

Über die Abhängigkeit der UV-Absorptionsspektren einiger Pyridinderivate von der Wasserstoffionenkonzentration

Von
H. Bayzer

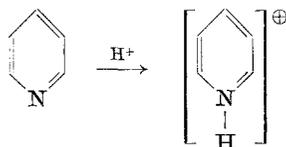
Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 23. November 1956)

Es wurden die Absorptionsspektren von Pyridin und einigen Pyridinderivaten in Wasser, 0,05 n Natronlauge und 0,05 n Salzsäure vermessen und eine Abhängigkeit dieser Spektren von der Wasserstoffionenkonzentration festgestellt. Die vermutlichen Gründe für diese pH-Abhängigkeit werden diskutiert.

Die Absorptionsspektren der sechsgliedrigen Heterocyclen mit einem Stickstoffatom im Ring zeigen eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den Spektren der ihnen entsprechenden aromatischen Verbindungen. Die Energiezustände der Elektronenhüllen, soweit sie für die Anregung durch sichtbares und UV-Licht des Quarzbereiches in Frage kommen, werden ausschließlich durch die π -Elektronen bestimmt. Beim Pyridin ist nun gegenüber dem Benzol eine CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt. Die Zahl der π -Elektronen ändert sich dabei aber nicht und es liegt auch beim Pyridin ein π -Elektronensextett vor, welches zu ähnlichen Erscheinungen im reaktiven Verhalten Anlaß gibt, wie das π -Elektronensextett des Benzols. Deutliche Unterschiede gegenüber den analogen aromatischen Kohlenwasserstoffen treten allerdings in sauren Lösungen auf, da sich durch Protonenaufnahme am Stickstoffatom Ionen bilden:



Dadurch wird die Elektronenabwanderung von den α - und γ -Kohlenstoffatomen erleichtert und die Folge davon ist eine stärkere Absorption.

Abb. 1 zeigt das Absorptionsspektrum von Pyridin bei verschiedenen pH-Werten. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß das Spektrum einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung von Pyridin gegenüber dem, das man bei Verwendung von unpolaren Lösungsmitteln erhält, stark gegen kürzere Wellenlängen verschoben ist¹. Im neutralen und alkalischen

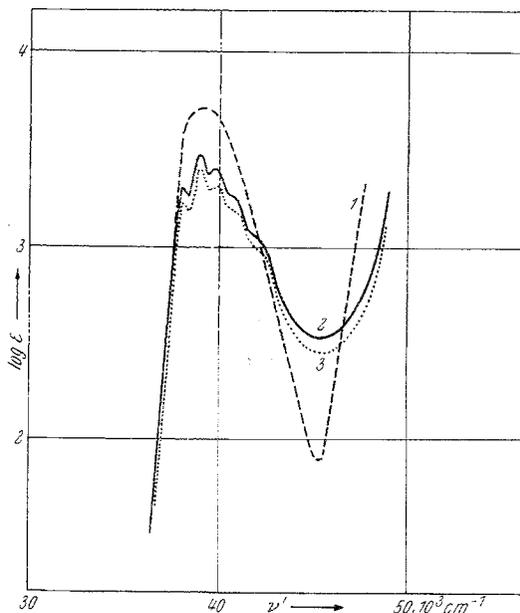


Abb. 1. Pyridin. 1 in 0,05 n HCl; 2 in Wasser; 3 in 0,05 n NaOH

Bereich sehen wir eine Feinstruktur, auf die schon eine Reihe anderer Autoren hingewiesen haben^{2, 3, 4}. Das Absorptionsmaximum liegt bei einer Wellenzahl von 39000 cm^{-1} . In 0,05 n HCl verschwindet die Feinstruktur und die Banden werden viel intensiver.

Die Substitution einer Aminogruppe in o-Stellung führt zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden des Pyridins um etwa 400 \AA gegen Rot (Abb. 2). Diese Verschiebung kann nicht auf eine Tautomerie zurück-

¹ Yozo Kaibu, Busseiron Kenkyu Nr. 64, 120 (1953); Chem. Abstr. 47, 9771 (1953).

² L. Marchlewski und O. Wyrobek, Bull. Acad. Polon. 1929 A, 93; 1934 A, 22.

³ E. B. Hughes, H. H. G. Jellinek und B. A. Ambrose, J. Physic. Coll. Chem. 53, 410 (1949).

⁴ M. L. Swain A. Eisner, C. F. Woodward und B. A. Brice, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1341 (1949).

geführt werden, da die Absorptionsbanden des α -Dimethylaminopyridins, das ja keine Tautomerie zeigen kann, noch stärker bathochrom verschoben sind ($\nu'_{\max} = 32000 \text{ cm}^{-1}$)⁵. Bei welcher Wellenlänge eine Verbindung absorbiert, hängt nicht nur von der Größe der Resonanzenergie ab, sondern es ist dafür auch entscheidend, ob durch die Resonanz, die zwischen den möglichen Formen herrscht, die angeregten Zustände mehr stabilisiert werden als der Grundzustand oder umgekehrt. Eine Stabili-

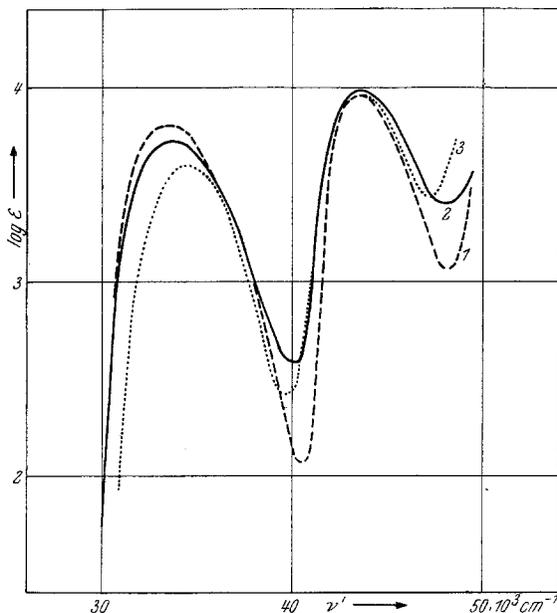


Abb. 2. 2-Aminopyridin. 1 in 0,05 n HCl; 2 in Wasser; 3 in 0,05 n NaOH

sierung des Anregungszustandes führt zu einer Verringerung der potentiellen Energie desselben und damit zu einer Verringerung der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und Anregungszustand. Im Spektrum äußert sich dies durch eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden. So könnte also die Rotverschiebung der Banden des 2-Aminopyridins gegenüber denen des nichtsubstituierten Pyridins mit einer Vergrößerung des Anteiles der polaren Strukturen am ersten Anregungszustand erklärt werden.

In saurem Medium tritt bei den entsprechenden Aminoderivaten der Aromatenreihe eine starke hypsochrome Verschiebung auf. Sie beträgt beispielsweise beim Anilin und α -Naphthylamin etwa 300 Å. Man erklärt dies damit, daß an das Stickstoffatom der Aminogruppe ein Proton

⁵ Y. L. Goldfarb, O. N. Setkina und Y. L. Danyushevskii, J. Gen. Chem. (russ.) 18, 124 (1948).

angelagert wird, wodurch ihre auxochrome Wirkung aufgehoben wird. Bei den untersuchten Aminoderivaten des Pyridins findet sich diese hypsochrome Verschiebung in saurer Lösung jedoch nicht. Beim 2-Aminopyridin zeigt sich in 0,05 n HCl, wie schon beim nichtsubstituierten Pyridin, eine stärkere Ausprägung der Banden. Das längerwellige der beiden Maxima ist intensiver geworden und hat eine bathochrome Ver-

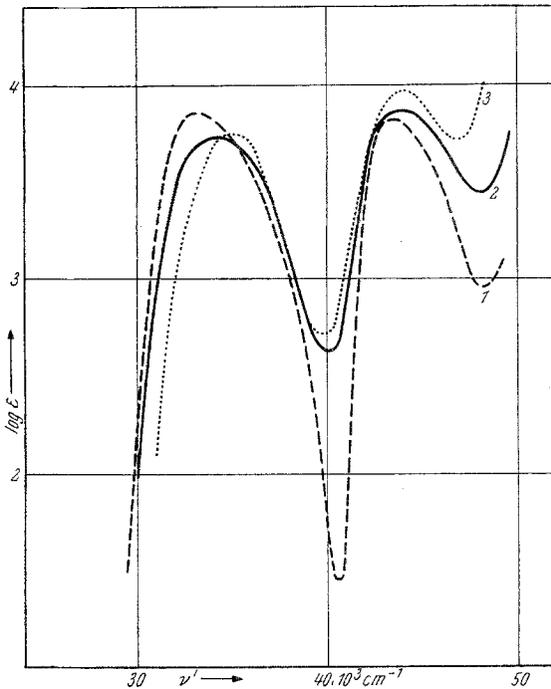


Abb. 3. 2-Amino-3-methyl-pyridin. 1 in 0,05 n HCl; 2 in Wasser; 3 in 0,05 n NaOH

schiebung erfahren. Auch eine Erhöhung der Säurekonzentration führt zu keiner weiteren Änderung in der Lage der Banden.

Um festzustellen, welchen Einfluß eine zusätzliche Substitution in β -Stellung durch eine Methylgruppe hat, wurde das 2-Amino-3-methylpyridin (2-Amino- β -picolin) untersucht (Abb. 3). Das Absorptionsspektrum einer wäßrigen Lösung dieser Verbindung zeigt fast keinen Unterschied gegenüber dem des 2-Aminopyridins in Wasser. In 0,05 n HCl erfahren die beiden Minima eine viel stärkere Ausprägung, außerdem ist die Intensität des ersten Maximums größer und es liegt bei einer kleineren Wellenzahl.

Noch deutlicher wird die Abhängigkeit des Absorptionsspektrums von der Wasserstoffionenkonzentration beim 2,6-Diaminopyridin (Abb. 4). In wäßriger Lösung erscheint das Spektrum noch etwas stärker gegen

Rot verschoben als das des einfach substituierten Aminopyridins (Abb. 2). Dabei wird die kürzerwellige Bande von dieser Verschiebung stärker betroffen. Das Maximum dieser Bande liegt nun bei einer Wellenzahl von etwa 41500 cm^{-1} gegenüber 43700 cm^{-1} beim 2-Aminopyridin. In saurem Medium wird die längerwellige Bande stark bathochrom verschoben, die Intensität des ersten Maximums steigt und die Intensitäts-

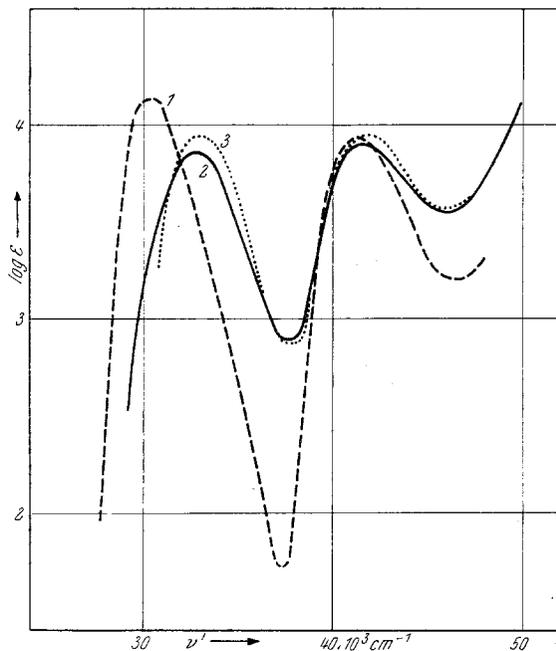


Abb. 4. 2,6-Diaminopyridin. 1 in 0,05 n HCl; 2 in Wasser; 3 in 0,05 n NaOH

unterschiede zwischen diesem Maximum und dem nachfolgenden Minimum sind mehr als doppelt so groß geworden als sie in neutralem, bzw. alkalischem Medium waren.

Zusammenfassend läßt sich also folgendes sagen: Die Absorptionsspektren des Pyridins und seiner untersuchten Derivate zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom pH-Wert des Lösungsmittels. In saurem Medium wird an das Stickstoffatom des Ringes ein Proton angelagert und es bildet sich das Pyridiniumion. Die Banden des Absorptionsspektrums dieses Pyridiniumions sind viel intensiver als die des nicht ionisierten Pyridinmoleküls. Beim längerwelligen Maximum der untersuchten Pyridinderivate zeigt sich neben der Intensitätserhöhung durchwegs eine bathochrome Verschiebung, während das zweite Maximum sowohl in bezug auf Intensität als auch seine Lage ziemlich konstant ist.

Experimentelles

Die Spektren wurden teils mit einem *Beckman*-Spektralphotometer, Modell DU, teils mit einem Spektrophotometer der Firma Zeiß, Oberkochen, aufgenommen. Die untersuchten Substanzen waren Handelsprodukte, die bis zur optischen Konstanz gereinigt wurden.

Pyridin. Die Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Destillieren bei Atmosphärendruck. Sdp. 114°.

2-Aminopyridin. Diese Substanz wurde mehrmals aus wenig Wasser umkristallisiert. Schmp. 56°.

2-Amino-3-methylpyridin (2-Amino- β -picolin). Hier war nach dreimaliger Vakuumdestillation optische Konstanz erreicht (Sdp.₁₂ 102°). In gereinigtem Zustand ist die Substanz farblos, nach längerem Stehen färbt sie sich jedoch gelb und auch das UV-Absorptionsspektrum ändert sich sehr bald.

2,6-Diaminopyridin. Bei dieser Verbindung führte oftmaliges Umkristallisieren aus wenig Wasser zum Ziel. Schmp. 121°.

Den European Research Associates, Brüssel, sei für die Bereitstellung von Mitteln für die Durchführung dieser Arbeit Dank gesagt. Dem Institutsvorstand, Herrn Professor Dr. O. Kratky, danke ich für sein förderndes Interesse und Herrn Dr. J. Schurz für wertvolle Anregungen.