

DIE RADIKALISCHEN ZWISCHENPRODUKTE BEI DER ELEKTROCHEMISCHEN REDUKTION HETEROCYCLISCHER SECHSRINGE MIT ZWEI STICKSTOFFATOMEN IN 1,4-STELLUNG

J. VOLKE und S. BERAN

*J. Heyrovský-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 118 40 Prag 1*

Eingegangen am 9. Juli 1973

In der Arbeit wurden aromatische Heterocyclusen mit Stickstoffatomen in Stellung 1 und 4, wie Pyrazin, Chinoxalin und Phenazin, sowie ihre Mono-N-oxide polarographisch, coulometrisch und elektrolytisch untersucht. Die in gepufferten wäßrigen Lösungen gewonnenen Ergebnisse (für die neue Gleichungen für die pH-Abhängigkeit von $E_{1/2}$ aufgestellt wurden) wurden mit dem Verlauf der Reduktion in streng aprotischen Dimethylformamid-Lösungen verglichen, wo mit Hilfe der klassischen Polarographie, des Kalousek-Umschalters, der cyclischen Voltammetrie, durch coulometrische Messungen und vor allem mit der ESR-Methode die Bildung von relativ stabilen radikalischen Anionen nachgewiesen werden konnte. — Bei den N-Oxiden konnten durch geeignete Wahl des Reduktionspotentials zweierlei radikalische Anionen generiert werden. Aufgrund dieser elektrochemischen Messungen und der quantenchemischen Berechnungen wurden eingehende Reduktionsschemen vorgeschlagen, die die nachgelagerten chemischen Reaktionen erfassen.

In den letzten Jahren haben wir uns in einer Reihe von Mitteilungen mit dem Mechanismus der Reduktion aromatischer stickstoffhaltiger Heterocyclusen in gepufferten wäßrigen Lösungen befaßt. Wir konnten bei ihnen eine Reversibilität der Reduktion an der Quecksilbertropfenelektrode in den Fällen feststellen, wenn ihre Struktur der des 4,4'-Bipyridins^{1,2} oder des Pyrazins³ analog war, aber ihr Verhalten in den wäßrigen Lösungen wird durch die Gegenwart des Protonendonators kompliziert. Trotzdem konnte auch aus diesen vorläufigen Versuchen geschlossen werden, daß als primäres Zwischenprodukt der Reaktion ein radikalisches Anion entsteht.

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die Messungen auf weitere vom Pyrazin hergeleitete Verbindungen auszudehnen, d.h. auf Chinoxalin und Phenazin, und ihre elektrochemischen Eigenschaften mit denen des Pyrazins zu vergleichen. Im Hinblick auf die Stabilität des Radikals und dessen Folgereaktionen, aber auch angesichts der Löslichkeit aller untersuchten Stoffe, erwies es sich als notwendig, auch ein aprotisches Lösungsmittel zu verwenden, in diesem Falle Dimethylformamid.

Lösungsmittel dieser Art (z.B. auch Acetonitril oder Tetrahydrofuran bzw. Dimethylsulfoxid) haben sich vielfach mit Rücksicht darauf bewährt, daß sie die Protonierung der primär durch die Elektrodenreaktion gebildeten Stoffe verhindern und weiter die Möglichkeit bieten, den Einfluß der zugesetzten Protonendonatoren auf diese Reaktion zu untersuchen. Die ersten Arbeiten, in denen teilweise wäßrige Medien (75% Dioxan)^{4,5} und wasserfreies Dimethylformamid

und Acetonitril⁶ verwendet wurden, stammen von Wawzonek und Mitarbeitern. Die Reduktionsmechanismen konjugierter Kohlenwasserstoffe und ihre Beeinflussung wurden von Hoijtink⁷ durchstudiert. Aufgrund seiner Experimente und seiner quantenmechanischen Berechnungen schlug dieser Forscher Reaktionsmechanismen vor, die zum Großteil bis heute benutzt werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitstechnik

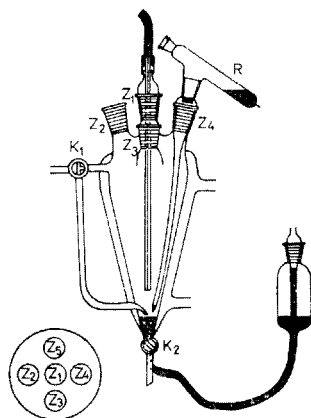
Da bei der Reduktion organischer Stoffe sehr reaktive radikalische Anionen, gegebenenfalls Dianionen, entstehen, mußte in inerte Atmosphäre mit vorgereinigten und getrockneten Stoffen gearbeitet werden. Zur Sicherstellung inerte Atmosphäre wurde die sekurierbare Mehrzweckapparatur in der Modifikation nach Rusina⁸⁻¹⁰ benutzt. Die einzelnen Teile der Apparatur wurden durch NZ-14-Normschliffe verbunden. Vor dem Zusammenstellen wurden die einzelnen Teile der Apparatur in einem elektrischen Trockenschrank getrocknet und im Exsikkator aufbewahrt. Hähne und Schliffe waren mit Ramsay-Fett (Wilhelm Schell, Rostock, DDR) geschmiert. Die Apparatur wurde mit Vakuumschläuchen an die Hahnleitung angeschlossen. Ihre Dichtheit wurde durch Evakuieren geprüft und die Beständigkeit des Vakuums durch ein angeschlossenes verkürztes Manometer kontrolliert. Durch wiederholtes Evakuieren und Wiederfüllen mit Inertgas wurde der Sauerstoff aus der Apparatur beseitigt. Eventuelles Öffnen oder Verbinden der Apparatur wurde unter Inertgas-Überdruck durchgeführt. Als Inertgas hat sich Argon besser bewährt als Stickstoff. Der Sauerstoff wurde aus ihm mit Hilfe des BTS-Katalysators (BASF, Ludwigshafen) beseitigt, der den Sauerstoffgehalt bei Raumtemperatur bis auf die Grenze von 0,1 p.p.m. herabzusetzen vermag und durch Wasserstoff regenerierbar ist. Der Katalysator befand sich in einer Kolonne von 30 mm Durchmesser und 75 cm Länge, die mit einer Heizspirale umwickelt und mit einem Glasmantel versehen war. Das Gas wurde durch Kaliumhydroxid und Phosphorpentoxid auf Glaswolle getrocknet.

Die polarographischen Messungen in den nichtwäßrigen Lösungen konnten in unserem Fall nicht mit dem geläufigen Kalousek-Gefäß durchgeführt werden. Wir haben deshalb für einen Teil unserer Experimente das Gefäß von Rusina⁸ benutzt, bei dem der übliche Hahn durch ein

ABB. 1

Polarographisches Gefäß für das Arbeiten in wasserfreiem Dimethylformamid

Z₁—Z₅ Normschliffe, die zum Unterbringen der Elektroden und der Vorratsbüretten dienen; R Bezugselektrode; K₁ Zweiweghahn zur Verbindung mit der Vakuum- und der Schutzgasleitung; K₂ Zweiweghahn zur Verbindung des Bodenquecksilbers mit der Hilfelektrode und zum Auslassen der Lösung aus dem Gefäß.



Quecksilberventil mit Glasfritte (Dichte S_5) ersetzt ist. Beim Evakuieren wird die Fritte durch das Quecksilber abgedichtet. Gearbeitet wird mit einem Dreielektrodensystem, wobei Bodenquecksilber als Arbeitselektrode dient. Das Gefäß erfüllt alle Anforderungen und kann in Verbindung mit der sekurierbaren Mehrzweckapparatur benutzt werden. Gleichzeitig ist es auch als Elektrolysezelle verwendbar. Sein Nachteil liegt nur im großen Lösungs- und Quecksilberverbrauch und in seiner etwas heiklen Handhabung. Dies hat zum Vorschlag eines einfacheren Gefäßes geführt (Abb. 1). Die Hilfselektrode wird hier vom Bodenquecksilber oder von einer Platinelektrode in einem der Schliche gebildet. Als Bezugselektrode dient eine gesättigte Kalomel-elektrode, die durch Agar-Agar und eine Fritte von der Salzbrücke getrennt ist, die die leitende Verbindung zur Untersuchungslösung herstellt. Die Brücke selbst ist mit einer gesättigten Lösung von Tetrabutylammoniumperchlorat in Dimethylformamid gefüllt und an ihrem in die zu untersuchende Lösung eintauchenden Ende durch einen in Glas eingeschmolzenen Kohlestab verschlossen^{11,12}. Die so konstruierte Salzbrücke hat einen so großen hydrodynamischen Widerstand, daß das Gefäß ohne Manipulation mit der Bezugselektrode evakuiert werden kann.¹³ Der hohe elektrische Widerstand des Systems macht jedoch eine potentiostatische Schaltung erforderlich. Das Halbstufenpotential der Kaliumionen beträgt in bezug auf die Elektrode $-2,02$ V. Bei den polarographischen Experimenten wurde eine Quecksilbertropfelektrode als Meßelektrode verwendet. Die benutzten Kapillaren hatten einen Durchmesser von $0,06$ bis $0,07$ mm und die Länge von 20 cm. Die Tropfzeit ohne angelegte Spannung betrug in Wasser 5 s. Zur Sekurierung war die Kapillare nach Rusina^{8,9} abgedichtet. Das gereinigte Dimethylformamid wurde aus einer Vorratsbürette in das Gefäß dosiert.

Wegen der geringen Leitfähigkeit haben wir in der Dreielektrodenschaltung mit einem iR -Kompensator gearbeitet. Bei negativeren Potentialen stellen sich Störungen ein; in der Mehrzahl der Fälle wurde deshalb der Tropfen mit einem elektromagnetischen Klopfer abgerissen. Bei der Impulspolarographie nach der „single-sweep“-Methode wurden die Versuche mit einem stationären Quecksilbertropfen durchgeführt. Für die cyclische Voltammetrie wurde hingegen ein Platindraht von $0,02$ mm Durchmesser benutzt, der in Glas eingeschmolzen und an seiner kreisförmigen Fläche mit Quecksilber überzogen war. Die Elektrolysen im wasserfreien Medium wurden in dem nach Hanzlík¹³ modifizierten Gefäß vorgenommen. In ihm wird die Arbeitselektrode durch das Bodenquecksilber gebildet. Der mit einer gesättigten Lösung von Tetrabutylammoniumperchlorat in Dimethylformamid gefüllte Raum der Platinhilfslektrode ist vom Arbeitsraum durch eine S-5-Fritte abgetrennt, die bei der Sekurierung durch ein Quecksilberventil abgedichtet werden kann. Die Bezugselektrode ist die gleiche wie bei der Polarographie. Die Lösung im Arbeits- und Hilfsraum wird durch Durchperlen mit Inertgas gerührt. Der Verlauf der Elektrolyse wird mit einer Quecksilbertropfelektrode verfolgt. Die Proben für die ESR-Spektroskopie konnten im Elektrolysegefäß generiert und in eine an das Gefäß angeschlossene Kapillare eingeschmolzen werden, um sie in das ESR-Spektrometer übertragen zu können. Vorteilhafter ist es jedoch, ihre elektrolytische Generierung direkt in der im ESR-Spektrometer untergebrachten Küvette vorzunehmen.

Chemikalien

Das Dimethylformamid stammte von der Firma Sojuzchimexport, Moskau. Für das Arbeiten in wasserfreiem Medium muß das Dimethylformamid von Wasser, Dimethylamin, Ameisensäure und anderen Verunreinigungen befreit werden. Zu diesem Zweck haben wir das Verfahren von Thomas und Rochow¹¹ so modifiziert, um an die Grenze von ca. $10^{-3}M$ Wasser zu gelangen, die diese Autoren nicht erreicht haben. Aus einem Gemisch von Dimethylformamid, 10% Benzol und Bariumoxid wurden durch Destillation an einer Kolonne bei atmosphärischem Druck das ternäre azeotrope Gemisch (Wasser, Dimethylformamid und Benzol) und das überschüssige

Benzol abgetrennt. Das zurückgebliebene Dimethylformamid wurde durch Destillation mit Calciumhydrid unter den gleichen Bedingungen zu Ende getrocknet. Die mittlere Fraktion wurde direkt in die Vorratsbürette oder in das Elektrolysegefäß destilliert. Die Destillationsapparatur war ebenfalls nach Rusina⁸ konstruiert.

Das Tetrabutylammoniumperchlorat wurde aus dem entsprechenden, aus Benzol umkristallisierten Jodid dargestellt. Zur Lösung dieses Jodids in heißem Wasser (80°C) wurde unter ständigem Rühren 30%ige Perchlorsäure in 25%igem Überschuß zugegeben. Das auskristallisierte Tetrabutylammoniumperchlorat wurde nach Abkühlen filtriert und durch Umkristallisieren aus denaturiertem Alkohol gereinigt. Die heiße äthanolische Lösung wurde über Aktivkohle und Aluminiumoxid filtriert. Das gereinigte Perchlorat wurde im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet. Für alle Messungen in Dimethylformamid wurde es in 0,1 molarer Lösung vorbereitet. Pyrazin und Chinoxalin waren Erzeugnisse der Firma Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, USA, Phenazin stammte von der Firma Light and Co., Ltd. Colnbrook, England. Ihre N-Oxide wurden im Laboratorium für organische Chemie unseres Institutes von Professor O. Exner dargestellt. Die physikalischen Konstanten aller dieser Verbindungen entsprachen den Literaturangaben. Die übrigen verwendeten Chemikalien waren meistens Erzeugnisse der Firma Lachema, Brno, durchwegs vom Reinheitsgrad *p.a.*

Geräte

Die polarographischen Messungen wurden mit dem Polarographen LP 60 der Firma Laboratorní přístroje Prag und dem Schreiber EZ 2 durchgeführt. Der *iR*-Abfall wurde mit dem *iR*-Kompensator E 446 Metrohm der Firma Metrohm, Herisau, kompensiert. Der Kalousek-Umschalter war ein Erzeugnis der Werkstätten unseres Institutes. Für die „single-sweep“-Methode wurde die Baukastenapparatur nach Kalvoda¹⁴ benutzt, mit dem Schreiber des Polarographen Radekis OH 102 als Registriergerät. Die Einrichtung für die cyclische Voltammetrie bestand aus folgenden Teilen: *a*) aus einer Dreieckspannungsquelle ohne automatische Kompensation des *iR*-Abfalls, mit maximaler Amplitude von -4 V bis $+4\text{ V}$, die kontinuierlich von 0 bis $\pm 4\text{ V}$ variierbar ist. Die Steilheit des Spannungsdurchlaufs konnte von 100 mVs^{-1} bis zu 150 Vs^{-1} geändert werden (in unserem Institut erzeugt); *b*) aus einem Transistor-Potentiostaten mit maximaler Ausgangsspannung $\pm 20\text{ V}$, maximalem Ausgangstrom 250 mA und mit einer Stabilität von 5 mV/Std. (ebenfalls ein Erzeugnis unseres Institutes); *c*) zur Registrierung diente das HF-Oszilloskop TR-4401, Orion, EGM-1546, Ungarn. Die Kurven wurden mit dem Photoapparat Exakta UX-1000 auf ORWO-Film P 27 aufgenommen. Die Konstanthaltung des Potentials bei der Elektrolyse erfolgte mit Hilfe eines in den Werkstätten unseres Institutes konstruierten Potentiostaten. Für die coulometrischen Messungen haben wir den elektronischen Integrator der Firma Amel, Mailand, Modell 558, benutzt. Die Spektren der Elektronenspinresonanz wurden für uns von Dr. Pilař aus dem Institut für Makromolekulare Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften am Gerät JES 3 B der Firma Jeol, Tokyo, gemessen.

ERGEBNISSE

POLAROGRAPHIE IN WÄSSRIGEN MEDIEN

Die polarographischen Messungen an den untersuchten N-Oxiden in wäßrigen Lösungen waren zum Teil schon früher durchgeführt worden, sei es von uns oder von anderen Autoren. Wir sind hier bestrebt, nur den Einfluß des pH-Wertes auf den Reduktionsmechanismus zu erfassen. Die Angaben über die einzelnen Reduktions-

stufen wurden aus den logarithmischen Analysen der Kurven und aus den Stabilitätskonstanten des Semichinons gewonnen. Ihre Werte wurden im Falle der reversiblen Zweielektronenstufe, deren Neigung durch den Einfluß der Semichinonbildung verringert wird, nach der Gleichung von Brdička¹⁵ berechnet. Die Halbstufenpotentiale für die einzelnen Reduktionsschritte wurden aus den Werten der Stabilitätskonstanten der Semichinone nach weiteren von Brdička hergeleiteten Beziehungen berechnet:

$$(E_{\text{Red/S}})_{1/2} = E_{1/2} - (RT/2F) \ln K, \quad (A)$$

$$(E_{\text{S/Ox}})_{1/2} = E_{1/2} - (RT/2F) \ln K. \quad (B)$$

$E_{1/2}$ ist hier das gemessene mittlere Halbstufenpotential der Zweielektronenstufe, die der Reaktion $\text{Ox} + 2e \rightleftharpoons \text{Red}$ entspricht. $(E_{\text{Red/S}})_{1/2}$ ist das Halbstufenpotential für die Reaktion $\text{S} + e \rightleftharpoons \text{Red}$ und $(E_{\text{S/Ox}})_{1/2}$ für $\text{O}_x + e \rightleftharpoons \text{S}$.

Pyrazin

Das polarographische Verhalten dieses Stoffes wurde außer in unserer älteren Arbeit³ auch von einigen anderen Autoren¹⁶⁻¹⁸ studiert, aber die Ergebnisse gingen in einigen Details auseinander. Wir haben deshalb Messungen in Schwefelsäure und

TABELLE I

$E_{1/2}$ der Reduktionsstufen des Pyrazins in Abhängigkeit vom pH

$5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Pyrazin. $E_{1/2}$ (ges. KE) entspricht der Zweielektronen-Reduktionsstufe. A ist der Richtungsfaktor der Beziehung $\log [i/(i_d - i)] = f(E)$; sein erster Wert entspricht der positiveren Stufe, der eingeklammerte Wert der negativeren.

Lösung	$E_{1/2}$ V	$(E_{\text{S/Ox}})_{1/2}$ V	$(E_{\text{Red/S}})_{1/2}$ V	K	A mV
1N-H ₂ SO ₄		-0,21	-0,35	$2,29 \cdot 10^2$	61 (60)
0,6N-H ₂ SO ₄		-0,23	-0,35	$1,18 \cdot 10^2$	60 (59)
0,2N-H ₂ SO ₄		-0,26	-0,37	$7,85 \cdot 10$	60 (58)
0,1N-H ₂ SO ₄	-0,35	-0,30	-0,39	$4,1 \cdot 10$	60 (59)
pH 1,9	-0,38	-0,34	-0,41	$1,2 \cdot 10$	82,5
pH 2,47	-0,44	-0,41	-0,47	9,1	67,5
pH 3,54	-0,53	-0,51	-0,54	3,0	57,5
pH 4,63	-0,62	—		0,68	42,5
pH 5,85	-0,71			$1,84 \cdot 10^{-2}$	37,5
pH 6,68	-0,77				35
pH 7,63	-0,87				37

in Britton–Robinson-Puffern durchgeführt. Sie haben im Einklang mit den Arbeiten^{17,18} bestätigt, daß Pyrazin bei $\text{pH} < 2$ zwei diffusionsbedingte einelektronige Stufen liefert. Im Gebiet $7 > \text{pH} > 2$ verschmelzen beide Stufen miteinander und es entsteht eine zweielektronige diffusionsbedingte Reduktionsstufe. Die Reversibilität der zweielektronigen oder der beiden einelektronigen Stufen konnte mit Hilfe des Kalousek-Umschalters erwiesen werden (wodurch auch unsere älteren Beweise aufgrund der $i-t$ -Kurven an einem einzigen Tropfen bestätigt wurden). Die Semichinonbildung ist auch im Gebiet von $7 > \text{pH} > 2$ anhand der Verminderung der Steilheit der Zweielektronenstufe zu beobachten, wie die Ergebnisse der logarithmischen Analysen und die Werte der Stabilitätskonstanten des Semichinons erwiesen, die mit wachsendem pH sinken und in der Umgebung von $\text{pH} 7$ gleich Null sind (siehe Tab. I). Für $\text{pH} > 7$ nimmt die Zweielektronenstufe einen atypischen asymmetrischen Charakter an. Er ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß der Ausgangsstoff oder die Intermediate mit dem Grundelektrolyten unter Bildung von Komplexen reagieren, was die Ausführung der polarographischen Messungen unmöglich macht.

Chinoxalin

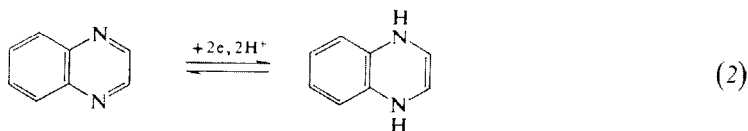
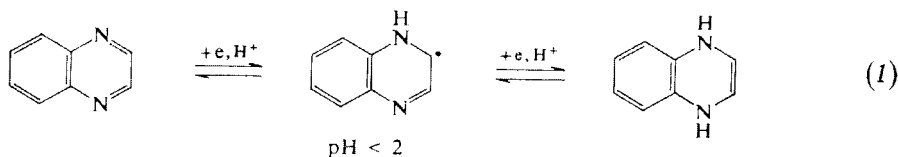
Die polarographische Reduktion dieses Stoffes und seines N-Oxids ist in wäßrigen Lösungen ebenfalls von einigen Autoren^{19,20} studiert worden. Für $\text{pH} < 2$ wurden zwei gleich große Einelektronen-Reduktionsstufen festgestellt, die von einer negati-

TABELLE II

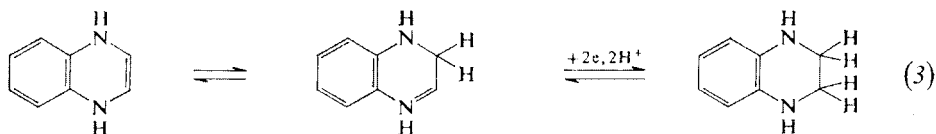
$E_{1/2}$ der Reduktionsstufen des Chinoxalins in Abhängigkeit vom pH
 $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Chinoxalin, die übrigen Daten wie in Tabelle I.

Lösung	$E_{1/2}$ V	$(E_{S/Ox})_{1/2}$ V	$(E_{Red/S})_{1/2}$ V	K	A mV
1N- H_2SO_4	—	-0,06	-0,24	$1,5 \cdot 10^3$	58 (60)
0,6N- H_2SO_4	—	-0,07	-0,27	$2,9 \cdot 10^3$	61 (62)
0,2N- H_2SO_4	—	-0,09	-0,27	$1,0 \cdot 10^3$	60 (59)
0,1N- H_2SO_4	—	-0,12	-0,29	$6,9 \cdot 10^2$	60 (61)
$\text{pH} 1,9$	—	-0,19	-0,31	$2,4 \cdot 10^2$	62 (62)
$\text{pH} 2,5$	-0,29	-0,25	-0,33	$2,4 \cdot 10$	100
$\text{pH} 3,5$	-0,35	-0,32	-0,38	$1,2 \cdot 10$	72,5
$\text{pH} 4,6$	-0,42	-0,40	-0,44	4,0	52,5
$\text{pH} 5,9$	-0,54	-0,52	-0,54	3,56	45
$\text{pH} 6,7$	-0,59	—	—	1,0	37,5
$\text{pH} 7,6$	-0,64	—	—	$9,95 \cdot 10^{-2}$	35
$\text{pH} 8,5$	-0,69	—	—	—	32,5
$\text{pH} 9,9$	-0,78	—	—	—	32

veren Stufe gefolgt werden. Die beiden positiveren Stufen verschmelzen miteinander bei höheren pH-Werten zu einer einzigen Zweielektronenstufe. Die Höhe der negativeren Stufe hing stark vom pH-Wert der Lösung ab. Bei $\text{pH} > 7$ verschwand sie ganz. Die erste Stufe (oder die beiden Einelektronenstufen bei $\text{pH} < 2$) wurden folgendermaßen gedeutet:



Die weitere elektrolytische Untersuchung²¹ erwies, daß es in der negativeren Stufe gleichzeitig zur zweielektronigen Reduktion des heterocyclischen Kerns zum Tetrahydroderivat und zur katalytischen Reduktion der Hydroxoniumionen kommt:



So wie beim Pyrazin interessierte uns hier in den wäßrigen Lösungen einesteils die Reversibilität des primären Vorganges und andererseits die Bildung des Semichinons und dessen Stabilität. Diese Faktoren haben wir bei verschiedenen Depolarisator-konzentrationen im Gebiet von 2 bis $9 \cdot 10^{-4}\text{M}$ verfolgt (Abb. 2). Die Ergebnisse für $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ Lösungen sind in Tabelle II wiedergegeben.

Die Reversibilität der ersten Stufe ($n = 2$), gegebenenfalls der beiden Stufen für $\text{pH} < 2$, konnte mit Hilfe des Kalousek-Umschalters erwiesen werden. Aus den logarithmischen Analysen geht hervor, daß bei $\text{pH} < 8$ das Semichinon gebildet wird.

Phenazin

Von den Derivaten des Phenazins ist schon vor uns die Phenazin-1-carboxylsäure und das entsprechende Carboxamid²² polarographisch untersucht worden. Bei unseren Versuchen mußten die gepufferten Lösungen 20% Dimethylformamid enthalten. Bei $\text{pH} > 2$ wurde eine Zweielektronen-Reduktionsstufe beobachtet. Bei niedrigeren pH-Werten spaltete sie sich in zwei Einelektronenstufen auf. Die Reversibilität der

Reduktion in der Zweielektronenstufe (gegebenenfalls in den zwei Einelektronenstufen) konnte mit dem Kalousek-Umschalter bei allen pH-Werten erwiesen werden. Aus den Neigungen der Stufe folgt, daß im Gebiet von pH 2 bis 8 das Semichinon gebildet wird. Da die Versuche hier im gemischten Medium von Wasser und Dimethylformamid durchgeführt werden mußten, sind die Ergebnisse nicht eingehend angeführt; sie sind nämlich nicht mit den Messungen an den beiden vorangegangenen Stoffen vergleichbar.

ELEKTROCHEMISCHE UNTERSUCHUNG IN WASSERFREIEM DIMETHYLFORMAMID

Die Polarographie in wäßrigen Lösungen bewies, daß die Reduktion der beiden genannten Stoffe in mehreren Stufen abläuft. Die positivste, diffusionsbedingte kathodische Stufe ist zweielektronig (dies folgt aus der Coulometrie mit der Quecksilbertropfelektrode), und nach den Versuchen mit dem Kalousek-Umschalter ist sie irre-

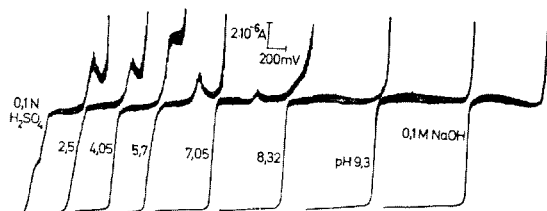


ABB. 2

pH-Abhängigkeit der polarographischen Reduktion des Chinoxalins

$9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Chinoxalin; wäßrige Britton-Robinson-Pufferlösungen; ab 0 V gegen die ges. KE.

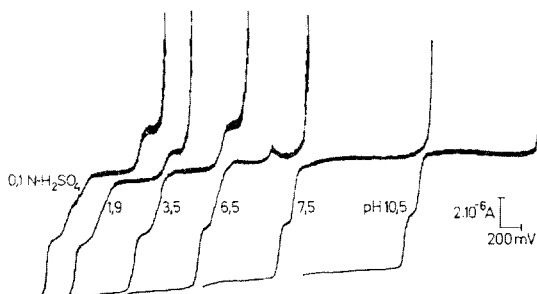


ABB. 3

pH-Abhängigkeit der polarographischen Reduktion des Chinoxalin-mono-N-oxids

$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Chinoxalin-mono-N-oxid; wäßrige Britton-Robinson-Puffer; ab 0 V gegen die ges. KE.

versibel. Durch die Reduktion beim Potential dieser Stufe entsteht der nichtsubstituierte Diazinring. Die weitere Reduktion des entstandenen Pyrazins oder Chinoxalins läuft dann in der schon oben beschriebenen Weise ab: Bei $\text{pH} < 2$ wird die irreversible Zweielektronenstufe von zwei einelektronigen reversiblen Stufen gefolgt, die bei $\text{pH} > 2$ zu einer Zweielektronenstufe verschmelzen (Abb. 3). Ihre Steilheit hängt wiederum von der Stabilität des Semichinons ab. Die Reversibilität wurde mit dem Kalousek-Umschalter nachgewiesen. Der Einfluß des pH auf $E_{1/2}$ und die Werte der Richtungsfaktoren aus der Beziehung $\log [\bar{i}/(\bar{i}_d - \bar{i})] = f(E)$ sind aus den Tabellen III und IV zu ersehen.

Elektrochemische Untersuchung in wasserfreiem Dimethylformamid

Mit der Reduktion einer ganzen Reihe von Azinen in wasserfreiem Dimethylformamid haben sich schon vor uns Wiberg und Lewis²³ befaßt und die Möglichkeiten von Folgereaktionen des primären Radikals erörtert. Gordijenko²⁴ untersuchte an Phenazin den Einfluß der Substituenten auf das Halbstufenpotential in wasserfreiem Dimethylformamid.

Polarographische Messungen

Für Pyrazin haben wir mit der Quecksilbertropfelektrode eine kathodische Stufe erhalten, deren Halbstufenpotential $-2,087$ V betrug. Die Höhe der Stufe weist im Gebiet von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ M eine lineare Konzentrationsabhängigkeit auf, das Halbstufenpotential ist jedoch keine Funktion der Konzentration. Aus der Abhängigkeit des Grenzstromes von der Höhe des Quecksilberbehälters folgt ein diffusions-

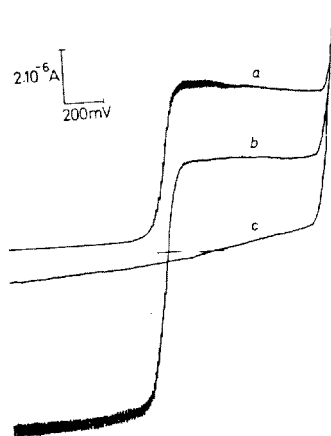


ABB. 4

Mit dem Kalousek-Umschalter registrierte Kurven des Pyrazins in wasserfreiem Dimethylformamid

10^{-3} M Pyrazin; $E_{\text{aux}} = -2,3$ V, $f = 6,25$ Hz, ab $-1,3$ V. *a* nichtumgeschaltete Kurve; *b* umgeschaltete Kurve des Depolarisators; *c* umgeschaltete Kurve des Grundelektrolyten.

bedingter Charakter für diese Stufe. Aus der logarithmischen Analyse wurde der Richtungsfaktor $A = 56$ mV gewonnen, der auf einen reversiblen Einelektronen-Vorgang hinweist. Chinoxalin gab bei geregelter Tropfzeit zwei kathodische Stufen von gleicher Höhe. Die Halbstufenpotentiale betragen hier $-1,58_0$ V und $-2,63_5$ V. Die Höhen beider Stufen hingen im Gebiet von 10^{-4} bis $2 \cdot 10^{-3}$ M linear von der Konzentration ab, und die Stufen hatten diffusionsbedingten Charakter. Die Neigungen A waren hier 62,5 mV für die positivere und 105 mV für die negativere Stufe. Phenazin bot ebenfalls zwei kathodische Stufen mit Höhenverhältnis 1 : 1. Ihre Halbstufenpotentiale sind $-1,21_3$ V und $-2,07_0$ V. Die übrigen Eigenschaften der Stufen sind wiederum denen der vorangehenden Stoffe analog, A beträgt 62 mV und 82 mV. Pyrazin-mono-N-oxid wird in zwei kathodischen Stufen A und B mit Höhenverhältnis $A/B = 1,8$ reduziert. Beide sind diffusionsbedingt und weisen eine lineare Konzentrationsabhängigkeit zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ M bis $2 \cdot 10^{-3}$ M auf. Ihre Halbstufenpotentiale betragen $-1,81$ V und $-2,58$ V. Der Richtungsfaktor A für die positivere Stufe A ist 60 mV, für die negativere B 135 mV. Für Chinoxalin-mono-N-oxid wurden drei kathodische Stufen gewonnen, die im Höhenverhältnis 1 : 2 : 0,8 standen (ohne Regelung der Tropfzeit). Sie sind ebenfalls diffusionsbedingt, und ihre Konzentrationsabhängigkeit ist im Gebiet von $1 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ M linear. Ihre Halbstufenpotentiale sind $-1,30$ V, $-2,20$ V und $-2,55$ V. Die Neigungen A betragen hier 62, 135 und 90 mV.

Studium der Produkte mit Hilfe des Kalousek-Umschalters

Mit dem Kalousek-Umschalter²⁵ in Standardschaltung wurde beim Hilfspotential $-2,3$ V (Abb. 4) für Pyrazin eine reversible anodisch-kathodische Stufe erhalten, deren Halbstufenpotential mit dem der Reduktionsstufe des Pyrazins übereinstimmte. Die polarographische Umschaltkurve wurde bei der von Koutecký²⁶ eingeführten Größe $M = 31,25$ registriert. Diese Größe ist das Produkt $f \cdot t_1$, wobei f die Umschaltfrequenz (hier $f = 6,25$) und t_1 die Tropfzeit (hier 5 s) ist. Diesem M -Wert sollte nach der Theorie über die Stabilität des primären Produktes²⁶ der tabellierte Wert $S_2 = 2,96$ entsprechen. Der experimentelle Wert von S_2 ist 1,65, was noch von einer relativen Stabilität des Produktes zeugt. S_2 ist definiert als das Verhältnis $i_{\text{com}}/i_{\text{id}}$. Für Chinoxalin wurde mit Hilfspotential am Grenzstrom der positiveren Reduktionsstufe wiederum eine reversible anodisch-kathodische Stufe beim Potential der positiveren Stufe erhalten. Hier ist der experimentelle Wert von S_2 höher, und zwar 1,9. Negativisierung des Hilfspotentials E_{aux} bis auf $-2,8$ V führte nicht zur Bildung einer weiteren anodischen oder anodisch-kathodischen Stufe. Das weist darauf hin, daß nur die erste Reduktionsstufe reversibel ist. Auch Phenazin gab mit Hilfspotential E_{aux} am Grenzstrom der ersten Stufe eine reversible anodisch-kathodische Stufe. Der experimentelle Wert von S_2 ist hier noch höher, und zwar 2,05. Wenn das Hilfspotential auf dem Grenzstrom der negativeren Reduktionsstufe lag,

konnte keine anodische Stufe festgestellt werden, deren Halbstufenpotential mit dem der zweiten Reduktionsstufe übereinstimmte. Die erste Reduktionsstufe des Phenazins ist also reversibel und der Vorgang führt zur Bildung von relativ beständigen Produkten. Für Pyrazin-mono-N-oxid wurde mit E_{aux} am Grenzstrom der positiveren kathodischen Stufe eine anodisch-kathodische Stufe beim Potential der ursprünglichen kathodischen Stufe erhalten, die ein Beweis für die Reversibilität der ersten Reduktionsstufe und für die relative Stabilität des Produktes ist. Ein negativeres Hilfspotential, das dem Grenzstrom der zweiten kathodischen Stufe entspräche, konnte nicht angewandt werden, da es zum Abreißen des Tropfens kam und die Lösung in die Kapillare eindrang. Die Reversibilität der ersten Reduktionsstufe konnte so auch für Chinoxalin-mono-N-oxid nachgewiesen werden. Mit Hilfspotential am Grenzstrom der zweiten kathodischen Stufe wurde eine neue anodische Stufe von $E_{1/2} = -0,75$ V und eine anodisch-kathodische Stufe mit $E_{1/2} = -1,55$ V erhalten. Eine weitere Negativisierung des Hilfspotentials war aus den oben erwähnten Gründen nicht möglich.

„Single-sweep“-Methode und cyclische Voltammetrie

Die von uns untersuchten radikalischen Anionen können leicht einer chemischen Folgereaktion unterliegen. Wir haben deshalb die Reversibilität ihrer Bildung und ihre Stabilität mit den beiden genannten Methoden geprüft. Bei der „single-sweep“-Methode wurde mit Spannungsdurchlaufgeschwindigkeiten von 10 mVs^{-1} bis 200 mVs^{-1} und bei der cyclischen Voltammetrie mit Geschwindigkeiten von

TABELLE III

pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale und der Steilheit der Stufen des Pyrazin-mono-N-oxids

$5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Pyrazin-mono-N-oxid.

Lösung	$E_{1/2}, \text{ V}$			$A, \text{ mV}$		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
1N-H ₂ SO ₄	-0,17	-0,27	-0,39	73,5	60	60
0,6N-H ₂ SO ₄	-0,18	-0,29	-0,41	75	59	61
0,2N-H ₂ SO ₄	-0,20	-0,31	-0,42	75	60	60
0,1N-H ₂ SO ₄	-0,22	-0,33	-0,43	82,5	58	61
pH 1,98	-0,29	-0,42		97,5	146,5	
pH 2,7	-0,36	-0,51		110	130	
pH 3,6	-0,45	-0,59		112	107,5	
pH 4,6	-0,56	-0,69		112	95	

TABELLE IV

pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale und der Steilheit der Stufen des Chinoxalin-mono-N-oxids

$5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ Chinoxalin-N-oxid.

Lösung	$E_{1/2}, \text{V}$			A, mV		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
1N-H ₂ SO ₄	+0,14	-0,03	-0,18	35	61	62
0,6N-H ₂ SO ₄	+0,09	-0,12	-0,23	33,8	58	65
0,2N-H ₂ SO ₄	+0,06	-0,16	-0,25	32,5	65	55
0,1N-H ₂ SO ₄	+0,04	-0,18	-0,26	38,5	66	65
pH 1,9	+0,02	-0,20	-0,28	39	55	55
pH 3,5	-0,11	-0,35		40,5	57,5	
pH 4,5	-0,22	-0,43		46,2	40	
pH 6,5	-0,42	-0,59		45	37	
pH 8,5	-0,50	-0,66		37,5	33	
pH 10,5	-0,58	-0,73		37	30	

100 mVs⁻¹ bis zu 100 Vs⁻¹ gearbeitet. Die benutzten Kriterien basierten auf den Deduktionen von Nicholson und Shain²⁷. Diese Autoren gingen von der Voraussetzung aus, daß die Potentiale des kathodischen und des anodischen Peaks bei reversiblen Vorgängen annähernd gleich sind ($\Delta E_p = 56/n \text{ mV}$), während bei irreversiblen Prozessen der anodische Peak bei positiveren Potentialen liegt. $E_{1/2}$ ist nach ihnen gleich dem Potential, bei dem der Peak 85,17% seiner maximalen Höhe erreicht. Das Verhältnis des kathodischen zum anodischen Strom, i_a/i_k , ist eine Funktion der Geschwindigkeit der Folgereaktion, des Spannungsdurchlaufs und des

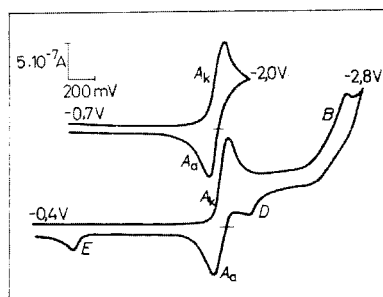


ABB. 5

“Single-sweep” — Polarogramm einer 10^{-3}M Pyrazin-Mono-N-oxid-Lösung
Wasserfreier Dimethylformamid; Polarisationsgeschwindigkeit 100 mVs^{-1} .

Potentials, bei dem die Polarisationsrichtung geändert wird. Wenn die Geschwindigkeit der Folgereaktion groß ist gegenüber der des Spannungsdurchlaufs, geht $i_a/i_k \rightarrow 0$, beim umgekehrten Verhältnis $i_a/i_k \rightarrow 1$. Wächst der Unterschied zwischen $E_{1/2}$ und dem Umschaltpotential, so sinkt der Wert von i_a/i_k .

Für Pyrazin wurden mit der „single-sweep“-Methode ein kathodischer und ein anodischer Peak bei demselben Potential gewonnen ($-2,05$ V und $-2,10$ V). Bei den benutzten Spannungsdurchlaufgeschwindigkeiten (50 mVs^{-1}) war das Verhältnis i_a/i_k gleich Eins. Adsorptionsbedingte Peaks konnten nicht beobachtet werden. Die cyclische Voltammetrie ergab analoge Resultate. Etwas verschieden ist das Bild für Chinoxalin. Hier erscheinen bei der „single-sweep“-Methode zwei kathodische Peaks ($-1,55$ V, $-2,62$ V bei 50 mVs^{-1}) und ein anodischer beim Potential des positiveren von beiden ($-1,60$ V). Ein anodischer Peak, der der Oxidation des Produktes aus der zweiten Reduktionsstufe entspräche, konnte nicht beobachtet werden. Die cyclische Voltammetrie gab ähnliche Resultate, und das Verhältnis i_a/i_k war auch bei kleinen Spannungsdurchlaufgeschwindigkeiten gleich Eins. Auch bei der größten angewandten Durchlaufgeschwindigkeit zeigte sich kein negativerer anodischer Peak. Phenazin gab bei der „single-sweep“-Methode eine sehr ähnliche Kurve wie Chinoxalin (kathodische Peaks bei $-1,20$ V und $-2,05$ V, anodischer Peak bei $-1,21$ V; für 50 mVs^{-1}). Bei kleinen Spannungsdurchlaufgeschwindigkeiten galt diese Analogie auch für die cyclische Voltammetrie. Bei höheren Durchlaufgeschwindigkeiten begann sich auch ein negativerer anodischer Peak zu zeigen. Bei Spannungsdurchlaufgeschwindigkeiten von 100 Vs^{-1} und Umschalten des Potentials im Gebiet der Kationenabscheidung aus dem Grundelektrolyten wurde auch für die zweite Reduktionsstufe ein anodischer Peak beim entsprechenden Potential gewonnen, und i_a/i_k betrug Eins. Durch die Reduktion des Grundelektrolyten wird die Konzentration des Restwassers an der Oberfläche der Meßelektrode herabgesetzt, denn die Reduktionsprodukte

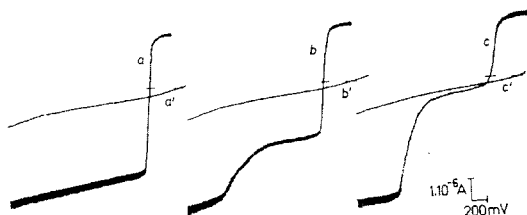


ABB. 6

Die umgeschalteten Stufen des Pyrazins in Dimethylformamid in Abhängigkeit von der Konzentration des zugegebenen Wassers

$6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Pyrazin; $E_{\text{aux}} = -2,5$ V; $f = 6,25$ Hz; ab $-0,2$ V. *a* wasserfreies Dimethylformamid; *b* Wasserzugabe $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; *c* Wasserzugabe $0,35 \text{ M}$; *a'*, *b'*, *c'* umgeschaltete Kurven des Grundelektrolyten.

verbrauchen es²⁸. Daraus folgt, daß die Protonierung des radikalischen Dianions des Phenazins, die die Irreversibilität dieser Reduktionsstufe verursacht, sehr langsam abläuft und eliminiert werden kann. Mit der „single-sweep“-Methode wurden für Pyrazin-mono-N-oxid zwei kathodische Peaks mit $E_{1/2} = -1,8\text{ V}$ und $-2,65\text{ V}$ erhalten. Der erste Reduktionsschritt ist reversibel und das Produkt relativ stabil. Ist das Umschaltpotential negativer als $E_{1/2}$ des negativeren kathodischen Peaks, so erscheinen drei anodische Peaks, von denen der Peak *E* bei $-0,75\text{ V}$ der Reaktion der Hydroxidionen entspricht, der Peak *A_a* bei $-1,8\text{ V}$ der Oxidation des radikalischen Anions des Pyrazin-mono-N-oxids und der anodische Peak *D* beim Potential $-2,07\text{ V}$ der Oxidation des radikalischen Anions des Pyrazins (Abb. 5). Beim Chinoxalin-mono-N-oxid erscheinen drei kathodische Peaks, und zwar bei $-1,3\text{ V}$, $-2,2\text{ V}$, $-2,55\text{ V}$, die anodischen liegen wiederum bei $-0,75\text{ V}$, $-1,3\text{ V}$ und $-1,6\text{ V}$.

Elektrolyse und coulometrische Messungen

Die Elektrolyse von Pyrazin ($1\text{ bis }5 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ beim Potential $-2,2\text{ V}$) führt zu gelb gefärbten Reduktionsprodukten, die eine polarographische anodische Stufe in der Umgebung von $-0,9\text{ V}$ liefern, die durch ein Maximum deformiert ist. Ihr Grenzstrom entsprach etwa 10% der Höhe der ursprünglichen kathodischen Stufe. Die Lösung von Chinoxalin ($-1,8\text{ V}$, gleiche Konzentrationen) färbte sich schnell blau, und polarographisch wurde eine anodisch-kathodische Stufe erhalten, die das gleiche Halbstufenpotential wie die ursprüngliche positivere kathodische Stufe hatte. Die Höhe der anodisch-kathodischen Stufe entsprach der ursprünglichen kathodischen Stufe vor der Elektrolyse. Die Höhe der negativeren kathodischen Stufe hing nicht vom Grad der Elektrolyse ab. Auch bloße Spuren von Sauerstoff in der Lösung verursachten eine Entfärbung der blauen Lösung. Die unter Inertgas in eine Kapillare eingeschmolzene Lösung behielt ihre Farbe mehrere Monate lang. Durch die Elektrolyse bei $-2,8\text{ V}$ ging die Farbe der Lösung von Blau über Grün in Gelb über. Wenn Phenazin beim Potential von $-1,5\text{ V}$ reduziert wurde, färbte sich die Lösung orangerot. Es wurde eine anodisch-kathodische Stufe bei $E_{1/2}$ der positiveren kathodischen Stufe erhalten, die die gleiche Höhe wie die ursprüngliche Reduktionsstufe hatte. Die negativere Stufe blieb wiederum von der Elektrolyse unbeeinflusst. Das Reduktionsprodukt war in einer abgeschmolzenen Kapillare einige Monate lang beständig. Wird die Elektrolyse beim Potential des Grenzstromes der negativeren kathodischen Stufe durchgeführt, so geht die orangerote Farbe in Braunrot über. Durch die Elektrolyse von Pyrazin-mono-N-oxid beim Potential von $-2,0\text{ V}$ entsteht eine gelb gefärbte Lösung, die auch nach Unterbrechen der Elektrolyse bestehen bleibt. Diese Lösung liefert eine anodische Stufe, deren $E_{1/2}$ der ersten kathodischen Reduktionsstufe entspricht. Das primäre Reduktionsprodukt dieses N-Oxids ist also stabiler als das primäre Produkt des Pyrazins und unterliegt auch nach längerer Zeit keiner chemischen Veränderung. Durch Reduktion von Chinoxalin-mono-N-oxid beim

Potentials, bei dem die Polarisationsrichtung geändert wird. Wenn die Geschwindigkeit der Folgereaktion groß ist gegenüber der des Spannungsdurchlaufs, geht $i_a/i_k \rightarrow 0$, beim umgekehrten Verhältnis $i_a/i_k \rightarrow 1$. Wächst der Unterschied zwischen $E_{1/2}$ und dem Umschaltpotential, so sinkt der Wert von i_a/i_k .

Für Pyrazin wurden mit der „single-sweep“-Methode ein kathodischer und ein anodischer Peak bei demselben Potential gewonnen ($-2,05$ V und $-2,10$ V). Bei den benutzten Spannungsdurchlaufgeschwindigkeiten (50 mVs^{-1}) war das Verhältnis i_a/i_k gleich Eins. Adsorptionsbedingte Peaks konnten nicht beobachtet werden. Die cyclische Voltammetrie ergab analoge Resultate. Etwas verschieden ist das Bild für Chinoxalin. Hier erscheinen bei der „single-sweep“-Methode zwei kathodische Peaks ($-1,55$ V, $-2,62$ V bei 50 mVs^{-1}) und ein anodischer beim Potential des positiveren von beiden ($-1,60$ V). Ein anodischer Peak, der der Oxidation des Produktes aus der zweiten Reduktionsstufe entspräche, konnte nicht beobachtet werden. Die cyclische Voltammetrie gab ähnliche Resultate, und das Verhältnis i_a/i_k war auch bei kleinen Spannungsdurchlaufgeschwindigkeiten gleich Eins. Auch bei der größten angewandten Durchlaufgeschwindigkeit zeigte sich kein negativerer anodischer Peak. Phenazin gab bei der „single-sweep“-Methode eine sehr ähnliche Kurve wie Chinoxalin (kathodische Peaks bei $-1,20$ V und $-2,05$ V, anodischer Peak bei $-1,21$ V; für $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$). Bei kleinen Spannungsdurchlaufgeschwindigkeiten galt diese Analogie auch für die cyclische Voltammetrie. Bei höheren Durchlaufgeschwindigkeiten begann sich auch ein negativerer anodischer Peak zu zeigen. Bei Spannungsdurchlaufgeschwindigkeiten von 100 Vs^{-1} und Umschalten des Potentials im Gebiet der Kationenabscheidung aus dem Grundelektrolyten wurde auch für die zweite Reduktionsstufe ein anodischer Peak beim entsprechenden Potential gewonnen, und i_a/i_k betrug Eins. Durch die Reduktion des Grundelektrolyten wird die Konzentration des Restwassers an der Oberfläche der Meßelektrode herabgesetzt, denn die Reduktionsprodukte

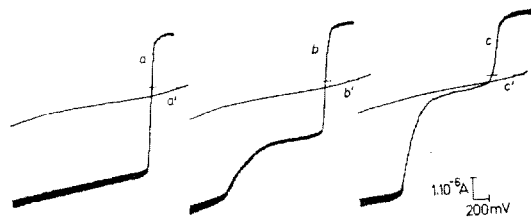


ABB. 6

Die umgeschalteten Stufen des Pyrazins in Dimethylformamid in Abhängigkeit von der Konzentration des zugegebenen Wassers

$6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Pyrazin; $E_{\text{aux}} = -2,5$ V; $f = 6,25$ Hz; ab $-0,2$ V. *a* wasserfreies Dimethylformamid; *b* Wasserzugabe $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; *c* Wasserzugabe $0,35 \text{ M}$; *a'*, *b'*, *c'* umgeschaltete Kurven des Grundelektrolyten.

verbrauchen es²⁸. Daraus folgt, daß die Protonierung des radikalischen Dianions des Phenazins, die die Irreversibilität dieser Reduktionsstufe verursacht, sehr langsam abläuft und eliminiert werden kann. Mit der „single-sweep“-Methode wurden für Pyrazin-mono-N-oxid zwei kathodische Peaks mit $E_{1/2} = -1,8$ V und $-2,65$ V erhalten. Der erste Reduktionsschritt ist reversibel und das Produkt relativ stabil. Ist das Umschaltpotential negativer als $E_{1/2}$ des negativeren kathodischen Peaks, so erscheinen drei anodische Peaks, von denen der Peak E bei $-0,75$ V der Reaktion der Hydroxidionen entspricht, der Peak A_a bei $-1,8$ V der Oxidation des radikalischen Anions des Pyrazin-mono-N-oxids und der anodische Peak D beim Potential $-2,07$ V der Oxidation des radikalischen Anions des Pyrazins (Abb. 5). Beim Chinoxalin-mono-N-oxid erscheinen drei kathodische Peaks, und zwar bei $-1,3$ V, $-2,2$ V, $-2,55$ V, die anodischen liegen wiederum bei $-0,75$ V, $-1,3$ V und $-1,6$ V.

Elektrolyse und coulometrische Messungen

Die Elektrolyse von Pyrazin (1 bis $5 \cdot 10^{-3}$ M beim Potential $-2,2$ V) führt zu gelb gefärbten Reduktionsprodukten, die eine polarographische anodische Stufe in der Umgebung von $-0,9$ V liefern, die durch ein Maximum deformiert ist. Ihr Grenzstrom entsprach etwa 10% der Höhe der ursprünglichen kathodischen Stufe. Die Lösung von Chinoxalin ($-1,8$ V, gleiche Konzentrationen) färbte sich schnell blau, und polarographisch wurde eine anodisch-kathodische Stufe erhalten, die das gleiche Halbstufenpotential wie die ursprüngliche positivere kathodische Stufe hatte. Die Höhe der anodisch-kathodischen Stufe entsprach der ursprünglichen kathodischen Stufe vor der Elektrolyse. Die Höhe der negativeren kathodischen Stufe hing nicht vom Grad der Elektrolyse ab. Auch bloße Spuren von Sauerstoff in der Lösung verursachten eine Entfärbung der blauen Lösung. Die unter Inertgas in eine Kapillare eingeschmolzene Lösung behielt ihre Farbe mehrere Monate lang. Durch die Elektrolyse bei $-2,8$ V ging die Farbe der Lösung von Blau über Grün in Gelb über. Wenn Phenazin beim Potential von $-1,5$ V reduziert wurde, färbte sich die Lösung orangerot. Es wurde eine anodisch-kathodische Stufe bei $E_{1/2}$ der positiveren kathodischen Stufe erhalten, die die gleiche Höhe wie die ursprüngliche Reduktionsstufe hatte. Die negativere Stufe blieb wiederum von der Elektrolyse unbeeinflusst. Das Reduktionsprodukt war in einer abgeschmolzenen Kapillare einige Monate lang beständig. Wird die Elektrolyse beim Potential des Grenzstromes der negativeren kathodischen Stufe durchgeführt, so geht die orangerote Farbe in Braunrot über. Durch die Elektrolyse von Pyrazin-mono-N-oxid beim Potential von $-2,0$ V entsteht eine gelb gefärbte Lösung, die auch nach Unterbrechen der Elektrolyse bestehen bleibt. Diese Lösung liefert eine anodische Stufe, deren $E_{1/2}$ der ersten kathodischen Reduktionsstufe entspricht. Das primäre Reduktionsprodukt dieses N-Oxids ist also stabiler als das primäre Produkt des Pyrazins und unterliegt auch nach längerer Zeit keiner chemischen Veränderung. Durch Reduktion von Chinoxalin-mono-N-oxid beim

Potential des Grenzstromes der ersten Reduktionsstufe färbt sich die Lösung gelbbraun und liefert eine anodisch-kathodische Stufe mit $E_{1/2} = -1,3$ V, d.h. sie entspricht der ersten Reduktionsstufe, und nach ihr folgen die unveränderten kathodischen Stufen. Nach der Reduktion bei $-2,3$ V geht die gelbbraun gefärbte Lösung in Grün und schließlich in Braun über. Die blaue Lösung gibt eine anodische Stufe bei $-1,6$ V, ebenso wie die Lösung von Chinoxalin, die beim Potential des Grenzstromes der positiveren kathodischen Stufe reduziert wurde.

Die Zahl der Elektronen n , die für die einzelnen Reduktionsstufen in wasserfreiem Dimethylformamid an der großflächigen Hg-Elektrode aus den coulometrischen Messungen in $1 \cdot 10^{-3}$ M Depolarisatorlösungen ermittelt wurden, beträgt für Pyrazin 0,32 ($-2,2$ V), für Chinoxalin 1,19 ($-1,8$ V) und 2,8 ($-2,8$ V), für Phenazin 1,11 ($-1,5$ V) und 2,3 ($-2,3$ V), für Pyrazin-mono-N-oxid 1,03 ($-2,0$ V), für Chinoxalin-mono-N-oxid 1,15 ($-1,6$ V) und 3,45 ($-2,3$ V).

Der Einfluß des Wassers auf den Reduktionsmechanismus in Dimethylformamid

Es war für uns von Interesse, welchen Einfluß die Protonen auf den Reduktionsmechanismus in wasserfreiem Medium bei Substanzen ausüben, bei denen die primären Reduktionsprodukte offensichtlich radikalische Anionen sind. Als Protonendonator diente Wasser, das der Lösung sukzessiv zugesetzt wurde.

Beim Pyrazin, das in der ersten Stufe in wasserfreiem Dimethylformamid unter Verbrauch von einem Elektron reversibel reduziert wird, vergrößert sich die Stufe durch die Wasserzugabe, und ihr $E_{1/2}$ verschiebt sich nach positiveren Potentialen. Bei Wasserkonzentration von 0,35M ist die Höhe der Reduktionsstufe des Pyrazins bereits fast doppelt so groß und das Halbstufenpotential etwa um 100 mV nach positiveren Werten verschoben. Die Reduktionsprodukte wurden mit dem Kalousek-Umschalter untersucht (Abb. 6). Bei einer Wasserkonzentration, die größer als die ursprüngliche in dem von uns als wasserfrei bezeichneten Dimethylformamid, aber kleiner als 0,35M war, wurde eine anodische Stufe mit $E_{1/2} = -0,91_5$ V und eine negativere anodisch-kathodische Stufe festgestellt, deren $E_{1/2}$ mit dem der ursprünglichen kathodischen Stufe übereinstimmte. Mit zunehmender Wasserkonzentration wuchs die positivere anodische Stufe auf Kosten des anodischen Teils des reversiblen anodisch-kathodischen Stufe. Bei größeren Wasserkonzentrationen als 0,35M wurde nur die positivere Stufe erhalten. Auch beim Registrieren der Stufe mit der „single-sweep“-Methode wurde in Gegenwart von 0,35M Wasser ein neuer anodischer Peak bei $-0,95$ V beobachtet außer dem ursprünglichen, der beim Potential des kathodischen Peaks liegt. Beim Umschalten ändert sich das Höhenverhältnis i_1/i_2 der umgeschalteten anodischen Stufen (i_1 umgeschaltete anodisch-kathodische Stufe, i_2 umgeschaltete positive anodische Stufe) mit dem Wassergehalt c_{H_2O} für die Konzentration von $6 \cdot 10^{-4}$ M Pyrazin folgendermaßen ($c_{H_2O} - i_1/i_2$): 0,025M - 0,93; 0,05M - 0,44; 0,125M - 0,25; 0,35M - 0.

Chinoxalin gibt in wasserfreiem Dimethylformamid zwei gleich große Reduktionsstufen. Mit steigender Wasserkonzentration wächst die positivere Stufe auf Kosten der negativeren. Während in wasserfreier Lösung das Höhenverhältnis der Stufen (für $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Chinoxalin) 1,03 : 0,97 beträgt, ist es für die Wasserkonzentration von 2,5M 1,72 : 0,28. Mit steigendem Wassergehalt bis zur Konzentration 2M verschiebt sich $E_{1/2}$ der positiveren Stufe um 100 mV und $E_{1/2}$ der negativeren um 300 mV nach positiveren Potentialen gegenüber den Werten in wasserfreiem Medium. Bei niedrigerem Wassergehalt als 2,5M erscheint auf dem mit dem Kalousek-Umschalter erhaltenen Polarogramm eine positivere anodische Stufe bei $-0,68 \text{ V}$, die mit der Konzentration des Wassers wächst. Bei 2,5M- H_2O ist der anodische Teil der anodisch-kathodischen reversiblen Stufe bereits nicht mehr zu sehen. Bei denselben Konzentrationen kommt es auf den nichtumgeschalteten Kurven zu einem Anstieg der negativeren kathodischen Stufe. Diese Stufe entspricht jedoch nicht mehr der zweiten Reduktionsstufe im wasserfreien Dimethylformamid, sondern der zweiten kathodischen Stufe aus wäßrigen Lösungen; sie liegt nämlich im gleichen Potentialgebiet.

Auch beim Phenazin ($5 \cdot 10^{-3} \text{M}$) wächst die positivere Stufe mit zunehmender Wasserkonzentration auf Kosten der negativeren und das Halbstufenpotential beider Stufen verschiebt sich nach negativeren Werten (Tab. V).

Elektronenspinresonanzspektren

Für den Beweis, daß Pyrazin, Chinoxalin und Phenazin in wasserfreiem Dimethylformamid nach der Aufnahme eines Elektrons radikalische Anionen bilden, haben wir die ESR-Spektroskopie benutzt. Bei den Mono-N-oxiden des Pyrazins und Chinoxalins haben wir die ESR-Spektren herangezogen, um einerseits die Bildung der

TABELLE V

Höhenverhältnis der Stufen des Phenazins und ihre Halbstufenpotentiale als Funktion des Wassergehalts im Dimethylformamid

$5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ Phenazin; n_1 und n_2 aus den Höhen der polarographischen Kurven unter der Voraussetzung berechnet, daß in der ersten und zweiten Stufe insgesamt zwei Elektronen aufgenommen werden.

$C_{\text{H}_2\text{O}}, \text{M}$	n_1	n_2	$(E_{1/2})_1, \text{V}$	$(E_{1/2})_2, \text{V}$
0	1,10	1,00	$-1,21_2$	$-2,07$
0,03	1,02	0,98	$-1,20$	$-1,98_2$
0,25	1,06	0,94	$-1,17$	$-1,88_5$
0,90	1,11	0,89	$-1,14_5$	$-1,82_5$
2,00	1,18	0,82	$-1,13_7$	$-1,78_5$

zugehörigen radikalischen Anionen zu beweisen und andererseits die Vorstellung zu bestätigen, daß nach der Sauerstoffabspaltung im zweiten Zweielektronen-Reduktionsschritt das radikalische Anion des ursprünglichen Azins gebildet wird, worauf vor allem schon die polarographischen Messungen hingewiesen hatten.

Die Versuche, bei denen die Radikale im Elektrolysegefäß generiert, in eine Kapillare übertragen und dort unter Inertgas eingeschmolzen wurden, blieben beim Pyrazin wegen der Unbeständigkeit des Radikals völlig erfolglos und waren bei den übrigen Substanzen sehr mühsam. Außerdem wurden durchwegs schlecht aufgelöste Spektren gewonnen, weil die Konzentration des radikalischen Anions meist nicht geeignet war. Aus diesem Grunde haben wir die Radikale direkt in der Küvette des ESR-Spektrometers generiert, nach Auffinden der für die gegebene Küvette optimalen Konzentrationen und Spannungen (hier wurde ohne potentiostatische Schaltung gearbeitet).

Die ESR-Spektren haben gezeigt, daß die radikalischen Anionen des Chinoxalins und Phenazins, die unter Inertgas in die Kapillare eingeschmolzen worden waren, noch nach mehreren Monaten das zugehörige Spektrum gaben. Das aus Pyrazin generierte radikalische Anion wies schon eine Minute nach Unterbrechen der Elektrolyse nicht mehr das für dieses Radikal charakteristische Signal auf. Die gewonnenen Kopplungsparameter stehen in sehr gutem Einklang mit den Literaturangaben²⁹. Auch für die Mono-N-oxide des Pyrazins und Chinoxalins wurde der Nachweis der radikalischen Anionen mit dieser Methode erbracht, da bei der dem Grenzstrom der ersten Reduktionsstufe entsprechenden Spannung das Spektrum des radikalischen Anions des Mono-N-oxids gewonnen wurde, das mit dem in der Literatur³⁰ angeführten Spektrum übereinstimmt. Bei genügend negativem Potential haben wir ein weiteres ESR-Spektrum erhalten, das mit dem des radikalischen Anions des ursprünglichen Diazins identisch ist (siehe Abb. 7). Die Kopplungsparameter der radikalischen Anionen der drei Diazine in wasserfreiem Dimethylformamid betragen: für Pyrazin a_N 7,25 G, $a_H(2)$ 2,70 G; für Chinoxalin a_H 5,80 G, $a_H(2)$ 3,40 G, $a_H(5)$ 2,42 G, $a_H(6)$ 1,45 G; für Phenazin a_H 5,13 G, $a_H(1)$ 1,82 G, $a_H(2)$ 1,54 G.

DISKUSSION

Die elektrochemischen und polarographischen Reduktionsmechanismen sind bei der Mehrzahl der organischen Substanzen stark von der Konzentration der Hydroxoniumionen abhängig. Besonders augenfällig ist das begreiflicherweise bei den stickstoffhaltigen Heterocyclen, in unserem Fall mit zwei Stickstoffatomen. Bei den Verbindungen dieses Typs läuft die Reduktion des heterocyclischen Kerns über ein primäres Produkt, das Semichinon, ab, dessen Stabilität die Gestalt der polarographischen Kurve beeinflusst. Die Gleichungen für die polarographischen Kurven, an denen ein Semichinon beteiligt ist, wurden von Brdička¹⁵ hergeleitet. Vlček³¹ erweiterte diese Vorstellung auf kompliziertere Vorgänge mit nach- und eingelagerten Reaktionen. Er zeigte, wie aus der Gestalt der polarographischen Stufe und aus ihrer

Abhängigkeit von einigen Faktoren der Charakter des gesamten Reduktionsmechanismus bestimmt werden kann.

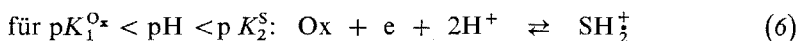
Mit dem Studium der pH-Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale von Stoffen, die in der ersten reversiblen Einelektronenstufe ein Semichinon bilden, das in einem weiteren Einelektronenschritt reduziert wird, haben sich Kaye und Stonehill³² befaßt. Aufgrund der Gleichgewichte zwischen den verschiedenen protonierten Formen der Ausgangsstoffe, der Semichinone und der reduzierten Formen stellten sie für beide Stufen die Abhängigkeit $E_{1/2} = f(\text{pH})$ auf. Für die komplizierteren Systeme der von uns studierten Substanzen, wo jede der drei Oxidationsstufen des Redoxsystems in drei verschiedenen protonierten Formen in Abhängigkeit vom pH existieren kann, haben wir unter Voraussetzung der Reversibilität und mit Vernachlässigung der Adsorptionseffekte nachstehende Gleichungen für die Halbstufenpotentiale der ersten und der zweiten Reduktionsstufe abgeleitet:

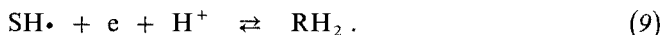
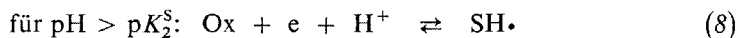
$$(E_{1/2})_1 = E_1^0 + 0,059 \log \frac{K_1^S K_2^S K_3^S + K_2^S K_3^S [\text{H}^+] + K_3^S [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}{K_1^{Ox} K_2^{Ox} + K_2^{Ox} [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2}, \quad (C)$$

$$(E_{1/2})_2 = E_2^0 + 0,059 \log \frac{K_1^R K_2^R K_3^R + K_2^R K_3^R [\text{H}^+] + K_3^R [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}{K_1^S K_2^S K_3^S + K_2^S K_3^S [\text{H}^+] + K_3^S [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3}. \quad (D)$$

Neben den üblichen elektrochemischen Symbolen treten in diesen Gleichungen noch die Symbole Q mit verschiedenen Indizes auf, die die Dissoziationskonstanten der verschieden protonierten Oxidationsstufen des Semichinons (K^S) oder der reduzierten Form (K^R) bedeuten. Die Ableitung der Gleichungen und ihre eingehende Diskussion ist an anderer Stelle³³ zu finden.

Die Reduktion des Pyrazinrings in wäßrigem Medium kann also durch folgende Reaktionsschemen beschrieben werden:





Die von uns für $E_{1/2} = f(\text{pH})$ abgeleiteten Gleichungen erfassen den wirklichen experimentellen Verlauf nicht ganz genau, da im Gebiet von $\text{pH} > \text{p}K_2^S$ die gefundenen Richtungsfaktoren dieser Abhängigkeit etwa um 10 bis 20 mV größer sind als die für die Aufnahme eines Elektrons berechneten. Der Unterschied zwischen den theoretischen und den experimentellen Resultaten läßt sich darauf zurückführen, daß zwischen dem homogenen System, das bei der Ableitung unserer Gleichung in Betracht gezogen wurde, und den an der Elektrodenoberfläche herrschenden Bedingungen³⁴ keine Übereinstimmung besteht. Hier werden vor allem die Konzentrationen aller am Redoxvorgang beteiligten Reaktionspartner und ihre Protonierungsgleichgewichte einerseits durch das elektrostatische Feld der Elektrode und andererseits durch Adsorptionseffekte beeinflusst. Die hier präsentierten Gleichungen wurden bereits vor der ausgedehnten Studie³⁵ aufgestellt und sind hier nur zum Vergleich angeführt.

Im ganzen kann gesagt werden, daß der Reduktionsmechanismus aller drei Diazine in protischem Medium prinzipiell übereinstimmt. Der wichtigste Unterschied zwischen ihnen – abgesehen von den Werten der Halbstufenpotentiale – liegt in der Stabilität der primär gebildeten Semichinone. Wie die aus den polarographischen Kurven berechneten Werte der Stabilitätskonstanten zeigen, nimmt ihre Beständigkeit vom Phenazin über Chinoxalin zum Pyrazin ab. In wasserfreiem Dimethylformamid

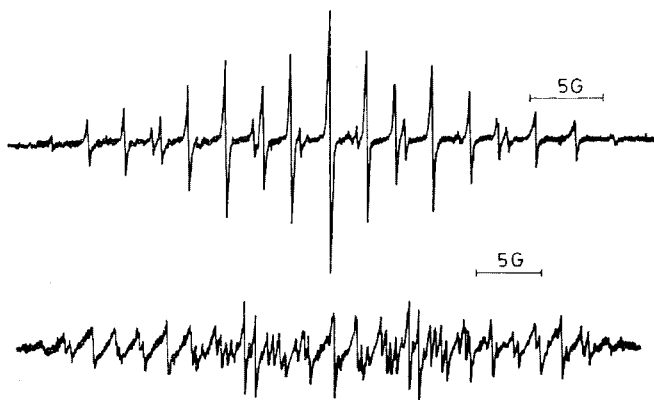
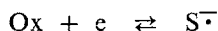


ABB. 7

ESR-Spektrum des durch elektrochemische Generierung aus Pyrazin-mono-N-oxid bei positiverem Potential entstehenden Radikals, darunter ESR-Spektrum des Radikals, das durch elektrochemische Generierung aus Pyrazin-mono-N-oxid bei negativerem Potential oder aus Pyrazin entsteht

nehmen Pyrazin, Chinoxalin und Phenazin übereinstimmend im ersten Reduktionsschritt ein Elektron auf unter Bildung des entsprechenden radikalischen Anions $S^{\cdot-}$:



oder im Einklang mit der Mehrzahl der Literaturangaben



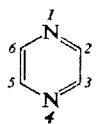
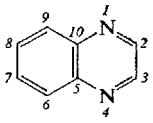
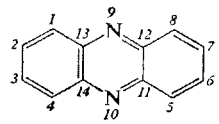
Die Durchtrittsreaktion ist bei allen drei Verbindungen reversibel. Das entstehende radikalische Anion kann jedoch in der Lösung chemisch weiterreagieren. Von den Folgereaktionen – die mitunter auch Stabilisierungsreaktionen genannt werden – ziehen wir die folgenden in Betracht: a) Protonierung durch das Restwasser; b) Protonierung durch Wasserstoffionen aus dem Solvens oder aus dem Grundelektrolyten; c) Reaktion mit der Carbonylgruppe des Dimethylformamids; d) Reaktion mit einem Molekül des ursprünglichen Diazins; e) Dimerisation des radikalischen Anions.

Aufgrund der Elektrolyse konnte nachgewiesen werden, daß Chinoxalin und Phenazin bei den gegebenen experimentellen Bedingungen relativ stabile radikalische Anio-

TABELLE VI

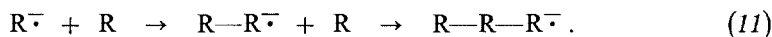
Ladungsdichten und Indizes der freien Valenz des Pyrazins, Chinoxalins und Phenazins und Ladungsdichten ihrer radikalischen Anionen

Q ist die Ladungsdichte des ursprünglichen Diazins, $Q(AR)$ sind die Ladungsdichten der zugehörigen radikalischen Anionen, F die Werte des Index der freien Valenz. Die Werte wurden nach der HMO-Methode mittels eines in diesem Institut zusammengestellten Programms³⁶ berechnet. Tabelliert sind die Werte für den Korrekionsparameter des Coulombschen Integrals $\sigma_N = 0,5$; die Ergebnisse für $\sigma_N = 1,0$ haben zu analogen Schlüssen geführt.

Substanz	Stellung	Q	F	$Q(AR)$
	1, 4 2, 3, 5, 6	-0,1472 +0,0736	0,4110 0,4109	-0,4407 -0,0296
	1, 4 2, 3 5, 10 6, 9 7, 8	-0,1509 +0,0975 +0,0423 -0,0018 +0,0130	0,4648 0,3206 — 0,4520 0,4059	-0,3689 -0,0115 +0,0330 -0,1108 -0,0415
	1, 4, 5, 8 2, 3, 6, 7 9, 10 11, 12, 13, 14	-0,0014 +0,0203 -0,1538 +0,0580	0,4585 0,4116 0,5309 —	-0,0666 -0,0393 -0,3654 +0,0334

nen bilden. Auch die Versuche mit dem Kalousek-Umschalter bestätigen dies in gewissem Maß. Diese Anionen unterliegen keiner schnellen Folgereaktion. Infolgedessen zeigen die coulometrischen Messungen beim Potential des Grenzstromes der ersten Stufe, daß jeder dieser Stoffe nur ein Elektron aufnimmt. Es kommt also nicht zu einer nachfolgenden Protonierung des radikalischen Anions; sonst würde das protonierte Produkt einer weiteren Reduktion unterliegen, was die Aufnahme einer größeren Zahl von Elektronen zur Folge hätte. Ein weiterer Beweis für diese Stabilität sind auch die Spektren der Elektronenspinresonanz.

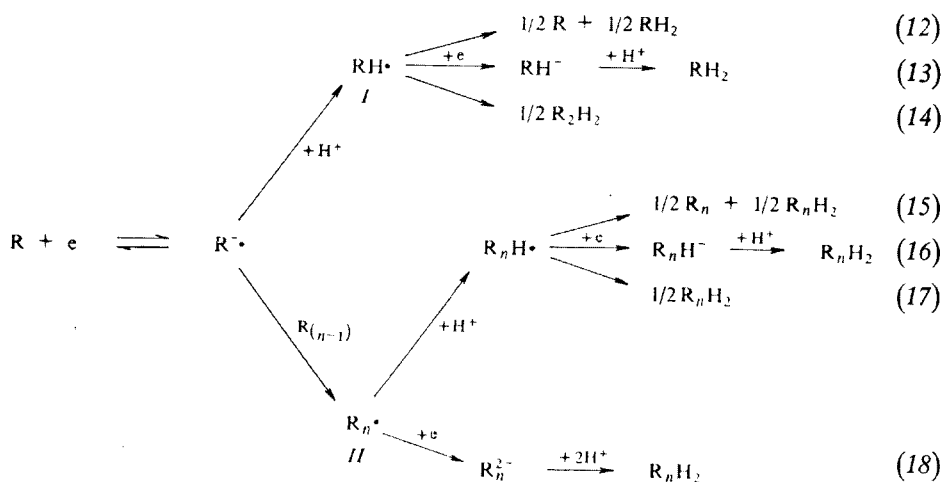
Das radikalische Anion des Pyrazins unterscheidet sich beträchtlich von denen des Chinoxalins und Phenazins. Die anodisch-kathodische Stufe beim Potential der ursprünglichen positivsten Stufe, die mit dem Kalousek-Umschalter bei den letztgenannten Stoffen erhalten wurde, konnte beim Polarographieren der Elektrolyseprodukte des Pyrazins nicht beobachtet werden. Auch das Höhenverhältnis der mit dem Kalousek-Umschalter umgeschalteten und nichtumgeschalteten Stufe, \bar{i}_p/\bar{i}_d , ist hier kleiner als bei den oben genannten Substanzen. Dies zeigt, daß die primären Reduktionsprodukte einer Folgereaktion unterliegen. Durch Polarographieren der Lösung nach der Elektrolyse wurde nur eine anodische Stufe erhalten, die offenbar der Oxidation des Dihydropyrazins zugehört. Die Höhe dieser Stufe entsprach einer etwa 10%igen Abnahme der kathodischen Stufe. Daraus schließen wir, daß das radikalische Anion des Pyrazins auch in wasserfreiem Dimethylformamid zum Teil protoniert und unter Bildung von Dihydropyrazin weiterreduziert wird. Die coulometrischen Messungen zeigen hier, daß auf ein Pyrazinmolekül 0,32 Elektronen entfallen. Das nähert sich auch den Beobachtungen von Wiberg und Mitarbeitern²³, die unter ähnlichen Bedingungen den Verbrauch von 0,25 Elektronen auf 1 Molekül festgestellt hatten. Diese Tatsache kann nur durch eine Folgereaktion des Typs *d* erklärt werden, d.h. durch eine chemische Umsetzung zwischen dem radikalischen Anion des Pyrazins und dem Pyrazin, am wahrscheinlichsten nach dem Schema



Schon die chemische Erfahrung weist darauf hin, daß das radikalische Anion des Pyrazins das reaktivste von den untersuchten radikalischen Anionen sein wird. Das ungepaarte Elektron ist hier nur in einem Ring delokalisiert, weshalb die Elektrendichten erhöht sind und somit auch die Reaktivität vergrößert ist. Beim Chinoxalin und Phenazin ist das Radikal durch die Konjugierung weiterer Ringe stabilisiert. Die quantenchemischen Berechnungen in Tabelle VI zeigen, daß die ursprünglichen Diazine ungefähr die gleiche Möglichkeit haben, nucleophil attackiert zu werden. Ihre Ladungsdichten für die am leichtesten nucleophil attackierbaren Stellungen unterscheiden sich erst in der zweiten Dezimalstelle. Die radikalische Addition ist erheblich günstiger für Chinoxalin und Phenazin, wie aus den Werten der Indizes der freien Valenz hervorgeht. Die negativsten Ladungsdichten liegen bei allen untersuch-

ten radikalischen Anionen am Stickstoff vor. Die Ladungsdichte des radikalischen Pyrazin-Anions ist hier negativer als die der radikalischen Anionen des Chinoxalins und des Phenazins, und der Unterschied ist schon in der ersten Dezimalstelle bemerkbar.

Vergleichen wir die Möglichkeit bei den ursprünglichen Diazinen, nucleophil attackiert zu werden, mit dem Maß der Nucleophilität der zugehörigen radikalischen Anionen, so sehen wir, daß das radikalische Anion des Pyrazins am ehesten den Kern des ursprünglichen Diazins angreifen wird³⁶. Die entstandene Verbindung (wahrscheinlich wieder ein radikalisches Anion) reagiert weiter mit einem weiteren Pyrazinmolekül. Im ganzen können die Folgereaktionen des radikalischen Pyrazin-Anions durch folgendes Schema beschrieben werden:



Das durch die Durchtrittsreaktion gebildete radikalische Anion diffundiert in die Lösung, wo es ein Proton aufnehmen kann unter Bildung des neutralen Radikals *I* oder mit den Pyrazinmolekülen unter Bildung von Partikeln des Typs *II* reagiert. Das neutrale Radikal *I* kann einer Disproportionierung (12), einer weiteren Reduktion (13) und einer Dimerisierung (14) unterliegen. Die Reaktionen (12) und (13) führen zur Bildung von Dihydropyrazin, das in der Menge von etwa 5% entsteht. Das radikalische Anion des Typs *II* kann protoniert werden, und das entstandene neutrale Radikal unterliegt analogen Reaktionen wie *I*, oder es wird noch weiterreduziert (18). Die Reaktionen (15) bis (18) verbrauchen weniger als ein Elektron auf ein Pyrazinmolekül (je nach dem Polymerisationsgrad) und liefern schließlich im betrachteten Potentialbereich polarographisch inaktive Zwischenprodukte. Die zweite Reduktionsstufe konnten wir nur beim Chinoxalin und Phenazin beobachten. Die Reduktion des radikalischen Anions des Pyrazins fände außerhalb des erreichbaren Potential-

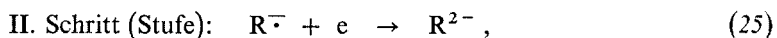
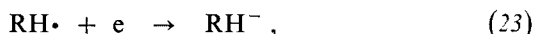
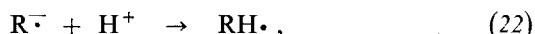
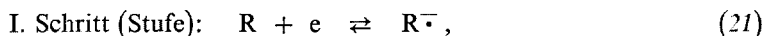
bereiches statt. Das radikalische Anion geht hier in das Dianion über:



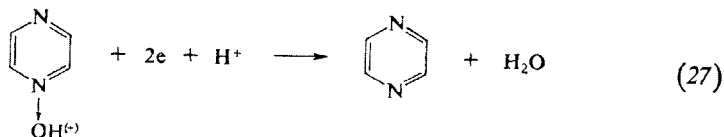
Beim Chinoxalin wurde Irreversibilität dieses Reduktionsschrittes festgestellt. Beim Phenazin zeigte es sich, daß die Durchtrittsreaktion reversibel ist, aber die Reduktionsprodukte einer irreversiblen Folgereaktion unterliegen, die in der Protonierung des Dianions besteht, wie aus den cyclisch-voltammetrischen Messungen hervorgeht:



Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die Durchtrittsreaktion auch beim Chinoxalin reversibel ist und die Irreversibilität der zweiten Reduktionsstufe erst durch die schnelle chemische Folgereaktion verursacht wird. Der Einfluß des Wassers als Protonendonator steht im Einklang mit den Vorstellungen von Hoijtink über die Protonierung des radikalischen Anions und seiner weiteren Reduktion beim Potential der ersten Stufe. In Gegenwart solcher Wassermengen, die noch nicht zur Protonierung aller entstandenen radikalischen Anionen ausreichen, können wir für den ersten und zweiten Reduktionsschritt schreiben:

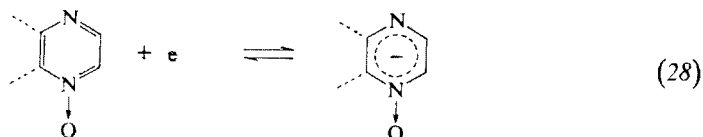


Ist an einem Stickstoffatom des Diazinrings Sauerstoff gebunden (beim Mono-N-oxid), so kommt es in Wasser zuerst zur irreversiblen Reduktion dieser Bindung und zur Abspaltung von Sauerstoff (in Lösungen mit $\text{pH} < \text{pK}$):

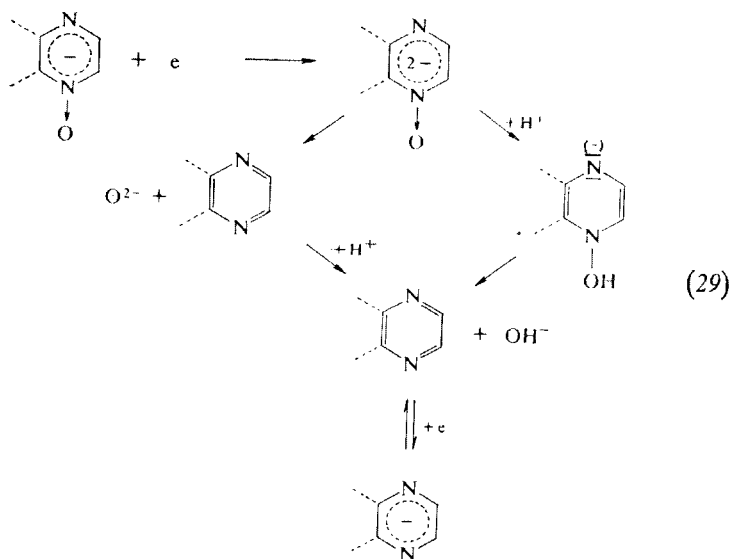


Das Halbstufenpotential der ersten Reduktionsstufe ist für $\text{pH} 2-8$ eine lineare Funktion des pH der gepufferten Lösung. Der Wert des Richtungsfaktors $\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH}$

steigt infolge der Irreversibilität mit dem Wert des Durchtrittsfaktors α , der ebenfalls aus den logarithmischen Analysen gewonnen worden war³⁷. Der so entstandene Pyrazinkern wird dann in der oben beschriebenen Weise reduziert, wenn auch die quantitativen Größen, z.B. die Halbstufenpotentiale, durch die erste Reduktionsstufe beeinflusst sind, wie namentlich beim Pyrazin-mono-N-oxid. Im wasserfreien Medium wird dagegen in der ersten reversiblen Einelektronenstufe das radikalische Anion des Mono-N-oxids gebildet



Dieses radikalische Anion ist beim Pyrazin-mono-N-oxid etwas beständiger als beim Pyrazin und unterliegt keiner schnellen Folgereaktion. In der zweiten Reduktionsstufe nimmt das radikalische Anion des Mono-N-oxids ein weiteres Elektron auf, das wahrscheinlich die Abspaltung eines O^{2-} -Partikels veranlaßt, das sofort protoniert wird; es kann jedoch auch zur Protonierung des Sauerstoffs am Dianion und erst danach zur Abspaltung des Hydroxidations kommen; das so entstandene Pyrazin, oder Chinoxalin, nimmt in derselben Stufe ein weiteres Elektron auf unter Bildung des radikalischen Diazin-Anions:



Die weitere Reduktion läuft wie bei den Diazinen ab.

Die Stabilität der Reduktionszwischenprodukte wächst in der Reihe Pyrazin, Chinoxalin, Phenazin, und zwar sowohl in Wasser als auch in wasserfreiem Medium.

Dies steht im Einklang mit den chemischen Erkenntnissen und mit den quantenchemischen Berechnungen. Die radikalischen Anionen der Mono-N-oxide sind außerdem stabiler als die Anionen der betreffenden Diazine. Dies kann damit zusammenhängen, daß das ungepaarte Elektron hauptsächlich am exocyclischen Sauerstoff lokalisiert ist, wodurch die Reaktivität des Pyrazinkerns vermindert wird.

LITERATUR

1. Volke J., Volková V.: diese Zeitschrift 34, 2037 (1969).
2. Volke J., Volková V.: diese Zeitschrift 37, 3686 (1972).
3. Volke J., Dumanovič D., Volková V.: diese Zeitschrift 30, 246 (1965).
4. Wawzonek S., Laitinen H. A.: J. Amer. Chem. Soc. 64, 1765 (1942).
5. Wawzonek S., Laitinen H. A.: J. Amer. Chem. Soc. 64, 2365 (1942).
6. Wawzonek S., Blaha E. W., Berkey R., Runner M. E.: J. Electrochem. Soc. 102, 235 (1955).
7. Hoijtink G. J.: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 73, 895 (1954).
8. Rusina A.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1960.
9. Rusina A.: Privatmitteilung.
10. Shriver P. F.: *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*. McGraw-Hill, New York 1969.
11. Thomas A. B., Rochow E. G.: J. Amer. Chem. Soc. 79, 1843 (1957).
12. Zobel E. C., Rittenberg S. C.: Science 86, 502 (1937).
13. Hanzlík J.: Chem. listy 64, 461 (1970).
14. Kalvoda R.: Privatmitteilung.
15. Brdička R.: Z. Elektrochem. 47, 314 (1941).
16. Hale J. M.: J. Electroanal. Chem. 8, 181 (1964).
17. Moorhead E. D., Britton D.: Anal. Lett. 1, 541 (1968).
18. Klatt L. N., Rouseff R. L.: J. Amer. Chem. Soc. 94, 7295 (1972).
19. Sartori F., Furlani C.: Ann. Chim. (Rome) 45, 251 (1955).
20. Strier M. P., Cavagnol J. C.: J. Amer. Chem. Soc. 79, 4331 (1957).
21. Takagi M., Nosogaki R., Ono S.: Rev. Polarogr. (Tokyo) 14, 367 (1967).
22. Yutaka A.: Rev. Polarogr. (Tokyo) 13, 61 (1966).
23. Wiberg K. B., Lewis T. P.: J. Amer. Chem. Soc. 92, 7154 (1970).
24. Gordijenko L.: Elektrochimija 1, 1497 (1965).
25. Kalousek M.: diese Zeitschrift 13, 105 (1948).
26. Koutecký J.: diese Zeitschrift 21, 433 (1956).
27. Nicholson R. S., Shain I.: Anal. Chem. 36, 706 (1964).
28. Southworth B. C., Osteryoung R., Fleischer K. D., Nachod F. C.: Anal. Chem. 33, 208 (1961).
29. Henning J. C. M.: J. Phys. Chem. 44, 2139 (1966).
30. Kubota T., Nishikida K., Miyazaki H., Iwatani K., Oishi Y.: J. Amer. Chem. Soc. 90, 5080 (1968).
31. Vlček A. A.: diese Zeitschrift 22, 948 (1958).
32. Kaye R. C., Stonehill H. I.: J. Amer. Chem. Soc. 2638 (1951).
33. Beran S.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1971.
34. Koryta J.: Electrochim. Acta 8, 471 (1963).
35. Heyrovský M., Vavříčka S.: J. Electroanal. Chem. 36, 203, 223 (1972).
36. Pancíř J., Hobza P.: Privatmitteilung.
37. Laviron E.: *Dissertation*. Universität Dijon, 1960.

Übersetzt von H. Bažantová.