

Oszillographische Reduktion des Pyridins

R. KALVODA

*Polarographisches Institut, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften,
Praha*

Oszillographisch wurde bewiesen, daß Pyridin bei äußerst negativen Potentialen reduziert wird. Die Reduktionsprodukte bieten dann kathodische und anodische Einschnitte. Auf Grund von Versuchen mit Modellverbindungen wird angenommen, daß bei der oszillographischen sowie auch polarographischen Reduktion einerseits Polypiperidine, andererseits durch Stickstoffabspaltung aldehydische Verbindungen, die in Verbindungen mit Pyrankern übergehen können, entstehen.

Von einer Reihe Autoren wurden in Anwesenheit von Pyridin in schwach-sauerem oder neutralen Grundlösungen an den polarographischen Kurven Stufen beobachtet [1—7]. Diese wurden entweder der Reduktion des Pyridiniumionens [1], des Wasserstoffionens oder des Pyridins [2—4] zugeschrieben. E. Knobloch [5] hatte festgestellt, daß die Stufe bei $-1,8$ V in Lösungen vom pH-Wert 6—8 der Wasserstoffabscheidung, die durch das Pyridinkation katalysiert ist, zugehört. J. Kůta und J. Drábek [6], die sich mit der Revision dieser Arbeiten befaßten haben festgestellt, daß die polarographische Pyridinstufe bei $-1,53$ V (NKE) in $0,1$ M-KCl mit 10^{-3} M-HCl-Lösung der Reduktion des Wasserstoffionens gehört und daß die Stufe bei $-1,8$ V (NKE) durch das katalytische Wasserstoffabscheiden verursacht wird. Die Stufe des Pyridins bei $-2,5$ V in Dimethylformamid wird der Bildung von RH^- zugeschrieben [8].

Zum Unterschied von den polarographischen Arbeiten wo ziemliche Uneinigkeit in der Ansicht auf den Reaktionsmechanismus herrscht, wurde bei der elektrolytischen Reduktion des Pyridins als Reduktionsprodukt Piperidin nachgewiesen; diese Reduktion wird aber manchmal auch durch Bildung von harzartigen, in Säuren, Hydroxiden und organischen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindungen [9, 10] begleitet. Als Nebenprodukt entsteht auch α,α' - und γ,γ' -Dipiperidyl, bzw. harzartige Polypiperidyle [11].

Beim oszillographischen Studium des Pyridins wurde in saueren und neutralen Lösungen an den Kurven $dE/dt = f(E)$ ein anodischer Einschnitt, beobachtet, der von einer durch Reduktion des Pyridins bei äußerst negativen Potentialen entstandener Verbindung verursacht ist [12, 13]. Bei elektrolytischer Reduktion des Pyridins wurde das Bedecken der ruhenden Quecksilberelektrode durch zuerst hellen, später braunen unlöslichen Überzug [13] beobachtet. Die gleichen Beobachtungen machte unabhängig J. Říha [14]. G. A. Tedoradze und Mitarbeiter [15] erläutern, daß das unlösliche Polymer, dessen Zusammensetzung sie nicht näher angeben, durch Reduktion des

Pyridins beim Potential der Wasserstoffabscheidung entsteht und durch Anhäufen an der Quecksilbertropfelektrode das Erhöhen der katalytischen Pyridinstufe während der Tropfzeit verursacht.

Beim Vergleichen der bisher veröffentlichten polarographischen und oszillographischen Arbeiten ist ersichtlich, daß eine Reihe von Reaktionen, die beim Reduktionspotential des Kationes des Grundelektrolytes — im gegebenen Falle der Wasserstoffionen — verlaufen, nur mit Hilfe der oszillographischen Methode untersucht werden können, weil diese Methode es ermöglicht, auch nachgelagerte elektrochemische Reaktionen des Reaktionsproduktes zuverfolgen.

Das Ziel dieser Arbeit ist das Studium des oszillographischen Verhaltens des Pyridins, bzw. einiger Modellverbindungen, die sich zwischen den Reaktionsprodukten befinden können. Die kapazitive Wirkung des Pyridins wurde schon früher an anderer Stelle beschrieben [12].

Experimenteller Teil

Chemikalien und Apparatur

Der Großteil der untersuchten Verbindungen wurde von der Firma Lachema hergestellt; die Lösung des Glutaraldehydes und des Glutaconaldehydes wurde nach Literaturangabe [16] bzw. [21] hergestellt. Die experimentelle Einrichtung war dieselbe wie in der Arbeit [17]. Die Potentiale werden gegen GKE angegeben.

Resultate

Oszillographisches Verhalten des Pyridins

Pyridin bietet in sauren und neutralen gepufferten Lösungen eine Reihe kathodischer und anodischer Einschnitte, von denen nur einige gut ausgeprägt sind (Abb. 1). Ein gut entwickelter anodischer Einschnitt, elektrolytischer Herkunft kann von den Kon-

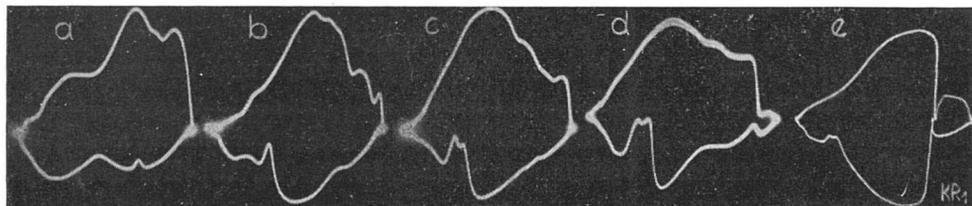


Abb. 1. Kurven $dE/dt = f(E)$ des Pyridins in verschiedenen Grundlösungen. Konzentration des Pyridins: a) $5 \cdot 10^{-2}$ M in 1 M- H_2SO_4 ; b) $1 \cdot 10^{-2}$ M in Azetatpuffer pH 4,7; c) $1 \cdot 10^{-2}$ M in B—R Puffer pH 7,0; d) $1 \cdot 10^{-2}$ M in B—R Puffer pH 9; e) $1 \cdot 10^{-1}$ M in 0,2 M-NaOH.

zentrationen ab $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in schwach saueren Lösungen bei Potentialen $-0,4 \text{ V}$ bis $-0,5 \text{ V}$ beobachtet werden. Dieser Einschnitt ist für das Pyridin typisch. In neutralen und alkalischen Lösungen entstehen zwei anodische Einschnitte dicht nebeneinander bei $-0,5 \text{ V}$. In einer Britton—Robinson Pufferlösung von pH 7,5 ist an den Kurven auch ein stumpfer kathodischer und etwas spitziger anodischer Einschnitt bei $-1,75 \text{ V}$ sichtbar, der dem Wasserstoffeinschnitt ähnelt (Abb. 1d). Bei höheren pH-Werten muß die Konzentration des Pyridins vergrößert werden, falls gut meßbare Einschnitte erzielt werden sollen. Neben diesen elektrolytischen Einschnitten sind in alkalischen Lösungen noch Kapazitätseinschnitte sichtbar. In schwach saueren oder neutralen Lösungen verschiebt sich nach Zugabe von Pyridin der negative Grenzpunkt der Kurve zu positiveren Potentialen: so z. B. verschiebt sich der Grenzpunkt der Kurve in Pufferlösung vom pH 4,7 nach der Zugabe von 10^{-2} M Pyridin vom Wert $-1,9 \text{ V}$ auf $-1,6 \text{ V}$ (Abb. 2).

Die erwähnten kathodischen und anodischen Einschnitte entstehen nur dann, wenn die Elektrode bis auf $-1,6 \text{ V}$ im Milieu von pH 4,7 oder $-1,75 \text{ V}$ bei pH 7,5 polarisiert wird; es handelt sich hier also um die Bildung der sg. Artefakte. Diese, sekundär entstehenden Einschnitte verschwinden mit der Temperaturerhöhung, was durch die Verschiebung der Wasserstoffabscheidung zu positiveren Potential-Werten verursacht ist. In alkalischen Lösungen wird das Pyridin erst bei $-2,0 \text{ V}$ reduziert; wird die Elektrode nicht bis zu diesem Potential polarisiert, so entstehen an der Kurve bloß die Kapazitätseinschnitte.

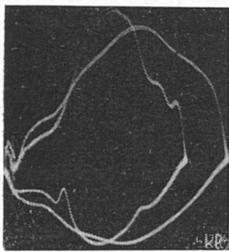


Abb. 2. Vergleich des Verlaufes der Kurve $dE/dt = f(E)$ der reinen Grundlösung mit der Lösung nach Zugabe von $9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Pyridin. Phosphatpuffer pH 4,6.

Methylderivate des Pyridins

Das 2-Picolin und die Lutidine äußern sich durch anodische Einschnitte bei $-1,1$ und $-1,4 \text{ V}$ in Pufferlösungen von pH 4,7; das 3-Picolin bietet einen Einschnitt bei $+0,04 \text{ V}$, der sich mit der Temperaturerhöhung zu negativen Potentialen verschiebt (bei 90° C auf $-0,1 \text{ V}$). In Anwesenheit von 4-Picolin entstehen zwei Einschnitte bei $-0,35$ und $-0,50 \text{ V}$. Die Potentiale der kathodischen Einschnitte wurden nicht gemessen.

Das Verhalten einiger Modellverbindungen

Es wurde auch das oszillopolarographische Verhalten einer Reihe von Verbindungen erprobt, die bei der Reduktion des Pyridins entstehen können, und weiter noch einige Modellverbindungen; das Verhalten einiger Verbindungen, die zur Klärung des Reduktionsmechanismus des Pyridins beigetragen haben, ist aus Abbildung 3 ersichtlich. Die Einschnittslage einiger Verbindungen, wie des Glutaraldehydes oder der Meconsäure wird auch durch die Anwesenheit von Ammoniumionen in der Lösung beeinflusst (Abb. 4). Der anodische Einschnitt der Meconsäure wird durch die Anwesenheit von Pyridin in der Lösung verschoben. Das Piperidin bietet nur Kapazitätseinschnitte.

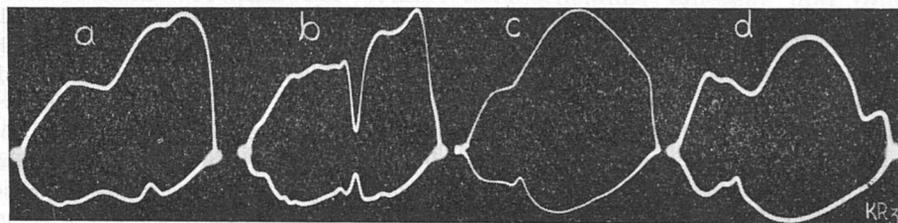


Abb. 3. Kurven $dE/dt = f(E)$ einiger Modellverbindungen.

- a) $3 \cdot 10^{-1}$ M Formaldehyd in 1 M- H_2SO_4 ; b) $2 \cdot 10^{-3}$ M Meconsäure in 1 M- H_2SO_4 ;
c) $1,2 \cdot 10^{-2}$ M Glutaconaldehyd in B—R Puffer pH 5,6; d) $1 \cdot 10^{-3}$ M Meconsäure in
B—R Puffer pH 9.

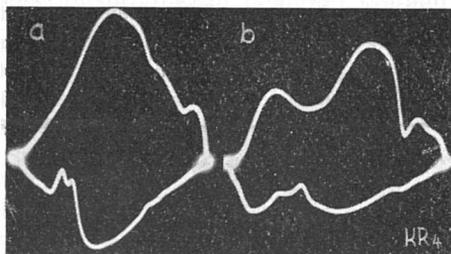


Abb. 4. Kurven $dE/dt = f(E)$ des Pyridins und Meconsäure in Anwesenheit von NH_4^+ -Ionen.

- a) $2 \cdot 10^{-2}$ M Pyridin; b) $2 \cdot 10^{-3}$ M Meconsäure. B—R Puffer pH 8,5, mit $0,2$ M- NH_4NO_3 .

Polarographisches Verhalten des Pyridins

Die aus der Literatur bekannten Angaben über das polarographische Verhalten von Pyridin wurden durch Experimente mit dem Kalousek-Umschalter erweitert. Bei Anwendung einer Quecksilbertropfenelektrode und Umschaltfrequenz von 25 c/s entsteht in Pyridinlösung vom pH 2—3 eine anodische Stufe falls das Hilfspotential auf einen Wert eingestellt wurde, bei dem es schon zur Wasserstoffabscheidung kommt (den Stromkreis durchfloß ein Strom von $50 \mu A$) (Abb. 5). Ähnliche Versuche wurden auch mit der hängenden Quecksilberelektrode durchgeführt indem an sie abwechselnd eine sehr negative Spannung (den Stromkreis durchfloß ebenfalls ein Strom von $50 \mu A$) sowie auch eine allmählich in Richtung positiverer Werte sich ändernde Spannung angelegt wurde, wobei die polarographische Kurve aufgenommen wurde; die Umschaltfrequenz betrug $0,2$ — 5 c/s. Auch unter diesen Bedingungen entstand eine anodische Stufe vom $E_{1/2}$ $-0,35$ V. Wird der hängende Quecksilbertropfen auf die Dauer von einigen Sekunden auf sehr negative Potentiale polarisiert und dann die polarographische Kurve aufgenommen, bildet sich an ihr ein anodisches Maximum beim selben Potential. Je länger die vorangehende Elektrolyse dauert, desto größeres Maximum wird erzielt.

Präparative Elektrolyse

Das Pyridin wurde an einer Quecksilberelektrode (Stromdichte $28 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) im Milieu von HCl reduziert; der pH-Wert wurde im Bereich von 2 bis 4 durch Zugabe von HCl in die Lösung eingehalten. Die Platinanode wurde von der Lösung durch ein poröses Gefäß abgetrennt. Bei der Elektrolyse wurde zuerst das Entstehen eines farblosen Überzuges an der Kathode beobachtet; mit fortschreitender Elektrolyse färbte sich

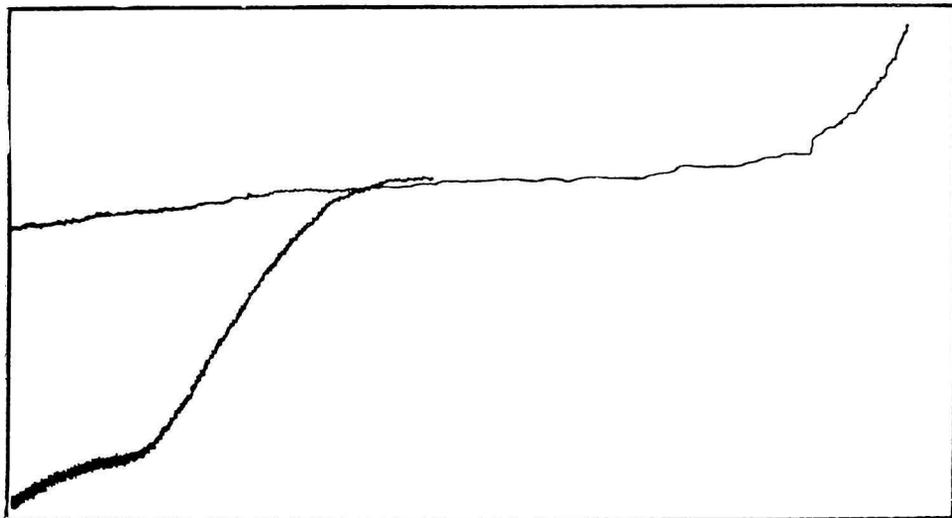


Abb. 5. Polarographische Kurve des Pyridins mit Hilfe des Kalousek-Umschalters aufgenommen.

$5 \cdot 10^{-2}$ M Pyridin in $2 \cdot 10^{-2}$ M- H_2SO_4 , registriert von $-0,3$ V; Hg-Boden, die Hilfsspannung wurde auf einen Wert eingestellt, bei dem den Stromkreis ein Strom von $50 \mu A$ durchfließt (im gegebenen Falle war $E = -3$ V). Gleichzeitig ist die umgeschaltete Kurve der reinen Grundlösung dargestellt.

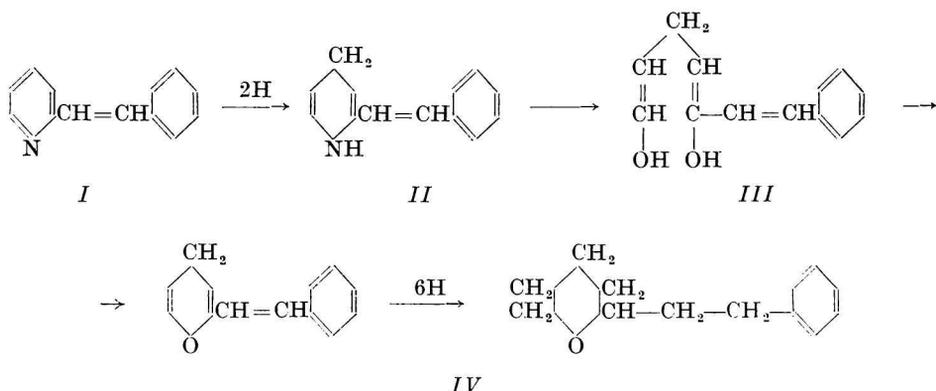
diese Masse braun unter der Abscheidung größerer Menge eines braunen Produktes in der Lösung. Dieses braune Reduktionsprodukt ist vollkommen unlöslich, was auch mit den Literaturangaben [9, 10] im Einklang steht. Bei der Elementaranalyse wurde 9,08 % N, 7,43 % H, 49,91 % C und 5,36 % Cl gefunden. Aus dem Filtrat wurde durch Laugezugabe ein weiterer hellbrauner Anteil gefällt, der anfangs in Säuren löslich war. Nach dem Trocknen wurde dieser Stoff braun und unlöslich. Bei der Elementaranalyse wurde 8,55 % N, 6,98 % H und 52,41 % C gefunden; Quecksilber wurde nicht festgestellt. Die Bildung eines sehr feinen kompakten Überzuges wurde auch auf der hängenden Quecksilberelektrode, die auf Potentiale von 1,8 bis $-1,9$ V polarisiert wurde, beobachtet.

Diskussion der Ergebnisse

Die durchgeführten Versuche beweisen, daß es unter oszillopolarographischen Bedingungen bei der Polarisierung der Elektrode mit Wechselstrom zur Reduktion des Pyridins kommt. In der klassischen Polarographie kann diese Reduktion nicht beobachtet werden, da sie beim Abscheiden des Kations des Grundelektrolyten verläuft und da das Reduktionsprodukt nicht an weiterer Reaktion, wie in der oszillographischen Polarographie teilnehmen kann. Das Beantworten der Frage was für eine Verbindung bei der oszillopolarographi-

schen Reduktion entsteht ist sehr schwierig, da es immer notwendig ist mit einer größeren Anzahl von Produkten zu rechnen, wie es bei der Elektrolyse mit konstantem Strom üblich ist; auf diesem Umstand ist auch die größere Menge der Einschnitte auf der oszillographischen Kurve zurückzuführen. Das Entstehen der einzelnen Einschnitte ist auch durch die Zusammensetzung der Grundlösung und dessen pH-Wertes bedingt.

Der anodische Einschnitt des Pyridins bei $-0,1$ und $-0,95$ V (Abb. 1a) der in $1\text{ M-H}_2\text{SO}_4$ beobachtet wird, stimmt mit den Einschnitten einiger aliphatischen Aldehyde wie Formaldehyd (Abb. 3a) sowie auch mit dem Einschnitt des Dehydropyrans überein. Dies konnte dahin deuten, das bei der Reduktion des Pyridins nach der Ringöffnung ein Aldehyd entsteht, welcher eventuell auf eine sauerstoffhaltige heterozyklische Verbindung übergeht. Interessant scheint das Übereinstimmen der Einschnitte des Pyridins (bei $-0,62$ und $-0,68$ V) Stilbazols und Dipiperidyle mit den Einschnitten der Meconsäure zu sein. Diese Resultate deuten an einen ähnlichen Mechanismus wie B. D. Shaw [18] bei der Reduktion des 2-Stilbazols (*I*) durch Natrium beschrieben hatte. Bei dieser Reduktion entsteht zuerst das Dehydrostilbazol (*II*), welches durch Dehydratation und Freigabe von Ammoniak ein Diol (*III*) bildet, das durch abermalige Zyklisation in ein Pyrandeivat (*IV*) übergeht. Das Glutaraldehyd, welches der Verbindung (*III*) entspricht, unterliegt einer schnellen Polymerisation:



Die kathodischen Einschnitte zeigen in einigen Fällen eine Übereinstimmung mit den Einschnitten des Dipyridyls; dies weist dahin, daß bei der Reduktion des Pyridins auch Dipyridyle entstehen (bzw. bei der präparativen Elektroreduktion harzartige Polypiperidyle) wie es auch schon bei den Elektropräparationen beobachtet wurde [11, 20].

Aus den Homologen des Pyridins entstehen Aldehydketone (z. B. aus 2-Picolin) oder Diketone (aus 2,6-Lutidin) [19]; aus diesem Grunde ist auch

das oszillopolarographische Verhalten dieser Verbindungen unterschiedlich von dem Verhalten des Pyridins.

Um den Reduktionsmechanismus besser klären zu können wäre es notwendig den Glutaconaldehyd im reinen Zustand vorzubereiten; die Unmöglichkeit der Zubereitung dieser Verbindung beschränkte die Vergleichsversuche nur auf die Experimente mit der nach Zit. [21] hergestellten wäßrigen Lösung. Der anodische Einschnitt des Glutaconaldehydes in Pufferlösung vom pH rund 5 stimmt mit dem Einschnitt des Pyridins überein. Da es sich auch um ein Artefakt handelt (Abb. 1b und 3c) bedeutet dies also, daß es beim anodischen Einschnitt zur Oxydation des Reduktionsproduktes des Glutaconaldehydes kommt.

In neutralen Lösungen ähneln die Pyridineinschnitte den Einschnitten der Meconsäure obwohl auch die Übereinstimmung der Einschnittspotentiale nicht ganz genau ist. Besseres Übereinstimmen dieser Einschnitte in Anwesenheit von Ammoniumionen in der Grundlösung kann durch analoge Bedingungen wie bei der Reduktion des Pyridins wo sich bei Aufspaltung des Ringes Ammoniumionen auf der Elektrodenoberfläche bilden, geklärt werden (Abb. 4). Gewisse Unterschiede in der Lage der Einschnitte können auch durch Einwirkung verschiedener Substituenten sowie auch durch starke kapazitive Wirkung des Pyridins verursacht sein. Die Ursache der anodischen Einschnitte in alkalischen Lösungen aufzuklären ist nicht gelungen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß bei der Reduktion des Pyridins sowohl eine aldehydische als auch eine sauerstoffhaltige heterozyklische Verbindung entsteht. Diese zwei Produkte befinden sich in der Lösung in einem gewissen Gleichgewicht, da sie gegenseitig in eine oder andere Verbindung übergehen können, wie es auch im Falle des Glutaconaldehydes bewiesen wurde [21, 22]. Neben diesen zwei Verbindungen muß aber auch mit der Bildung der Dipiperidyle gerechnet werden. Bei der präparativen Elektrolyse können diese Verbindungen miteinander weiterreagieren und ein Polymer formen, welches wie aus kondensierten Piperidinkerne (was auch das Auffinden des Stickstoffes bei der Elementaranalyse beweist) so auch aliphatischen Aldehyden — wahrscheinlich polymerisierten Glutaconaldehyd besteht.

Herrn Dr. Sc. O. Exner gehört mein Dank für die Vorbereitung einiger Verbindungen sowie auch zahlreicher Diskussionen; *Herrn Ing. Dr. Ž. Procházka* danke ich für die Überreichung des Dihydropyridins und *Herrn C. Sc. J. Holubek* für die Überreichung des 2-Stilbazols sowie auch Ausmessung der IR-Spektren.

OSCILOPOLAROGRAFICKÁ REDUKCIA PYRIDÍNU

R. Kalvoda

Polarografický ústav, Československá akadémia vied,
Praha

V práci sa vysvetľuje priebeh reakcie vedúcej k vzniku elektrolytického zárezu pyridínu na krivkách $dE/dt = f(E)$.

ОСИЛЛОПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПИРИДИНА

Р. Кальвода

Полярографический институт, Чехословацкая академия наук,
Прага

В работе объясняется ход реакции, приводящей к образованию электролитического зубца пиридина на кривых $dE/dt = f(E)$.

Preložil I. Smoler

LITERATUR

1. Shikata M., Tachi I., *Mem. Coll. Agric. Kyoto* **4**, 19 (1927).
2. Tompkins P. C., Schmidt C. L. A., *J. Biol. Chem.* **143**, 643 (1942).
3. Kaye R. C., Stonehill H. I., *J. Chem. Soc.* **1952**, 3240.
4. Pozdejewa A. G., Gochštejn J. P., *Ž. obšč. chim.* **22**, 2065 (1952).
5. Knobloch E., *Collection Czech. Chem. Commun.* **12**, 407 (1947).
6. Kúta J., Drábek J., *Chem. listy* **49**, 23 (1955); *Collection Czech. Chem. Commun.* **20**, 902 (1955).
7. Reynolds G. F., Lindsey A., *Z. physik. Chem.* **223**, 141 (1963).
8. Given P. H., *J. Chem. Soc.* **1958**, 2684; Sternberg H. W., Wender I., *Bureau of Mines, U. S. Dept. of the interior, Report of investigations R/5943*.
9. Ahrens F. B., *Z. Elektrochem.* **2**, 577 (1895).
10. Pincussohn L., *Z. anorg. Chem.* **14**, 377 (1896).
11. Emmert B., *Ber.* **46**, 1716 (1913).
12. Kalvoda R., *Collection Czech. Chem. Commun.* **25**, 3071 (1960).
13. Kalvoda R., *Chem. zvesti* **16**, 330 (1962).
14. Říha J., *Electrochim. Acta* **6**, 75 (1962).
15. Tedoradze G. A., Majranovskij S. G., Kljukina L. D., *Izv. Akad. nauk SSSR* **1961**, 1352.
16. Cope A. C., Dryden H. L., Overberger C. G., D'Addieco A. A., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3416 (1951).
17. Kalvoda R., Budnikov G., *Collection Czech. Chem. Commun.* **28**, 838 (1963).
18. Shaw B. D., *J. Chem. Soc.* **1924**, 1930.
19. Ferles M., Jizba J., *Chemie pyridínu*, 126. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
20. Arens J. F., Wibaut J. P., *Rec. trav. chim.* **61**, 452 (1942).
21. Freytag H., *Ber.* **67**, 1995 (1934).
22. Freytag H., *J. prakt. Chem.* **139**, 44 (1933).

Eingegangen am 17. September 1963