

Elektronenübertragungsfähigkeit des durch die Elektroreduktion entstandenen Dimeres der 1,3-disubstituierten Pyridine

Shozo KATO, Jun'ichi NAKAYA,* und Eiji IMOTO

Department of Applied Chemistry, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka

*Department of Chemistry, Faculty of Liberal Arts and Sciences, University of Osaka Prefecture, Sakai, Osaka

(Eingegangen am 7. Januar, 1971)

Es scheint selbstverständlich, daß der Dihydropyridinring im allgemeinen als eine Art Elektronendonator geeignet ist, weil das 1,4,4-Trimethyl-1,4-dihydropyridin mit dem Maleinsäureanhydrid einen *CT*-Komplexe bilden kann.¹⁾ Andererseits erwähnt Wallenfels,²⁾ daß das Tetracyanoäthylenradikal auf die Reaktion zwischen Dihydropyridin und TCNE momentan zurückgeführt werden kann. Auch berichteten er und Gellrich,³⁾ daß bei der metallischen Reduktion von *N*-alkylierten Nicotinamiden das Dimere hergestellt wird und daß es beim Vergleich der UV-Spektren³⁾ oder NMR-Spektren⁴⁾ in 6-Stellung des Pyridinrings verknüpft ist.

Bisher haben wir einige einelektronische Reduktionsprodukte von aza-heteroaromatischen Verbindungen einheitlich beobachtet; bei der im allgemeinen als Energie für die Reduktion das beschränkte Potential auf Grund der polarographischen ersten Welle verwendet wurde. Wenn durch eine derartige Elektroreduktion das Dimere der 1,3-disubstituierten Pyridine entsteht, für das wir uns als Modellverbindung der NADH interessieren, wird man auch die Möglichkeit einer Elektronenübertragungsfähigkeit statt einer Dihydroverbindung erwarten können. Bei der elektrolytischen Reduktion kennzeichnet es sich durch den radikalischen Angriff, infolgedessen ist die Struktur des einelektronischen Reduktionsproduktes nicht das Dimere des 1,4-Dihydrotyps, wie es bei der Reduktion mit Natriumdithionit der Fall ist, sondern 1,6-Dihydrotyp.⁵⁾

Hier wollten wir die Elektronenübertragungsfähigkeit des von *N*-Benzyl-3-carbamoylpyridinium Chlorid (Ia) hergestellten Dimeres (Ib)⁵⁾ mit *N*-Benzyl-3-carbamoyl-1,4-dihydropyridin (Ic) verglichen. In der Pufferlösung (pH 10) zeigt Ib seine polarographische Oxydationswelle an $-0,30$ V (vs. SCE), aber nach dem Verlauf ergibt sich eine andere Reduktionswelle an $-0,97$ V, die der Reduktion von Ia zukommt.⁵⁾ Es ist bemerkenswert, daß Ic keine Oxydationswelle im Gebiet von anliegender Spannung zeigen kann. Unter Hinweis darauf, ist das Verhalten des von *N*-Benzyl-3-carboxy-1,4-dihydropyridinium Chlorid (IIa) hergestellten Dimeres (IIb), das die allernegativste Oxydationswelle ($-0,59$ V) innerhalb des Dimeres von derartigem *N*-Alkyl-3-substituierten Pyridin ergeben konnte,⁵⁾

1) E. M. Kosower und T. S. Sörensen, *J. Org. Chem.*, **27**, 3764 (1962).

2) H. Sund, H. Diekmann, und K. Wallenfels, "Advance in Enzymology," Bd. 26, herausgegeben von F. F. Nord, John Wiley and Sons, Inc., New York, London (1964), S. 144.

3) K. Wallenfels und M. Gellrich, *Chem. Ber.*, **92**, 1406 (1959).

4) H. Diekmann, G. Englert, und K. Wallenfels, *Tetrahedron*, **20**, 281 (1964).

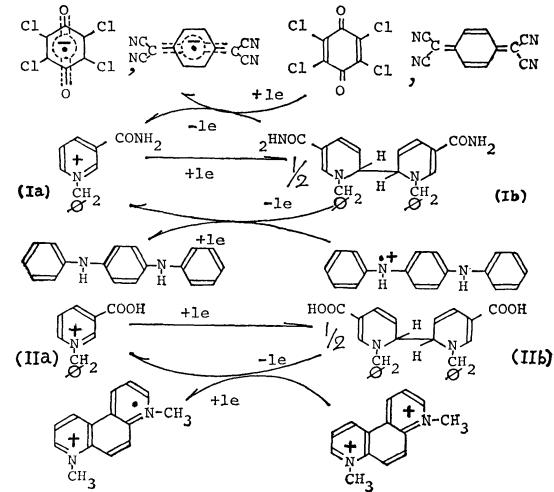
5) J. Nakaya, S. Kato, und E. Imoto, "Heterocyclische Verbindung Toron-kai Koen-yoshi-shu," Bd. 3, Japan (1970), S. 79.

in Kürze zugefügt worden; über die ordnungsgemäß berichtet werden soll.

In der elektrolytischen Zelle, in der man gleichzeitig das UV-Spektrum messen kann,⁶⁾ werden 2,13 mg ($5 \cdot 10^{-6}$ mol) Ib mit 1,72 g Tetrabutylammonium Perchlorat in 50 ml DMF aufgelöst. Sobald man 2,46 mg ($1 \cdot 10^{-5}$ mol) Chloranil zufügt, färbt sich die Lösung tiefgelb. Nachdem ungefähr 10 min unter der Stickstoff'schen Atmosphäre gerührt wurde, mißt man Polarogramme und Spektren. Auf dem Polarogramm erscheint die neue Oxydationswelle (0,0V) des Chloranilanionradikals statt Ib quantitativ. Die Erscheinung des Radikals wird auch nach der Entstehung eines stark absorbierenden ESR-Spektrums festgestellt. Durch den Vergleich der Extinktion der langwelligen Bande ($450 \text{ m}\mu$) des UV-Spektrums, die dem Chloranilanionradikal zukommt, kann man erkennen, daß im Fall von Ic diese nur 27%-ige Elektronenübertragungsfähigkeit gegen Ib besitzt. Ib reagiert außerdem mit TCNQ in DMF quantitativ und ergibt das grün gefärbte Tetracyanochinodimethanionradikal, das auf Grund der Absorption des ESR-Spektrums ermittelt wurde. Und das von *N,N'*-Diphenyl- β -phenylenediamin elektrolytisch entstandene Kationradikal,⁷⁾ das sich blau in Acetonitril gefärbt hat, entfärbt sich sofort durch Zusatz von Ib.

Wenn man β -Phenanthrolin-di-methiodid in der Lösung von IIb (pH 10) zufügt, entsteht sogleich das einelektronische Reduktionsprodukt, ein tiefrotes Radikal, das wegen seiner kationischen Abstoßung sehr stabil ist. Dieses Radikal selbst ist durch das polarographische Verhalten⁶⁾ bestätigt worden.

Die ganze Übersicht ist wie folgt schematisiert:



6) Der Apparat ist im Bericht beschrieben, der z.Z. in "Review of Polarography" (Japan) eingesandt ist.

7) S. Musha, S. Munemori, und H. Aoki, "Polarograph Toron-kai Koen-yoshi-shu," Bd. 15, Japan (1969), S. 32.