

DAS VERHALTEN DER PYRIDINGRUPPE BEI DER ELEKTROCHEMISCHEN OXYDATION.

II. PICOLIN.

Von Moriaki YOKOYAMA.

Eingegangen am 31. December 1931. Ausgegeben am 28. März 1932.

Es ist schon bei Gelegenheit der Schilderung der elektrochemischen Oxydation des Pyridins darauf hingewiesen worden, wie das Verhalten des gegen starke Oxydationsmittel sehr widerstandsfähigen Pyridins gegen anodischen Sauerstoff ist.⁽¹⁾ Davon haben wir neue Beweise erhalten, als wir die elektrochemische Oxydation beim Picolin anzuwenden suchten.

Friedrich Fichter und seine Schüler⁽²⁾ hatten bei der elektrochemischen Oxydation von Toluol, das in seiner Stellung zum Benzol dem Picolin in der Pyridinreihe entspricht, am Benzolkern hydroxylierte Produkte neben Benzoesäure erhalten. Dass der Pyridinkern in seinem chemischen Verhalten gegen Oxydationsmittel durch grössere Beständigkeit als der Benzolkern ausgezeichnet ist, ist wiederholt festgestellt worden. So war es eine interessante Aufgabe zu studieren, ob das Picolin ebenso wie Benzolkerne bei Einwirkung von anodischen Sauerstoff zu den entsprechenden Oxyderivaten oxydiert wird.

Beschreibung der Versuche.

Eine Lösung von 3.8 gr. Picolin (Kahlbaum) in 100 cm³ 2-n Schwefelsäure wurde in der Tonzelle an einer zylindrischen Bleianode (mit vorher frisch herstelltem Bleidioxyd-Ueberzug) mit 0.05 Amp/cm² unter starker Rühring elektro-oxydiert. Die Temperatur wurde auf ca. 20° gehalten. Die kathode, ein Platinblech in 2-n Schwefelsäure, umgab die Tonzelle. Die Strommenge (ber. für die Ueberführung von 1 gr. C₆H₇N in C₆H₅O₂N zu 1.75 Amp-Std.) betrug 10 Amp-Std. ; die Stromausbeute war ungefähr 40%.

Während der Elektrolyse trat keine Färbung des Anolyten⁽³⁾ ein. In einigen Stunden nach beendeter Elektrolyse nimmt jedoch der Elektrolyt eine violettblaue Farbe an, und dann fällt eine violettblaue Niederschlag aus. Während der Elektrolyse entweicht reichlich Kohlendioxyd, das stets durch einen Kaliapparat abgesaugt wurde ; das Gewicht des CO₂ war jeweils ca. 0.95 gr.

(1) Yokoyama u. Yamamoto, Dieses Bulletin, **7** (1932), 28.

(2) *Z. Elektrochem.*, **19** (1931), 781.

(3) Aber bei höherer Temperatur (70°~80°C.) kann man die Entstehung einer bräunlichen Färbung beobachten.

(4) Diesen konnten wir bis heute noch nicht untersuchen.

A. Die in Aether leicht löslichen Produkte: Nach der Filtration des violettfärbten Substanz wurde der Anolyt zunächst mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Nach Verdunsten der ätherischen Lösung entstand ein blaugefärbtes Harz, welches kleine Mengen von Ameisensäure und Essigsäure, aber keine Oxalsäure erhielt.

B. Die mit Wasserdampf flüchtigen Produkte: Die mit Aether extrahierte Lösung des Anolyten wurde hierauf mit Bariumcarbonat gegen Lackmus zwecks Entfernung der Schwefelsäure neutralisiert.

Das Filtrat vom Bariumsulfat wurde im Wasserdampfstrom langsam destilliert, bis das Destillat gegen Nessler'sches Reagenz und gegen fuchsin-schweißige Lösung nicht mehr reagierte; die Vorlage enthielt zwecks Aufnahme des flüchtigen Gases etwa 100 cm³ Wasser.

Das farblose Destillat gibt die allgemeinen Carbonylreaktionen; in salzsauerer Lösung bildet sie das orangefarbene Hydrazon, dessen Schmelzpunkt bei 173°C. liegt; mit ammoniakalischer Silberlösung erscheint beim schwachen Erwärmen ein prächtigen Silberspiegel und aus Fehlingscher Lösung wird Cu₂O abgeschieden.

Nach den Eigenschaften der reinen Substanz handelt es sich um den von G. Lénárt⁽¹⁾ beschriebenen Pyridylaldehyd. Außerdem lässt sich Ammoniak und unverändertes Picolin nachweisen.

C. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Produkte: Der etwas bräunlich gefärbte Rückstand der Wasserdampfdestillation wird bis zur Syrup-konsistenz eingeengt und dann bei einer Temperatur von 70°C. mit einer gesättigten Lösung von Kupferacetat versetzt. Es fallen sofort schöne, metallglänzende, violettfärbte Blättchen und Nadeln aus, die nach dem Erkalten abfiltriert und gewaschen werden. Dann wird die Kupferverbin-dung mit Schwefelwasserstoff in der Siedehitze zersetzt.

Nachdem alles Salz zersetzt ist, trägt man Tierkohle ein und kocht. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Erkalten Pikolinsäure in fast farblosen, feinen Nadeln (= 1.1 gr.), die nach der Umkristallisation aus Wasser bei 135°C. schmelzen. Das Kupfersalz wird bei 110°C. getrocknet und der Analyse unterworfen.

Subst. = 0.1854, 0.1664; CuO = 0.0473, 0.0424 gr. Gef.: Cu = 20.39, 20.35%.
Ber. für (C₆H₄O₂N)₂Cu: Cu = 20.62%

Nach dem Filtrieren des Schwefelkupfers und dem Abdampfen der frei gewordenen Essigsäure im Vakuum entsteht eine sehr kleine Menge eines bräunlich gefärbten und etwas hygroskopischen Harzes. Es besteht aus

(1) *Ber.*, **47** (1914), 808; vgl. Harries und Lénárt, *Ann.*, **410** (1915), 96, 115.

einer Substanz (Pikolilalkin),⁽¹⁾ welche ein Platinsalz liefert, das bei 168°–175°C. unter Schäumen schmilzt. Das Produkt könnte dadurch entstanden sein, dass der beim Abbau unter anderem entstehende Formaldehyd mit noch unangegriffenem Pikolin unter Einwirkung der Stromwärme an der Anode sich kondensiert. Ausserdem konnten wir Spuren von Salpetersäure nachweisen.

Wir untersuchten auch die Elektrolyse an Platinanoden, welche ganz analog, aber unter sehr niedriger Stromausbeute verläuft. Der grösste Teil des Ausgangsmaterial bleibt unverändert.

Unsere eingangs geäusserte Ansicht, dass die Bildung hydroxylierter Derivate möglich sei, hat sich bisher nicht bestätigt.

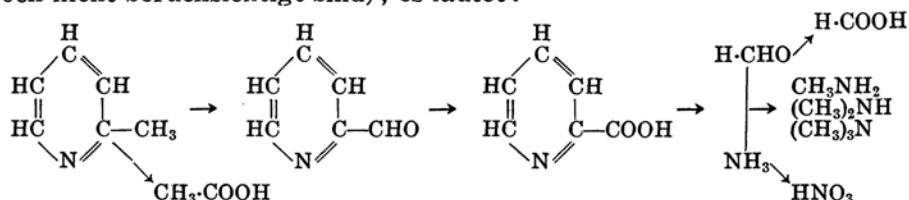
Elektrochemische Oxydation von Picolinsäure.

Da nach obigen Versuchen anzunehmen ist, dass die Abbauprodukte durch weitere Oxydation der Picolinsäure entstanden sind, so haben wir diese Säure zur Kontrolle oxydiert. Die Apparatur und die Elektrolysebedingungen waren dem Vorigen analog.

2.2 gr. Picolinsäure (gereinigt durch mehrmalige Umkristallisation aus Wasser) wurden in 100 ccm 2-n Schwefelsäure gelöst, und bei 20°C. an einer Bleidioxydanode mit der anodischen Stromdichte 0.05 Amp./cm² oxydiert; die Kathode war ein Platinblech, der Katholyt 2-n Schwefelsäure.

Während der Elektrolyse entwichen CO₂ (= 0.6 gr.) und CO. Nach der Elektrolyse behandelten wir den Anolyt in der oben geschilderten Weise und erhielten folgende Produkte: 0.3 gr. Ameisensäure, 0.03 gr. Ammoniak als Salmiak, und kleine Mengen von Mono-, Di- und Trimethylamin, welche, wie in einer frühen Arbeit⁽²⁾ berichtet wurde, durch Kondensation des beim Abbau der Säure gebildeten Formaldehyds mit Ammoniumsulfat entstanden war.

Unter Zusammenfassung aller bisherigen Beobachtungen kann man einstweilen ein Schema für die elektrochemische Oxydation des Picolins aufstellen, (wobei die letzten Stufen Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd noch nicht berücksichtigt sind); es lautet:



(1) Ladenburg, *Ber.*, **22** (1889), 2583.

(2) Dieses Bulletin, **7** (1932), 28.

Herrn Kazuo Yamato sei an dieser Stelle für ihre bei dieser Arbeit geleistete Hilfe bestens gedankt.

Zusammenfassung.

(1) Bei der elektrochemischen Oxydation von Picolin an der Bleidioxyd-anode in verdünnter Schwefelsäure wurden die folgenden Oxydationsprodukte erhalten: eine grosse Menge von Picolinsäure, kleinere Mengen von Ameisensäure, Essigsäure, Ammoniak, Salpetersäure, Picolilalkin, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd.

(2) Pikolinsäure wurde bei den gleichen Bedingungen wie bei der Oxydation von Picolin elektro-oxydiert, und ergab auch Ameisensäure, Ammoniak und Formaldehyd, welch letzteres durch sofortige Kondensation mit Ammoniak Methylamin und seine Verwandten bildete.

Dadurch wurden die Beziehungen zwischen Picolin und seinen Abbauprodukten bei der elektrochemischen Oxydation aufgeklärt.

Yokohama Technische Hochschule, Yokohama.
