

Das Verhalten des Pyridinringes bei der Elektrochemischen Oxydation. V. Chinolin.

Von Moriaki YOKOYAMA und Kazuo YAMAMOTO.

(Eingegangen am 8. Dezember 1942.)

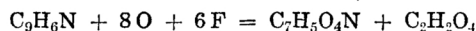
In früheren Untersuchungen haben wir berichtet, wie sich eine Reihe von Verbindungen, die sich vom Pyridinkerne ableiten, an der Anode bei der elektrochemischen Oxydation verhält. Die untersuchten Substanzen waren Pyridin⁽¹⁾, Nicotin⁽²⁾, Picolin⁽³⁾ und Piperidin⁽⁴⁾. Wir hatten uns von der Absicht leiten lassen festzustellen, welche Unterschiede zwischen dem Benzol- und Pyridinkerne, d.h. durch den Eintritt der $-N=$ Gruppe an Stelle einer $-CH=$ Gruppe in den 6-Ring im Verhalten bei der elektrochemischen Oxydation in Erscheinung treten. Der Vergleich der beiden Kerntypen des Benzol- und Pyridinrings wurde von uns bisher an der Einzelindividuen vorgenommen, einerseits durch die elektrochemische Oxydation des Benzolkernes, andererseits durch die des Pyridinkernes. Es erhebt sich die Frage, wie sich ein Körper, der sowohl den Benzol-, wie den Pyridinkern besitzt, unter den Einwirkung der elektrochemischen Oxydation verhält. Zur Prüfung dieser Frage haben wir es unternommen das Chinolin zu elektro-oxydieren.

Arbeiten über die chemische Oxydation des Chinolins liegen in der Literatur in grösser Häufigkeit vor, wobei in einer Anzahl der Fälle hauptsächlich Chinolinsäure genommen wurde, aber auch die Entstehung der *o*-Nitrozimmtsäure—die bei der Abspaltung des Benzolkernes unter geeigneten Oxydationsbedingungen entsteht—beobachtet wurde; Dichinolyl und Chinolinsäure sind als weitere sekundäre Oxydationsprodukte angegeben worden. Es war daher interessant zu untersuchen, an welchem Teil des Chinolinmoleküls der elektrooxydative Abbau verlaufen würde.

Experimentelles.

Die Lösung wurde bereitet, indem 5.5 g (Kahlbaum, Sdp. 248°C, d_4^{25} 1.095) in 100 ccm N-Schwefelsäure gelöst wurden. Sie wurde als Anolyt in eine Tonzelle gegeben, während sich ausserhalb der Tonzelle als Katholyt N-Schwefelsäure befand. Ein voroxydiertes Bleiblech war Anode, ein Platinblech, das das Diaphragma umgab, Kathode. Wir oxydierten mit 0.05 a/cm² anodischer Stromdichte. Die Strommenge betrug 16 F/mol und wurde nach folgender Gleichung berechnet:

-
- (1) M. Yokoyama und K. Yamamoto, dies Bulletin, **7**(1932), 28.
 - (2) M. Yokoyama, *ibid.*, **7**(1932), 103.
 - (3) M. Yokoyama, *ibid.*, **7**(1932), 69.
 - (4) M. Yokoyama und K. Yamamoto, *ibid.*, **8**(1933), 306.
 - (5) Skraup, *Monatsh.*, **2**(1881), 147; Hoogenwerf van Dorp, *Rec. trav. chim.*, **1**(1882), 107; v. Georgievics, *Monatsh.*, **12**(1891), 312.



Die Temperatur wurde durch äusseres Erwärmen auf 30°–35°C gehalten und der Anolyt stark durchgerührt.

Der Elektrolyt färbte sich erst gelb, wurde nach dem Durchsenden von 2F pro Mol rotgelb und nach 4F (entsprechend dem doppelten Betrag der für das Eintreten eines Sauerstoffatoms in das Chinolinmolekül berechneten Strommenge) fast rotbraun. Im Verlauf der Elektrolyse beobachteten wir keinerlei Entstehung von Fällungen oder gar krystallinischen Körpern.

Wir erhielten etwas Harz, wenn wir den Elektrolyten über Nacht ruhig stehen liessen⁽⁶⁾; das entstandene Harz wurde abfiltriert, und dann das Filtrat zehnmal mit viel Äther extrahiert, wobei die in Äther löslichen Substanzen ausgezogen wurden. Diese Extrakte lieferten nach dem Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels eine geringe Menge eines kristallinen Produkts; daneben war noch etwas sauer reagierende Flüssigkeit (Ameisensäure) nachweisbar.

Nach der Entfernung der in Äther löslichen Produkten, neutralisierten wir möglichst sorgfältig mit Natriumcarbonat, wobei sich ein harziger Niederschlag in kleiner Menge bildete. Nach der Filtration des Harzes wurde das bei der Elektrolyse unverändert gebliebene Ausgangsmaterial, Chinolin, und etwas Ammoniak, das als Abbauprodukt des Chinolins entstanden war, mit Wasserdampf abgeblasen. Das im Kolben zurückbleibende Produkt war eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche zunächst durch Abdampfen von Wasser auf etwas 150 ccm eingengt wurde. Zu dieser bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibenden Flüssigkeit wurde gesättigte Lösung von Kupferacetat gegeben, und hierbei die Bildung eines amorphen, harzartigen Niederschlags beobachtet, der sofort durch Filtration entfernt wurde. Auf weiteren Zusatz von Kupferacetatlösung und gleichzeitigen schwaches Erwärmen erhielten wir eine ultramarin gefärbte Fällung. Nach der Zersetzung dieses Kupfersalzniederschlags mit Hilfe von Schwefelwasserstoff wurde Chinolinsäure gewonnen. Der Mutterlauge der Chinolinsäure liess sich die im Laufe der Reaktion aus dem im Chinolin enthaltenen Stickstoff entstandenen Salpetersäure nachweisen.

Nach Durchgang einer geringen Strommenge (etwa 2–3 F/mol) färbte sich der Elektrolyt gelb. Wir entnahmen einige Tropfen des Elektrolyten, gaben davon auf etwas gekörntes Kupferoxyd und hielten es in die völlig entleuchtete Flamme eines Bunsenbrenners. Zunächst leuchtete die Flamme auf, dann trat bald darauf die charakteristische Grünfärbung ein. Hierbei ist natürlich nicht an einem Gehalt von Halogenid zu denken. Nach Nölting und Frantzen⁽⁷⁾ sind jedoch auch einzelne halogenfreie Körper der Oxychinolinreihe imstande, mit Kupferoxyd in die Flamme gebracht, diese grün zu färben. Diese Beobachtung liess auf die Entstehung des 8-Oxychinolins schliessen.

(6) Die sofortige Behandlung der Anodenflüssigkeit ist nicht zu empfehlen, da sonst stets ein unbekannter Stoff, der als Produkte Verunreinigung begleitet, was die Aufarbeitung sehr unangenehm macht.

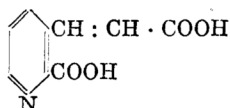
(7) *Ber.*, 23 (1890), 3664.

Identitätsreaktionen.

1. In Äther lösliche Produkte: Es wurden jeweils die Extraktionsprodukte von 20 Einzelversuchen zusammen der Aufarbeitung unterzogen. Nach der Entfernung des Äthers und Umkristallisation aus Alkohol erhielten wir ein schön weiss kristallisierenden Körper (mikroskopische Nadeln), der scharf bei 192°–193°C. unter gleichzeitiger Zersetzung schmolz, und die Zusammensetzung $C_9H_7O_4N$ besaßen. Gefunden: C, 56.06, 56.01; H, 2.64, 2.87; N, 7.05%. Berechnet für $C_9H_7O_4N$: C, 55.96; H, 3.65; N, 7.26%.

Die Substanz enthielt also Stickstoff, reagierte sauer und löste sich leicht in Alkohol, Wasser und Äther. Doppelte Bindung wurde entweder in schwach alkalischer Lösung unter Zusatz von ein wenig Permanganatlösung, oder in essigsaurer Lösung mit Hilfe von Brom nachgewiesen.

Analyse und Eigenschaften des Körpers stehen mit der Formel⁽⁸⁾ im Einklang



2. Chinolinsäure: Das nach der Zersetzung des Kupfersalzes erhaltene rohe Produkt wurde aus Alkohol umkristallisiert; der Schmelzpunkt der erhaltenen Kristalle lag bei 195°C. wobei unter CO_2 -Abspaltung eine Umwandlung in Nikotinsäure eintrat, die ihrerseits wieder bei 230°C. schmolz.

Analyse des bei 100°C. bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Kupfersalzes 0.2711 g Subst. gaben 0.0992 CuO. Gefunden: Cu, 29.23%. Berechnet für $C_7H_3O_4Cu$: Cu, 29.63%.

3. Ferner konnten wir die Entstehung von Ameisensäure, Salpetersäure und Ammoniak nachweisen.

4. Harzartige Produkte: Wir haben uns sehr viel Mühe gegeben, die dunkelbraunroten harzartigen Produkte zu identifizieren; Sie lösten sich weder in Wasser, noch in anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Über 300°C. beginnen sie sich zu zersetzen. Ihre Zusammensetzung war, wie wir fanden, sehr uneinheitlich. Stickstoff konnte in wechselnden Menge nachgewiesen werden. Folgende Zusammenstellung orientiert über die Resultate.

Produkte	Strommenge		
	4 F/mol (gm)	16 F/mol (gm)	32 F/mol (gm)
Harzartige Produkte	1.165	3.16	gering
 $\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$ COOH N	0.022	0.095	—
Chinolinsäure	gering	0.53	gering
8-Oxychinolin ..	deutlich	—	—
Ammoniak	—	0.01	0.02
Salpetersäure	—	—	deutlich
Ameisensäure	gering	0.001	—

(8) Dieser Körper ist in der Literatur noch nicht beschrieben worden, während man die mit der Gruppe $-\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{COOH}$ in α -bzw. γ -Stellung substituierten Pyridinderivate, die der Zimmtsäure in der Benzolreihe entsprechen, bereits kennt. Wir haben die Hoffnung, mit Hilfe der synthetischen Darstellung die Konstitution des Körpers sicherstellen zu können.

Auch hier wurden, wie schon in früheren Arbeiten dieser Art, die an der Anode entwickelten Gase möglichst sorgfältig analysiert. Die quantitative Kontrolle der Anodengase wurde während des ganzen Versuches durchgeführt und bildete ein wichtiges Hilfsmittel für den kinetischen Ablauf der Oxydation.

Tabelle 1 zeigt das ausführliche analytische Ergebnis für die Anodengase.

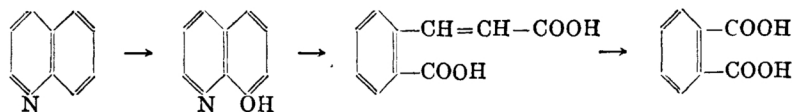
Tabelle 1.

Strom- Menge F/mol	O ₂ -Coulom- eter ccm	Zellen- gas ccm	Entwickelte Gase			Ver- brauch. O ₂ -gas ccm	Strom- aus- beute %
			CO ₂ ccm	O ₂ ccm	CO ccm		
0.5	80.0	8.8	2.3	6.5	—	73.0	91.8
1	79.8	12.1	4.5	5.8	1.8	74.0	92.7
2	80.0	19.5	15.2	3.1	1.2	76.9	92.7
3	79.9	28.4	23.1	2.8	2.5	77.3	96.0
4	79.7	35.5	29.5	3.0	3.0	76.7	96.5
5	80.0	34.6	28.8	3.1	1.6	76.8	96.0
6	79.9	42.2	35.8	4.6	1.8	75.1	94.5
7	80.0	44.4	36.7	6.1	1.6	73.9	92.5
8	79.8	46.4	37.5	7.1	1.8	72.7	91.0

Diskussion der Ergebnisse.

Es ergibt sich direkt aus den Ergebnissen der Gasanalyse, dass der Verbrauch von anodischen Sauerstoff pro Zeiteinheit nicht sehr erheblich schwankt. Wenn man in diesem Zusammenhang die Sauerstoffaufnahme etwa im Falle des Piperidins betrachtet, bei dem wir stark zeitliche Veränderungen in der Oxydierbarkeit fanden, so kann man beim Chinolin darauf schließen, dass jede Abbaustoff ziemlich gleichzeitig oxydabel ist⁽⁹⁾. Es ist auch bemerkenswert, dass die Oxydierbarkeitskurve des Chinolins sich wie eine Resultantskurve von der Oxydierbarkeitskurve beim Benzol⁽¹⁰⁾ und der beim Pyridin⁽¹¹⁾ verhält.

Trotz der schlechten Ausbeuten gestaltet der Versuch, den Oxydationsverlauf nach dem folgendem Schema zu skizzieren



→ Abbauprodukte der Chinolinsäure: HCOOH, NH₃, HNO₃, CO, CO₂.

Wir wollen hiermit die Ergebnisse vergleichen, die bei der elektrochemischen Oxydation des Naphthalins, das in seinem Aufbau dem

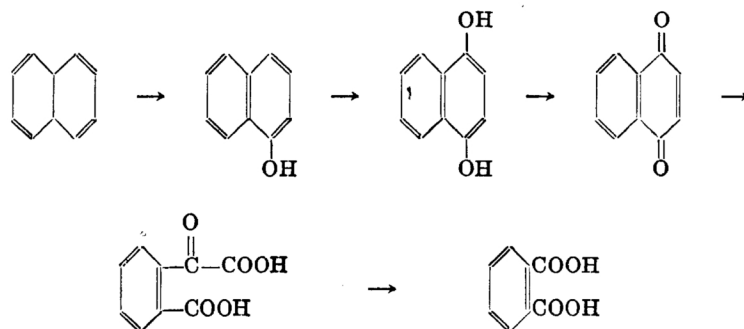
(9) Vgl. Yokoyama, dies Bulletin, 8(1933), 306.

(10) Yokoyama, *ibid.*, 8(1933), 73.

(11) Yokoyama und Yamamoto, *ibid.*, 7(1932), 28.

Chinolin entspricht, gefunden worden sind. Es liegen hierüber mehrere Veröffentlichung vor, unter denen die eingehende Arbeit von K. Ono⁽¹²⁾ besonders hervorgehoben sei. Dass unter der Einwirkung des anodischen Sauerstoffs auf Naphthalin in der ersten Reaktionsstufe α -Naphthol entsteht, hatte der Autor beobachtet.

Folgendes Oxydationsschema fasst die Beobachtungen zusammen, wobei jedoch auf die Kondensationsprodukte zweier Moleküle nicht eingegangen wird. Es lautet:



Wie das Schema zeigt wird bei der Oxydation des Naphthalins die entstehende Monoxyverbindung (α -Naphthol) zur Dioxyverbindung weiter oxydiert, und erst im weiteren nach der Entstehung des entsprechenden Chinolins ein Halbkern des Naphthalins aufgesprengt. Aber dagegen tritt bereits, wie schon erwähnt, beim Oxychinolin, das dem α -Naphthol entspricht, unter der oxydativen Einwirkung des Stroms die Ring-Aufspaltung ein. Dieser Unterschied ist also dadurch bedingt, dass ein Benzolkern des Naphthalinmoleküls durch den Pyridinkern, der sich ja erheblich von dem erstere unterscheidet, ersetzt worden ist. Man kann natürlich sich auch so ausdrücken, dass der Ersatz eines $-\text{CH}=\text{G}$ Gliedes durch $-\text{N}=\text{G}$ so erhebliche Unterschiede hervorgerufen hat.

Die Oxydation des Chinolins an der Anode verläuft, wie wir fanden, in zwei Richtungen: die eine bis zur Abspaltung des Benzolkernes; dies erinnert an die Oxydation mit Permanganat. Als P. Baumgarten und E. Damman⁽¹³⁾ die elektrochemischen Oxydation des Pyridins an Platinanoden in einer Mischung von Schwefelsäure durchführten, konnten sie einen Pyridyl-Pyridiniumsalz isolieren. Wir haben bei unseren Versuchsbedingungen keine entsprechenden Produkte erhalten. Unter geänderten Bedingungen wollen wir jedoch im weiteren untersuchen, ob ähnliche Substanzen eintreten.

Die andere Richtung, in der die Oxydation des Chinolins an der Anode verläuft, ist die Harzbildung. Wir haben im Falle des Pyridins festgestellt, dass intermediär nach Sprengung des Kernes Formaldehydbildung eingetreten ist. Es ist nun durchaus möglich, dass der Pyridinhalbkern des Chinolins in ähnlicher Weise gesprengt wird und mit anderen Spaltprodukten harzartige Produkte bildet.

(12) *J. Chem. Soc. Japan*, **42**(1921), 38.

(13) *Ber.*, **66**(1933), 1633.

Zusammenfassung.

(1) Bei der elektrochemischen Oxydation von Chinolin an der Bleidioxidanode in verdünnter Schwefelsäure wurden folgende Produkte erhalten: 8-Oxychinolin, β -Pyridylacrylsäure- α -carbonsäure, Chinolinsäure, Ameisensäure, Ammoniak, Salpetersäure, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd und Harz von wechselnder Zusammensetzung.

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

Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. S. Komatsu für seine freundliche Anregung und Ratschläge, und der Nippon Gakujutsu Shinkokai (der japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeit) für ihre finanzielle Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Technische Hochschule zu Yokohama.
