER¹ im Rahmen von Untersuchungen über die polarographische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen durchgeführt¹. Aus der Lage der Reduktionsstufen und deren p_H -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 MASUI und SAYO² 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_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 °C, gemessen gegen eine gesättigte Kalomelelektrode (GKE) — so kann man feststellen, daß

1. die Reduktion der Nitrogruppe im ganzen p_H -Bereich in einem 4-elektronigen Schritt zur Hydroxylaminingruppe führt, wobei sich in stärker sauren Lösungen (p_H 1 bis 3) eine weitere Reduktion in einem deutlich irreversiblen Schritt bis zum Amin bei negativerem Potential anschließt.

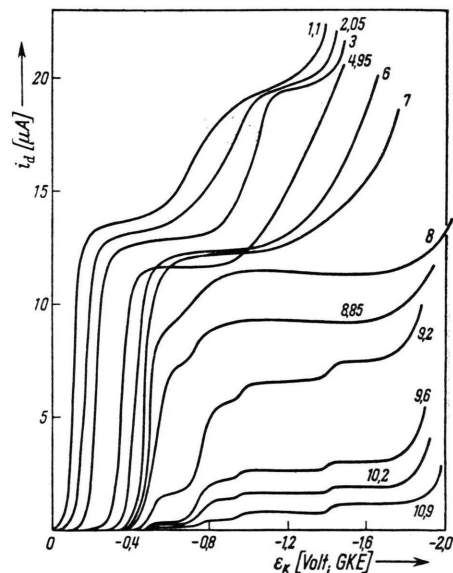


Abb. 1. Stromspannungskurven von ω -Nitrostyrol im p_H -Bereich 1 bis 11.

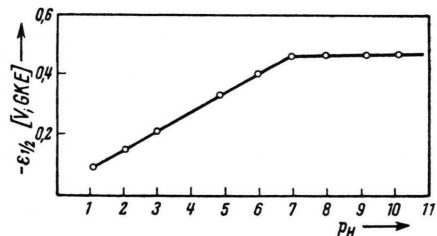


Abb. 2. Die p_H -Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von ω -Nitrostyrol.

2. die Halbstufenpotentiale der ersten Stufe bis etwa p_H 7 eine lineare p_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. MASUI u. H. SAYO, Pharmac. Bull. [Tokyo] **4**, 332 [1956], C. 1958, 7414.

sich im linearen Bereich das Halbstufenpotential zu $\varepsilon_{1/2} = -0,023 - 0,063 \cdot p_H$ Volt (GKE).

Zur Untersuchung des Reduktionsverhaltens wurde auch die von uns geübte Methode der Beeinflussung der polarographischen Elektrodenprozesse durch oberflächenaktive Zusätze³ herangezogen. Steigende Zusätze von Campher bewirken im Säuern lediglich eine Verschiebung der Stufen zu etwas negativeren Potentialen (Abb. 3 a), während sich

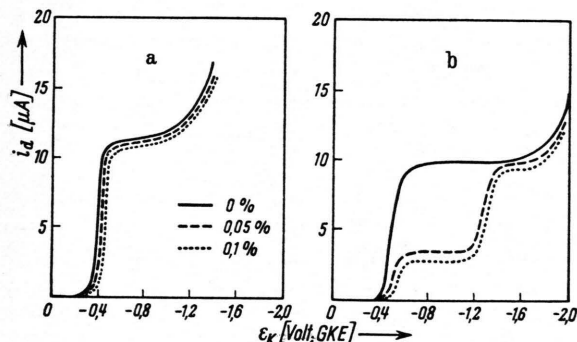
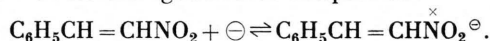


Abb. 3. Stromspannungskurven von ω -Nitrostyrol ohne und mit Campherzusatz (0,05 und 0,1%), a) bei p_H 5; b) bei p_H 8.

im Alkalischen eine Doppelstufe ausbildet (Abb. 3 b) unter Erniedrigung der ersten Stufe bis zu einer Grenzform, die – bei genügend hohem p_H -Wert – einem einelektronigen Prozeß entspricht:



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 -Nitrilanilin näher untersucht – aufgezeigt wurde⁴.

In den Polarogrammen bei p_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-

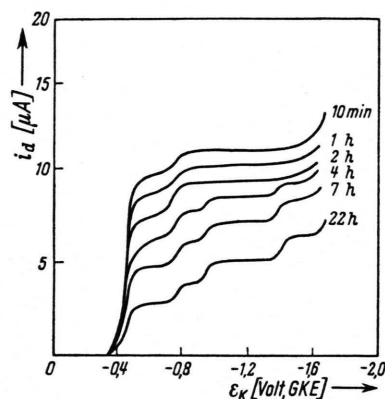


Abb. 4. Zeitliche Änderung der Stromspannungskurven von ω -Nitrostyrol bei p_H 7,7.

henfolge zuordnen: einem Polymerisationsprodukt des ω -Nitrostyrols, Nitromethan und Benzaldehyd. Bei p_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

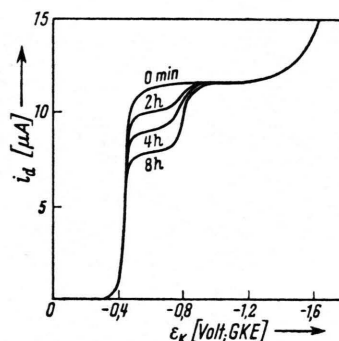


Abb. 5. Stromspannungskurven nach Einwirkung von ultravioletttem Licht auf die Lösung von ω -Nitrostyrol bei p_H 7.

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].

