

POLAROGRAPHIE EINIGER DERIVATE DES PYRAZINS

J. KOMENDA und J. PELČÍKOVÁ-BLAŽÍKOVÁ

Naturwissenschaftliche Fakultät,
J. E. Purkyně-Universität, Brno

Eingegangen am 16. Juli 1974

Die Reduktion der beiden untersuchten Pyrazin-Derivate (2-Aminopyrazin und 2-Aminopyrazin-3-carbonsäure) läuft in einer Zweielektronenstufe zum 1,4-Dihydroderivat ab, das einer säurekatalysierten Transformation zu dem weiter reduzierbaren 1,2-Dihydroderivat unterliegt. Diese Desaktivierung des primären Produktes führt zu der mit dem Umschalter und durch Puls-polarographie festgestellten Irreversibilität. Die Unterschiede im Verhalten beider Stoffe werden zurückgeführt auf die durch den Substituenteneffekt verursachte Änderung in der Elektronendichteverteilung am reduzierten Kern. Bei der Reduktion im Medium von wasserfreiem Dimethylformamid kommt die Carboxylgruppe bei der intramolekularen Protonierung des primär entstehenden radikalischen Anions zur Geltung.

Unter den stickstoffhaltigen Heterocyclen, die der polarographischen Reduktion unterliegen, nehmen die Stoffe, die als Abkömmlinge des Pyrazins betrachtet werden können, einen bedeutungsvollen Platz ein. Es sind dies nicht nur das Pyrazin selbst und seine substituierten Derivate, sondern auch weitere Verbindungen, bei denen der Pyrazinkern Bestandteil eines größeren π -Elektronenskeletts ist und in ihm das Reaktionszentrum für die nucleophile Elektrodenreaktion lokalisiert ist. Von diesen Stoffen studiert wurden Chinoxalin und dessen Derivate (z. B.¹⁻³), bei dem an den Pyrazinkern ein Benzolring anelliert ist, weiter die Pteridine⁴⁻⁸ mit anelliertem Pyrimidinkern sowie Pyrazin selbst⁹⁻¹⁴ und einige seiner einfacher substituierten Derivate. Es handelte sich dabei um die Substitution durch Alkylgruppen^{9,12}. Die polarographische Reduktion dieser Derivate wurde durchwegs in wäßrigem Medium untersucht, mit Ausnahme des substituierten Pyrazins, das zum Vergleich mit anderen azaaromatischen Stoffen auch in wasserfreiem Medium polarographiert worden ist¹⁵⁻¹⁷.

Im Rahmen unserer Studien über den Einfluß der Strukturänderungen auf das polarographische Verhalten der Heterocyclen schritten wir an ein eingehenderes Studium des polarographischen Verhaltens zweier weiterer, polarographisch bisher nicht untersuchten Pyrazinderivate heran, die Substituenten mit stärker ausgeprägten induktiven und mesomeren Effekten tragen, als es bei den Alkylgruppen der Fall ist. Es handelt sich um die Stoffe: 2-Aminopyrazin (*I*) und 2-Aminopyrazin-3-carbonsäure (*II*). Der Einfluß dieser Substituenten auf die Elektronenverteilung im Molekül erhellt aus dem Vergleich der für das neutrale Molekül berechneten Molekulardiagramme dieser Stoffe mit dem des nichtsubstituierten Pyrazins (siehe Abb. 1). Die Berechnungen wurden mit der Standard-HMO-Methode in der in unserer

früheren Arbeit¹⁸ angegebenen Weise durchgeführt mit Verwendung folgender Parameter der Coulomb- und Resonanzintegrale¹⁹:

$$\begin{aligned} \alpha_{\dot{N}} &= \alpha + 0,5\beta & \beta_{C\dot{N}} &= \beta, \\ \alpha_{\ddot{N}} &= \alpha + 1,5\beta & \beta_{C\ddot{N}} &= 0,8\beta, \\ \alpha_{\dot{O}} &= \alpha + 1,0\beta & \beta_{C\dot{O}} &= \beta, \\ \alpha_{\ddot{O}} &= \alpha + 2\cdot 0\beta & \beta_{C\ddot{O}} &= 0,8\beta. \end{aligned}$$

Aus dem Vergleich der Ladungsverteilung in den Verbindungen *I* und *II* mit der im nichtsubstituierten Pyrazin geht hervor, daß im Einklang damit, daß sich die Substituenten an der Bildung der delokalisierten Orbitale beteiligen, ihre mesomeren Effekte über den induktiven überwiegen. Infolgedessen ist beim Aminopyrazin die Gesamtladung am heterocyclischen Kern negativ ($-0,094$), dagegen im Falle des Derivats *II* wird der Einfluß der Aminogruppe auf die Ladung des Kerns durch den viel größeren M-Effekt des Carboxyls kompensiert, und dies hat zur Folge, daß die resultierende Ladung des Kerns positiv ist ($+0,031$). Bei diesen beiden Stoffen sind also größere Unterschiede in ihrem Verhalten an der Elektrode zu erwarten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien

Das 2-Aminopyrazin und die 2-Aminopyrazin-3-carbonsäure wurden uns von Prof. A. Albert aus der Australian National University, Canberra, überlassen. Die wäßrigen Vorratslösungen hatten die Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}M$. Für die Polarographie wurden sie mit Britton-Robinson-Puffern unter Zusatz von $0,1M$ -KCl bzw. mit HCl oder mit NaOH auf die Konzentration von $1 \cdot 10^{-4}M$ verdünnt. Die zur Herstellung dieser Lösungen benutzten Chemikalien waren Handelspräparate vom Reinheitsgrad *p. a.* Die Reinheit des Grundelektrolyten wurde polarographisch geprüft. Zur Polarographie im wasserfreien Medium wurde wasserfreies Dimethylformamid und als Leitsalz Tetraäthylammoniumbromid benutzt, das in der in unserer früheren Arbeit¹⁹ angegebenen Weise gereinigt worden war. Die übrigen Chemikalien waren ebenfalls *p. a.* Präparate.

Geräte und Methoden

Die polarographischen Messungen in den wäßrigen Lösungen wurden mit dem Polarographen LP 60 unter Verwendung eines Kalousek-Gefäßes mit getrennter gesättigter Kalomelektrode durchgeführt. Zur Beseitigung des Sauerstoffes wurden die Lösungen mit Stickstoff durchperlt, der an einer Kolonne mit BTS-Katalysator von den Sauerstoffspuren befreit worden war. Die polarographischen Messungen in wasserfreiem Medium wurden mit der Dreielektroden-Schaltung an dem Polarographen Radelkis OH 102 bei Depolarisatorkonzentration $5 \cdot 10^{-4}M$ durchgeführt, der Stickstoff wurde mit dem Molekülsieb Calsit 5 vorgetrocknet. Die oszillographischen Messungen mit aufgezwungenem Wechselstrom wurden mit dem Polaroskop Křížik P-576 und der Quecksilberstrahlelektrode ausgeführt. Die Polarographie mit überlagerter Wechselspannung wurde mit Hilfe des Adapters OH-993 in Verbindung mit dem Polarographen Radelkis OH-102 durchgeführt. Die pulspolarographischen Kurven wurden mit dem Gerät A 3100 der Firma

Southern-Harwell aufgenommen. Die Depolarisatorkonzentration betrug $1,6 \cdot 10^{-3}$ M. Bei der angewandten Meßmethode wurde der Quecksilbertropfen während seiner gesamten Lebensdauer auf ein konstantes, sog. Startpotential polarisiert, am Ende seines Wachstums wurde an ihn ein Spannungspuls mit wachsender Amplitude und der Länge von 1/25 s angelegt. Auf dem Polrogramm wird der Stromdurchgang in einem Teil des Spannungspulses nach Abklingen des Kapazitätsstromes in Abhängigkeit vom Potential des Pulses registriert. Die Elektrolyse bei kontrolliertem Potential wurde in dem in unserer früheren Arbeit²⁰ beschriebenen Gefäß unter Verwendung eines Potentiostaten durchgeführt. Die hindurchgegangene Ladung wurde durch ein in Serie angeschlossenes Silbercoulometer ermittelt, die Ergebnisse wurden auf den Reststrom korrigiert. Die Abnahme des Depolarisators während der Elektrolyse wurde polarographisch verfolgt. Die Absorptionsspektren im ultravioletten Gebiet wurden mit dem Spektrophotometer SF-4A gemessen.

Der pH-Wert der Lösungen wurde bei der Polarographie mit dem Gerät Beckmann, Type H 3, gemessen, bei der Bestimmung der Ionisierungskonstanten mit dem pH-Meter Radiometer, Type 4. Die Glaselektrode wurde mit Standardpuffern der Firma Pye kalibriert.

ERGEBNISSE

Spektrophotometrie

Durch Verfolgen der Absorptionsspektren im ultravioletten Gebiet in Abhängigkeit vom pH-Wert wurden die Ionisierungskonstanten bestimmt. Für 2-Aminopyrazin (*I*) ist $pK_a = 1,8$, für 2-Aminopyrazin-3-carbonsäure (*II*) ist $pK_{a_1} = 1,1$, $pK_{a_2} = 3,8$. Beim Stoff *I* setzen wir eine Protonierung am Stickstoff in Stellung 1 voraus, wo die größte negative Ladungsdichte vorliegt (siehe Abb. 1). Beim nichtsubstituierten Pyrazin werden für pK_a Werte im Bereich von 0,6 bis 0,77 angegeben (Zit.^{10,12}), die Erhöhung bei *I* steht im Einklang mit dem +M-Effekt der Aminogruppe. Beim Stoff *II* wurde durch den Einfluß der Carboxylgruppe eine Verschiebung von pK_a des protonierten heterocyclischen Stickstoffes ins stärker saure Gebiet verursacht, während pK_{a_2} der Dissoziation der Carboxylgruppe entspricht. (Vergleichbare Werte: bei der Isonicotinsäure ist $pK_{a_1} = 1,77$, $pK_{a_2} = 4,95$, bei der Picolinsäure $pK_{a_1} = 1,6$, $pK_a = 5,5$; Zit.²¹.)

Polarographie

Die Zahl der Stufen und ihre relativen Höhen änderten sich bei beiden Derivaten deutlich mit dem pH der Lösung. Abb. 2 zeigt diese Abhängigkeit für das Derivat *I*. Im sauren Gebiet wird *I* in zwei Stufen reduziert (mit *la* und *ll* bezeichnet), wobei die Höhe der Stufe *ll* mit wachsendem pH sinkt. Im Bereich von pH 3 bis 5 erscheint dicht vor der Zersetzung des Grundelektrolyten eine kleine Stufe (mit *A*₁ bezeichnet), um deren Höhe die Stufe *la* vermindert ist. In alkalischem Medium sinkt die Höhe der Stufe *la* und statt ihr beginnt eine Stufe bei negativerem Potential anzuwachsen, die mit *lb* bezeichnet ist. Der Wert der scheinbaren Dissoziationskonstante $pK' = 9,6$ kann nur ungenau bestimmt werden, denn im Gebiet der

scheinbaren Dissoziation kommt es einerseits zur Überlagerung der Stufen *Ia* und *II* (siehe Abb. 4) und andererseits zu einer weiteren Aufteilung in zwei schwer unterscheidbare Stufen bei pH 7 bis 8. Der wahrscheinliche Verlauf der pH-Abhängigkeit der Höhen dieser beiden Stufen ist in Abb. 3 punktiert gezeichnet. Die weitere Stufe, die bei pH > 8,5 vom Potential $-1,73$ V ab erscheint, haben wir als Stufe *K* bezeichnet. Ihre Höhe ist doppelt so groß wie die der Stufe *Ia*, und mit wachsendem pH sinkt sie steil ab (siehe Abb. 3). Das polarographische Verhalten des Stoffes *II* ist in saurem und neutralem Medium dem des Stoffes *I* analog, die entsprechenden Stufen sind wiederum mit *Ia*, *II* und *A₁* bezeichnet (Abb. 5). In alkalischem Medium

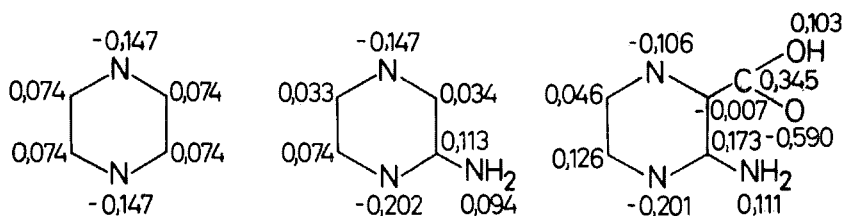


ABB. 1

Ladungsverteilung in den Molekülen von Pyrazin, 2-Aminopyrazin und 2-Aminopyrazin-3-carbonsäure

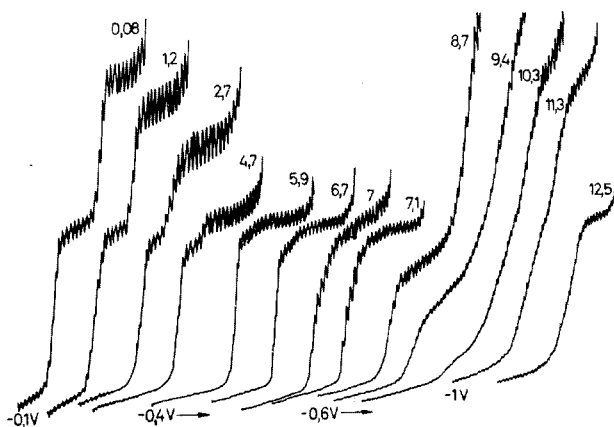


ABB. 2

Polarographische Kurven des 2-Aminopyrazins

$1 \cdot 10^{-4}$ M, Empf. 1/20, $h = 64$ cm, ges. KE. Die pH-Werte sind bei den einzelnen Kurven angegeben. pH 0,08 und 1,2: verd. HCl, pH 12,5: verd. NaOH, die übrigen pH-Werte: in Britton-Robinson-Puffern.

sinkt die Höhe der Stufe *la* wiederum in Form einer Dissoziationskurve ($pK' = 8,7$) und bei negativeren Potentialen wächst die Stufe *lb* an. Vor der Stufe *lb* erscheint jedoch auf den in Britton-Robinson-Puffern aufgenommenen Polarogrammen angefangen von pH 9,2 eine kleine Vorstufe (A_2 in Abb. 5), deren Höhe mit weiterem pH-Anstieg auf Kosten der Stufe *lb* wächst. Das Auftreten der Stufe A_2 hängt vom Milieu ab, in verdünntem NaOH ist sie niedriger als in den Britton-Robinson-Puffern. In Abb. 5 ist die Abhängigkeit der Höhen der Stufen in NaOH punktiert gezeichnet, während die volle Kurve den Messungen in den Britton-Robinson-Puffern entspricht.

Um den Charakter der einzelnen Stufen bestimmen und das entsprechende Reaktionsschema für den Vorgang an der Elektrode formulieren zu können, wurden weitere Messungen durchgeführt und die Abhängigkeiten dieser Stufen von der Höhe des Quecksilberbehälters und von der Konzentration ermittelt. Die Stufe *la* ist der Quadratwurzel aus der Höhe der Quecksilbersäule direkt proportional, bei höheren pH-Werten im Gebiet, wo sie bereits klein ist (25% ihrer ursprünglichen Höhe), ist sie von der Behälterhöhe unabhängig. Auch die Stufe *lb* ist der Quadratwurzel

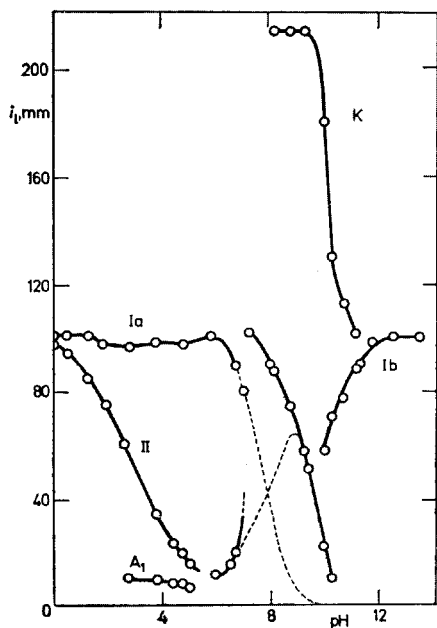


ABB. 3

pH-Abhängigkeit der Höhen der Stufen des 2-Aminopyrazins

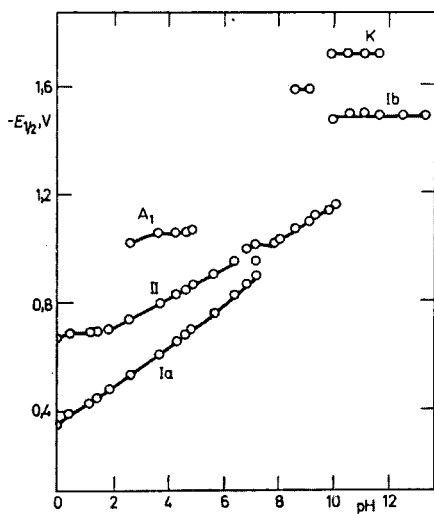


ABB. 4

Abhängigkeit der Halbstufenpotentiale des 2-Aminopyrazins vom pH

aus der Behälterhöhe direkt proportional; die Vorstufe A_2 ist bei pH 9,2 der Quecksilbersäulenhöhe direkt proportional und bei pH 11,7 von ihr nahezu unabhängig. Die Stufe II ist bei beiden Derivaten im Gebiet niedriger pH-Werte (pH 0,05 beim Derivat I), wo sie fast gleich hoch wie die Stufe Ia ist, der Quadratwurzel aus der Behälterhöhe direkt proportional, dort, wo sie bereits niedrig ist, von ihr unabhängig.

Alle Stufen sind der Depolarisatorkonzentration proportional, mit Ausnahme der Stufe A_2 beim Derivat I, die im verfolgten Konzentrationsbereich ($0,6$ bis $1,1 \cdot 10^{-4}M$) von ihr unabhängig ist. Die Konzentrationsabhängigkeit der Stufe A_1 konnte wegen ihrer geringen Höhe dicht vor der Zersetzung des Grundelektrolyten nicht eindeutig ausgewertet werden.

Zur Aufklärung des Charakters der einzelnen Stufen wurden einige weitere Versuche durchgeführt. Stufe A_2 : Die Zugabe von 30% Äthanol zur Lösung führt zum Verschwinden der Stufe A_2 und zu einer entsprechenden Erhöhung der Stufe Ib. Stufe II: Durch Anwenden der Puls polarographie wurde festgestellt, daß die Stufe II nur dann erscheint, wenn das Startpotential auf den Grenzstrom der Stufe Ia eingestellt ist. Liegt das Startpotential bei positiveren Werten, als dem Reduktionspotential des Depolarisators entspricht, so wird die Stufe II nicht gebildet (Abb. 6). Die polarographischen Stufen beider Derivate in saurem und alkalischem Medium erwiesen sich am Kalousek-Umschalter als irreversibel. Oszillographisch werden dagegen beim Derivat II in saurem Medium reversible Einschnitte beobachtet, während beim Derivat I keine anodischen Einschnitte erscheinen. Die der Stufe II entsprechenden Einschnitte treten nur in stark saurem Medium auf.

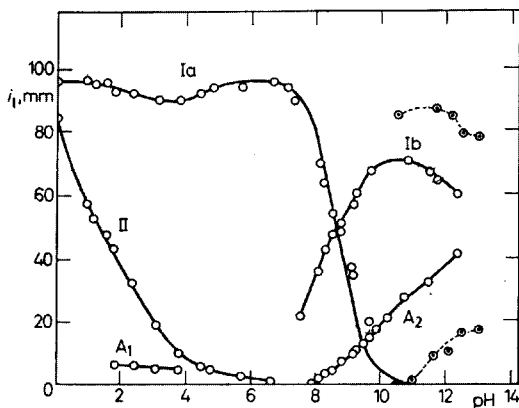


ABB. 5

pH-Abhängigkeit der Höhen der Stufen der 2-Aminopyrazin-3-carbonsäure

Der Elektronenverbrauch bei der Reduktion wurde auf zweierlei Weise bestimmt. Durch Vergleichen der Höhe der Stufe *la* beim Derivat *II* mit der Höhe der Stufe von Benzophenon gleicher molarer Konzentration wurde festgestellt, daß die Stufe *la* einer Zweielektronen-Reduktion entspricht. Weiter wurde der Ladungsverbrauch bei der Reduktion an einer großflächigen Elektrode ermittelt, die bei den Potentialen der Grenzströme des Derivats *II* durchgeführt wurde. Die Abnahme des Depolarisators wurde polarographisch bestimmt. In saurem Medium (0,1M-HCl) wurde bei der Elektrolyse beim Potential des Grenzstromes der Stufe *la* (-0,55 V) der Verbrauch von 1,9 Elektronen festgestellt, beim Potential des Grenzstromes der Stufe *II* (-1,05 V) der Verbrauch von insgesamt 4,1 Elektronen. In alkalischem Medium (0,1M-NaOH) wurden beim Potential des Grenzstromes der Stufe *lb* (-1,75 V) 2,0 Elektronen verbraucht.

Während *I* im Medium von wasserfreiem Dimethylformamid in einer einzigen Stufe reduziert wird ($E_{1/2} = -2,20$ V), liefert das Derivat *II* kompliziertere Kurven mit gleicher Stufengesamthöhe wie die Höhe der Stufe des Derivats *I*. Die Stufe ist in zwei Wellen aufgeteilt, wobei bei der ersten Welle eine kleine nachgelagerte und bei der zweiten Welle eine kleine vorgelagerte Stufe abgetrennt ist. Die Halbstufenpotentiale für beide Wellen betragen -1,11 V und -2,15 V. Die logarithmische Analyse ergab für die erste Welle den Abschnitt von 73 mV, für die zweite den Abschnitt von 58 mV, was bei vorausgesetzter Reversibilität des Vorganges Verbräuchen von 0,8 und 1,0 Elektronen entspricht.

DISKUSSION

Aus den Ergebnissen der Bestimmung des Elektronenverbrauchs bei der Reduktion geht hervor, daß die Hauptstufe der Reduktion (*la* im sauren, *lb* im alkalischen Gebiet) eine Zweielektronenstufe ist, die der Reduktion zum Dihydroderivat entspricht, analog wie es bei den übrigen verwandten Stoffen der Fall ist, bei denen der Pyrazin-kern das Reduktionszentrum ist. Im Falle der von uns untersuchten Derivate ist die Reduktion polarographisch irreversibel; außer durch den direkten Irreversibilitätsbeweis (Kalousek-Umschalter) wird dies auch durch die logarithmische Analyse der polarographischen Kurven bewiesen, die größere Abschnitte auf der Potentialachse ergab, als dem theoretischen Wert von 29 mV für eine Zweielektronen-Reduktion entspricht (je nach dem pH-Wert im Bereich von 33 bis 58 mV). Der Übergang der Stufe *la* in die Stufe *lb* in Richtung zum alkalischen Gebiet weist auf ein unterschiedliches Reduktionspotential der beiden ionisierten Formen hin, aber die Werte der scheinbaren polarographischen Dissoziationskonstante pK' sind gegenüber den thermodynamischen Werten so weit nach höheren pH-Werten verschoben, daß die Berechnung der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante nach der klassischen Theorie von Koutecký zu unreal hohen Werten führt (für das Derivat *II* $4,7 \cdot 10^{15}$ $l s^{-1} mol^{-1}$), so daß auch eine Rekombination mit den Pufferkomponenten angenom-

men werden muß. Die zweite Stufe im sauren Gebiet (Stufe II) entspricht der Reduktion zur zweiten Reduktionsstufe; im diffusionskontrollierten Gebiet ist sie zweielektronig. Aus der Abhängigkeit ihrer Höhe vom pH-Wert und von der Quecksilberbehälterhöhe in dem pH-Gebiet, in welchem sie niedrig ist, geht hervor, daß ihr eine säurekatalysierte chemische Reaktion vorgelagert ist. Eine Stufe gleichen Charakters haben wir auch bei der Polarographie der Derivate des Pteridins⁴ gefunden, und aufgrund der Erkenntnisse von Pinson und Armand²² kann sie durch die Transformation des 1,4-Dihydroderivats in das 1,2-Dihydroderivat erklärt werden. Für diese Deutung sprechen auch die Ergebnisse der Puls-polarographie, wo die Stufe II nur dann beobachtet wurde, wenn die Elektrode vor dem betreffenden Spannungspuls genügend lange auf das Potential des Grenzstromes der ersten Stufe polarisiert worden war und infolgedessen die langsame Transformation des primären Produktes ablaufen konnte. Wurde dagegen die Elektrode auf ein niedrigeres Potential polarisiert, als es das Potential der Reduktion in der ersten Stufe ist, so vermag sich in der kurzen Zeit des Pulses die Transformation des primären Produktes nicht zu vollziehen, und infolgedessen kann auch die Reduktion zur weiteren Stufe nicht ablaufen. Die Stufe K, die beim Derivat I beobachtet wurde, entspricht im Gebiet ihrer maximalen Höhe dem Verbrauch von zwei Elektronen (aufgrund ihres Vergleichs mit der Höhe der Stufe I) und hat diffusionsbedingten Charakter. Im Gebiet, wo sie bereits niedriger ist (pH 11,2), hat sie kinetischen Charakter. Eine ähnliche Stufe wurde bei den Methylderivaten des Aminopyridins und des Cytosins festgestellt²³, die einer weiteren, nach der Desaminierungsreaktion folgenden

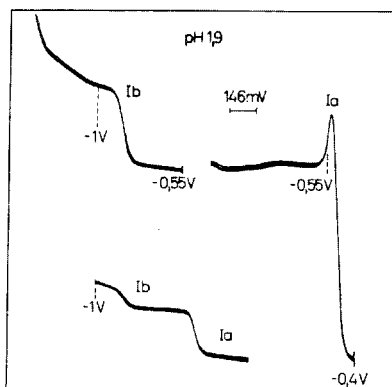


ABB. 6

Puls-polarographische Kurven der 2-Aminopyrazin-3-carbonsäure

Startpotential durch einen senkrechten Strich am Beginn der Kurve bezeichnet, Kurven mit von rechts nach links wachsendem Potential registriert, untere Kurve in entgegengesetzter Richtung aufgenommen. Ab $-1,0$ V.

Zweielektronen-Reduktion entspricht. Die Tatsache, daß diese Stufe beim Derivat *II* nicht erscheint, steht im Einklang mit der Feststellung, daß Substituenten mit $-I$ -Effekt die Desaminierungsreaktion erschweren²³. Stickstoffhaltige Heterocyclen dieses Typs äußern sich bei der Reduktion an der Quecksilbertropfenelektrode oft auch durch Adsorptionsstufen. Die Stufe A_2 des Derivats *II* ist deutlich adsorptionsbedingter Herkunft, wie ihre Konzentrationsabhängigkeit, weiter der entsprechende Charakter der Elektrokapillarkurve und des Wechselstrompolarogramms und schließlich der beschriebene Einfluß des Äthanol beweisen (die Zugabe von 30% Äthanol zur Lösung bringt die Stufe A_2 zum Verschwinden, die Reduktion läuft dann in der Stufe *lb* ab). Wir nehmen an, daß auch die niedrige Stufe A_1 , die bei *I* im Gebiet von pH 3 bis 5 und bei *II* im Gebiet von pH 2 bis 4 auf Kosten der Hauptstufe auftritt, mit der Adsorption zusammenhängt. Die festgestellte Irreversibilität der Stufen der untersuchten Derivate stimmt mit den Ergebnissen von Volke¹² überein, der den Einfluß der Substituenten auf die Reversibilität der Elektrodenvorgänge studiert hat. Pyrazin liefert eine reversible Zweielektronenstufe, die weitere Reduktion in die Stufe *II* ist bei ihm nicht zu beobachten. Demgegenüber scheinen seine substituierten Derivate, bei denen die Reduktion zu einer weiteren Stufe abläuft, irreversibel reduziert zu werden. Diese Irreversibilität der Elektrodenreaktion ist offenbar im Zusammenhang mit der chemischen Transformation des primären Produktes.

Die Unterschiede im Verhalten beider Derivate in wasserfreiem Dimethylformamid hängen damit zusammen, daß das Derivat *II* eine eigene Protonendonatorgruppe trägt. Dadurch kann es zu einer intramolekularen Protonierung des Reaktionszentrums kommen, die mit einer erheblichen Verschiebung des Halbstufenpotentials verbunden ist, die größer ist, als dem bloßen $-I$ - und $-M$ -Effekt des Carboxyls entspricht. Dieses Problem haben wir in einer anderen Arbeit studiert²⁴. Die Korrelierung der festgestellten Halbstufenpotentiale (2-Aminopyrazin $-0,700$ V bei pH 4, $-2,20$ V in DMF; 2-Aminopyrazin-3-carbonsäure $-0,530$ V bei pH 4, $-1,10$ V in DMF) und der von weiteren Derivaten mit den quantenchemischen Daten ist Gegenstand einer weiteren Arbeit.

Die Autoren danken Doz. Dr. E. Paleček, Institut für Biophysik, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Brno, für die Ermöglichung der Messung der pulspolarographischen Kurven.

LITERATUR

1. Sartori G., Furlani C.: Ann. Chim. (Roma) 45, 251 (1955).
2. Furlani C.: Gazz. Chim. Ital. 85, 1646 (1955).
3. Fedoroňko M., Ježo I.: *Extended Abstracts*, S. 396, CITCE 21st Meeting, Prague 1970.
4. Komenda J.: diese Zeitschrift 24, 903 (1959).
5. Komenda J., Kišová L., Koudelková J.: diese Zeitschrift 25, 1020 (1960).
6. Komenda J., Laskafeld D.: diese Zeitschrift 27, 199 (1962).
7. Komenda J.: diese Zeitschrift 27, 212 (1962).

8. Kišová L., Komenda J., Hlavatý J.: diese Zeitschrift 30, 2460 (1965).
9. Wiggings L. F., Wise W. S.: J. Chem. Soc. 1956, 4780.
10. Furlani A., Donda V.: Ric. Sci. 7, 545 (1964).
11. Volke J.: Abh. Deut. Akad. Wiss. Berlin 1, 70 (1964).
12. Volke J., Dumanović D., Volková V.: diese Zeitschrift 30, 246 (1965).
13. Okano T., Ohira K.: Yakugaku Zasshi 88, 1170 (1968).
14. Moorbead E. D., Britton D.: Anal. Lett. 1, 541 (1968).
15. Tabner B. J., Yandle J. R.: J. Chem. Soc. A 1968, 381.
16. Millefiori S.: J. Heterocycl. Chem. 7, 145 (1970).
17. Wiberg K. B., Lewis T. P.: J. Amer. Chem. Soc. 92, 7154 (1970).
18. Komenda J.: Scr. Fac. Sci. Nat. Univ. J. E. Purkyně Brunensis, Chemia 1, 1 (1971).
19. Komenda J., Novák A.: Zit. 18, 1, 17 (1971).
20. Komenda J., Novák A.: Zit. 18, 1, 25 (1971).
21. Volke J., Volková V.: diese Zeitschrift 20, 1332 (1955).
22. Pinson J., Armand J.: *Extended Abstracts*, S. 441. CITCE 21st Meeting, Prague 1970.
23. Smith D., Elving P.: J. Amer. Chem. Soc. 84, 2741 (1962).
24. Komenda J., Rebstöcková M., Kubáček P.: Sb. S. Imp. 70, Elektrochemická konference, Nové Město na Moravě 1974.

Übersetzt von H. Bažantová.