

CCA - 169

547.74:542.953.4:545.33

## Polarographische Untersuchung der Pyrrolazomethine

M. Deželić, A. Lacković und M. Trković

Chemisches Institut der Philosophischen Fakultät, Universität Sarajewo,  
Bosnien und Herzegowina, Jugoslawien

Eingegangen am 30 Dezember 1959

Die in dieser Arbeit untersuchten Azomethine stellten wir durch Kondensation des Pyrrol-2-aldehyds mit Anilin, *p*-Toluidin, *p*-Anisidin, *p*-Phenylendiamin, *p*-Aminosalicylsäure, Sulfadiazin, Isoniazid bzw. mit *p*-Aminoazotoluol dar. Die polarographische Reduktion der Pyrrol-azomethine wurde im Bereich von pH 1 bis 10 untersucht. Der Reduktionsmechanismus der Azomethingruppe der erwähnten Verbindungen wird besprochen.

Über die polarographische Untersuchung der Pyrrolazomethine konnten wir in der Fachliteratur keine Angaben finden, während wir über die Reduktion der Azomethin—CH=N—Doppelbindung erst in neuester Zeit einige Angaben fanden. Die polarographische Reduktion der C=N—Gruppe, die durch Kondensation der Carbonylverbindungen mit Ammoniak und primären Aminen entsteht, hat P. Zuman<sup>1,2</sup> beschrieben, während L. Holleck und B. Kastening<sup>3</sup> sowie B. Kastening, L. Holleck und G. A. Melkonian<sup>4</sup> die Reduktion der —CH=N-Gruppe des Benzylidenanilins untersuchten.

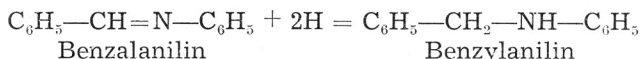
Eine Reihe der von uns dargestellten Azomethine der Pyrrolaldehyde<sup>5,6</sup> haben wir in dieser Arbeit polarographisch aufgenommen um die Reaktionsfähigkeit der Azomethingruppe näher kennen zu lernen. Dabei machten wir einige interessante Beobachtungen.

Die polarographische Reduktion des Pyrrol-2-aldehyds, welcher uns als Ausgangssubstanz diente, soll zuerst besprochen werden. Dieser Aldehyd besitzt eine gut ausgeprägte Stufe am Polarogramm. Das Halbstufenpotential (HSP) des reinen Pyrrol-2-aldehyds ist vom pH der Lösung abhängig und liegt in neutralen Lösungen bei —1,55 V. In der Tabelle I sind die Halbstufenpotentiale für Pyrrol-2-aldehyd und für mehrere Azomethine in verschiedenen pH-Bereichen angegeben. Wir möchten noch bemerken, dass das Reduktionspotential des Pyrrol-2-aldehyds mit dem von uns vor fast 20 Jahren veröffentlichten<sup>7</sup> gut übereinstimmt. Damals bezeichneten wir die Resultate in Tangentenpotentialen (TP). G. B. Bonino und G. Scaramelli<sup>8</sup> fanden im Medium 0,1 N-HCl und 50% (Äthanol, TP = —1,25 V (Depolarisatorkonzentration von 10<sup>-3</sup> Mol/L, Messtemperatur 25°, das Potential der Normal-Calomel-Elektrode = 0). Aus der Tabelle I ist ersichtlich, dass das Reduktionspotential des Pyrrolaldehyds mit den pH-Werten der Grundlösung proportional wächst.

Alle hier untersuchten Azomethine des Pyrrol-2-aldehyds besaßen gut ausgeprägte Stufen. Beim Polarographieren der Azomethine konnten wir feststellen, dass sie sich in saueren Lösungen sehr schnell hydrolytisch spalten. Somit sind die Pyrrolazomethine im pH Bereich von 1 bis 6 unbeständig, so dass am Polarogramm nur eine Stufe zu sehen ist, und zwar die Stufe des reinen

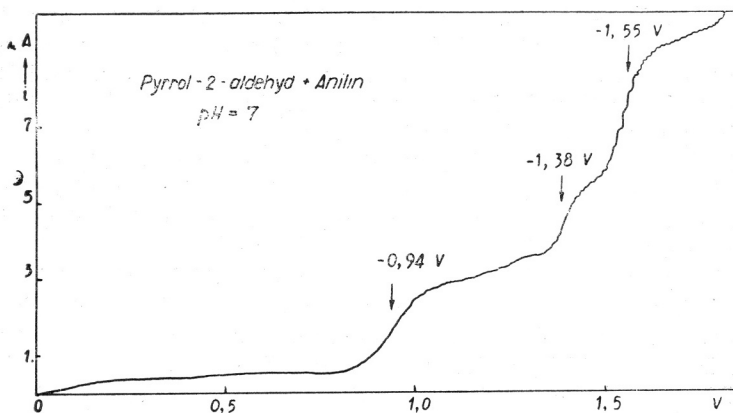
Pyrraldehyds; natürlich im Falle dass die zweite Komponente der Schiffschen Base polarographisch inaktiv ist. In neutralen oder schwach alkalischen Lösungen konnten wir dagegen beim Polarographieren der Pyrralazomethine drei Stufen beobachten. Nach längerem Stehen (24 Stunden) erschien auch in neutralen Lösungen nur eine Stufe und zwar die des Pyrraldehyds. Das bedeutet, dass es in wässrigen Lösungen zur vollständigen Hydrolyse der Azomethin-Bindung kommt.

Wenn wir Benzalanilin einer gewöhnlichen chemischen oder elektrochemischen Reduktion unterziehen, entsteht Benzylanilin:



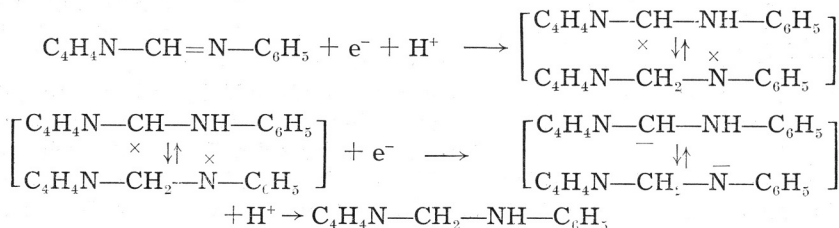
Aber bei der polarographischen Reduktion des Pyrralazomethins verläuft der Prozess, infolge der leichten Spaltbarkeit der Azomethingruppe, auf andere Weise. Wahrscheinlich tritt die polarographische Reduktion der Pyrralazomethine in drei Phasen auf. Doch dies gilt nur, wenn die Reduktion der Pyrralazomethine in neutralem oder schwach basischem Medium, mit frischen Lösungen und sogleich durchgeführt wird.

Als Beispiel führen wir die polarographische Untersuchung des Pyrralanilins bei  $\text{pH} = 7$  an. Auf dem Polarogramm 1 sind drei gut ausgeprägte Stufen bei  $-0,94\text{ V}$ ,  $-1,38\text{ V}$  und  $-1,55\text{ V}$  sichtbar.



Polarogramm 1. — Stromspannungskurve der  $10^{-3}$  molaren Lösung von Pyrralanilin, Zusatz-elektrolyt: Pufferlösung  $0,1\text{ M—NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{pH} = 7$ .

Wir nehmen an, dass hier eine analoge Reaktion stattfindet, wie sie Holleck und Kastening<sup>3</sup> bei der polarographischen Reduktion des Benzylidenanilins beschrieben. Den Reduktionsprozess könnten wir folgendermassen formulieren:



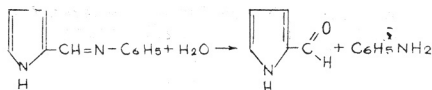
I. In der ersten Phase der polarographischen Reduktion entsteht unter Aufnahme eines Elektrons und Protons das Radikal, was einer einelektronigen Stufe entspricht, und zwar in unserem Falle bei  $-0,94$  V. Dieser primäre Prozess kann im Sinne der Radikalbildung als reversibel betrachtet werden, wie im Schema gezeigt ist.

II. Die polarographische Reaktion verläuft weiterhin unter Aufnahme eines zweiten Elektrons bis zur Bildung eines Anions. Dieses Anion liefert unter Protonenanlagerung bzw. durch Reaktion mit Wasser, Pyrrolmethan-anilin.

Das Endergebnis bei allen polarographischen Reduktionen der Pyrrolazomethine ist stets die vollständige Reduktion der  $-\text{CH}=\text{N}-$ Doppelbindung. Dieser Prozess entspricht der zweiten polarographischen Stufe (in unserem Beispiel HSP =  $-1,38$  V).

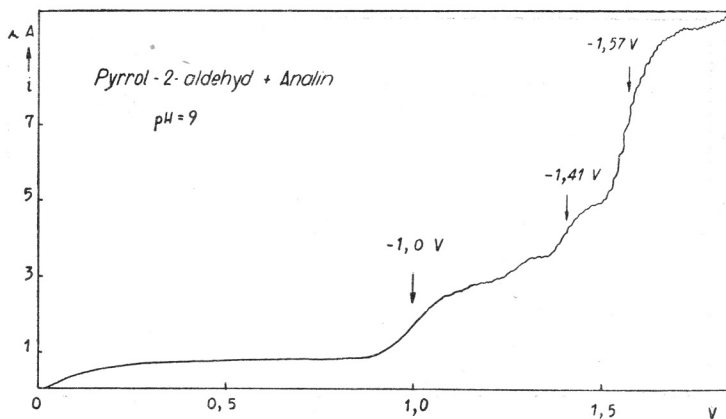
III. Die hydrolytische Spaltung in die entsprechenden Ausgangssubstanzen, in unserem Falle Pyrrol-2-aldehyd und Anilin, ruft die dritte Stufe hervor. Diese Stufe befindet sich bei  $-1,55$  V, was dem Halbstufenpotential des reinen Pyrrol-2-aldehyds bei  $\text{pH} = 7$  entspricht.

Wenn man die polarographische Untersuchung in saurem Medium durchführt, kann nur diese eine Stufe registriert werden. Den Vorgang der Hydrolyse des Pyrralanilins kann man folgendermassen darstellen:



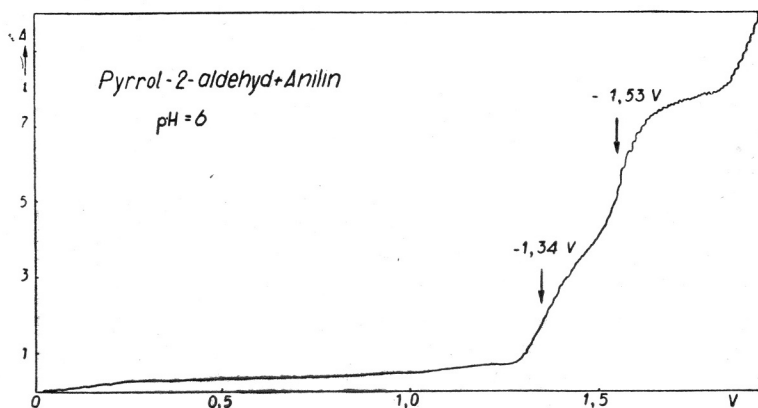
Die Säurehydrolyse bei Azomethinen (Benzalanilin und dessen Derivate) wurde von B. A. Poraj-Košic und Mitarbeiter<sup>9</sup> eingehend untersucht.

Auf dem Polarogramm 2 sehen wir drei Stufen. Dieses Polarogramm wurde mit einer frisch bereiteten Pyrralanilinlösung aufgenommen. Die Halbstufenpotentiale liegen bei  $-1,0$  V,  $-1,41$  V und  $-1,57$  V, ( $\text{pH} = 9$ ).



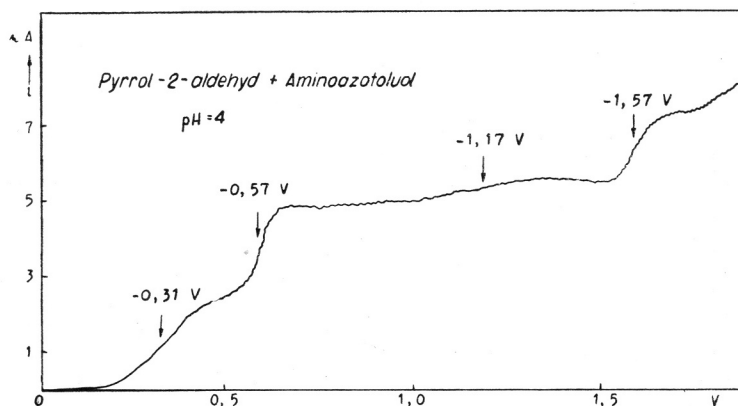
Polarogramm 2. — Stromspannungskurve der  $10^{-3}$  M-Pyrralanilinlösung, Zusatzelektrolyt: Pufferlösung  $0,1$  M- $\text{NH}_4\text{Cl}$  +  $\text{NH}_4\text{OH}$ ;  $\text{pH} = 9$ .

Als wir eine frisch bereitete Pyrralanilinlösung bei pH 6 polarographierten, konnten wir drei Stufen beobachten, die ersten zwei schwächeren bei  $-0,85$  V und  $-1,34$  V, und die dritte gut ausgeprägte Stufe bei  $-1,53$  V. Nach kurzem Stehen der Lösung konnten wir nur zwei Stufen beobachten (Polarogramm 3).



Polarogramm 3. — Stromspannungskurve der  $10^{-3}$  molaren Lösung von Pyrralanilin, Zusatzelektrolyt:  $0,1$  M- $\text{NH}_4\text{Cl}$  Lösung; pH = 6.

Wir nehmen an, dass bei pH die Hydrolyse rasch vorangeht, doch etwas langsamer als bei pH 1 bis 5, so dass noch eine Stufe welche der zweiten Phase der polarographischen Reduktion entspricht, sichtbar ist. Aber nach etwas längerem Stehen der Lösung konnten wir auch hier (bei pH = 6) nur eine Stufe bei  $-1,53$  V, welche dem Reduktionspotential des reinen Pyrral-2-aldehyds entspricht, registrieren.



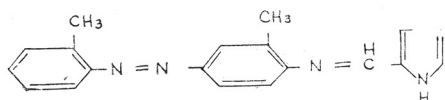
Polarogramm 4. — Stromspannungskurve der  $10^{-3}$  molaren Lösung von Pyrral-aminoazotoluol, Zusatzelektrolyt  $0,1$  M- $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; pH = 4.

Pyrral-*p*-toluidin und Pyrral-*p*-anisidin haben dem vorstehend beschriebenen Pyrralanilin sehr ähnliche Polarogramme. Die Methyl- oder Methoxygruppe scheint auf die Lage des Halbstufenpotentials keinen merklichen Einfluss zu haben. Hier sind die Halbstufenpotentiale fast identisch (siehe Tabelle I).

TABELLE I

Nr.	Name	Medium	pH	HSP in V
1.	Pyrral-2-aldehyd	0,1 N-HCl 50% Äthanol	1	-1,08
	Pyrral-2-aldehyd	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl, 96% Äthanol	6	-1,53
	Pyrral-2-aldehyd	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>4</sub> OH, 50% Äthanol	7	-1,55
	Pyrral-2-aldehyd	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>4</sub> OH, 50% Äthanol	9	-1,57
	Pyrral-2-aldehyd	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>4</sub> OH, 50% Äthanol	10	-1,58
2.	Pyrral-anilin	0,1 N-HCl, 50% Äthanol	1	-1,08
	Pyrral-anilin	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl, 96% Äthanol	6	-0,85; -1,34; -1,53
	Pyrral-anilin	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>4</sub> OH, 96% Äthanol	7	-0,94; -1,38; -1,55
	Pyrral-anilin	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>4</sub> OH, 96% Äthanol	9	-1,00; -1,41; -1,57
3.	Pyrral- <i>p</i> -toluidin	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl, 96% Äthanol	6	-0,86; -1,30; -1,53
4.	Pyrral- <i>p</i> -anisidin	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl, 96% Äthanol	6	-0,91; -1,38; -1,53
5.	Pyrral-sulfadiazin	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl, 96% Äthanol	6	-0,89; -1,15; -1,51
6.	Pyrral-isoniazid	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl, 96% Äthanol	6	-1,05; -1,20
7.	Pyrral- <i>p</i> -aminosalicylsäure	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl, 96% Äthanol	6	-1,33; -1,56
8.	Pyrral- <i>p</i> -phenylen diamin	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl, 96% Äthanol	6	-1,55 (50°C)
9.	Pyrral- <i>p</i> -aminoazotoluol	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl+HCl, 96% Äthanol	4	-0,21; -0,57; -1,17; -1,57
	Pyrral- <i>p</i> -aminoazotoluol	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>4</sub> OH, 96% Äthanol	8	-0,24; -0,61; -1,19; -1,58
	Pyrral- <i>p</i> -aminoazotoluol	0,1 M-NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>4</sub> OH, 96% Äthanol	10	-0,26; -0,64; -1,20; -1,60

Eine frisch bereitete Pyrral-*p*-aminosalicylsäurelösung hat bei pH 6 zwei Stufen, hingegen zeigte sich bei den polarographischen Untersuchungen von Kondensationsprodukten des Pyrrol-2-aldehyds mit Aminoazobenzolen noch eine vierte Stufe. Zum Beispiel Pyrral-*p*-aminoazotoluol (Pyrral-4'-Amino-2,3'-dimethylazobenzol) hat am Polarogramm vier gut ausgeprägte Stufen. Wir nehmen an, dass die erste Stufe bei  $-0,21$  V von der Reduktion der Azogruppe und die zweite und dritte Stufe von der Azomethingruppe hervorgerufen wird. Schliesslich stammt die vierte Stufe von der Reduktion des Pyrrol-2-aldehyds (Polarogramm 4). Dies wird klarer, wenn wir die Konstitution dieser Verbindung betrachten.



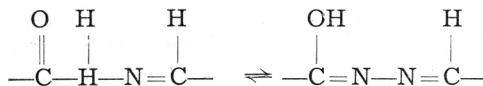
Zur Bestätigung dieser Auffassung möchten wir bemerken dass das *o,o'*-Dimethylazobenzol sein Halbstufenpotential bei  $-0,39$  V hat (bei pH = 4,6), wie das Ch. Prevost, P. Souchay und Ch. Malen<sup>10</sup> fanden.

Durch Kondensation des Pyrrol-2-aldehyds mit *p*-Phenylendiamin entsteht eine Verbindung, welche sich vollständig anders verhält, da sie durch Zugabe der wässrigen Elektrolytlösung  $0,1$  M  $\text{—NH}_4\text{Cl}$  gefällt wird. Um die genannte Verbindung aufzulösen mussten wir sie 15 Min. bei  $50^\circ$  im Thermostat erwärmen, wobei sich die Azomethinbrücke vollständig hydrolytisch aufspaltete. Am Polarogramm erhielten wir nur eine Stufe bei  $-1,55$  V, welche von der Reduktion des Pyrrol-2-aldehyds herrührt.

Bei der polarographischen Untersuchung des Kondensationsproduktes zwischen Pyrrol-2-aldehyd und Sulfadiazin: Pyrralsulfadiazin, oder Pyrral-2-(*p*-Aminobenzolsulfonamido)-pyrimidin wurden drei Stufen beobachtet. Die ersten zwei rührten von der polarographischen Reduktion der Azomethinbrücke her, während die dritte bei der Reduktion des Pyrrol-2-aldehyds entstand. Die bei der Reduktion der Sulfadiazin-Komponente entstandene Stufe ist auf unserem Polarogramm nicht sichtbar, da wir im Ammoniumchlorid-Medium arbeiteten, in welchem Messungen nur bis  $-1,8$  V möglich sind. Nach Angaben von J. A. Koršunov und A. S. Kirillova<sup>11</sup> liegt das Halbstufenpotential der Sulfadiazinkomponente bei  $-1,84$  V. Es wäre noch zu bemerken dass es, trotzdem wir (der schweren Löslichkeit wegen) bei erhöhter Temperatur polarographieren mussten, nicht zur vollständigen hydrolytischen Spaltung der Pyrrolazomethinbindung kam, wie es beim Kondensationsprodukt mit *p*-Phenylendiamin der Fall war.

Auf dem Polarogramm der Kondensationsverbindung welche zwischen dem Hydrazid der Isonikotinsäure und Pyrrol-2-aldehyd entsteht (Pyrralisoniazid) sind zwei Stufen sichtbar. Die erste liegt bei  $-1,05$  V und die andere bei  $-1,20$  V. Die dritte Stufe welche bei etwa  $-1,5$  V zu erwarten wäre (die Stufe des Pyrrolaldehyds) wurde nicht registriert. Daraus konnten wir schliessen, dass diese Verbindung stabil ist und dass es hier nichteinmal zur teilweisen Spaltung der Azomethinbrücke kommt. Dies könnte man folgendermassen erklären: Die  $\text{—CO—NH—N=CH—}$  Acyl-hydrazon-Gruppierung ist viel stabiler als die  $\text{—N=CH—}$  Gruppierung. In erstem Falle kann es

zur Tautomerie und inneren Resonanz kommen. Deswegen tritt die hydrolytische Spaltung dieser Bindung nicht ein und es kann auch keine polarographische Stufe des Pyrrol-2-aldehyds geben.



## EXPERIMENTELLES

Alle Messungen wurden mit dem Polarographen »Radiometer« Copenhagen, Typ PO 3h, mit Tintenschreiber, ausgeführt. Um die erhaltenen Resultate miteinander leichter vergleichen zu können, benutzten wir stets die gleichen Zusatzelektrolyten 0,1 M—NH<sub>4</sub>Cl bzw. Pufferlösung 0,1 M—NH<sub>4</sub>Cl + NH<sub>4</sub>OH. Die pH-Bestimmung erfolgte bei jeder Lösung vor der Aufnahme einer Stromspannungskurve.

Da die hier untersuchten Pyrrolazomethine gewöhnlich in Wasser schwer löslich waren, wurden sie zuerst in redestilliertem Äthanol gelöst, so dass wir immer eine 10<sup>-2</sup> molare äthylalkoholische Stammlösung bekamen. Nachher nahmen wir von dieser Lösung 1 ml oder 0,5 ml und mischten mit soviel Zusatzelektrolyten, dass die Konzentration des Pyrrolazomethins ungefähr 10<sup>-3</sup> molar war. Alle Lösungen haben wir bei 20<sup>0</sup> polarographiert, nur die Substanzen 5, 8 und 9, wegen der schlechten Löslichkeit, im Thermostat bei 50<sup>0</sup> (Temperaturkonstanz ± 0,1<sup>0</sup>C). Von der Substanz 9 wurde 0,75 ml 0,01 molarer äthylalkoholischer Lösung genommen und mit 0,01% Tyloselösung (zur Vermeidung polarographischer Maxima) gemischt. Die Polarogramme wurden erst nach dem Verdrängen des Luftsauerstoffs aus der Lösung durch reinen Wasserstoff aufgenommen. Als Anode diente eine gesättigte Kalomelektrode. Die Tropfzeit (*t*) des Quecksilbers aus der Tropfelektrode in 0,1 M—NH<sub>4</sub>Cl, bei —1,5 V und 20<sup>0</sup> betrug 2,15 sec., und die Ausströmungsgeschwindigkeit *m* = 3,39 mg/sec. Die Konstante *K* = *i*<sub>s</sub>/*a*<sub>k</sub> (*i*<sub>s</sub> = 2.10<sup>-8</sup> V; *a*<sub>k</sub> = Abstand zwischen zwei Linien registriert am polarographischen Papier) betrug 3,25 · 10<sup>-10</sup> A/mm.

## LITERATUR

1. P. Zuman, *Collect. Czechoslow. Chem. Commun.* **15** (1951) 839. v. C. A. **45** (1952) 6084.
2. P. Zuman, *Sbornik Int. Congr. Polarog. Sjedu*, Praze 1951. v. C. A. **46** (1952) 11041.
3. L. Holleck und B. Kastening, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **60** (1956) 127.
4. B. Kastening, L. Holleck und G. A. Melkonian, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **60** (1956) 130.
5. M. Deželić und G. Dolibić, *Glasnik Društva hem. i tehnol. Bosne i Hercegovine* **6** (1957) 11.
6. M. Deželić und B. Bobarević, *Glasnik Društva hem. i tehnol. Bosne i Hercegovine* **7** (1958) 5.
7. M. Deželić, *Rad Jugosl. Akad.* **271** (1941) 21.
8. G. B. Bonino und G. Scaramelli, *Ric. sci. Progresse tecn. Econ. naz.* **6** (1935) 111. v. K. Schwabe, *Polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen*. Berlin 1957. Akademie Verlag.
9. B. A. Poraj-Košić, E. M. Poznanskaja, B. S. Ševčenko und L. A. Pavlova, *Ž. Obšč. Him.* **17** (1947) 1774.
10. Ch. Prevost, P. Souchay und Ch. Malen, *Bul. soc. chim. France* **20** (1953) 78.
11. I. A. Koršunov und A. S. Kirilova, *Ž. Obšč. Him.* **21** (1951) 565.

## IZVOD

## Polarografsko istraživanje pirolazometina

*M. Deželić, A. Lacković i M. Trkovnik*

U ovom radu istražena je polarografska redukcija azometina, koje stvara pirol-2-aldehid kondenzacijom s anilinom, *p*-toluidinom, *p*-anisidinom, *p*-fenilendiaminom, *p*-aminosalicilnom kiselinom, sulfadiazinom, izoniazidom, odnosno sa *p*-aminoazotoluolom. Polarografska redukcija snimana je u području pH od 1 do 10. Prikazan je mehanizam redukcije azometinske skupine.

Pirolazometini su u kiselom području nepostojeći i brzo se hidrolitički cijepaju na svoje komponente. Poradi toga može se u kiselom području od pH 1 do 6 zapaziti samo jedna polarografska stepenica, koja odgovara redukciji čistog pirol-2-aldehida, dakako u slučaju kada je druga komponenta polarografski inaktivna. U tabeli I navedeni su potencijali polovice stepenice za pirolaldehid i istražene pirolazometine.

U neutralnom i slabo, alkalijskom mediju pirolazometini su postojaniji i na polarogramima se vide tri stepenice. Na osnovu toga zaključujemo, da polarografska redukcija pirolazometina teče u tri faze. Prva faza polarografske redukcije nastaje primanjem jednog elektrona i protona, uz stvaranje radikala. Primanjem drugog elektrona nastaje anion, koji reagira sa protonom ili vodom i prelazi u piridilmetanski derivat (potpuna redukcija azometinske veze). Hidrolizom stvoreni pirolaldehid daje treću stepenicu. U kiselom području zabilježena je uvijek samo ova stepenica čistog pirolaldehida.

Drugačije se ponašao kondenzacioni spoj s izoniazidom, na čijem polarogramu vidimo samo dvije izrazite stepenice, a nema treće, koja bi odgovarala samom pirolaldehidu. Smatramo, da je to zbog toga, što je  $-\text{CO}-\text{NH}-\text{N}=\text{CH}-$  veza stabilna i to poradi mogućnosti prelaza u tautomerni oblik i unutarnju resonanciju.

Spoj pirol-2-aldehida s aminoazotoluolom ima na polarogramu četiri stepenice. Prva stepenica odgovara redukciji azo-veze, druge dvije redukciji azometinske veze, dok četvrta stepenica potječe od redukcije pirol-2-aldehida.