

Polarographisches Studium einiger Keto-isonitroso-Derivate des Indans

I. ZELENSKÝ, S. STANKOVIANSKY, D. ZACHAROVÁ-KALAVSKÁ
und A. KOŠTURIÁK

*Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 6. September 1968
In revidierter Form am 5. November 1968

Es wurde das polarographische Studium von fünf Keto-isonitroso-Derivaten des Indans durchgeführt. Dabei wurde die Beziehung zwischen den Dissoziationskonstanten der dem Studium unterworfenen Derivate und den zugehörigen Werten der Halbstufenpotentiale der Oximgruppe bestimmt. Jene Oximgruppe, die der protonisierten, der nichtprotonisierten oder der dissoziierten Form dieser Stoffe zugehört, offenbart sich polarographisch in der gesamten pH-Skala in einer einzigen vierelektronigen Stufe.

Im Falle des 1,3-Indandiondioxims gelangen beide Oximgruppen gleichzeitig in einer einzigen achtelektronigen Stufe zum Ausdruck. Die Abhängigkeit des Grenzstroms dieser Stoffe vom pH weist die Gestalt einer Dissoziationskurve auf, woraus geschlossen werden kann, daß dieses am wenigsten saure Derivat nur in der protonisierten Form polarographisch aktiv ist.

Die Carbonylgruppen des 2-Isonitroso-1,3-indandions kommen im sauren Milieu analog wie die Carbonylgruppen des Indan-1,3-dions in zwei zweielektronigen Stufen zum Ausdruck. Im basischen Milieu äußern sie sich durch eine vierelektronige Stufe.

Polarographic research of five keto-isonitroso derivatives of indan was performed. The relation between dissociation constants of the studied derivatives and the pertinent values of half-wave potentials of oxime group was established. The oxime group, whether it belongs to the protonized, non-protonized or dissociated form of compound, yields only one four-electron wave over the whole range of pH.

In case of 1,3-indandiondioxime, both oxime groups yield simultaneously one eight-electron wave. Dependence of the limiting current of this wave on pH has the shape of a dissociation curve. With regard to this it may be assumed that this least acidic derivative is polarographically active only in the protonized form.

Carbonyl groups of 2-isonitroso-1,3-indandione yield in acid medium, similarly as carbonyl groups of indan-1,3-dione, two two-electron waves. In basic medium, in contrast to indan-1,3-dione, it yields one four-electron wave.

Stradyň und *Tutane* [1—4] widmeten sich eingehend dem Studium des polarographischen Verhaltens des 2-Phenylindan-1,3-dions. In der Arbeit [4] wiesen sie nach, daß die erste zweielektronige Stufe des 2-Phenylindan-1,3-dions der Reduktion zum unbeständigen Endiol entspricht, das sich in das 2-Phenyl-1-hydroxy-

-3-indanon umwandelt. *Holleck* [5] konnte beim Studium des Ninhydrins den Nachweis erbringen, daß Ninhydrin im schwachsauren Milieu nur zwei polarographisch aktive Gruppen aufweist. Im basischen Milieu, in welchem die Dehydratation der dritten Carbonylgruppe in Stellung 2 hinreichend rasch verläuft, wird Ninhydrin nach einer vorhergegangenen Umgruppierung zum Indan-1-on-2,3-diol im ganzen durch sechs Elektronen zum Indantriol reduziert. Das Studium der aliphatischen und aromatischen Nitroso-Verbindungen [6–8] hat gezeigt, daß in der Mehrheit der Fälle die Nitrosogruppe in zwei Stufen über die Hydroxylamin-Zwischenstufe reduziert wird.

Experimenteller Teil

Es wurden folgende Derivate des Indans in unser Studium einbezogen: 2-Isonitroso-1-indanon (*I*), 2-Isonitroso-1,3-indandion (*II*), 1,3-Ninhydrindioxim (*III*), 1,2-Ninhydrindioxim (*IV*) und 1,3-Indandiondioxim (*V*).

2-Isonitroso-1-indanon haben wir gemäß [9], 2-Isonitroso-1,3-indandion gemäß [10] hergestellt. 1,3-Ninhydrindioxim haben wir gemäß [11] wie folgt hergestellt: Zu 11 g frisch resublimiertem Selen(IV)-oxid haben wir 5 ml Wasser und 240 ml Dioxan zugegeben. Unter ständigem Rühren und Erwärmen auf 60–70°C haben wir 15 g 1,3-Indandiondioxim hinzugefügt. Dieses Gemisch reagierte 6 Stdn. unter ständigem Rühren und Erwärmen. Das Reaktionsprodukt haben wir filtriert und das Filtrat auf ein Volumen von ca. 70 ml eingeeengt, zu dem wir schließlich 100 ml Wasser zugegeben haben. Die koagulierten Verunreinigungen haben wir abfiltriert. Aus dem eingeeengten Filtrat schied sich ein Rohprodukt aus, das wir aus Äthanol umkristallisiert haben. Die Ausbeute betrug 70–80%. Fp. = 233–234°C. In der Arbeit [12] wurde das 1,3-Ninhydrindioxim nach einer anderen Methode hergestellt und Fp. = 233°C angegeben. Diesen Stoff haben wir weiter durch die Elementaranalyse und mittels des Ultrarotspektrums in Paraffinöl identifiziert.

Für $C_9H_6O_3N_2$ (190,16) berechnet: 59,39% C, 3,31% H, 15,40% N; gefunden: 59,15% C, 3,52% H, 15,20% N. $\nu(\text{CO})$ 1759 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N})$ 1615 cm^{-1} .

1,2-Ninhydrindioxim wurde gemäß [13], 1,3-Indandiondioxim gemäß [14] hergestellt. Die übrigen benutzten Chemikalien lagen in p. a. Reinheit vor.

Benutzte Geräte

Die polarographischen Messungen wurden auf einem Polarographen Typ LP 60 mit einem Schreiber von einer Empfindlichkeit 10^{-10} A/mm durchgeführt. Wir benutzten ein speziell gestaltetes Doppelgefäß nach Kalousek mit einem Doppelmantel, in welchem Wasser aus einem Thermostaten Wobser U 8 zirkulierte. Die absolute Übereinstimmung in den beiden Gefäßteilen wurde überprüft. Als Indikationselektrode wurde eine Quecksilbertropfelektrode mit einer Quecksilberausflußgeschwindigkeit von 3 mg Hg/s und einer Tropfzeit von 3 s, bei der Quecksilberniveauhöhe von 49 cm, verwendet. Als Bezugslektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode.

Die pH-Messung wurde mit einem pH-Meter PHM4b der Fa. Radiometer mit Hilfe einer Glaselektrode G 202 C und einer gesättigten Kalomelektrode K 100 durchgeführt.

Die Dissoziationskonstanten der Stoffe wurden aus der pH-metrischen Titration nach [16] gerechnet. Die Ionenstärke bei sämtlichen Messungen wurde auf den Wert 0,1 eingestellt und die Temperatur auf den Wert $20^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$ gehalten.

Ergebnisse und Diskussion

2-Isonitroso-1-indanon wird im schwachsauren Milieu in zwei getrennten Stufen reduziert. Wie wir in der Arbeit [15] bestätigt haben, ist die erste Stufe der Reduktion der Oximgruppe zur Aminogruppe zugehörig, während die zweite Stufe der Reduktion der Carbonylgruppe entspricht (Schema 1). Bei den durch das Studium erfaßten Stoffen haben wir in keinem Milieu eine Aufteilung der Stufe, die der Reduktion der Oximgruppe zugehörig ist, als Folge der Reduktion über die Hydroxylamin-Zwischenstufe, beobachtet. Die Höhe dieser Stufe verbleibt in Britton—Robinson Puffern, in Acetat-, Phosphat-, Boratpufferlösungen sowie auch im unge-

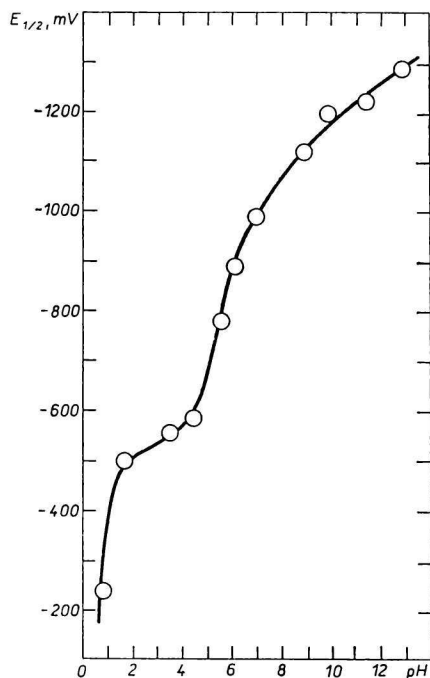
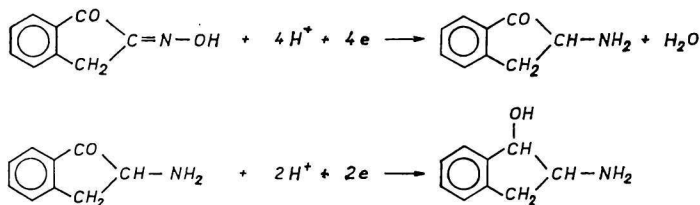


Abb. 1. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der Stufe der Oximgruppe des 2-Isonitroso-1-indanons vom pH in Britton—Robinson Puffern.

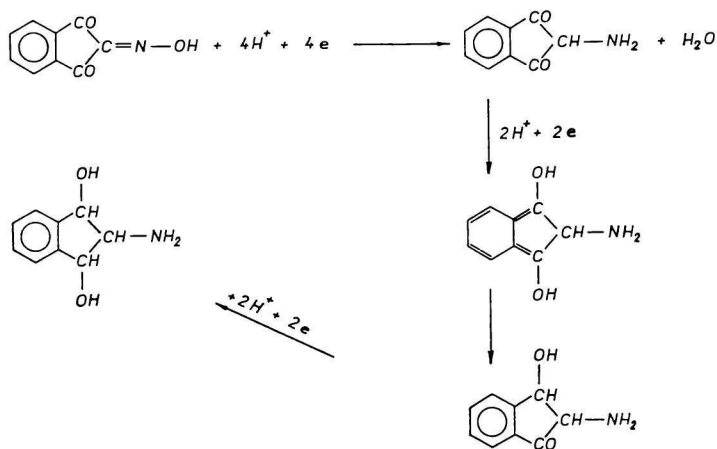
pufferten Milieu im gesamten pH-Bereich konstant. Aus der Gestalt dieser Stufe, ebenso auch aus der Abhängigkeit des Halbstufenpotentials vom pH (Abb. 1), kann man die Existenz von drei polarographisch aktiven Formen dieses Stoffes annehmen. Im sauren Milieu kann man die Reduktion der protonisierten Form dieses Stoffes annehmen, im neutralen Milieu wird die nichtprotonisierte Form, im basischen Milieu die dissoziierte Form dieses Stoffes reduziert.



Die Reduktion der Carbonylgruppe verläuft komplizierter. Höhe und Gestalt deren Stufe hängt vom pH ab, weiter von der Art und der Kapazität der Pufferlösung. Der Vergleich des Halbstufenpotentials jener Stufe, die der Reduktion der Carbonylgruppe des 2-Isonitroso-1-indanons zugehörig ist, mit dem Halbstufenpotential jener Stufe, die der Reduktion der Carbonylgruppe des Indan-1-ons entspricht, zeigt, daß die Carbonylgruppe des 2-Isonitroso-1-indanons bei einem um ca. 600 mV positiveren Potential reduziert wird.

2-Isonitroso-1,3-indandion enthält im Molekül drei polarographisch aktive Gruppen, die in drei, resp. in zwei Stufen reduziert werden.

Der Verlauf der Reduktion der Oximgruppe ist analog wie im Fall des 2-Isonitroso-1-indanons, nur sind die entsprechenden Halbstufenpotentiale um 500 bis 800 mV positiver. Die Carbonylgruppen werden nach vorhergehender Reduktion der Isonitroso-Gruppen in zwei, resp. im basischen Milieu in einer zweifachen Stufe reduziert. Beim Studium der Abhängigkeit der kathodischen Reduktion des 2-Isonitroso-1,3-indandions vom pH beobachtet man, zum Unterschied vom 2-Isonitroso-1-indanons und ebenso auch zum Unterschied vom Indan-1,3-dion, daß die beiden Carbonylgruppen schon in 0,1N-HCl in zwei kathodischen Stufen zum Ausdruck kommen. Aus der Analogie des 2-Isonitroso-1-indanons sowie auch aus der Arbeit [15] wird es offensichtlich, daß 2-Isonitroso-1,3-indandion im sauren Milieu gemäß Schema 2 reduziert wird.



Im basischen Milieu wird dieser Stoff in zwei gleich hohen Stufen reduziert. Aus dem Verlauf der Reduktion in Abhängigkeit vom pH kann behauptet werden, daß in diesem Milieu, zum Unterschied vom Indan-1,3-dion, die beiden Carbonylgruppen in einer vierelektronigen Stufe reduziert werden. Das Enolat-Anion des Indan-1,3-dions gelangt nur durch eine zweielektronige Stufe zum Ausdruck.

1,3-Indandiondioxim wird in einer achtelektronigen Stufe reduziert, deren Höhe wesentlich vom pH abhängig ist. Der diffuse Charakter des Grenzstroms wurde bei pH 1 durch Ermittlung des Temperaturkoeffizienten (2%), durch die Konzentrationsabhängigkeit und durch die Abhängigkeit des Grenzstroms von der Quecksilberniveauhöhe überprüft. Dieses Derivat ist eines der dem Studium unter-

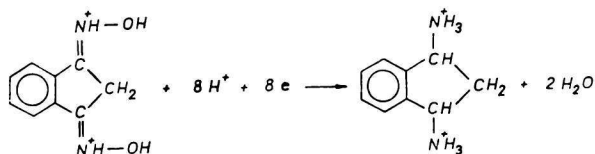
Tabelle 1

Halbstufenpotentiale und Dissoziationskonstanten K_k

	0,1 N-HCl, pH 1,0			Acetat-Pufferlösung, pH 4,0				Britton—Robinson Pufferlösung, pH 10,5				K_k
	A	B	C	A	B	C	D	A	B	C	D	
I	-260		-950	-740			-1350	-1150			-1570	$2,06 \cdot 10^{-10}$
II	+ 50		-700	-290			-1130	-1350	- 760		-1600	$4,54 \cdot 10^{-7}$
	-125		-950									
III	- 70	-405		-470	- 750			-1000	-1440			$1,50 \cdot 10^{-9}$
		-595			-1000							
IV	- 80	-625	-920	-500	-1100	-1330		-1000	-1640			$3,80 \cdot 10^{-9}$
						-1600						
V	-785			-1300								$9,62 \cdot 10^{-13}$

A. Stufe der ersten Oximgruppe; B. Stufe der zweiten Oximgruppe; C. Stufe der ersten Carbonylgruppe; D. Stufe der zweiten Carbonylgruppe.

worfenen Derivate, bei dem die beiden Oximgruppen in einer einzigen Stufe reduziert werden, deren Halbstufenpotential im Vergleich mit dem 1,3-Ninhydrindioxim um 700–800 mV negativer ist. Diese Stufe verschwindet bei pH 6,5. Die Stufenabnahme mit anwachsendem pH wird nur durch den Rückgang der Konzentration der protonierten Form des Stoffs verursacht, welche die einzige polarographisch aktive Form darstellt. Der im Milieu von pH 6,5 inaktive Stoff wird nach dem Rückansäuern der Lösung zu pH 1 in der ursprünglich hohen Stufe reduziert. Wie aus den Ergebnissen des Vergleichs der polarographischen Reduktion der untersuchten Indanderivate offensichtlich wird, wobei sich diese Reduktion auf die Ergebnisse coulometrischer Messungen stützt, wird 1,3-Indandiondioxim gemäß der in Schema 3 angeführten Gleichung zu 1,3-Diaminindan reduziert.



1,2-Ninhydrindioxim enthält drei polarographisch aktive Gruppen, die in zwei, drei, resp. in vier Stufen reduziert werden. In Pufferlösungen von pH 1–6 werden zwei kathodische Stufen entwickelt, die der Reduktion der Oximgruppen zugehören, weiter folgen eine, resp. zwei Stufen der Reduktion der Carbonylgruppe. In Milieus mit pH 11–12 wird dieser Stoff nur in zwei gleich hohen Stufen reduziert. In Puffern mit pH 6–10 ist der Reduktionsverlauf dieses Stoffs sehr kompliziert. Ungünstig auf die Reduktion wirkt Borsäure und eine unzureichende Kapazität des Puffers ein. Zwecks einer genauen Identifizierung der Stufen wird es notwendig sein, sich über die einzelnen Zwischenstufen der Reduktion zu unterrichten. Aus den Ergebnissen unserer Messungen kann angenommen werden, daß als erste die Oximgruppe in Stellung 2 reduziert wird. Falls sich die Oximgruppe in Stellung 1 reduzieren würde, dann müßte das Halbstufenpotential der ersten Stufe des 1,2-Ninhydrindioxims um ca. 360 mV positiver sein, damit es mit dem Halbstufenpotential der Reduktionsstufe der Oximgruppe des 2-Isonitroso-1-indanons übereinstimmen würde, welches durch seine Struktur nahe zu dem in Betracht gezogenen Zwischenprodukt liegt.

1,3-Ninhydrindioxim äußert sich polarographisch durch drei, zwei, resp. bei pH 12 durch eine Stufe, wobei die summarische Höhe der Stufen im gesamten pH-Bereich konstant ist.

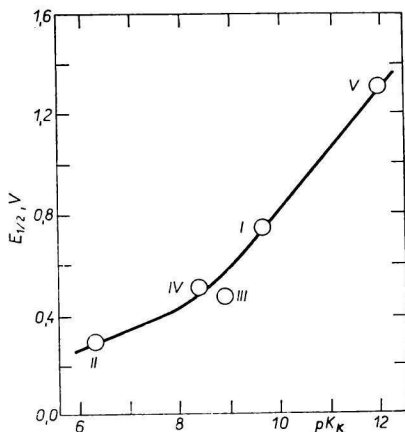


Abb. 2. Abhängigkeit des Halbstufenpotentials der Stufe der Oximgruppe von den Dissoziationskonstanten der Keto-isonitroso-Derivate des Indans.

Auf die Reduktion dieses Derivats übt Borsäure einen verhältnismäßig geringen Einfluß aus. Mit Rücksicht auf den Wert des Halbstufenpotentials der dritten Stufe, der wesentlich positiver ist als der Wert des Halbstufenpotentials der zugehörigen Reduktion der Carbonylgruppen eines irgendwelchen anderen Derivates, ebenso auch im Hinblick auf den geringfügigen Einfluß der Borsäure auf diese Stufe, kann behauptet werden, daß sämtliche drei Stufen lediglich der Reduktion der beiden Oximgruppen zugehörig sind. Diese Tatsache konnte eigentlich schon aus der bloßen Struktur der Derivate erwartet werden. Das Vorhandensein der Carbonylgruppe in Stellung 2 beeinflusst die Reduzierbarkeit der Oximgruppen und bewirkt, daß sich diese zum Unterschied vom 1,3-Indandiondioxim leichter und getrennt reduzieren. Aus den obengenannten Gründen müssen wir annehmen, daß die Reduktion der zweiten Oximgruppe über das verhältnismäßig stabile Hydroxylamin-Zwischenprodukt verläuft, die wir bei keinem anderen Derivat wahrgenommen haben. Wie aus der Tabelle I sowie aus Abb. 2 zu ersehen ist, stellt die Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale der Stufe der Oximgruppe vom pK_K eine monotone Funktion dar.

Literatur

1. Stradyň J. P., Tutane I. K., Vanag G. J., *Ž. Anal. Chim.* **20**, 1239 (1965).
2. Stradyň J. P., Tutane I. K., *Ž. Obšč. Chim.* **37**, 1956 (1967).
3. Tutane I. K., Stradyň J. P., *Ž. Obšč. Chim.* **37**, 1962 (1967).
4. Tutane I. K., Stradyň J. P., *Elektrochimija* **4**, 398 (1968).
5. Holleck L., Lehmann O., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 4024 (1965).
6. Zuman P., *Chem. Listy* **48**, 94 (1954).
7. Holleck L., Schindler R., *Z. Elektrochem.* **60**, 1142 (1956).

8. Schindler R., Lübke W., Holleck L., *Chem. Ber.* **90**, 157 (1957).
9. Kipping J., *J. Chem. Soc.* **65**, 480 (1894).
10. Wislicenus R., *Ber.* **20**, 593 (1887).
11. Teeters W. O., Weaver C., *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 2941 (1941).
12. Heusler L., Schieffer F., *Ber.* **32**, 28 (1889).
13. Ponzio G., Pichetto A., *Gazz. Chim. Ital.* **53**, 20 (1923).
14. Wislicenus R., Kötze G., *Ann.* **252**, 72 (1889).
15. Zelenský I., Zacharová-Kalavská D., Vrabcová V., Perjéssy A., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, im Druck.
16. Albert A., Sergent E., *Konstanty ionizacii kislot i osnovanij*, S. 33. Izdatelstvo „Chimija“, Moskau—Leningrad 1964.

Übersetzt von K. Ullrich