

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

Jiří Ševčík; Jiří Mollin

Das polarographische Studium der Zimtsäurederivaten

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol. 3 (1962), No. 1, 231--236

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119795>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1962

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

DAS POLAROGRAPHISCHE STUDIUM
DER ZIMTSÄUREDERIVATEN

JIRÍ ŠEVČÍK und JIRÍ MOLLIN

(Eingelangt am 15. Oktober 1961)

Die Zimtsäure und einige ihrer anverwandten Derivate wurden schon früher von Patzak und Neugebauer¹⁾ im Tetraalkylamoniumbromid und Hydroxyd Medium studiert. Die zitierten Autoren fanden die Zweielektronenreduktion, welche der Reduktion der Doppelbindung in der Seitenkette entspricht. Da vom analytischen Gesichtspunkt die im wässrigen Medium gefundenen Wellen bei den gewöhnlichen pH-Werten wertvoller sind, studierten wir die polarographischen Eigenschaften der Zimtsäure und ihrer Derivate im wässrigen Medium mit Hilfe des Britton-Robinson-Puffer.

Experimenteller Teil

Zum polarographischen Studium wurde der Polarograph LP 55 (Labo, Praha) angewandt. Es wurden 2 ml der Lösung des Musters mit 2 ml Britton-Robinson-Puffer im Kalousekgefäß vermischt und nach der Entfernung des Sauerstoffes mit Anwendung der Quecksilbertropfenelektrode (Zeit eines Tropfens $t = 3,2$ sec.) polarographiert. Nach dem Polarographieren der studierten Lösungen wurde das pH mit dem pH-Meter Cambridge Instruments Co. gemessen. Die potentiometrischen Titrations wurden mit Hilfe des Apparates Multoscop II. (Labo, Praha) studiert. Die potentiometrisch gewonnenen Dissoziationskonstanten wurden aus der Henderson-Haselbachgleichung gerechnet. Die Titrations wurden mit einer 0,1N Lösung der HCl durchgeführt, welche zum Gemisch einer 0,1N NaOH und 0,1N Lösung der Säure in Alkohol zugegeben wurde.

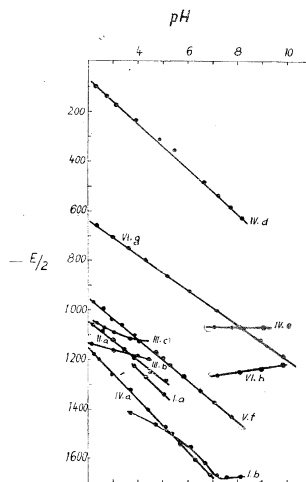
Chemikalien

Zimtsäure (Lachema) Schmp. 135 °C, p-Dimethylaminozimtsäure Zersetzp. 116 °C wurde nach Pfeiffer und Haefelin²⁾ zubereitet, α -Phenylzimtsäure Schmp. 169–170 °C

nach Ogliarolo,³⁾ m-Nitrozimtsäure nach Knoevenagel⁴⁾ Schmp. 195 °C, α -Cyanozimtsäure nach Clarke,⁵⁾ Zimtaldehyd (Ústřední sklad min. zdravotnictví). Aus diesen Stoffen wurden 0,001 M Lösungen in 50% Alkohol zubereitet.

Ergebnisse

Die Zimtsäure gibt in schwach saurem Medium von pH 4 bis 7,5 eine Welle deutlichen Adsorptionscharakters, ihre Höhe bleibt von der Konzentration 0,002 M ab konstant. Nach dieser Welle erscheint eine katalytische Welle, von pH 4 bis 9. Ihre Höhe senkt sich mit der sinkenden Konzentration des Puffers und der sinkenden



Höhe des Reservoirs. Von der Konzentration des Depolarisators ist die Welle nicht linear abhängig. Die Welle senkt sich mit dem ansteigendem pH. Die scheinbare polarographische Konstante hat den Wert $pK = 8,02$. Potentiometrische Messungen führen zum Wert $pK = 5,558$. Den Unterschied dieser Werte können wir damit erklären, dass die Welle katalytischen und nicht diffusen Charakter hat. Die Werte der Halbwellenpotentiale beider Wellen sind graphisch an Bild 1 gekennzeichnet. Eine Übersicht dieser Werte gibt die Tabelle I.

Analogische polarographische Eigenschaften weist auch die α -Phenylzimtsäure auf, wo zwischen pH 2 bis 5 ebenfalls eine Adsorptionswelle beobachtet wurde.

Tabelle I

Substanz	K	K'	π 1/2 in V		i_{\max} in A
			beim pH 4	beim pH 7	
Zimtsäure	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$9,55 \cdot 10^{-9}$	-1,240 ^{a)}		$9,82 \cdot 10^{-7}$
α -Phenylzimtsäure			-1,430	-1,656 ^{b)}	$6,02 \cdot 10^{-6}$
p-Dimethylaminozimtsäure			-1,204 ^{a)}		$3,6 \cdot 10^{-7}$
			-1,126 ^{c)}		$3,94 \cdot 10^{-6}$
			-1,192 ^{b)}		$2,32 \cdot 10^{-6}$
m-Nitrozimtsäure	$1,93 \cdot 10^{-6}$	$4,68 \cdot 10^{-9}$	-0,269	-0,530 ^{d)}	$2,8 \cdot 10^{-6}$
					-1,070 ^{e)}
			-1,366	-1,678 ^{a)}	$7,0 \cdot 10^{-7}$
α -Cyanozimtsäure			-1,129	-1,372 ^{f)}	$2,55 \cdot 10^{-6}$
Zimtaldehyd			-0,782	-0,991 ^{g)}	$1,43 \cdot 10^{-6}$
			-1,281	-1,247 ^{h)}	$2,17 \cdot 10^{-6}$

a) Adsorptionswelle

b) Katalytische Welle

c) Maximen

d) Nitrogruppe 1. Stufe

e) Nitrogruppe 2. Stufe

f) Reduktion der $-\text{C}=\text{N}$ Gruppe

g) Aldehyd 1. Stufe

h) Aldehyd 2. Stufe

K potentiometrisch gewonnene Dissociationskonstante

K' polarographisch gewonnene Dissociationskonstante

Hinter dieser Welle erscheint von pH 5,5 bis 7,5 eine katalytische Welle, in diesem Falle sehr undeutlich. Die Abhängigkeiten der Halbwellenpotentiale vom pH beider Wellen kennzeichnet ebenfalls Bild 1. Die Werte sind ebenso in der Tabelle I eingereiht.

Bei der polarographischen Reduktion der p-Dimethylzimtsäure wurden ovale Maximen beobachtet, welche mit Hilfe von Gelatine unterdrückt werden können. Die Stromwerte wachsen zunächst mit den wachsenden pH-Werten bis zum Wert caa pH = 3, dann sinken sie bis zum pH-Wert 5. Nach dem Unterdrücken dieser Ströme mit Hilfe der Gelatine erscheint eine Welle, welche mit ansteigendem pH sinkt, bis sie bei pH 4,5 vollständig verschwindet. Die Höhe der Welle sinkt nur wenig mit der sinkenden Konzentration des Puffers. Die Welle ist linear von der Konzentration des Depolarisators sowie von der Höhe des Reservoirs abhängig. Die Werte der Stromparameter sind gleichfalls in Tabelle I angegeben und die Werte der Halbwellenpotentiale in der Abhängigkeit vom pH sind im Bild 1 gekennzeichnet.

Bei der m-Nitrozimtsäure wurde im saueren und neutralen Gebiet eine Vierelektronenwelle beobachtet, welche sich im alkalischen Gebiet in zwei deutliche Wellen spaltet, von denen die erste beim ansteigenden pH sinkt, die zweite ansteigt. Der Additionswert beider Wellen ist konstant und verändert sich mit dem pH nicht. Die Erniedrigung der Welle im alkalischen Gebiet hat die Form einer Dissociations-

kurve eines schwachen Elektrolytes und führt zum scheinbaren pK-Wert 8,33. Potentiometrisch wurde der Wert $pK = 5,15$ gefunden. Weiter wurden nach der Reduktion der Nitrogruppe bei dieser Säure Adsorptionswellen mit analogischer Form und auch annähernder Lage gefunden, wie die der Zimtsäure. Diese Wellen können wir vom saueren bis zum neutralen Gebiet beobachten. Neben diesen Wellen wurde in schwach saurem Gebiet von pH 3,5 bis 5 eine schwach deutliche Welle beobachtet, deren Charakter infolge der schwachen Deutlichkeit nicht identifiziert werden konnte. Die Ergebnisse der gemessenen Werte sind in der Tabelle I und graphisch im Bild I zusammengefasst.

Beim polarographischen Studium der α -Cyanozimtsäure wurden diffuse Wellen gefunden, welche dem Austausch von 2,9 Elektronen entsprechen und höchstwahrscheinlich der Reduktion der $-C\equiv N$ Gruppe entsprechen. Die $-C\equiv N$ Gruppe gibt gewöhnlich niedrige Wellen, was laufend die Literatur⁶⁾ erwähnt. Die Wellen sind im saueren Gebiet deutlich, von pH 3 an beginnen sie eine verzogene Form zu haben und mässig zu sinken. Im alkalischen Gebiet sind sie aber wiederum deutlich. Ihre Höhe in diesem Gebiet entspricht dem Austausch 2,2 Elektronen. Die Ergebnisse sind wiederum in der Tabelle I und graphisch im Bild I zusammengefasst.

Die polarographische Reduktion des Zimtaldehydes wurde schon früher studiert⁷⁾. In der Übereinstimmung mit den zitierten Autoren wurde eine Änderung des Halbwellenpotentials vom -69 mV/pH bei der ersten Welle und $+10$ mV/pH bei der zweiten Welle gefunden. Die durch die Ausrechnung bestimmte Menge der Elektronen entspricht dem Werte 0,92, welcher den Angaben der zitierten Autoren entspricht. Bei der Vergleichung der Wellenhöhe mit der Welle des Benzoin⁸⁾ wurde eine ausdrückliche Zweielektronenreduktion festgestellt. Analogische Verhältnisse sind auch für die zweite Welle gültig. Auf Grund der zitierten Ergebnisse ist es nicht möglich Schlussfolgerungen über den Reduktionsmechanismus dieses Stoffes zu machen.

Zusammenfassung

Es wurden polarographische Eigenschaften der Zimtsäure und ihrer Derivate in wässrig-alkoholischem Medium mit Hilfe des Britton-Robinson-Puffers studiert. Es wurde nachgewiesen, dass die untersuchten Stoffe keine Diffusionswellen, die der Reduktion einer Doppelbindung entsprechen, ergeben. Die Stoffe ergeben nur Adsorptions- und katalytische Ströme. Da die katalytischen Ströme mit steigendem pH sinken, ist es möglich den nicht dissocierten Molekülen der gehörigen Säuren, ein katalytisches Wirken zu zuschreiben. Die Werte der potentiometrischen und scheinbaren polarographischen Konstanten unterscheiden sich. Diesem Unterschied entspricht notwendig die Folgerung der Molekülrekombination der beschriebenen Stoffe in der Nähe des Tropfens.

Diffusionsströme wurden von uns dann beobachtet, wenn das Molekül eine andere reduktionsfähige Gruppe enthielt.

Die Tatsache, dass die Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen in der Seitenkette unreduzierbar ist, können wir durch die Konjugation dieser Bindung mit dem aromatischen Kern erklären, da der Karboxyl in diesem System eine verkreuzte Konjugation aufweist. Bei potentialen, wo es im Gebiet der quaternen Basen zur Reduktion dieser Bindung kommt, wird in erwähntem Gebiet die Reduktionswelle durch die Ausscheidung von Wasserstoffionen überdeckt.

LITERATUR

- [1] R. Patzak, L. Neugebauer: Mon. für Chemie 83, 776 (1952).
- [2] F. Pfeiffer, G. Haefelin: Ber. 55, 1769 (1922).
- [3] V. Ogliarolo: Gaz. Chim. Italiana 8, 429 (1902)
- [4] W. Knoevenagel: Ber. 31, 2610 (1898).
- [5] C. H. Clarke, F. Francis: Ber. 44, 273 (1911).
- [6] M. I. Bobrova, A. N. Metvějeva: Ž. obšč. chim. 27, 1137 (1957).
- [7] R. W. Schmid, E. Heilbronner: Helv. Chim. Acta 37, 1453 (1954).
- [8] R. Pasternak: Helv. Chim. Acta 31, 753 (1947).

Shrnutí

POLAROGRAFICKÉ STUDIUM DERIVÁTŮ Kyseliny skořicové

JIRÍ ŠEVČÍK A JIRÍ MOLLIN

Bylo studováno polarografické chování kyseliny skořicové a jejích derivátů ve vodně alkoholickém prostředí v Brittonových–Robinsonových ústojích. Bylo nalezeno, že studované látky neposkytují difusní vlny, které by odpovídaly redukci dvojně vazby. Látky poskytují pouze adsorpční a katalytické proudy. Vzhledem k tomu, že výška katalytických proudů se vzrůstajícím pH klesá, je možno přisoudit katalytické působení nedisociovaným molekulám příslušných kyselin. Hodnoty potenciometrických a zdánlivých polarografických konstant se řádově liší. Z této odlišnosti vyplývá nutně předpoklad rekombinace molekul uvedených látek v blízkosti kapky.

Difusní proudy byly pozorovány jen v těch případech, kdy molekula obsahovala jinou, redukce schopnou skupinu.

Fakt, že dvojná vazba mezi dvěma uhlíkovými atomy v bočním řetězci je neredukovatelná, je možno vysvětlit konjugací této vazby s aromatickým jádrem vzhledem k tomu, že karboxyl jeví v tomto systému zkříženou konjugaci. Při potenciálech, kdy v prostředí kvarterních basí dochází k redukci této vazby, je v uvedeném prostředí redukční vlna překryta vylučováním vodíkových iontů.

Резюме

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

И. ШЕВЧИК, И. МОЛЛИН

Было изучено полярографическое поведение коричной кислоты и ее производных в водно-эфирной среде в буферах Бриттон-Робинсона. Было обнаружено, что изученные вещества не дают диффузные волны, которые соответствовали бы восстановлению двойной связи. Эти вещества дают только адсорпционные и каталитические течения. Ввиду того, что высота каталитических течений с возрастающим рН понижается, каталитическое действие можно объяснить наличием недиссоциированных молекул соответствующих кислот. Значения потенциметрических и кажущихся полярографических постоянных различаются своим порядком. Отсюда вытекает, что необходимо предполагать рекомбинацию молекул указанных веществ недалеко от капли.

Диффузные течения наблюдались только в тех случаях, когда молекула содержала в себе другую, способную к восстановлению группу.

Тот факт, что двойную связь между двумя атомами углерода в боковой цепи нельзя восстанавливать, можно объяснить конъюгацией этой связи с ароматическим ядром исходя из того, что карбоксил в этой системе выступает в качестве скрещенной конъюгации. При потенциалах, когда в среде квартерных баз наступает восстановление этой связи, в указанной среде редукционная волна перекрыта выделением водородных ионов.