

DAS VERHALTEN DES PYRIDINRINGES BEI DER ELEKTROCHEMISCHEN OXYDATION.

IV. PIPERIDIN.

Von Moriaki YOKOYAMA und Kadzuo YAMAMOTO.

Eingegangen am 5. August 1933. Ausgegeben am 28. Oktober 1933.

Das Piperidin, dessen Ring aus fünf CH_2 -Gruppen und einer NH -Gruppe besteht, lässt sich als Cyclohexan auffassen, in dessen Ring eine CH_2 -Gruppe durch die Iminogruppe ersetzt ist.

Denkt man sich analoger Weise eine Methingruppe des Benzols durch N ersetzt, so kommt man zum Pyridin, welches dem Benzol an Beständigkeit kaum nachsteht.

Das Verhalten des Pyridins⁽¹⁾ bei der elektrochemischen Oxydation ist bereits früher Gegenstand einer Untersuchung gewesen. Vor kurzem hat der eine von uns die elektrochemische Oxydation des Cyclohexans⁽²⁾ und seiner Derivate durchgeführt. Dabei wurde der Oxydationsverlauf des Cyclohexans bei der Elektrolyse mit dem des Benzols verglichen und grosse Unterschiede in Bezug auf den Reaktionsmechanismus gefunden; im grossen und ganzen wurde beobachtet, dass das Cyclohexan viel beständiger als das Benzol gegenüber anodischer Einwirkung ist. Auf Grund dieser Verhältnisse liessen sich auch für die Elektrolyse des Pyridins und Piperidins Analogien vermuten.

Denn es drängt sich auch hier die Frage auf, wie der Einfluss der Durchhydrierung des Kernes ist und ob die Verhältnisse denen der hydrierten Benzol-Körper gleichen.

Beschreibung der Versuche.

Der Anolyt wurde in Anlehnung an unsere frühere Arbeit aus 5.15 gr. Piperidin (Kahlbaum; Sdp. 108°C.; $D_4^{25} = 0.8586$.) und 100 cm³ 2-N Schwefelsäure zusammengesetzt. Die Oxydation erfolgte in einer Tonzelle; als Anode diente ein Bleiblech, als Kathode ein Pt-Blech, welches die Tonzelle umgab. Die Stromdichte betrug 0.05 Amp./cm², die Strommenge 13 Amp.-Std. (für die Umwandlung von 1 gr. Piperidin in C₅H₈O₄ sind theoretisch 2.02 Amp.-Std. erforderlich). Die Dauer eines Versuches betrug etwa 6.5 Stunden.

Während der Elektrolyse wurde der Anolyt kräftig gerührt; die Temperatur wurde bei ca. 22°C. gehalten.

A. Die gasförmigen Produkte. Zur Analyse der im Anodenraume entwickelten Gase verfahren wir möglichst sorgfältig nach der bei der elektrochemischen Oxydation von Pyridin⁽³⁾ erwähnten Methode.

In folgender Uebersicht sind nun die Ergebnisse der Gasanalyse zusammengestellt. Die Gasvolumina wurden darin auf 0°C. und 760 mm Druck reduziert.

In dieser Figur sind die Kurven eingetragen, die die Resultate der Gasanalysen wiedergeben.

Es fällt auf, dass die Stromausbeute bez. auf den in der Zelle verbrauchten Sauerstoff nach Durchsendung einer Strommenge von 2 Amp.-

(1) M. Yokoyama u. K. Yamamoto, dieses Bulletin, **7** (1932), 28.

(2) M. Yokoyama, dieses Bulletin, **8** (1933), 71.

(3) M. Yokoyama u. K. Yamamoto, dieses Bulletin, **7** (1932), 28.

Tabelle 1.

Anode: Bleidioxyd; Temperatur: 22°C.;
Stromstärke: 2 Amp.; Stromdichte: 0.05 Amp./cm²

Std.	Sauerst. Coulom. (ccm)	Menge der aufgefängene Gase				Auf- genomm. O ₂ (ccm)	Strom- ausbeute (%)
		Ges. Vol. (ccm)	CO ₂ (ccm)	O ₂ (ccm)	CO (ccm)		
0.5	73.5	26.9	5.9	21.0	—	52.5	71.5
1	73.7	31.7	13.6	17.8	0.3	55.7	75.9
2	73.5	44.7	14.62	29.8	0.3	43.7	59.5
3	73.6	45.0	14.0	30.7	0.3	42.9	58.3
4	73.3	47.0	14.4	32.2	0.4	41.1	56.8
5	73.7	46.4	14.9	31.0	0.5	42.7	58.0
6	73.3	47.9	16.5	30.8	0.6	42.5	57.9

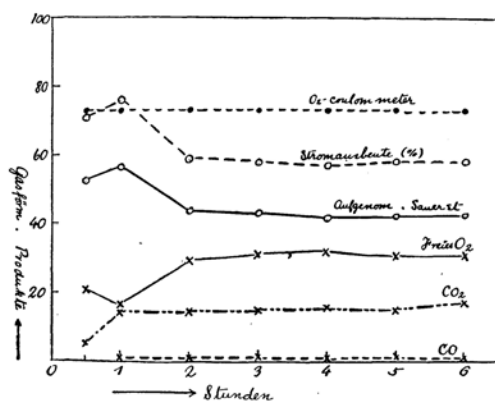


Fig. 1.

Std. (ca. 1.5 F/mol.) einen Optimalpunkt, dessen Lage bei etwa 75.9% ist, erreicht. Demgemäss fällt bei längerer Dauer der Elektrolyse die Ausbeute der Oxydation wieder und nach 2 Stunden (3 F/mol.) bleibt sie fast konstant (bei etwa 56%). Eine andere Kurve gibt den zeitlichen Verlauf der CO₂-Entwicklung wieder.

Die CO₂-Entwicklung steigt bis zu einem Maximalwert an und bleibt dann annähernd konstant. Es lässt sich also daraus schliessen, dass im Verlauf der Elektrolyse eine besonders leicht oxydable Substanz gebildet wird, deren Konzentration zunächst stark ansteigt und später wieder fällt.

B. Die sauren Elektrolysenprodukte. (1) *Ameisensäure*. Nach dem Unterbrechen der Elektrolyse wurde der fast farblose Anolyt zu-

nächst mit Aether mehrmals (etwa 10 Mal) ausgeschüttelt. Nach Verdunsten der ätherischen Lösung blieb eine stechend riechende, gelblich gefärbte Flüssigkeit zurück, die jeweils von einer Parallelversuchsreihe zusammengesammelt wurde (etwa 5 gr. aus 10 Elektrolyten). Zunächst wurde durch Destillation eine Fraktion erhalten, die gegen Lackmus sauer reagierte und deren Sdp. für 755 mm Druck bei 101.0°C. lag (Ausbeute 1.8 gr.). Das Produkt wurde mit BaCO₃ behandelt und das erhaltene Bariumsalz von überschüssigen BaCO₃ abfiltriert.

Die Analyse des Bariumsalzes lieferte folgende Zahlen:

Anal.: 0.2165 gr. gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0.2209 gr. BaSO₄.
Gef.: 60.04%.
Ber. für (CHO₂)₂Ba: 60.42 %.

(2) *Bernsteinsäure*. Der Rückstand von der Destillation erstarrte teilweise krystallinisch; die Kryställchen wurde zuerst mit Benzol behandelt. Aus der in Benzol schwer löslichen Masse (etwa 2.0 gr.) wurde nach dem Umkrystallisieren aus Aether eine Substanz vom Smp. 181°C. erhalten, die sich als Bernsteinsäure erwies (Smp. des käuflichen Präparates 183°C.).

Anal.: Subst. = 0.2265; CO₂ = 0.3359; H₂O = 0.1683 gr.
Gef.: C = 40.44; H = 5.80%.
Ber. für C₄H₆O₄: C = 40.66; H = 5.13%.

(3) *Glutarsäure*. Aus dem Benzolauszug wurde Glutarsäure (etwa 0.5 gr.) vom Schmelzpunkt 97°C. erhalten; der Mischschmelzpunkt mit einem käuflichen Präparat (von Kahlbaum) ergab keine Erniedrigung.

Anal.: Subst. = 3.053; CO₂ = 5.325; H₂O = 1.652 mg.
Gef.: C = 45.42; H = 6.01%.
Ber. für C₅H₈O₄: C = 45.43; H = 6.05%.

(4) *δ-Aminovaleriansäure*. Die mit Aether extrahierte Lösung des Anolyten wurde zunächst mit Bariumkarbonat vorsichtig neutralisiert und dadurch von Schwefelsäure vollständig befreit. Die so erhaltene filtrierte Lösung wurde im Vakuum destilliert, wobei der Aufnahmekolben mit einer geeigneten Menge von ca. 1-N HCl-Lösung beschickt wurde um flüchtige Basen abzufangen.

Der bräunlichgefärbte syrupartige Rückstand der Vakuumdestillation ergab mit Triketohydratlösung eine Blaufärbung⁽⁴⁾.

(4) Rosenthaler, „Der Nachweis organischer Verbindungen,“ II. Auflage, S. 602.

Demzufolge konnten wir auf die Entstehung einer Aminosäure schliessen. Zur Isolierung der Aminosäure trugen wir den Rückstand der Vakuumdestillation in Aether-Alkohol ein. Dabei entstand eine weisse nicht krystallinische Fällung, die mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure in Vakuum getrocknet wurde.

Die erhaltenen etwas hygroskopischen Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisiert und zeigten einen Schmelzpunkt von 157–158°C. Der Körper erwies sich als δ -Aminovaleriansäure. (Ausbeute 0.95 gr. 13.6% der Theorie.).

Anal.: Subst. = 0.3102; CO_2 = 0.5810; H_2O = 0.2699 gr.

N_2 = 59.06 cm^3 .

Gef.: C = 51.09; H = 9.67; N = 11.90%.

Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$: C = 51.24; H = 9.39; N = 11.95%.

(5) *δ -Aminovalerianaldehyd.* Schon kurz nach Stromschluss entnahmen wir mit einer Pipette 1 ccm des Elektrolyten und versetzten die nach sorgfältiger Neutralisation mit Natriumkarbonat erhaltene Lösung mit einer durch schweflige Säure entfärbten Fuchsinlösung; nach Zufügung einiger Tropfen Kali entstand eine rote Farbe. Damit sowohl, wie durch andere Reaktionen war die Gegenwart eines Aldehyds, nämlich des δ -Aminovalerianaldehyds, erwiesen, der jedoch bisher nicht isoliert werden konnte.

(6) *Ammonia.* Das Destillat der Vakuumdestillation wurde im Vakuum bis zur vollständigen Trockene zur Befreiung von der geringen Menge unveränderten Piperidinchlorhydrats⁽⁵⁾ eingedampft. Wir erhielten dabei eine kleine Menge einer weissen, nadelförmig krystallinischen Masse. Diese lieferte mit Platinchlorid eine orangegelbe Fällung, die keinen definierten Schmelzpunkt hatte und sich als aus Ammoniumchloroplatinat bestehend erwies.

Anal.: Subst. = 0.2305; Pt = 0.1004 gr.

Gef.: Pt = 43.55%.

Ber. für $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$: Pt = 43.96%.

Die Aenderung des P_H im Verlauf der Elektrolyse. Um die Frage des Reaktionsmechanismus weiter klarzustellen, untersuchten wir nun, wie sich das P_H des Elektrolyten im Verlauf der Elektrolyse ändert.

Zu diesem Zwecke musste natürlich die Zusammensetzung des Elektrolyten geändert und genau definiert werden, um die Pufferwirkung der Reaktionsprodukte zu vermeiden.

Eine wässrige Lösung von 2.57 gr. Piperidin wurde mit verdünnter Schwefelsäure sorgfältig neutralisiert und nach Zufügung eines Tropfens Schwefelsäure mit Wasser genau auf 200 ccm verdünnt, wobei sich ein P_H von 3~4 ergab.

(5) Ausbeute: 2.1 gr.

Diese Flüssigkeit wurde als Elektrolyt direkt verwendet und ohne Diaphragma elektro-oxydiert. Die Bedingungen der Elektrolyse waren im allgemeinen dieselben wie bisher, mit Ausnahme folgender Abänderungen.

Als Kathode diente ein kurzes Platindrähtchen, damit eine Reduktion an der Kathode möglichst vermieden wurde.

Die Temperatur wurde stets bei 50°C. gehalten. Zur P_H -Messung benutzten wir eine Chinhydron-Elektrode und entnahmen dem Elektrolyten für jede Einzelmessung 1 ccm Flüssigkeit⁶⁾.

Wir haben unsere Versuche tabellarisch zusammengefasst.

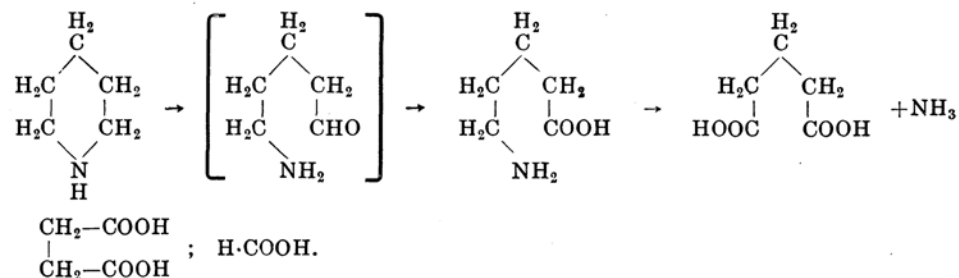
Tabelle 2.

Std.	—	0.25	0.5	1	2	3	4	5	6
P_H	3.21	3.08	2.89	2.77	2.39	2.28	2.18	2.11	2.03

Aus der Tabelle ergibt sich, dass das P_H in ersten Stadium der Elektrolyse rasch abnahm. Es zeigt sich dadurch, dass schon kurz nach Stromschluss eine Säure in ziemlich erheblicher Menge entstehen muss. Somit lässt sich die Ansicht vertreten, dass das als erstes entstehende Oxydationsprodukt (wahrscheinlich δ -Aminovalerianaldehyd) wohl nur eine sehr geringe Existenzfähigkeit hat, und sogleich weiter zu einer Säure oxydiert wird.

Der Befund, dass die Wasserstoffionen-Konzentration gleich zu Beginn der Elektrolyse stark steigt, ist somit befriedigend erklärt. [Daher ist es auch schwierig eine derartige Substanz aus dem Elektrolyten (S. 308) zu isolieren.]

Unter Zusammenfassung aller Beobachtungen lässt sich einstweilen folgendes vorläufige Schema für den Oxydationsverlauf am Piperidin aufstellen (wobei die letzten Stufen bis zum Kohlendioxyd nicht berücksichtigt sind) ; es lautet



(6) Durch Blindversuche untersuchten wir den Einfluss des im Elektrolyten gelösten Kohlendioxyds, das im Verlauf der Elektrolyse entstand, auf das P_H , und kamen zu dem sicheren Ergebnis, dass die Aenderung des P_H durch Auflösung von CO_2 zu vernachlässigen ist.

Bei der Oxydation des Piperidins findet eine Ringsprengung an der -NH-Gruppe statt, da die oxydative Wirkung an der schwächsten Stelle eingreift.

Diese Reaktion erinnert lebhaft an die von R. Wolffenstein⁽⁷⁾ über die Oxydation des Piperidins mit Peroxyverbindungen durchgeführten Versuche: auch von ihm wurde als eines der Ringsprengungsprodukte der δ -Aminovalerianaldehyd isoliert.

Wie wir schon eingangs erwähnt haben (S. 306), wird die Oxydationsfähigkeit des Benzols an der Anode, wenn es durch Aufnahme von Wasserstoff bis zur Sättigung in das Cyclohexan umgewandelt wird, ausserordentlich stark herabgesetzt.

Beim Vergleich des Verhaltens von Piperidin mit dem von Pyridin finden wir gerade das umgekehrte Verhältniss. Das als 6-fach hydriertes Pyridin aufzufassende Piperidin zeigt eine wesentlich geringere Stabilität als das Pyridin und lässt sich leicht in Nachbarschaft des N-Atoms aufsprengen.

Ueber den bedeutenden Unterschied, der sich hier zwischen der Beständigkeit eines gesättigten isocyclischen 6-Ringes und der eines entsprechenden, in dem ein C-Atom durch N ersetzt ist, zeigt hat, hoffen wir noch Gelegenheit zu haben an Hand weiterer Untersuchung die Diskussion fortzusetzen.

Herr Prof. Dr. Shigeru Komatsu sei an dieser Stelle für seine freundlichen Ratschläge bei dieser Arbeit herzlichst gedankt.

Zusammenfassung.

(1) Bei der elektrochemischen Oxydation von Piperidin an der Bleidioxidanode in verdünnter Schwefelsäure wurden die folgenden Oxydationsprodukte erhalten: δ -Aminovaleriansäure, Bernsteinsäure, Ammonia, Glutarsäure, Ameisensäure, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd. Auch die Existenz des δ -Aminovalerianaldehyds konnte wahrscheinlich gemacht werden.

(2) Während der Elektrolyse wurde der kinetische Verlauf der Gasabscheidung an der Anode analytisch verfolgt.

(3) Durch Messung der während der Elektrolyse unter geeigneten Bedingungen auftretenden P_H -Änderungen konnten weitere Anhaltspunkte für den Reaktionsverlauf gewonnen werden.

Technische Hochschule zu Yokohama.

(7) Ber. 25 (1892), 2777.