

## DAS VERHALTEN DER PYRIDINGRUPPE BEI DER ELEKTROCHEMISCHEN OXYDATION.

### I. PYRIDIN.

Von Moriaki YOKOYAMA und Kazuo YAMAMOTO.

Eingegangen am 22. November, 1931. Ausgegeben am 28. Januar, 1932.

Dass das Pyridin und der Pyridinkern in seinem chemischen Verhalten durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet ist, ist allgemein bekannt. Es kann mit konzentrierter Salpetersäure oder Chromsäure gekocht werden ohne Zersetzung zu erleiden<sup>(1)</sup>; auch von salpetriger Säure wird es nicht verändert<sup>(2)</sup>. Neuberg<sup>(3)</sup> erhielt wahrscheinlich Pentose neben viel unverändertem Pyridin mit Wasserstoffsuperoxyd in saurerer Lösung bei Gegenwart von Ferrosulfat. In neuerer Zeit konnten M. Delépine<sup>(4)</sup> und B.D. Shaw u. A.L. Wilkie<sup>(5)</sup> Pyridin mit Kaliumpermanganat in saurerer oder alkalischer Lösung zersetzen. J. Dorronsoro<sup>(6)</sup> erhielt auch Ammoniak und Kohlendioxyd daraus bei Oxydation mit Natriumpersulfat in saurerer Lösung. All diese Forscher kamen aber nur bei erhöhter Temperatur zum Ziele.

Die elektrochemische Oxydation von Pyridin, bezw. des Pyridinkernes ist jedoch bis jetzt nicht untersucht worden. Ferner ist schon oft bei Gelegenheit der Schilderung elektrochemischer Oxydation organischer Verbindungen darauf hingewiesen worden, dass der anodischen Sauerstoff eines der wirksamsten, wenn nicht das wirksamste Oxydationsmittel überhaupt ist. Daher interessierte es uns zu studieren, wie das Verhalten von Pyridin, resp. des Pyridinkernes bei Einwirkung von anodischen Sauerstoff ist.

#### Beschreibung der Versuche.

4 cm<sup>3</sup> (3,96 gr.) Pyridin (von Kahlbaum; sp. Gew. 0.981; Sdp. 116°C.) wurden in 150 cm<sup>3</sup> 2n. Schwefelsäure gelöst, und in der Tonzelle an einer zylindrischen Bleianode<sup>(7)</sup> (mit vorher frisch hergestelltem Bleidioxyd-Ueberzug) mit der anodischen Stromdichte von 0.05 Amp/cm<sup>2</sup> bei 68°C. unter starker Rührung elektro-oxydiert; die Kathode war ein Platinblech, der Katolyt 2n. Schwefelsäure, und die Strommenge 20F/Mol., welche etwas

(1) Anderson, *Ann.*, **105** (1858), 339.

(2) Oechsner de Coninck, *Bull. Soc. Chem.*, [2], **43** (1885), 180.

(3) *Biochem. Z.*, **184**, (1927), 206.

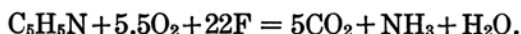
(4) *Compt. rend.*, **184**, (1927), 206.

(5) *J. Chem. Soc.*, **130** (1928), 1377.

(6) *Chem. Centr.* 1928, II, 1192; *Anales Soc. Espanola Fisica Quim.*, **25** (1927), 409.

(7) Bei elektrochemischer Oxydation an Pt-anoden beobachten wir die Entstehung der gleichen Produkten, jedoch in niedrigerer Stromausbeute.

niedriger ist als die theoretische Strommenge bei völligem Abbau nach der Gleichung



Im Verlauf der Elektrolyse wurde der Anolyt ein wenig bräunlichgelb gefärbt.

**A. Die gasförmigen Reaktionsprodukte.** Während des Verlaufes der Elektrolyse wurden die in dem Anodenraum entwickelten Gase möglichst sorgfältig analysiert. Denn die dauernde Kontrolle der qualitativen Beschaffenheit der Anodengase während des ganzen Verlaufs der Elektrolyse erschien geeignet, ein klares Bild von der Art und dem Verlauf des Oxydationsprozesses zu vermitteln. Die Gasanalysenmethode wurde nach E. Müller<sup>(1)</sup> einmal pro Stunde durchgeführt. Wir gebrauchten 3 Hempelsche Pipetten, welche mit den Absorptionsmitteln<sup>(2)</sup> für Sauerstoff, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd gefüllt waren.

Einige Analysenresultate aus der grossen Reihe der durchgeführten Versuche wurden in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Gasvolumina wurde darin auf 0°C. und 760 mm. Druck reduziert. Als Sperrflüssigkeit der Messapparatur diente gesättigte, Kohlendioxyd praktisch nicht absorbierende Natriumchloridlösung<sup>(3)</sup>.

Tabelle 1.

Stromstärke: 2 Amp. Stromdichte: 0.05 Amp./cm<sup>2</sup>.

Temperatur: 68°C.

Stunden	Sauerstoffvolumina des O <sub>2</sub> -coulometers ccm.	Aufgefangene gasf. Produkte ccm.	Zusammensetzung des Anodengases (%)			Verbraucher Sauerstoff. ccm.	Stromausbeute
			CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>		
1	80.7	62.6	22.9	0	77.1	32.4	40.2
2	80.7	68.8	26.6	0	73.4	30.3	37.8
3	80.1	70.8	27.4	0.1	72.5	28.8	36.0
4	80.7	71.0	26.1	0.1	73.8	27.4	34.0
5	80.1	72.3	25.2	0.1	74.7	26.1	32.6
6	80.1	76.9	24.0	0.1	75.1	22.5	28.1
7	80.4	72.7	20.5	0.2	79.3	22.8	29.9
8	78.6	72.2	20.8	0.2	79.0	21.6	27.5
9	81.0	74.4	19.6	0.2	80.2	21.3	26.3
10	80.7	75.0	18.5	0.3	81.2	19.8	24.5
11	80.7	75.4	16.9	0.3	82.8	18.3	22.7
12	80.3	77.2	16.8	0.3	82.9	17.4	21.4
13	81.0	76.6	15.1	0.3	84.6	16.2	20.0

(1) Müller, Elektrochem. Praktikum, 4 Aufl., S., 155.

(2) Yokoyama u. Ishikawa, Dieses Bulletin, 6 (1931), 277.

(3) G. Hoffmann, Z. angew. Chem., 39 (1926), 401.

Tabelle 2.

Stromstärke: 2 Amp. Stromdichte: 0.05 Amp./cm<sup>2</sup>.

Temperatur: 20°C.

Stunden	Sauerstoff- volumina des O <sub>2</sub> - coulometers ccm.	Aufgefan- gene gasf. Produkte ccm.	Zusammensetzung des Anodengases (%)			Ver- braucher Sauerstoff. ccm.	Strom- ausbeute
			CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>		
1	80.8	63.9	6.4	0	83.6	27.4	34.0
2	80.6	69.9	7.9	0	92.0	16.5	20.5
3	80.1	71.7	8.4	0.1	91.5	14.6	18.5
4	80.7	74.0	8.4	0.1	91.5	13.1	16.5
5	80.2	75.2	7.8	0.1	92.1	12.4	15.5
6	80.1	76.0	7.6	0.2	92.2	10.8	13.5
7	80.4	76.8	6.4	0.2	93.4	8.6	10.7
8	80.2	77.2	6.1	0.2	93.7	7.8	9.9
9	80.2	77.5	5.9	0.2	93.9	7.5	9.0
10	80.7	77.0	5.5	0.2	94.3	7.4	9.2
11	80.8	78.0	5.1	0.3	94.6	6.9	8.6
12	81.2	78.5	4.8	0.3	94.9	6.8	8.4
13	81.1	79.1	4.7	0.3	95.0	6.0	7.4

Tabelle 3.

Stromstärke: 4 Amp. Stromdichte: 0.1 Amp./cm<sup>2</sup>.

Temperatur: 68°C.

Stunden	Sauerstoff- volumina des O <sub>2</sub> - coulometers ccm.	Aufgegan- ene gasf. Produkte ccm.	Zusammensetzung des Anodengases (%)			Ver- braucher Sauerstoff. ccm.	Strom- ausbeute
			CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>		
1	81.6	68.1	20.9	0.1	79.0	25.5	31.3
2	81.6	73.8	23.5	0.1	79.4	25.2	30.8
3	81.6	77.1	20.2	0.2	79.6	21.0	25.7
4	81.6	77.7	19.5	0.2	80.3	19.2	23.5
5	80.7	77.4	13.3	0.3	83.4	16.2	20.1
6	80.1	77.7	13.2	0.3	86.5	12.9	16.1
7	81.0	79.6	11.1	0.3	88.6	11.4	14.1

Tabelle 4.

Stromstärke: 0.4 Amp. Stromdichte: 0.01 Amp./cm<sup>2</sup>.

Temperature: 68°C.

Stunden	Sauerstoff- volumina des O <sub>2</sub> - coulometers ccm.	Aufgefan- gene gasf. Produkte ccm.	Zusammensetzung des Anodengases (%)			Ver- braucher Sauerstoff. ccm.	Strom- ausbeute
			CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>		
1	84.0	40.1	21.7	0	78.3	51.6	61.4
2	80.1	62.1	25.0	0	75.0	38.1	47.5
3	78.9	67.9	31.2	0.1	68.7	33.3	42.1
4	78.9	64.7	30.5	0.1	69.3	32.1	39.3
5	79.5	70.7	26.7	0.2	73.1	27.9	35.0
6	79.2	69.8	25.8	0.2	74.0	26.4	33.3
7	79.8	71.3	24.4	0.2	75.2	26.7	32.7
8	79.5	70.7	23.3	0.2	76.5	25.5	32.1
9	79.5	69.5	22.0	0.2	77.8	25.5	32.1
10	80.1	72.3	21.2	0.2	78.6	25.5	31.9
14	81.0	70.8	20.5	0.2	79.3	24.0	30.0
20	79.8	67.4	15.6	0.2	84.2	22.1	28.9
40	81.9	72.5	14.1	0.2	85.7	19.8	24.2

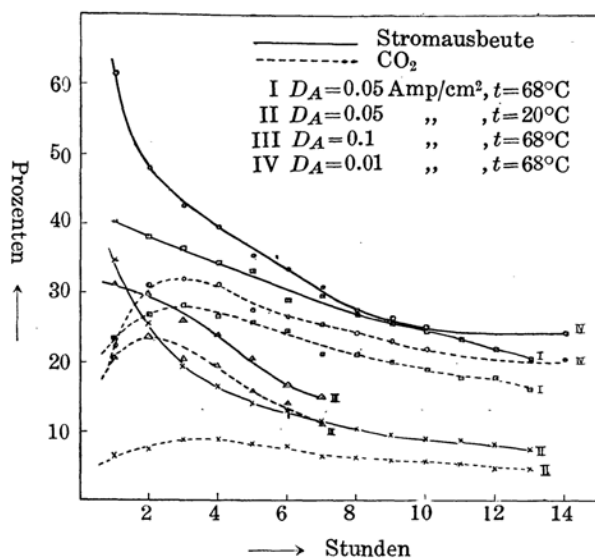


Fig. 1.

Wie aus der Tabelle (1)–(4) und den Kurven (Fig. 1) ersichtlich ist, sind Kohlendioxyd und wenig Kohlenmonoxyd im Anodengase enthalten, das Verhalten des Anodengases je nach der Elektrolysebedingungen unterschiedlich und die am Anfang erwähnten Bedingungen die besserer, sodass wir auch bei den meisten Versuchen diese Bedingungen einhalten.

**B. Die in Aether leicht löslichen Produkte.** Nach der Elektrolyse wurde der Anolyt zunächst mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Die Aetherlösung hinterliess nach dem Abdestillieren des Aethers eine stechend nach Ameisensäure riehende, etwas gelb gefärbte Flüssigkeit, die gegen Lackmus sauer reagierte, aus Mercurichlorid Mercurochlorid abschied und Permanganatlösung entfärbte. Sie wurde mit Bariumcarbonatbrei neutralisiert und filtriert um überschüssiges Bariumcarbonat zu entfernen. Nach Verdampfen des Filtrats erhielten wir Bariumformiat. (Ausbeute: etwa 0.05 gr. pro Versuch).

Das Bariumsalz, das im Verlauf von 10 Einzelversuchen aufgesammelt wurde, nach dem Reinigen mit Tierkohle und Umkrystallisieren im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtkonstanz getrocknet und analysiert.

0.1553 gr. gaben nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1589 gr.  $\text{BaSO}_4$ . Gef. Ba = 60.20%  
Ber. für  $(\text{CHO}_2)_2 \text{Ba}$  : Ba = 60.42%

**C. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Produkte.** Die mit Aether extrahierte Lösung des Anolyten wurde zuerst mit Bariumhydroxydlösung und am Ende mit Bariumcarbonat vorsichtig neutralisiert und dadurch von Schwefelsäure vollständig befreit. Die so erhaltene filtrierte Lösung wurde im Wasserdampfstrom langsam, bis das Destillat gegen Nessler'sches Reagenz nicht mehr reagierte, destilliert, wobei der Aufnahmekolben etwa 100 ccm Wasser enthielt und mit Eis von aussen gekühlt wurde um flüchtige Gase leicht aufzufangen.

Der etwa gelbegefärbte Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde im Vakuum zur Trockne eindampft. Er hinterliess ein hellgelb gefärbtes krystallinisches Produkt. Aus seiner wässrigen Lösung wurde nach Filtrieren und Reinigen mit Tierkohle schöne weisse prismatische Nadeln erhalten, die durch die typischen Reaktionen als Bariumnitrat identifiziert wurden. (Ausbeute: 0.5 gr.).

**D. Die mit Wasserdampf flüchtigen Produkte.** Das Destillat der Wasserdampfdestillation, das gegen Lackmus schwach alkalisch reagierte, wurde mit Salzsäure neutralisiert und dann im Vakuum bis zur vollständigen Trockne zur Befreiung von Pyridinhydrochlorid eingedampft. Wir erhielten dabei eine kleine Menge einer weissen krystallinischen Masse, die hygroskopisch war.

Sie wurde mit wenig Wasser aufgenommen, auf dem Wasserbad verdampft und hinterliess weisse nadelförmige krystalle, die mit absolutem Alkohol in einen unlöslichen Teil (a) und einen leicht löslichen Teil (b) zerlegt werden konnten.

(a) *Die in Alkohol unlösliche Substanz.* In der in Alkohol nicht löslichen Substanz konnte leicht Ammoniak nachgewiesen werden mit Hilfe der bekannten Geruchsprobe nach Zusatz von Kalilauge. Wir stellten nach dem Umkrystallisieren aus Wasser das Platinchloriddoppelsalz dar, dessen Analyse folgende Werte ergab.

0.1377 gr. Platindoppelsalz ergaben nach dem Glühen 0.0604 gr. Platin. Gef. Pt=43.86%  
Ber. für  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ : Pt=43.96%

Ausbeute: 0.15 gr.

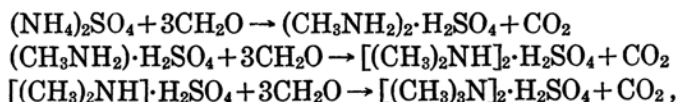
(b) *Die in Alkohol leicht löslichen Substanzen.* Die Alkohollösung hinterliess nach dem Verdampfen des Alkohols weisse Nadelkrystalle, die chlorhaltig und etwas hygroskopisch waren und bei 210°–237°C. schmolzen unter gleichzeitigem Sublimieren. Der fischartige Geruch nach dem Zusatz von Kalilauge liess auf Methylamin und seine Verwandten schliessen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum wurde die krystalline Masse der Analyse unterworfen.

0.0971, 0.1455 gr. Subst. gaben mit  $\text{AgNO}_3$  0.1809, 0.2715 gr.  $\text{AgCl}$ . Gef. Cl = 46.78, 46.16%.

Berechnet sich für Methylaminchlorid 52.52%Cl; für Dimethylaminchlorid 43.49%Cl; für Trimethylaminchlorid 37.11%Cl.

Diesen Beobachtungen nach handelt es sich vermutlich um eine Mischung der Hydrochloride von Methylamin und seine Verwandten.

Wie lässt sich aber die Bildung von Methylamin und seiner Verwandten erklären? Sie scheint zunächst schwer verständlich, aber mit Hilfe folgender Ueberlegung könnte man sich die Bildung vorstellen. Wir nehmen an, dass durch den Angriff der Pyridinmolekel gleichzeitig Formaldehyd und Ammoniak, resp. Ammoniumsulfat entstehen. Die Stromwärme an der Anode veranlasst nun die Kondensation der beiden Substanzen nach J. Plöchl<sup>(1)</sup> nach folgenden Gleichungen

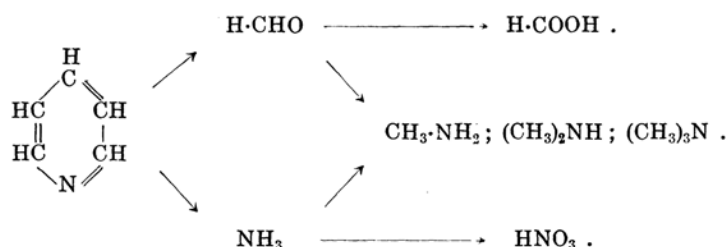


sodass in dem Anolyt ein Gemisch von Mono-, Di-, und Trimethylamin entsteht.

(1) Ber., 21 (1888), 2117; vgl. H. Emde u. Hornemann, *Helv. Chim. Acta.*, 14 (1931), 892.

Wir hatten eine Mischung von Formaldehyd und Ammoniumsulfatlösung in einem Blindversuche elektro-oxydiert und in der Tat eine ähnliches Basengemisch darstellen können, wie wir es bei der elektrochemischen Oxydation von Pyridin erhalten hatten.

Unter Zusammenfassung aller Beobachtungen lässt sich einstweilen folgendes vorläufige Schema über den Oxydationsverlauf am Pyridinkern aufstellen wobei die letzten Stufen Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd noch nicht berücksichtigt sind); es lautet:



### Zusammenfassung.

(1) Das gegen Hitze sowie gegen starke Oxydationsmittel sehr widerstandfähige Pyridin wurde in seinem Verhalten gegen anodischen Sauerstoff untersucht.

(2) Bei der elektrochemischen Oxydation des Pyridins an der Bleidioxydanode in verdünnter Schwefelsäure erhält man die folgenden Oxydationsprodukte: Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Salpetersäure, Ameisensäure, Ammoniak und Formaldehyd, welches letzteres durch sofortige Kondensation mit Ammoniak Methylamin und seine Verwandten ergibt.

(3) Während der Analyse wurde der kinetische Verlauf der Gasabscheidung an der Anode unter verschiedenen Elektrolysebedingungen analytisch verfolgt.

Yokohama Technische Hochschule, Yokohama.