

Das Verhalten des Pyridinringes bei der elektrochemischen Oxydation. VI. 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin.

Von Moriaki YOKOYAMA und Kazuo YAMAMOTO.

(Eingegangen am 8. Dezember 1942.)

Vor kurzem haben wir Versuche über die elektrochemischen Oxydation des Chinolins beschrieben und dabei das Ergebnis erhielten, dass durch Ersatz der $-\text{CH}=$ Gruppe durch $-\text{N}=$ in der α -Stellung des Naphthalins ein ziemlich grosser Einfluss auf den anderen Benzolkern ausgeübt wird. Es lässt sich erwarten, dass beim Chinolin auch die Pyridinseite noch aromatischen Charakter des Pyridins besitzt. Wenn man nun diesen aromatischen Charakter des Pyridins beseitigt, erhebt sich die Frage, wie sich der übrigbleibende Benzolrest an der Anode verhalten wird. Zur Prüfung dieser Frage haben wir Versuche über die elektrochemische Oxydation des 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin unternommen, dessen Pyridinseite kein aromatisches Verhalten mehr zeigt.

Beschreibung der Versuche.

Der Elektrolyt bestand aus 5.3 g Tetrahydrochinolin (0.0473 mol) in 100 ccm N-Schwefelsäure und wurde an einer Bleidioxydanode, die in ein verschliessbares Gefäß eintauchte, mit 0.01 a/cm² anodischer Stromdichte oxydiert, wobei ein Platindrätkchen als Kathode diente, und dass Ganze durch äussere Kühlung bei 15°C gehalten wurde. Die Strommenge betrug 10 F/mol, was erfahrungsgemäss in bequemer Grossenordnung lag.

Der Elektrolyt färbte sich zunächst grün und bedeckte sich gleichzeitig mit einem Schaum, der Bierschaum nicht unähnlich war. Nach dem Durchsenden von 3 F/mol wurde er tiefbraun, wobei sich ein starres Harz bildete, nach dessen Abscheidung bis zum Ende der Elektrolyse keine sichtbare Änderung mehr wahrgenommen wurde.

Nach Beendung des Versuches wurde der braun gefärbte Elektrolyt zum Zweck der Aufarbeitung von dem bei der Elektrolyse entstandenen Harze getrennt. Zur Aufarbeitung wurde der Elektrolyte mit Äther ausgezogen und jeweils die aus 5 Einzelversuchen erhaltenen Ätherextrakte vereinigt. Das aus dem Elektrolyten mit Äther extrahierte wurde aus Zweckmässigkeitsgründen zur Behandlung in zwei Portionen A und B geteilt. Die beiden Teile wurden getrennt in folgender Weise aufgearbeitet.

(A) Die ätherische Lösung wurde auf etwa 20 ccm eingeengt und unter gewöhnlichem Druck destilliert. Der Destillationskolben hatte 20 ccm Inhalt, der kleine Kühler war etwa 10 ccm Lang und die Erhitzung wurde in einem Ölbad möglichst sorgfältig vorgenommen. Zwischen 90° und 100°C ging eine geringe Menge Wasser und Ameisensäure über; die andere Flüssigkeit wie sich später zeigte, Propionsäure, folgte bei 140°C. Nach dem Abdestillieren dieser Säure wurde die im Kölbchen verbleibenden Rückstände stark erhitzt, und zwar bis zu einer Temperatur von etwa 300°C. Dabei war die Entstehung eines nebelartigen Pulver zu bemerken, das sich an der Kugel des in dem Kölbchen befindlichen kleinen Thermometers ansammelte und als Oxalsäure erwies. Im Kölbchen verblieb ein beträchtliches Rückstand, der teilweise verkohlte und für weitere Behandlung ungeeignet war.

(B) Aus diesem Anteil wurden kristalline Produkte erhalten. Nach vollständiger Abdampfen des Äthers blieb eine kleine Menge von Kriställchen zurück. Nach Reinigung mit Tierkohle und Trocknen auf Ton erhielten wir schöne Kristalle, die bei 199°C schmolzen und aus Hydrochinon-carbonsäure (Gentisinsäure) bestanden.

Nach Entfernung der in Äther löslichen Produkte aus der Flüssigkeit wurde der Anolyt mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht, um das als Salz gebundene Tetrahydrochinolin in Freiheit zu setzen. Dann wurde sorgfältig ausgeäthert um das unverbrauchte freie Tetrahydrochinolin wegzuschaffen. Das an Na gebundenen organischen Säuren enthaltende Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure vorsichtig zersetzt und dann im Vakuum eingedampft. Die mit Alkohol aus dem Rückstand ausgezogene Lösung wurde in Vakuum Exsikkator eingedunstet. Dabei schieden sich aus der braunen Flüssigkeit fast weisse Kristalle von Maleinsäure⁽¹⁾ aus, die auf Ton abgepresst und aus Wasser unter Anwendung von Tierkohle umkristallisiert wurden. Die Kristalle schmolzen bei 131°C. Bei einigen Elektrolyten, die sehr lange der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt waren, liess sich Salpetersäure und Ammoniak in Spuren nachweisen.

(1) Wegen der geringen Ausbeute gestaltete sich die Reindarstellung sehr schwierig.

Die Identifizierung der Reaktionsprodukte. Infolge der geringen Ausbeuten mussten die entsprechenden Substanzen aus mehreren Versuchen zur näheren Identifizierung vereinigt werden.

(a) Oxalsäure wurde identifiziert durch Zusatz von Calciumchlorid, wobei eine weissen Niederschlag von $C_2H_2O_4$ entstand, aus Wasser umkristallisierte Säure schmolz scharf bei $101^{\circ}C$, und verlor bei längerem Erhitzen auf $110^{\circ}C$ ihr Kristallwasser, wobei sich der Schmelzpunkt auf $189^{\circ}C$ erhöhte. Ausbeute, 0.01 g.

(b) Ameisensäure, die in einer Ausbeute von etwa 0.1 g erhalten wurde, wurde nur qualitativ bestimmt.

(c) Propionsäure. Geruch und Siedepunkt des Produktes liessen schon auf Propionsäure schliessen. Das Amid schmolz bei $78.5^{\circ}C$. Die Mischprobe mit einem aus käuflicher reiner Propionsäure dargestellten Propionamid ergab keine Schmelzpunktniederung. Ausbeute, 0.045 g.

(d) Gentisinsäure. Die Säure war in Benzol unlöslich und gab in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung, die nach Zusatz von Alkali nach rot umschlug. Der Körper schmolz bei $199^{\circ}C$. Ausbeute, 0.05 g.

(e) Maleinsäure wurde auch dadurch identifiziert, dass sich durch längere Erhitzung auf schmelztemperatur der Schmelzpunkt auf $278^{\circ}C$ erhöhte (reine Fumarsäure, $286\text{--}287^{\circ}C$). Kaliumpermanganat wurde in alkalischer Lösung entfärbt. Ausbeute 0.005 g.

(f) Die harzigen Produkte. Eine erstarrte Masse waren in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich und schmolzen selbst bis $300^{\circ}C$ nicht. Es können keinerlei schlüsse auf ihre Zusammensetzung gezogen werden. Bei einem Versuch entstanden etwa 0.6 g.

(g) Die gasförmigen Produkte.

Die Analyse der im Anodenraum entwickelten Gase führten wir möglichst sorgfältig nach der bei der elektrochemischen Oxydation von Pyridin erwähnten Methode⁽²⁾ durch. Tabelle 1 gibt die analytischen Daten und ein Diagramm den zeitlichen Verlauf der Abscheidung des einzelnen Gase wieder.

Tabelle 1.

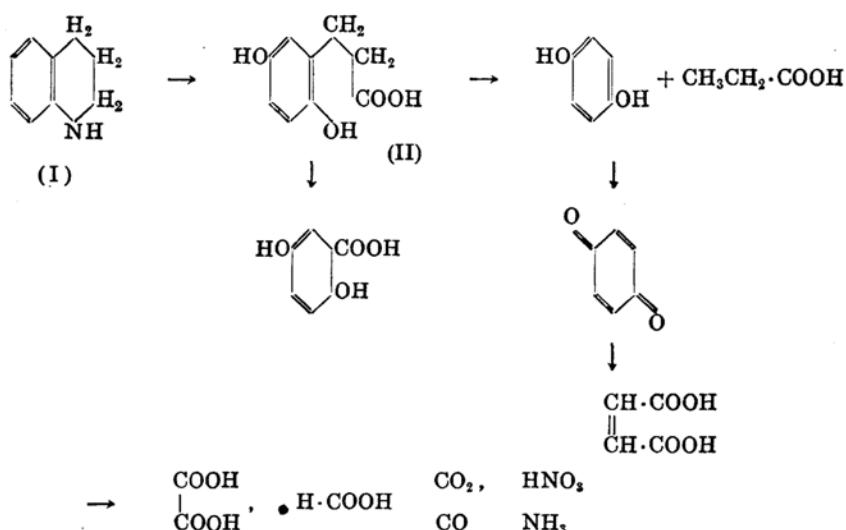
Strommenge (F/mol)	Sauerstoff- coulo- meter (ccm)	Zellen- gase (cem)	Entwickelte Gase			Auf- genomm. gas (ccm)	Strom- ausbeute (%)
			CO ₂ (ccm)	O ₂ (ccm)	CO (ccm)		
0.25	80.1	38.2	1.1	36.9	0.2	43.2	54.0
0.5	79.5	30.3	1.0	29.1	0.2	50.4	63.2
1	79.7	14.8	1.7	12.9	0.2	68.8	86.3
2	80.0	18.8	2.5	16.0	0.3	64.0	80.0
3	80.2	23.6	4.0	19.3	0.3	60.9	76.2
4	79.9	28.7	5.3	23.1	0.3	56.8	71.1
5	79.9	26.5	5.8	20.3	0.4	59.6	74.6
6	79.6	24.1	5.9	17.8	0.4	61.8	77.7
7	80.3	21.3	6.0	14.9	0.4	65.4	81.5
8	80.0	20.4	6.1	13.9	0.4	66.1	82.7
9	79.7	19.5	6.9	12.2	0.4	66.5	83.5
10	80.0	21.1	6.7	14.4	0.4	65.6	82.0

(2) M. Yokoyama und K. Yamamoto, dieses Bulletin, 7(1932), 28.

Es zeigt sich bei der Kurve für die Sauerstoffaufnahme, dass der Verbrauch in der ersten Phase der Elektrolyse erheblich ansteigt, nach Durchgang von etwa 1 F/mol wieder zurückgeht um nach Passierung eines flachen Minimums wieder langsam anzusteigen. Dieses Phänomen lässt einige Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf zu, auf die wir weiter unten zu sprechen kommen werden.

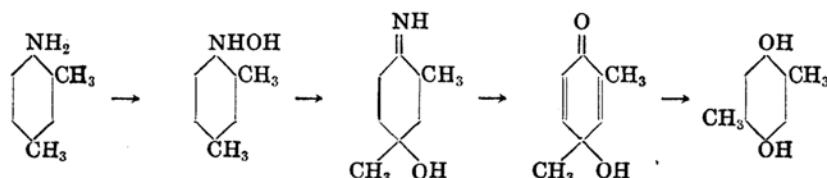
Diskussion der Ergebnisse.

Unter Zusammenfassung unserer bisherigen Betrachtungen und Ergebnisse stellen wir für den elektrochemischen Oxydationsabbau des 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin in saurerer Lösung folgendes Schema auf, wobei zu bemerken ist, dass wir nichts Genaues über die Zwischenstufen, die zu Oxalsäure, Ameisensäure, CO_2 und CO führen, aussagen können.



Die hier unter Stufe (II) als Zwischenprodukt aufgeführte 2,5-Dioxyhydrozimtsäure haben wir nicht isolieren können; jedoch lässt sich ihre Entstehung nach folgender Überlegung in den Bereich der Möglichkeiten ziehen.

Fr. Fichter und P. Müller⁽³⁾ haben die elektrochemische Oxydation des as. *m*-Xylidins, die sie in ähnlicher Weise wie in vorliegenden Arbeit in saurer Lösung an Bleidioxydanoden ausgeführt haben, durch folgenden Reaktionsmechanismus zu erklären versucht:

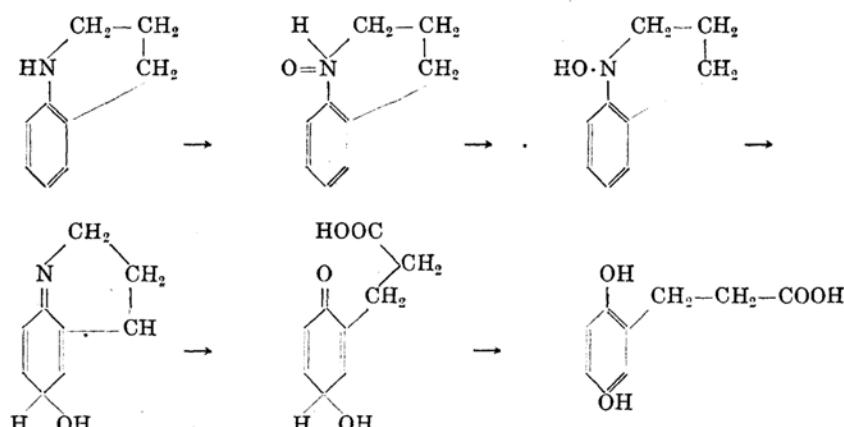


(3) *Helv. Chim. Acta*, **8**(1925), 290.

In gleicher Weise haben sie bei der elektrochemischen Oxydation des Monomethyl-as,*m*-Xylidins in folgenden Art Methyl-imino-2,4-dimethyl-chinol erhalten.



Man darf wohl annehmen, dass diese Reaktion analog der des *as-m*-Xylols verlaufen ist. Wenn wir nun das Tetrahydrochinolin als Derivat des Toluidins auffassen, indem die Aminogruppe über eine aliphatische -C-C-Brücke mit dem Methylgruppe verknüpft ist, so können uns wir den Abbauvergang in folgender Weise vorstellen:



Aus der Analyse der Anodengase ergab sich auch, dass im Primärstadium sehr begierig Sauerstoff aufgenommen wird. Wir erklären uns diesen Vorgang durch die Bildung von kurzlebigen Zwischenprodukten nach dem oben angegebenen Schema. Man darf voraussetzen, dass die starke Harzabscheidung auf die Polymerisation dieser sicherlich sehr reaktionsfähigen Oxykörper zurückzuführen ist.

Aus dem Versuchsergebnisse bei der elektrochemischen Oxydation des Chinolins, haben wir den Schluss gezogen, dass der Ersatz eines Benzolkernes im Naphthalin durch den Pyridinkern, der noch einen aromatischen Charakter besitzt, einen Merklichen Einfluss auf den anderen Benzolkern ausübt. Aber in dem vorliegenden Falle wurde der Pyridinkern mit Wasserstoff gesättigt, d.h. der aromatische Charakter war verschwunden. Der aliphatisch gewordene Pyridinring hat keinen Einfluss mehr auf dem Benzolkern und die Reaktion am Kerne des Benzols verläuft in der für Benzolderivate charakteristischen Weise.

Wir hoffen dann auch weitere Beiträge zur Kenntnis der Pyridine liefern zu können.

Zusammenfassung.

(1) Es wurde das Verhalten des 1,2,3,4-Tetrahydrochinolins bei der elektrochemischen Oxydation in schwefelsaurer Lösung an Bleidioxydanothen untersucht und die folgenden direkten Abbauprodukte festgestellt: Gentisinsäure, Propionsäure, Maleinsäure, und Ammoniak. Weitere Oxydationsprodukte (vielleicht sekundärer Art) waren: Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd erhalten.

(2) Es wurde ein Schema für den Oxydationsmechanismus des Tetrahydrochinolins vorgeschlagen.

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