

246. Der Nachweis kleiner Mengen Picoline mit Hilfe von Ultraviolett- und Infrarot-Absorptionsspektren

von H. U. Daeniker.

(23. VIII. 52.)

Bei der Untersuchung eines Naturstoffes wurde nach Abbaureaktionen in kleinen Mengen das Pikrat eines Picolin-Gemisches isoliert, das nicht weiter durch Kristallisation aufgetrennt werden konnte, und es stellte sich die Aufgabe, die darin enthaltenen Picoline mit Hilfe von UV.- und IR.-Absorptionsspektren nachzuweisen. Die

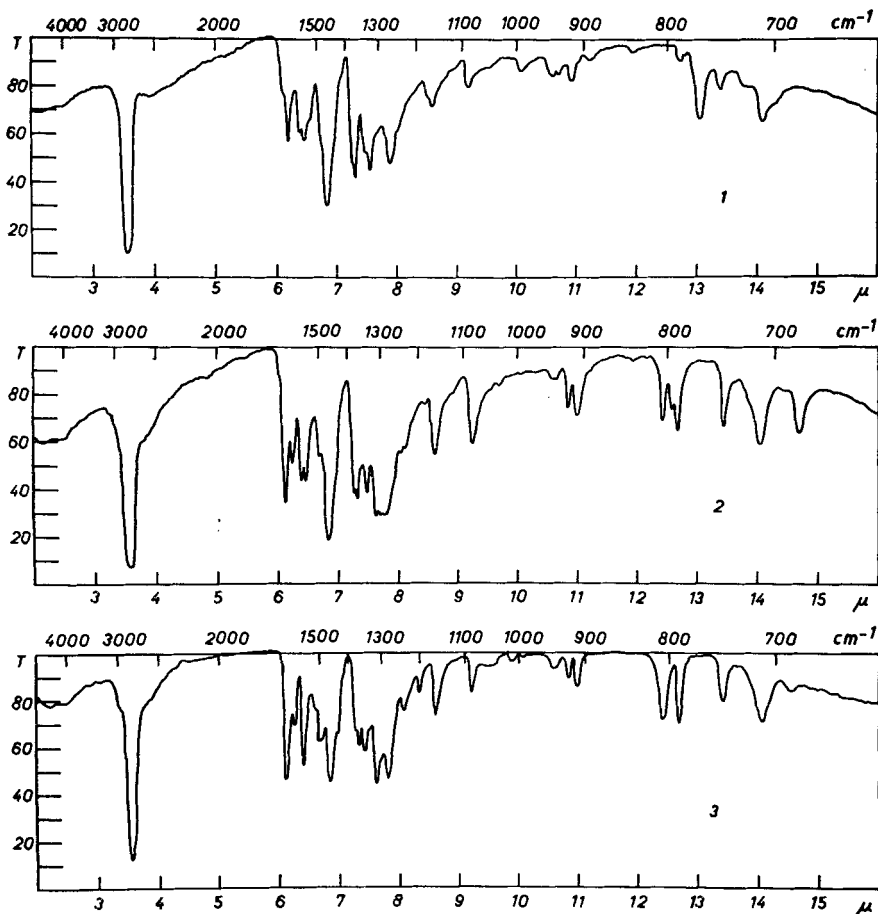


Fig. 1.

Kurve 1: α -Picolinipikrat; Kurve 2: β -Picolinipikrat; Kurve 3: γ -Picolinipikrat
(alle in Nujol).

Aufnahme der IR.-Absorptionskurven der drei isomeren Picolin-Pikrate in Nujol (Fig. 1) zeigte, dass besonders im Fingerprintgebiet genügend Unterschiede vorliegen, die einen eindeutigen qualitativen Nachweis erlauben. Zur Aufnahme der UV.-Absorptionsspektren wurden die Pikrate in alkoholischer Lösung an Aluminiumoxyd gespalten und die Eluate direkt zur Messung der Spektren verwendet. Es zeigte sich dabei, dass sich die Lagen der Absorptionsmaxima bei γ -Picolin von denen des α - und β -Picolins so weit unterscheiden, dass man die UV.-Absorptionsspektren ebenfalls zum qualitativen Nachweis der Picoline in Gemischen heranziehen kann (Fig. 2)¹⁾. Da Picolin-gemische in kleinen Mengen bei Abbaureaktionen von Alkaloiden entstehen können, dürfte der Hinweis auf die Identifizierungsmöglichkeit mit Hilfe von IR.- und UV.-Absorptionsspektren von Nutzen sein.

Kurve 1: Pyridin ($17,4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l);
 Kurve 2: α -Picolin ($7,05 \cdot 10^{-5}$ Mol/l);
 Kurve 3: β -Picolin ($8,35 \cdot 10^{-5}$ Mol/l);
 Kurve 4: γ -Picolin ($15,6 \cdot 10^{-5}$ Mol/l).
 Wellenlängen der Maxima in $m\mu$; die in Klammern gesetzten Wellenlängen bedeuten Inflexionen.

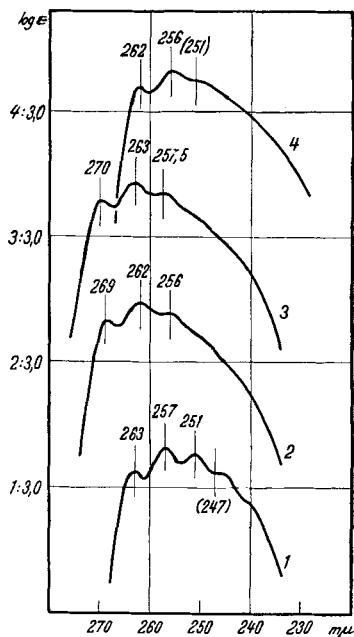


Fig. 2.

Die Picoline²⁾ wurden in die Pikrate übergeführt, durch Umkristallisieren aus Alkohol bis zu konstantem Schmelzpunkt gereinigt und im Hochvakuum bei Zimmertemperatur 3 Tage getrocknet. α -Picolinpikrat: Smp. 163°, β -Picolinpikrat: Smp. 147–148°, γ -Picolinpikrat: Smp. 165°³⁾.

¹⁾ Die UV.-Absorptionsspektren der drei isomeren Picoline sind in der Literatur einige Male erwähnt worden. α -Picolin: *L. C. Anderson & N. V. Seeger*, Am. Soc. **71**, 343 (1949); *P. Ramart-Lucas & S. Bertucat*, C. r. **230**, 295 (1950). A. P. I. Research Project 44. Ultraviolet Spectra Serial Nr. 35 und 213: Spektren in Cyclohexan-Lösung. Alle drei Picoline: *H. Spomer & J. H. Rush*, J. Chem. Phys. **17**, 587 (1949): Messung der Spektren in Gasphase ohne genauere Daten. *H. P. Stephenson*, Phys. Rev. (2) **76**, 199 (1949): Referat eines Vortrages; Messung der Spektren in Isooctan-Lösung ohne genauere Angaben. *R. Friedel & M. Orchin*, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, New York & London 1951, Nr. 102–104: Absorptionsspektren in Isooctan-Lösung. — Zum Vergleich wurde das UV.-Absorptionsspektrum von Pyridin gemessen (Kurve 1, Fig. 1), das schon mehrere Male beschrieben wurde; vgl. *Landolt-Börnstein*, I. Band, 3. Teil, S. 187 (Springer-Verlag 1951).

²⁾ α - und β -Picolin: Handelspräparate von *Eastman-Kodak Co.* γ -Picolin: Wir danken der Firma *F. Hoffmann-La Roche & Co.*, Basel, für die Überlassung dieser Substanz.

³⁾ Alle Smp. sind korrigiert.

Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem *Baird* double-beam Spektrographen mit Kochsalzoptik bei Zimmertemperatur aufgenommen¹).

Zur Messung der UV.-Absorptionskurven diente ein *Beckman*-Spektrophotometer DU mit einer Wasserstofflampe als Lichtquelle. Als Lösungsmittel wurde spektralreiner Feinsprit (ohne merkliche Absorption bis 220 m μ) verwendet. Ca. 1 mg Picolinpikrat wurde eingewogen, in 2 cm³ Feinsprit gelöst und durch 5 g Aluminiumoxyd, Akt. III, filtriert. Nachdem das Flüssigkeitsniveau der Lösung die obere Grenze des Aluminiumoxyds erreicht hatte, wurde mit Feinsprit nachgewaschen. Die ersten 20 cm³ des Eluats wurden aufgefangen und direkt zur Messung der Spektren verwendet.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

247. Mehrstufige Polarogramme III²)

von P. Rüetschi und G. Trümpler.

(23. VIII. 52.)

1. Einleitung.

Die Ursache für das Auftreten zweier oder mehrerer Stufen bei der polarographischen Reduktion organischer Stoffe liegt häufig an der ungenügenden oder ungeeigneten Pufferung der Lösung³). In zwei vorausgegangenen Arbeiten sind von uns solche mehrstufige Polarogramme am Beispiel des Azobenzols untersucht worden⁴). Um eine einheitliche Stufe zu erhalten, hat man darauf zu achten, dass beim gewählten pH entweder genügend freie H-Ionen, oder eine genügende Menge undissoziierter Puffersäure vorhanden ist. Eine einfache Theorie der Wasserstoffionenverarmung ermöglicht die Berechnung mehrstufiger Polarogramme und gibt auch die Bedingungen, bei denen eine einheitliche Stufe gewährleistet ist.

In der neueren polarographischen Literatur findet man ausserordentlich viele Beispiele, wo die Art der reduzierbaren Molekel, insbesondere die Fähigkeit isomere und ionisierte Formen zu bilden, für die Mehrstufigkeit verantwortlich gemacht wird. Die grundlegenden Arbeiten über solche Polarogramme haben *Brdicka* und Mitarbeiter mit der Polarographie von Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure ausgeführt⁵). Diese Stoffe zeigen auch bei sorgfältiger

¹) Die IR.-Absorptionsspektren wurden unter Leitung von Herrn P.-D. Dr. *Hs. H. Günthard* aufgenommen, dem an dieser Stelle bestens gedankt sei.

²) Vorläufige Mitteilung aus der Dissertation von *Paul Rüetschi*.

³) Diese Feststellung wurde zuerst von *Winkel & Proske* gemacht, B. **71**, 1785 (1938). Spätere Arbeiten über solche mehrstufige Polarogramme sind: *Müller*, Am. Soc. **62**, 2434 (1940); *Kolthoff & Orlemann*, Am. Soc. **63**, 664 (1941) und **64**, 1044, 1971 (1942).

⁴) *Rüetschi & Trümpler*, Helv. **35**, 1021, 1486 (1952).

⁵) *Brdicka & Wiesner*, Coll. Czech. Chem. Commun. **12**, 138 (1947). *Brdicka*, ibid. **12**, 212 (1947). *Koutecky & Brdicka*, ibid. **12**, 337 (1947).