

172. Recherches sur l'hydrogénéation électrolytique de la quinoléine et des hydroxyquinoléines

par S. Szmaragd et E. Briner.

(4 V 49)

Dans un précédent mémoire¹⁾ nous avons exposé les résultats obtenus dans une étude de l'hydrogénéation électrolytique de la pyridine, faite surtout en vue de connaître l'influence particulière aux différents métaux utilisés comme cathode. En accord avec des considérations découlant des principes de la thermodynamique chimique, il a été montré qu'une hydrogénéation électrolytique nécessite en général des potentiels cathodiques plus élevés qu'une réduction électrolytique, et que, de ce fait, on trouve avantage à choisir, comme cathode, de préférence un métal à forte surtension cathodique. Cette étude a été étendue à l'hydrogénéation électrolytique de la quinoléine et des hydroxyquinoléines; nous en donnons ci-après les principaux résultats²⁾.

Comme travaux antérieurs, nous jugeons utile de signaler les publications d'*Ahrens* et de *Lewtchenko*³⁾. *Ahrens* électrolyse la quinoléine en solution d'acide sulfurique, avec une cathode de Pb, soit dans des conditions semblables à celles qu'il a indiquées pour l'hydrogénéation électrolytique de la pyridine⁴⁾; il obtient ainsi de la tétrahydroquinoléine à côté d'un mélange de polymères dihydrogénés. *Lewtchenko* opère en solution alcaline, avec une cathode de Hg; il enregistre la formation, mais avec des faibles rendements, de tétrahydroquinoléine accompagnée de minimes proportions de dihydroquinoléine monomère.

Nos recherches ont porté sur l'hydrogénéation de la quinoléine en milieu d'acide sulfurique, la quinoléine étant pour ainsi dire insoluble dans un milieu alcalin, ce qui explique en partie les rendements défavorables obtenus par *Lewtchenko*. En revanche, nous avons pu soumettre à l'hydrogénéation électrolytique les diverses hydroxyquinoléines, en opérant aussi bien en milieu alcalin qu'en milieu acide, car les hydroxyquinoléines, sauf un des isomères, sont solubles dans ces deux milieux.

Ces électrolyses nous ont donné, comme dans les recherches qui viennent d'être citées, des mélanges de dérivés di- et tétrahydrogénés, en proportions diverses qui ont pu être établies à l'aide d'un

¹⁾ S. Szmaragd et E. Briner, *Helv.* **32**, 553 (1949).

²⁾ D'autres résultats et plus de détails se trouvent dans la thèse de S. Szmaragd, Genève 1948.

³⁾ *Ahrens*, *Z. El. Ch.* **2**, 577 (1896); *Lewtchenko*, *Ž. obšč. Chim.* **11**, 686 (1941); nous avons été renseignés sur la bibliographie du sujet surtout par l'ouvrage de *F. Fichter*, *Organische Elektrochemie* (1942).

⁴⁾ *Ahrens*, loc. cit.

calcul basé sur les données expérimentales. De plus, la mesure de l'hydrogène absorbé nous a permis de déterminer les rendements du courant en produits hydrogénés, les rendements chimiques résultant de l'extraction et de la pesée de ces produits¹⁾. Nous relèverons ici quelques-unes des constatations que nous avons faites, en les faisant suivre des remarques qu'elles nous paraissent comporter; d'autres seront encore mentionnées dans la partie expérimentale.

On retiendra tout d'abord le fait que l'hydrogénéation électrolytique de la quinoléine n'affecte que le noyau pyridinique en étant limitée à une tétrahydrogénéation²⁾. Il faut en conclure que l'hydrogénéation par voie électrolytique du noyau benzénique est beaucoup plus difficile³⁾.

Dans le cas des hydroxyquinoléines, il convient de noter que la position du groupe OH exerce une grande influence sur la plus ou moins grande facilité de l'hydrogénéation. Ainsi, comme on peut le voir dans l'exposé des résultats donné plus loin, les isomères 5, 6, 7 et 8, qui peuvent être considérés comme des benzo-pyridines, donnent lieu à des rendements plus élevés que les isomères 2, 3 et 4, où le groupe OH se trouve dans le noyau pyridinique. L'isomère 4 (cynurine) a même résisté à toute hydrogénéation aussi bien en milieu acide qu'en milieu alcalin, la forme la plus stable de cet isomère pouvant être la forme quinolonique.

Au sujet des potentiels cathodiques, à la connaissance desquels on a attaché une grande importance dans les études faites dans ce laboratoire sur les réductions et hydrogénations électrolytiques, diverses constatations sont à relever. On peut notamment, lorsque les conditions de comparabilité s'y prêtent, relier les rendements des électrolyses au pouvoir dépolarisant du corps à transformer, ce pouvoir étant mesuré, dans le cas d'une réduction ou d'une hydrogénéation, par l'abaissement du potentiel cathodique dû à la présence de ce corps dans le dissolvant.

C'est ainsi que dans le travail antérieur déjà cité, des comparaisons de ce genre ont été faites mettant en évidence les abaissements de potentiel cathodique beaucoup plus élevés, qui caractérisent les réductions électrolytiques par rapport aux hydrogénations électrolytiques. En se reportant aussi à ce mémoire, on remarquera que le pouvoir dépolarisant de la quinoléine dépasse notablement celui de la pyridine. Cependant dans les conditions des mesures, le rendement du courant en hydrogène fixé par la quinoléine n'est que faiblement

¹⁾ Voir la partie expérimentale.

²⁾ Des observations semblables ont été faites dans l'hydrogénéation électrolytique de la quinaldine ou d'autres dérivés, notamment par Ahrens, loc. cit.

³⁾ C'est en effet ce qu'ont permis de constater des recherches en cours dans ce laboratoire qui feront l'objet d'une publication ultérieure.

supérieur¹⁾. Mais les différences caractérisant les deux hydrogénations, formation de produits di- et tétrahydrogénés, dans le cas de la quinoléine, et d'un produit hexahydrogéné (pipéridine) dans le cas de la pyridine, diminuent la valeur comparative des résultats.

Il eût été également intéressant de comparer l'énergie libre de l'hydrogénéation de la quinoléine en di- ou tétrahydroquinoléine, avec celle de la pyridine en pipéridine, telle qu'elle a été calculée, dans le mémoire précédent, à partir des entropies de ces deux corps; mais il nous manquait les données nécessaires au calcul des entropies des dérivés hydrogénés de la quinoléine.

En revanche, un parallélisme beaucoup mieux motivé peut être fait entre les pouvoirs dépolarisants et les rendements d'hydrogénéation des divers isomères de l'hydroxyquinoléine. Comme l'indiquent les résultats et les graphiques figurant dans la partie expérimentale, les isomères qui provoquent les abaissements les plus marqués du potentiel cathodique, — c'est le cas des isomères 5, 6 et 7, et tout spécialement de l'isomère 8 — sont aussi ceux qui donnent lieu aux fixations d'hydrogène les plus marquées.

On remarquera également que les potentiels cathodiques sont généralement notablement plus élevés en milieu alcalin qu'en milieu acide, bien que dans ce deuxième milieu les électrolyses aient été effectuées avec une cathode de nickel pur, métal dont la surtension, du moins en solution acide, n'est pas spécialement marquée. On peut attribuer à cette circonference l'amélioration des rendements constatée pour la plupart des hydroxyquinoléines, lorsqu'on passe du milieu acide au milieu alcalin.

Partie expérimentale.

Appareil et méthodes de travail.

Les appareils et les modes de travail ont été sensiblement identiques à ceux employés dans l'étude de la pyridine²⁾.

Calcul des rendements. Nous devons envisager, comme réaction, la fixation de H_2 aboutissant au stade de la di- et de la tétrahydrogénéation. Dans ces conditions, le problème de la détermination des proportions de quinoléine, ou d'hydroxyquinoléine, hydrogénées, et du rendement du courant peut être résolu si l'on connaît d'une part la somme des poids des dérivés di- et tétrahydrogénés formés, et d'autre part le volume de H_2 absorbé.

La première donnée résulte de l'isolement et de la pesée des produits d'hydrogénéation; la deuxième s'obtient par la mesure de H_2 dégagé, selon la technique décrite dans des mémoires antérieurs. En effet, partant, comme nous l'avons fait, pour simplifier, de 1/100 mol.g de quinoléine (1,29 g) ou d'hydroxyquinoléine (1,45 g), et en désignant par a et b , respectivement, les quantités en grammes des dérivés di- et tétrahydrogénés, et par p la somme de ces quantités, nous aurons une première relation (I); une seconde relation (II) nous sera fournie en additionnant l'hydrogène fixé, à raison de 224 cm³

¹⁾ Voir Szmaragd et Briner, loc. cit., p. 562, les courbes représentant les variations du potentiel cathodique avec la densité de courant et le tableau 3.

²⁾ Pour un exposé plus détaillé concernant ces questions, voir la thèse de S. Szmaragd, et S. Szmaragd et E. Briner, loc. cit.

(1/100 du volume moléculaire) pour la di-hydrogénéation et 448 cm^3 pour la tétrahydrogénéation, $\text{H}_2 \text{ abs.}$ représentant le volume de H_2 absorbé durant l'électrolyse. Pour l'hydrogénéation de la quinoléine, nous aurons par exemple:

$$\text{I } a+b=p; \quad \text{II } \frac{224 a}{1,31} + \frac{448 b}{1,33} = \text{H}_2 \text{ abs.}$$

Le rendement chimique est exprimé en proportions en % du produit qui a été hydrogénéé, et le rendement du courant en % de H_2 absorbé (par rapport à H_2 correspondant à la quantité d'électricité ayant circulé).

Produits utilisés. La quinoléine est un produit courant qui peut être livré à un état suffisamment pur; les isomères de l'hydroxyquinoléine, à l'exception de l'hydroxy-8-quinoléine, qui provient de la Maison *Siegfried*, ont été préparés synthétiquement¹⁾ à l'aide des méthodes, parfois modifiées, décrites dans la littérature.

Mode opératoire.

A. *Hydrogénéation en milieu acide.* Catholyte, solution de H_2SO_4 à 10%; produit à hydrogénérer à la concentration de 5% dans l'électrolyte; quantités 1/100 de mol.g (1,29 g de quinoléine ou 1,45 g d'hydroxyquinoléine); cathode de Pb, préparée comme il a été indiqué dans le mémoire précédent. Anolyte: solution de H_2SO_4 à 25%; anode plaque de Pb, densité de courant 10 Amp./dm³, soit 1 Amp. pour la cathode utilisée.

Au cours de l'électrolyse, nous avons relevé les données concernant l'hydrogène absorbé et le potentiel cathodique. Après la fin de l'électrolyse, le produit d'hydrogénéation a été extrait et pesé²⁾.

B. *Hydrogénéation en milieu alcalin.* Catholyte, une solution de KOH à 10%; la cathode était une plaque de nickel pur. La concentration des hydroxyquinoléines dans l'électrolyte est de 5%, à l'exception de l'isomère 2 pour lequel nous avons été amenés à opérer à la concentration de 2,5%. Anolyte, solution de KOH à 10%; anode, plaque de nickel. Après l'électrolyse, extraction et pesée du produit.

D'une façon générale, le produit d'hydrogénéation des hydroxyquinoléines en milieu acide est plus ou moins souillé de résines, ce qui n'est pas le cas dans l'hydrogénéation en milieu alcalin.

Résultats.

Nous les exposons ci-après de façon sommaire; les principales remarques à leur sujet ont été relevées déjà dans la première partie.

1. *Hydrogénéation de la quinoléine.* Cette substance a été hydrogénée uniquement en milieu acide. Le produit obtenu est un mélange de polymères dihydrogénés avec environ 8% de tétrahydroquinoléine. Rendement du courant 53%. L'opération a été poussée en vue d'hydrogénérer la totalité du produit de départ, ce qui a contribué à affaiblir notablement le rendement du courant.

2. *Hydrogénéation de l'hydroxy-2-quinoléine.*

A. En milieu acide, nous avons constaté que cet isomère n'est pas soluble dans le catholyte; un essai d'hydrogénéation avec ce dérivé en suspension n'a donné aucun résultat.

B. En milieu alcalin, nous avons obtenu (produit de départ à la concentration de 2,5%) la dihydro-3,4-quinolone-2, avec un rendement de 49%. Le dosage de l'azote dans cette substance a donné les résultats suivants:

N calc. = 9,52% N trouvé = 9,62%³⁾

3. *Hydrogénéation de l'hydroxy-3-quinoléine.*

A. En milieu acide; rendement de 40% en tétrahydro-1,2,3,4-hydroxy-3-quinoléine: rendement du courant 33%.

¹⁾ Voir pour ces préparations la thèse de *S. Szmaragd*.

²⁾ Des indications concernant ces opérations sont données dans la thèse de *S. Szmaragd*.

³⁾ Le laboratoire de microanalyse de l'Université de Genève (directeur, Professeur *P. Wenger*) a bien voulu se charger de l'analyse de nos produits.

B. En milieu alcalin: résultat à peu près semblable.

4. *Hydrogénéation de l'hydroxy-4-quinoléine (cynurine).*

Comme il a été dit dans la première partie, cet isomère ne s'hydrogène pas d'une façon appréciable.

5. *Hydrogénéation de l'hydroxy-5-quinoléine.*

A. En milieu acide: le produit de la réduction est constitué par 80% de dérivé tétrahydrogéné, accompagné de polymères dihydrogénés; rendement du courant 59%.

B. En milieu alcalin: rendement de 92% en dérivé tétrahydrogéné; rendement du courant 59%.

6. *Hydrogénéation des hydroxyquinoléines 6 et 7.*

A. En milieu acide: les deux isomères se comportent d'une manière à peu près identique; rendement de 46% en dérivé tétrahydrogéné; rendement du courant 44%.

B. En milieu alcalin: rendement en dérivé tétrahydrogéné 74%, notablement supérieur à celui obtenu en milieu acide; rendement du courant 53%.

7. *Hydrogénéation de l'hydroxy-8-quinoléine.*

A. En milieu acide: rendement de 79% en dérivé tétrahydrogéné; rendement du courant 59%.

B. En milieu alcalin: comme on l'a déjà relevé dans la première partie, l'hydrogénéation de cet isomère a donné des résultats particulièrement bons; rendement de 95% en dérivé tétrahydrogéné, avec un rendement de courant de 76%. L'analyse de l'azote dans le produit a donné:

$$N \text{ calc.} = 9,40\% \quad N \text{ trouvé} = 9,26\%$$

Au sujet de l'absorption de l'hydrogène, la fig. 1 contient quelques courbes représentant cette absorption en fonction du temps pour les électrolyses effectuées en milieu alcalin. Comme on le voit, la fixation de l'hydrogène est particulièrement marquée sur l'hydroxy-8-quinoléine.

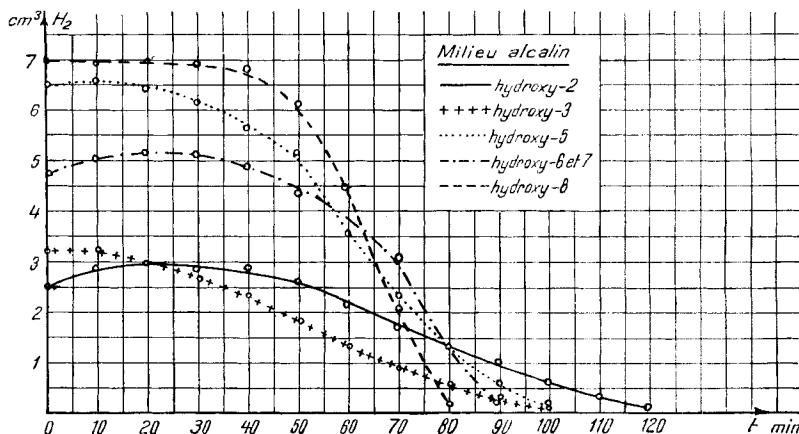


Fig. 1.

Les courbes de la fig. 2 se rapportent aux variations des potentiels cathodiques (portés en abscisses) avec les densités de courant (portées en ordonnées). Les diminutions de potentiel cathodique qui mesurent le pouvoir dépolarisant sont en rapport avec les rendements de l'hydrogénéation, comme il a été exposé dans la première partie; les courbes relatives à l'hydroxy-8-quinoléine correspondent aux potentiels cathodiques les plus bas enregistrés dans l'hydrogénéation des hydroxyquinoléines.

On remarquera aussi que les potentiels cathodiques mesurés en milieu alcalin sont notablement plus élevés qu'en milieu acide; ce point a fait l'objet d'une remarque dans la première partie.

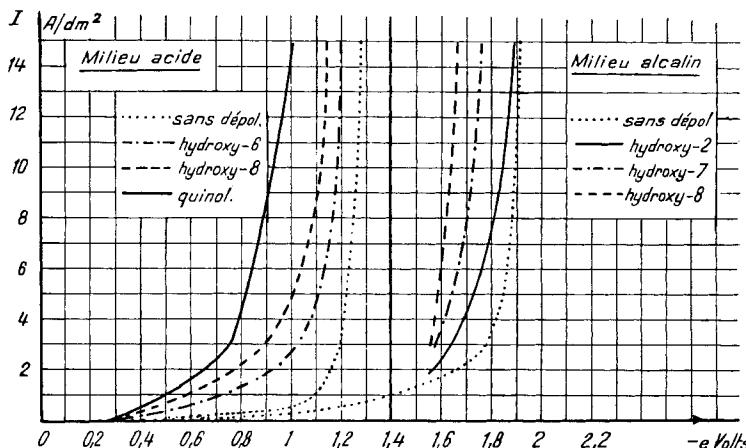


Fig. 2.

RÉSUMÉ.

En utilisant un appareillage semblable à celui décrit dans un mémoire précédent — il permet de mesurer, durant l'électrolyse, le potentiel cathodique et l'hydrogène absorbé par la réaction, — on a étudié l'hydrogénéation de la quinoléine en milieu acide et l'hydrogénéation des 7 isomères de l'hydroxyquinoléine en milieu acide et en milieu alcalin.

L'hydrogénéation a abouti à la production de dérivés di- et tétrahydrogénés, dont les proportions ont été déterminées; l'hydrogène s'est fixé uniquement sur le noyau pyridinique, le noyau benzénique s'étant montré pour ainsi dire réfractaire, dans les conditions de nos expériences, à l'hydrogénéation électrolytique.

Lorsque des conditions de bonne comparabilité sont réalisées, le pouvoir dépolarisant des corps à hydrogénier (quinoléine et hydroxyquinoléine), mesuré par l'abaissement de potentiel cathodique, dû à la présence de ces corps dans le catholyte, est en rapport avec les rendements des électrolyses; c'est ainsi que, par exemple, l'hydroxy-8-quinoléine, qui détermine les abaissements les plus marqués de potentiel cathodique, a donné lieu aux meilleurs rendements d'hydrogénéation: en milieu alcalin, production du dérivé tétrahydrogéné, avec un rendement chimique de 95% et un rendement du courant de 76%.

Nous tenons à remercier MM. *Paillard* et *A. Georg*, Drs ès sc., Chefs de travaux, pour le concours qu'ils nous ont prêté dans notre travail.

Nous exprimons notre sincère gratitude à l'*Aluminium-Fonds*, Neuhausen, qui a bien voulu nous accorder une subvention pour ces recherches.

Laboratoires de Chimie technique, théorique et d'électrochimie
Université de Genève.