

# DER MECHANISMUS DER POLAROGRAPHISCHEN REDUKTION DES KOTARNINS

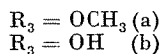
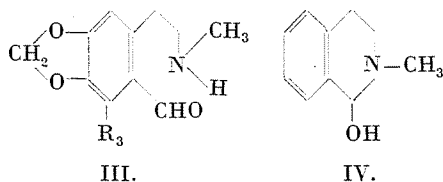
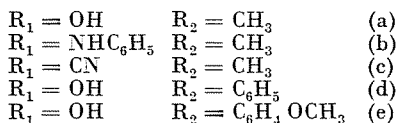
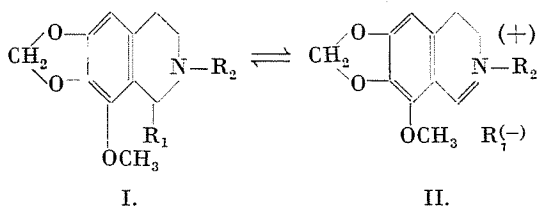
Von

K. GYÖRBIRÓ

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest

(Eingegangen am 13. November 1959)

In einer früheren, der Polarographie der Kotarninderivate gewidmeten Arbeit [1] habe ich darauf hingewiesen, daß die polarographischen Stufen des Kotarnins — und zwar sowohl die in saurer Lösung erscheinende einzige Reduktionsstufe als auch die in neutralem oder alkalischem Medium beobachteten zwei Stufen — mit den Kotarnin-Tautomeren zyklischer Struktur (Ia und IIa) in Zusammenhang gebracht werden können. Die Klärung der zu den einzelnen Stufen gehörenden Elektrodenprozesse war jedoch gleichfalls notwendig. Auf Grund weiterer polarographischer Untersuchungen sowie unter Berücksichtigung der Ergebnisse neuerer Untersuchungen über die Struktur des Kotarnins und gewisser Kotarnin-Analoga bzw. über die Gleichgewichtsverhältnisse ihrer tautomeren Formen [2] kann nun der Versuch einer Klärung des Mechanismus der polarographischen Reduktion unternommen werden.



Interessant ist diesbezüglich in der neueren polarographischen Literatur die Mitteilung HOLOUBEKS und VOLKES [3], die auf Grund des polarographischen Verhaltens des sich als Spaltprodukt des Nakrotolins bildenden Kotarnolins nachweisen, daß diese Verbindung ein substituiertes o-Oxybenzaldehyd ist (IIIb). Demgegenüber weicht das polarographische Verhalten des Kotarnins wesentlich von dem der aromatischen Aldehyde ab. Diese Feststellungen bekräftigen die Ansicht COUFALIKS und ŠANTAVÝS [4] bzw. PFEIFERS und WEISS' [5] nicht. Diese Autoren schreiben der Aldehydform (IIIa) gerade bei der polarographischen Reduktion des Kotarnins eine Rolle zu bzw. sie halten die Gegenwart der Aldehydform beim Kotarnolin nicht für wahrscheinlich.

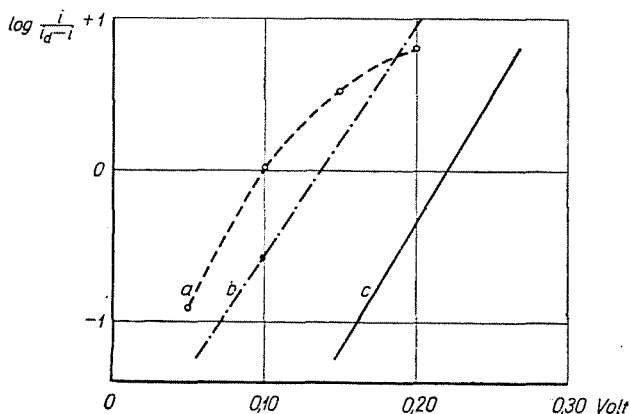
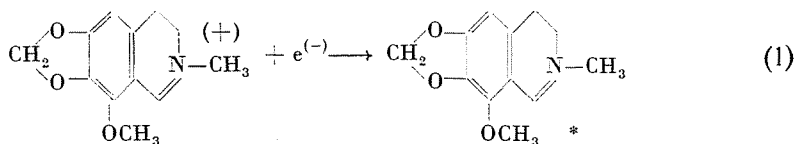


Bild. 1. Logarithmische Analyse der Kotarnin-Stufen.  $p_H = 9,91$ , 32%ige alkoholische Lösung, 33 mg Kotarnin/100 ml. a, erste Stufe, b, zweite Stufe, c, die theoretische Steilheit einer ein-elektronigen Stufe

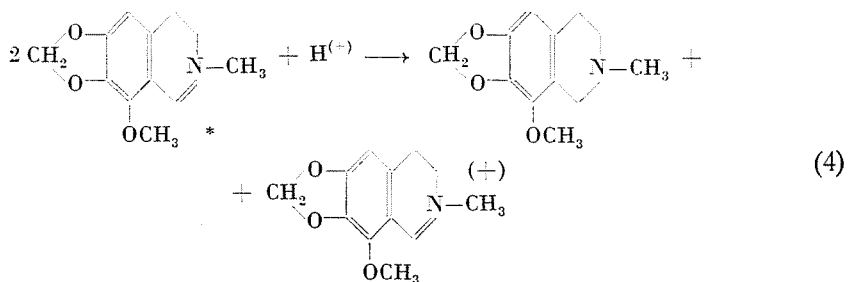
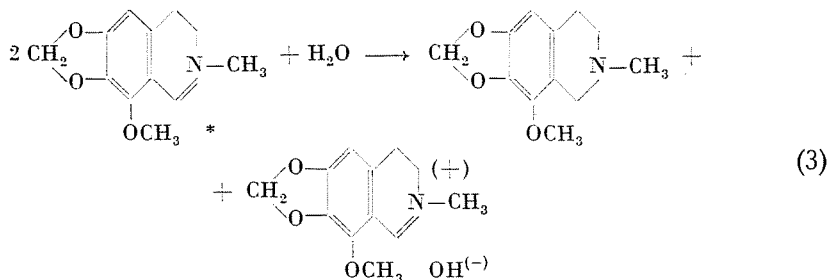
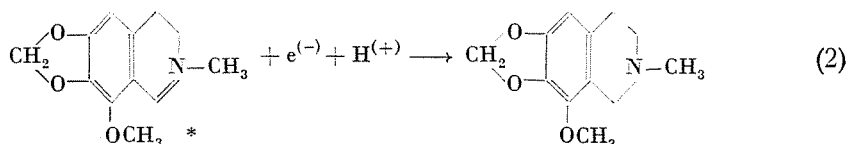
Die Versuchsbedingungen unserer Untersuchungen sind in der bereits erwähnten Publikation [1] beschrieben.

Die 25–32% Äthylalkohol oder Dioxan enthaltende saure wäßrige Lösung des Kotarnins gibt bei einer Konzentration von cca  $10^{-3}$  Mol ein Polarogramm, auf dem eine einzige gut ausgebildete Stufe erkennbar ist. In neutraler Lösung teilt sich die Stufe und bei zunehmenden  $p_H$  Werten kommt es zu einer immer deutlicheren Differenzierung der beiden Stufen; diese sind praktisch gleich hoch, die Schwankungen entsprechen dem Fehler bei der Messung der Stufenhöhe. Die Summe ihrer Höhen entspricht der Höhe der in saurer Lösung erscheinenden einzigen Stufe. Diese letztere Stufe entspricht unzweifelhaft einem 2-Elektronen-Reduktionsprozess [4, 6]. Die erwähnte Gestaltung der Stufen gestattet die Schlußfolgerung, daß an Stelle des in saurer Lösung in einer einzigen Phase mit Aufnahme von 2 Elektronen sich abspielenden Reduktionsprozesses in alkalischer Lösung zwei Teilprozesse mit Aufnahme je eines Elektrons bei verschiedenen Potentialen vor sich gehen. Auch die logarithmische

Analyse der Stufen (Abb. 1) deutet auf die Wahrscheinlichkeit der Elektrodenprozesse mit Aufnahme eines Elektrons. Obzwar die erste Stufe im  $E \rightarrow \log \frac{i}{i_d - i}$  Diagramm keine Gerade ergibt, liegen die Steilheiten beider Stufen dennoch dem berechneten Wert (0,059 V) der 1-Elektronen-Stufe nahe. Die Halbstufenpotentiale der in saurer Lösung erscheinenden einzigen sowie der in alkalischem Medium beobachteten ersten Stufe sind gleich groß und von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig; im primären, das Reduktionspotential determinierenden Elektrodenprozess kommt es also nicht zu Protonenübergängen. Man darf daher annehmen, daß es sich bei diesem Elektrodenprozess um die Neutralisation der Ladung des Kotarninium-Kations handelt:



Das im Elektrodenprozess gebildete Radikal kann durch Aufnahme eines weiteren Elektrons und Protons zu Hydrokotarnin reduziert werden bzw. kann sich auf Wirkung von Wasser bzw. Wasserstoffionen zu Kotarnin und Hydrokotarnin disproportionieren.



Der ersten Reaktion folgt bis  $p_H = 6$  sofort die zweite und als Endergebnis erhält man schließlich eine einzige 2-Elektronen-Stufe. Eine andere Möglichkeit ist die, daß das Kotarnin nach den Reaktionsschemen (1) und (4) zu Hydrokotarnin reduziert wird, doch muß in diesem Falle die Reaktion(4) sehr rasch verlaufen. Bei  $p_H$ -Werten über 6 erscheint die zweite Stufe und ihr Halb-stufenpotential verschiebt sich mit jeder  $p_H$ -Einheit um 0,06 V in negativer Richtung. Dieser Wert zeigt eine Übereinstimmung mit der theoretisch berechneten Verschiebung des Halb-stufenpotentials der mit Aufnahme eines Elektrons und eines Protons vor sich gehenden polarographischen Reduktionsstufe. Auch diese Übereinstimmung bekräftigt bei der zweiten Stufe den Elektrodenprozess gemäß Gleichung (2). Auch in neutraler oder alkalischer Lösung besteht jedoch die Möglichkeit, daß die Höhe der ersten Stufe infolge des Prozesses (3) um ein kinetisches Glied zunimmt. Auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Stufenhöhen (zwischen 8 und 51° C) sowie auf Grund des Zusammenhanges mit der Höhe des Quecksilberbehälters ergibt sich für beide Stufen Diffusionscharakter, die Geschwindigkeit der Reaktion (3) ist also unbedeutend. Führt man jedoch zwecks Ausschaltung der ersten polarographischen Stufe eine länger dauernde Elektrolyse beim Potential zwischen der ersten und zweiten Stufe (bei  $p_H = 9,91$  und bei  $-1,15$  V) durch, so kann die proportionale Abnahme beider Stufen beobachtet werden. Diese Erscheinung läßt sich damit erklären, daß bei einer längeren Zeitdauer der Elektrolyse (30–90 Minuten) auch die Reaktion (3) zur Geltung gelangt. Die Annahme, die polarographisch aktive Form des Kotarnins sei das Kotarninium-Kation, wird auch durch die im Zusammenhang mit dem Dissoziationsgrad des Kotarnins von BEKE u. Mitarb. durchgeführten Untersuchungen [2] bekräftigt. Die Messungen der genannten Autoren ergaben, daß in einer Kotarninlösung der Konzentration von 0,001 Mol/l bis  $p_H = 11$  praktisch mit einer vollständigen Dissoziation gerechnet werden kann. Demnach kann also die bei  $p_H = 6,80$  bereits gut sichtbare zweite polarographische Stufe nicht mit dem undissoziierten Molekül in Zusammenhang gebracht und hiermit auch nicht auf die Aldehydform zurückgeführt werden [4]. Würde sich die Dissoziation genügend langsam abspielen, könnte die polarographische Stufe des nicht dissoziierten Kotarninmoleküls erst über  $p_H = 11$  erscheinen, bzw. erst bei diesem Wert könnte die Stufe des Kotarninium-Ions abnehmen. In stark alkalischer alkoholhaltiger Lösung konnten COUFALIK und ŠANTAVÝ das teilweise Verschwinden der Stufen des Kotarnins auch tatsächlich beobachten.

*In wäßriger Lösung, die kein organisches Lösungsmittel (Alkohol, Dioxan) enthält, kann man oft beobachten, daß die in neutralem oder alkalischem Medium erhaltenen beiden Kotarnin-Stufen nicht gleich hoch sind, denn die erste Stufe fällt bedeutend niedriger aus als die zweite. Gleichzeitig nimmt aber auch die Steilheit der Stufen ab, besonders die erste verflacht sich, oft kann sogar ihre Zerteilung beobachtet werden. Das Halb-stufenpotential verschiebt*

sich in der Regel um etwa 0,10–0,15 V in negativer Richtung. Die Form der Stufen kann sich so stark verzerren, daß z. B. HLOPIN und REIHARDT bei der Polarographie des Stiptizins (das salzsaure Salz des Kotarnins) auch zwischen  $p_H = 6,0$  und 8,0 nur eine einzige, jedoch zwischen  $-0,9$  und  $-1,3$  V stark gedehnte Stufe beobachten konnten [7]. Auf Grund eigener Untersuchungen

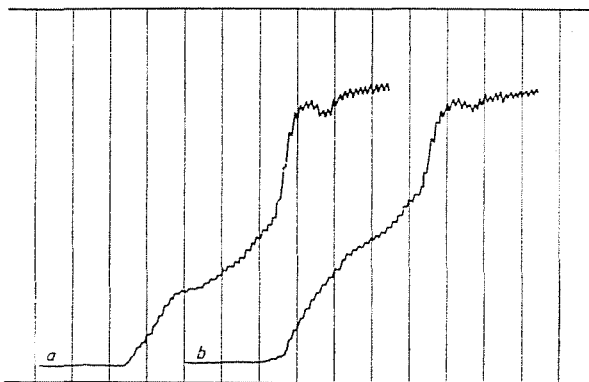


Bild 2. Die Wirkung der Gelatine auf die Kotarnin-Stufen in wäßriger Lösung.  $p_H = 9,91$ , 33 mg Kotarnin/100 ml. Radiometer Polariter PO 3. Empf. 300, a, 0% Gelatine b, 0,01% Gelatine

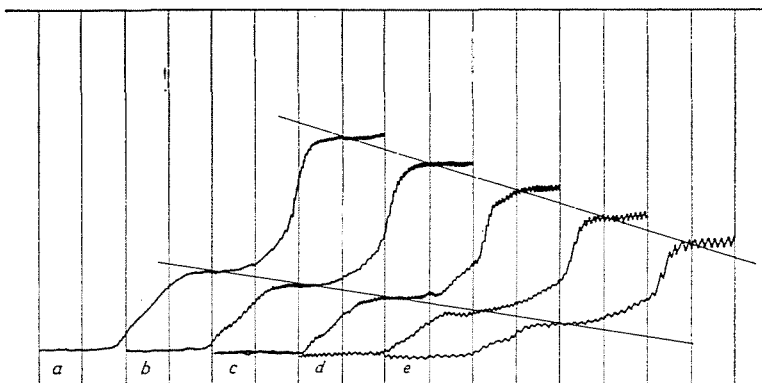


Bild 3. Die Abhängigkeit der Kotarnin-Stufen von der Höhe des Quecksilberbehälters.  $p_H = 9,91$ , 25 mg Kotarnin/100 ml. Polarograph LP 55. Empf. 1/50. Kurven von 0,7 V angefangen 100 mV/Absz. Die Höhe des Quecksilberbehälters: a, 81 cm. b, 64 cm. c, 49 cm. d, 36 cm. e, 25 cm

scheint es mir, daß die beschriebene Verzerrung der Stufen in erster Linie in konzentrierteren Kotarninlösungen zustande kommt, obzwar diesbezüglich ein eindeutiger Zusammenhang nicht entdeckt werden kann. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß sich der Mechanismus der polarographischen Reduktion des Kotarnins ändert, wenn man von 25–32% Alkohol oder auch von einer Dioxan enthaltenden Lösung auf *ausschließlich wäßrige* Lösung übergeht.

Die Deformation der polarographischen Stufen wird durch die in rein wäßriger Lösung stärker zur Geltung gelangenden Adsorptionskräfte verursacht, und die polarographisch aktive Form des Kotarnins ist auch in wäßriger Lösung nur das Kotarninium-Kation. Die oft beobachtete Zweiteilung der ersten Stufe sowie ihre Verflachung deutet auf die starke Adsorption des Kotarninium-Ions auf der Quecksilber-Tropfelektrode und führt gewissermaßen zur Ausbildung einer adsorptiven Nachstufe. Die Adsorptionsverhältnisse sind jedoch kompliziert und können nicht einfach gedeutet werden, vielmehr muß man eventuell auch die geringere Löslichkeit des Kotarnins in wäßrig alkalischer Lösung berücksichtigen. Durch Zugabe oberflächenaktiver Stoffe zur Lösung kann die Adsorption des Kotarnins an der Quecksilber-Tropfelektrode vermindert werden. Wie Abb. 2 zeigt, kann die *Deformation der ersten Stufe bei Anwesenheit von 0,01% Gelatine* zur wäßrigen Lösung *aufgehoben* werden und im Polarogramm erscheinen zwei gleich hohe Stufen.

Die Erklärung der Stufen deformation wird auch durch die Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Stufenhöhe und Höhe des Quecksilberbehälters bekräftigt. Abb. 3 zeigt die Gestaltung der Stufenhöhe als Funktion der Höhe des Quecksilberbehälters bei wäßriger Kotarninlösung bei  $p_H = 9,91$ . Während die gemeinsame Höhe der beiden Stufen mit der Quadratwurzel der Höhe des Quecksilberbehälters direkt proportional ist — ein Umstand der den Diffusionscharakter des Bruttoprozesses beweist —, nimmt von den beiden verschieden hohen Stufen die Höhe der ersten, niedrigeren Stufe verhältnismäßig bedeutend rascher zu. Dies läßt erkennen, daß die Höhe der ersten Stufe nicht nur durch den Diffusionsprozess determiniert wird.

Wie bereits erwähnt, kann die Form der Polarogramme des Kotarnins in wäßriger neutraler oder alkalischer Lösung gewisse Schwankungen aufweisen, die hauptsächlich mit den teils aus noch unbekanntem Gründen zustande kommenden Änderungen der Adsorptionskräfte erklärt werden können. Aus dem gleichen Grunde ist die Ausbildung der katalytischen Stufe des Kotarnins gleichfalls nicht immer eindeutig.

Auf Grund früherer Untersuchungen kann auch auf den Mechanismus der polarographischen Reduktion einiger mit dem Kotarnin analoger Verbindungen geschlossen werden. Das 1-Anilinohydrokotarnin (Ib) zeigt das gleiche polarographische Verhalten wie das Kotarnin, es ist demnach wahrscheinlich, daß es unter den Bedingungen der polarographischen Untersuchung noch vor der polarographischen Reduktion zu Anilin und Kotarnin zerfällt. Der Reduktionsmechanismus des 1-Oxy-2-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolins (IV) ist der gleiche wie derjenige des Kotarnins, nur das Halbstufenpotential der ersten Stufe weicht um einige Hundertstel Volt ab ( $-0,88$  V gegenüber den  $-0,95$  V beim Kotarnin). Auf Grund der geringen Differenz üben also die Methoxy- und Methylendioxy-Gruppen keinen besonderen Einfluß auf das Halbstufenpotential aus, das sich jedoch wesentlich — um mehrere Zehntel Volt —

ändert, wenn die Methylgruppe am Stickstoffatom durch ein anderes Radikal substituiert und so die Elektronendichte im Stickstoffatom verändert wird. Einen Beweis hierfür liefert das polarographische Verhalten des N-Phenyl-norkotarnins (Id und IID) bzw. N-p-Methoxyphenylnorkotarnins (Ie und IIe). Das l-Zyanohydrokotarnin (Ic) zersetzt sich in saurer Lösung, und das gebildete Kotarnin wird polarographisch reduziert; in alkalischer Lösung hingegen kann die Abnahme bzw. das Verschwinden der polarographischen Stufe auf die Bildung nicht dissoziierter, polarographisch inaktiver Moleküle zurückgeführt werden.

Für das freundliche Interesse, mit dem er meine Arbeit verfolgte, und für seine wertvollen Ratschläge, durch die er mich unterstützte, bin ich Herrn Professor Dr. J. PROSZT, korr. Mitgl. d. Ung. Akad. d. Wiss., zu besonderem Dank verpflichtet.

### Zusammenfassung

Verfasser stellt auf Grund weiterer Untersuchungen des polarographischen Verhaltens des Kotarnins und einiger Kotarnin-Analoga für die polarographische Reduktion des Kotarnins einen neuen Reduktionsmechanismus auf. Nach diesem ist die polarographisch aktive Form das Kotarninium-Kation, das an der Quecksilber-Tropfelektrode in saurer Lösung in einer einzigen 2-Elektronen-Phase und in neutralem und alkalischem Medium in zwei Phasen mit je einem Elektronenübergang zu Hydrokotarnin reduziert wird. In von organischen Lösungsmitteln freier wässriger Lösung können sich die Stufen infolge der stärkeren Adsorptionskräfte und der geringeren Löslichkeit verzerren. Bei diesem Mechanismus der Reduktion muß die Teilnahme nicht dissoziierter Kotarninmoleküle im Elektrodenprozess nicht angenommen werden, die Gegenwart der Aminoaldehyd-Form des Kotarnins ist demnach nicht als polarographisch bewiesen zu betrachten.

### Literatur

1. GYÖRBIRÓ, K.: *Periodica Polytechnica Ch.* **3** 267 (1959).
2. BEKE, D., SZÁNTAY, Cs., TÖKE, L.: *Periodica Polytechnica Ch.* **3** 177 (1959).
3. HOLUBEK, J., VOLKE, J.: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **24** 1436 (1959).
4. COUFALIK, E., ŠANTAVÝ, F.: *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **19** 457 (1954).
5. PFEIFER, S.: *Arch. Pharm.* **290** 261 (1957).
6. HLOPIN, N. JA., REIHARDT, G. F.: *Zhurnal Obsch. Him.* **28**, 264 (1958).
7. HLOPIN, N. JA., REIHARDT, G. F.: *Zhurnal Obsch. Him.* **26**, 2685 (1956).

K. GYÖRBIRÓ, Budapest, XI., Gellért tér 4. Ungarn.