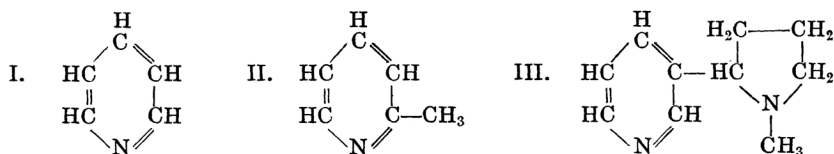


DAS VERHALTEN DER PYRIDINGRUPPE BEI DER ELEKTROCHEMISCHEN OXYDATION. III. NICOTIN.

Von Moriaki YOKOYAMA.

Eingegangen am 28. Januar 1932. Ausgegeben am 28. April 1932.

Die Oxydation des Nicotins mit den üblichen chemischen Agentien ist bereits von einigen Forschern⁽¹⁾ durchgeführt worden, aber, soviel wir aus der Literatur entnehmen konnten, wurde das Nicotin (III) bisher noch nicht der Einwirkung des anodischen Sauerstoffs unterworfen. Nachdem nun in neuerer Zeit von uns die elektrochemische Oxydation von Pyridin⁽²⁾ (I) und α -Methyl-Pyridin⁽³⁾ (II) näher untersucht worden war, schien es uns besonders interessant, das Verhalten des Nicotins gegenueber dem Anodensauerstoff kennen zu lernen.



Beschreibung der Versuche.

4 cm³ Nicotin (Kahlbaum; sp. Gew. 1.0111) wurden in 175 cm³ 2-N. Schwefelsäure gelöst, und in einem Tondiaphragma an einer cylindrischen voroxydierten Bleianode mit 0.04 Amp./cm² anodischer Stromdichte unter starker Rührung oxydiert, wobei die Temperatur durch äussere Kühlung bei ca. 20°C. gehalten wurde. Die Kathode, ein Platinblech in 2-N. Schwefelsäure, umgab das Tondiaphragma. Die durchgeführte Strommenge betrug 16 F/Mol.

Der Anolyt färbte sich erst violett und wurde nach dem Durchsenden von etwa 8 F/Mol tiefrot. Aber die Farbe verblasste allmählich wieder während des weiteren Verlaufes der Elektrolyse; bei längerer Elektrolyse wurde der Anolyt schliesslich farblos.

-
- (1) Weidel, *Ann.*, **165** (1873), 328; Laiblin, *Ann.*, **196** (1879), 129; Cahour u. Etard, *Bull. Soc. Chim.*, [2], **34** (1880), 449; Blau, *Ber.*, **27** (1894) 2535; Pinner u. Wolfenstein, *Ber.*, **24** (1891), 61; Pictet, *Chem. Centr.* 1898 II, 677; Winterstein, *Z. Physiol. Chem.*, **100** (1917), 181.
 (2) Yokoyama und Yamamoto, dieses Bulletin, **7** (1932), 28.
 (3) Yokoyama, *ibid.*, **7** (1932), 69.

A. Die gasförmigen Reaktionsprodukte: Um ein Bild von der Art und dem Verlauf des Oxydationsprozesses zu erhalten, analysierten wir die in dem Anodenraum entwickelten Gase während der Elektrolyse nach der bei der elektrochemischen Oxydation von Pyridin erwähnten Methode⁽¹⁾ möglichst sorgfältig. Die folgende Tabelle zeigt einen typischen Versuch.

Table 1.

Stunden	Sauerstoff-coulom. (ccm.)	Anodengas (ccm.)	Prozente der aufgefangenen Gase (ccm.)			Stromausbeute (%)
			CO ₂	CO ₂	CO	
0.5	79.8	7.8	30.8	61.8	7.7	94.2
1	81.9	11.7	89.8	5.1	5.1	99.5
1.5	78.8	19.2	84.4	4.7	10.9	98.9
2	80.1	23.8	84.4	7.3	8.3	97.8
2.5	80.7	43.5	81.4	13.1	15.5	93.7
3	80.7	51.6	78.5	18.0	3.5	88.5
3.5	84.0	61.8	73.0	25.3	1.7	81.5
4	81.0	62.7	63.1	32.0	4.9	75.3
5	81.3	68.4	46.5	44.8	8.7	62.3
6	82.5	75.0	33.2	50.1	6.7	54.7
7	81.3	79.8	23.2	56.0	20.3	45.7

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, werden Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd erhalten und die Stromausbeute ist am Anfang fast theoretisch, sinkt aber im Verlauf der Elektrolyse ziemlich schnell. Aus diesen analytischen Daten kann man vielleicht so folgern, dass der Pyrrolidinring in der Nicotinmolekel zuerst aufgespalten wird. In dem Masse, wie sich dieser leichter oxydierbare Teil in den Molekeln verringert, geht der Verbrauch an elektrolytisch entwickeltem Sauerstoff zurück.

B. Die in Aether leicht löslichen Produkte: Nach beendeter Elektrolyse wurde der Anolyt unmittelbar mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung hinterliess nach Entfernung des Aethers eine nach Ameisensäure riechende, gelb gefärbte Flüssigkeit. Nach dem Abdestillieren der Ameisensäure (Ausbeute: 0.03 gr. als Bariumformiat für einen Versuch) erstarrte die Flüssigkeit des Aetherrückstandes zu Krystallnadeln. Diese wurden auf Ton von anhaftenden Verunreinigungen (gelbliches Harz) befreit.

(1) Ibid.

Die Ausbeute war sehr gering; 0.035 gr. aus drei Einzelversuchen. Diese Substanz konnte durch zweimalige Umkrystallisation aus Wasser in weissen Tafeln erhalten werden. Die Krystalle reagierten sauer, zeigten sich leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, färbten sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid gelbrot mit gelbgrüner Fluoreszenz, und schmolzen bei 131°C. Auf Grund dieser Beobachtungen muss der Stoff als Malonsäure betrachtet werden.

C. Die mit Wasserdampf flüchtigen Produkte: Die mit Aether extrahierte Lösung des Anolyten wurde hierauf mit Bariumcarbonat gegen Lackmus zur Abscheidung der Sulfationen neutralisiert. Das Filtrat vom Bariumsulfat und überschüssigen Bariumcarbonat wurde im Vakuum und im Stickstoffstrom zur Trockne eingedampft; die Vorlage enthielt zwecks Aufnahme der flüchtigen Gase etwa 100 cm³ verdünnter Salzsäure. Das Destillat wurde wieder zur Trockne eingedampft; es wurden so 0.83 gr. salzsaures Salz erhalten. Wir haben die Salze zunächst mit Goldchlorid versetzt, um so das unverändert gebliebene Nicotin abzuscheiden. Die hellgelbe Goldfällung, aus Wasser weiter umkrystallisiert, schmolz bei 192°C.⁽¹⁾

Aus den Mutterlaugen dieser Fällung liess sich beim Einengen kein einheitliches Produkt mehr abscheiden. Wir haben daher aus dieser Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff das Gold entfernt und die so wieder erhaltenen salzsauren Salze mit Platinchlorid versetzt; auf diese Weise gelang es uns, eine geringe Menge von Ammoniak im Form von Platinsalmiak (Ausbeute 0.15 gr. für einen Versuch) abzutrennen. Nach der Platinfällung haben wir wieder die Goldfällung durchgeführt, indem wir nach der Entfernung des Platins mit Schwefelwasserstoff die wieder erhaltenen salzsauren Salze mit Goldchlorid versetzten. So erhielten wir schliesslich gelbe nadelförmige Krystalle, die sich als Methylamingoldchlorid (Ausbeute: 0.4 gr. für einzelne Versuche) erwiesen, dessen Analyse nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum folgende Werte ergab.

0.1022 gr. Subst. gaben nach Glühen 0.0542 gr. Au. Gef.: Au = 53.03 % .
Ber. für CH₆NCl₄Au: Au = 53.14 % .

Das bei der Neutralisation von Schwefelsäure im Anolyt mit Bariumcarbonat entstandene Bariumsalz wurde zunächst mit Salzsäure auf dem Wasserbade behandelt, um überschüssiges Bariumcarbonat und die elektrolytisch entstandenen schwer löslichen dicarbonsauren Bariumsalze im Bariumchlorid zu verwandeln, und abfiltriert. Das Filtrat wurde nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol behandelt. Unter den in Alkohol gelösten Substanzen

(1) Pinner, *Ber.*, **48** (1915), 181.

konnten wir Malonsäure leicht und Oxalsäure mit Wahrscheinlichkeit nachweisen.

D. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Produkte: Der Rückstand vom Eindampfen war eine braune, zähe, harzartige Masse. Diese wurde mit einer kleinen Menge von heissem Wasser aufgenommen; auf diese Weise ging die Hauptmenge in Lösung, während ein wenig amorphe violette Substanz zurückblieb, deren Natur wir bis heute noch nicht infolge der geringen zur Verfügung stehenden Menge identifizieren konnten. Die nach der oben erwähnten Methode erhaltene Lösung wurde bei einer Temperatur von 80°C. mit einer gesättigten Lösung von Kupferacetat versetzt. Nun fiel ein blaugrünes, ziemlich schweres, undeutlich krystallinisches Kupfersalz (Ausbeute: 1.1 gr. für den einzelnen Versuch) aus, das nach dem Erkalten durch Filtration von der Lösung getrennt wurde. Das Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff in der Siedehitze zerlegt und lieferte nach dem Eindampfen eine gut krystallisierende Säure, die nach dem Entfärben mit Tierkohle und mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in farblosen, glänzenden, bei 229°C. schmelzenden Nadeln, welche beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt sublimierten, erhalten wurde.

Von kaltem Wasser wurde sie nicht, von heissem Wasser nur schwer gelöst. Eisenchlorid verursachte in der wässrigen Lösung keine Färbung, erst beim Erwärmen trat die für Nicotinsäure charakteristische Rotfärbung ein. Das Kupfersalz wurde nach dem Trocknen bei 100°C. einer Kupfer-Bestimmung unterworfen.

0.1321 gr. Subst. gaben nach dem Abrauchen 0.0339 gr. CuO.

Gef.: Cu = 20.62 % . Ber. für $(C_6H_4O_2N)_2$ Cu: Cu = 20.51 % .

Die von dem nicotinsauren Kupfer abfiltrierte Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff entkupfert. Das Filtrat wurde in Vakuum im Stickstoffstrom zur Trockne eingedampft zur Entfernung der aus Kupferacetat entstandenen Essigsäure. Es hinterblieb nach dem Eindampfen ein rötlichbrauner Syrup, der in Wasser aufgenommen wurde. Der Lösung dieses Syrups setzten wir nach dem Filtrieren eine kalt gesättigte wässrige Pikrinsäurelösung zu um die darin enthaltene Base in Form des Pikrats abzuscheiden. Anfangs erhielten wir das Pikrat als gelbes Produkt, das in der überschüssigen Base löslich war und daher dickes Oel ergab.

Erst wenn ein Ueberschuss von Pikrinsäure hingefügt wurde, löste sich der Niederschlag nicht mehr auf. Es bildete sich eine harzartige, schmutzigbraune Fällung (P), die sich bei ruhigem Stehen an den Wänden des Becherglases absetzte. Nach dem Einengen der milchigen darüber stehenden Flüssigkeit im Vakuum wurde zunächst braungelb gefärbtes Oel ab-

geschieden, das nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieser Körper, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, stellte gelbe kleine prismatische Nadeln dar, die bei 150°–159°C. schmolzen. Das Pikrat wurde nach dem Trocknen der Analyse unterworfen, die folgende Werte ergab.

Subst. = 0.2836; CO_2 = 0.4304; H_2O = 0.0928 gr. Gef.: C = 41.39; H = 3.66 %.

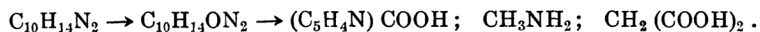
Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{15}\text{N}_8$: C = 41.50; H = 3.17 %.

Nach diesen Beobachtungen handelt es sich wahrscheinlich um das Oxynicotin von Pinner und Wolffenstein.⁽¹⁾ Ueber die Natur des oben geschilderten, bräunlichgelben, amorphen Pikrats (P), dessen Schmelzpunkt 63°–68°C. war, konnten wir bis jetzt wegen Substanzmangels keine klare Vorstellung gewinnen.

Zur Kontrolle haben wir Pyridin- β -carbonsäure elektrolytisch oxydiert, da nach obigen Versuchen anzunehmen ist, dass die Abbauprodukte durch weitere Oxydation der Nicotinsäure entstanden sind. Wie bei der elektrochemischen Oxydation von Pyridin- α -carbonsäure⁽²⁾ erwähnt wurde, haben wir auch bei der Oxydation von Pyridin- β -carbonsäure Kohlendi- und monoxyd, Ameisensäure, Ammoniak, ein wenig Salpetersäure und kleine Menge von Mono-, Di- und Trimethylamin erhalten.

Schlussfolge.

Die elektrochemische Oxydation des Nicotins in verdünnter Schwefelsäure lieferte also hauptsächlich neben harzigen Produkten das oben erwähnte Oxynicotin, und bei der weiterer Oxydation dieses letzteren Nicotinsäure, Methylamin und Malonsäure. Der Haupt-verlauf der elektrochemischen Oxydation liess sich durch nachstehende Formeln wiedergeben.



Zusammenfassung.

(1). Bei der elektrochemischen Oxydation des Nicotins an der Bleidioxylanode in verdünnter Schwefelsäure wurden die folgenden Oxydationsprodukte erhalten: Ameisensäure, Malonsäure, Nicotinsäure, Oxynicotin, Methylamin, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und wahrscheinlich Oxalsäure.

(1) *Ber.*, **28** (1895), 460; **34** (1901), 2412.

(2) *Dieses Bulletin*, **7** (1932), 71.

(2). Nicotinsäure wurde bei den gleichen Bedingungen wie bei der Oxydation des Nicotins elektrochemisch oxydiert, und ergab Ameisensäure, Ammoniak, CO_2 , CO und kleine Mengen von Mono-, Di- und Trimethylamin.

(3). Der kinetische Verlauf der Gasabscheidung an der Anode während der Elektrolyse wurde analytisch verfolgt.

Technische Hochschule, Yokohama.
