

211. A. E. Tschitschibabin: Zur Oxydation von benzylirten und phenylirten Pyridinen.

(Eingegangen am 23. März 1904.)

Vor einiger Zeit wurde von mir die Oxydation von Benzylpyridinen durch Chamäleon in saurer und neutraler Lösung untersucht<sup>1)</sup>. Dabei zeigte es sich, dass in saurer Lösung der Benzolkern zerstört wird und die Pyridincarbonsäuren sich bilden; dagegen wird in neutraler Lösung der Pyridinkern oxydiert, und es bildet sich hauptsächlich Benzoësäure, wobei jedoch auch Spuren von Pyridincarbonsäuren nachgewiesen werden können.

Da die Verallgemeinerung dieser Beobachtung einiges Interesse haben konnte, versuchte ich auch die Oxydation der phenylirten Pyridine.

Bei der Durchsicht der Litteraturangaben in Betreff der Oxydation der Phenylpyridine fand ich, dass Skraup und Cobenzl<sup>2)</sup> schon ähnliche Beobachtungen für das  $\beta$ -Pyridin gemacht haben; jedoch erklären diese Forscher die Bildung von Nicotinsäure in sauren und von Benzoësäure in alkalischen Medien dadurch, dass einerseits beim Kochen der sauren Lösungen die Benzoësäure sich mit Wasserdämpfen verflüchtigte, andererseits beim Kochen von alkalischen Lösungen die Nicotinsäure sich zersetzte, indem sich Pyridin und Kohlensäure bildeten. Diese Erläuterung ist aber wohl unwahrscheinlich, schon der Beständigkeit der Nicotinsäure wegen, die nur bei starker Erwärmung mit alkoholischer Aetzkalklösung in Pyridin und Kohlensäure zersetzt wird. In meinen Versuchen jedoch macht die Ausbeute an Benzoësäure und Pyridincarbonsäure die Erläuterung nach Skraup und Cobenzl unzulässig.

Ausserdem untersuchte ich noch die Oxydation des Gemisches von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Phenylpyridinen, welches bei Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf das Pyridin entsteht<sup>3)</sup>. Um die Arbeit mit trockenem Diazobenzolchlorid zu vermeiden, veränderte ich die Bedingungen der Reaction auf solche Weise, dass zu einem Gemisch von Anilin und Pyridin das Natriumnitrit in Pulverform und die Essigsäure tropfenweise zugesetzt wurden. Anfänglich geht die Reaction von selbst, zum Ende hin wurde eine gelinde Erwärmung erforderlich. Obschon bei dieser Aenderung des Verfahrens die Ausbeute an Phenylpyridinen sehr gering war, gelang es mir doch, auf diese Weise in sehr kurzer

<sup>1)</sup> Journ. der Russ. phys.-chem. Gesellsch. 33, 251 [1901].

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 4, 456 [1883].

<sup>3)</sup> Möhlrau, diese Berichte 26, 2008 [1893].

Zeit die mir nöthigen wenigen Gramm vom Gemisch der Phenylpyridine, welches zwischen 265–275° siedete, darzustellen.

Indem ich mich der Bedingungen, welche bei der Oxydation von Benzylpyridinen beschrieben sind, genau bediente, erhielt ich durch Oxydation von 1 g Gemisch in neutraler (alkalischer) Lösung etwa 0.49 g rohe Benzoësäure und nur Spuren von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Pyridincarbon-säuren. Dagegen wurden bei der Oxydation von 1 g in saurer Lösung etwa 0.1 g Isonicotinsäure und 0.45 g Picolinsäurekupfersalz erhalten. In derselben Menge des Oxydationsproductes gelang es aber nicht, Benzoësäure nachzuweisen.

Nach dem Gesagten darf man als festgestellt ansehen, dass bei der Oxydation mit Chamäleon bei Verbindungen, welche gleichzeitig den (nicht substituirten und nicht condensirten, wie in Chinolin) Benzol- und Pyridin-Kern enthalten, in sauren Medien der Pyridinkern, in alkalischen der Benzolkern sich standhafter erweist. Diese Erscheinung kann durch den Satz von Vorländer<sup>1)</sup> befriedigend erklärt werden, welcher die Verbindungen des dreiwerthigen Stickstoffs in alkalischer Lösung für ungesättigt hält, während sie in sauren Medien in gesättigte Körper mit fünfwerthigem Stickstoff übergehen.

Petrowskoje-Rasumowskoje bei Moskau, Landwirtschaftliches Institut.

## 212. J. Zelikow: Ueber den Verlauf der Dehydratation des Menthols durch organische Säuren.

[Aus dem organischen und analytischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 24. März 1904.)

Vor einiger Zeit gelang es Prof. N. Zelinsky und mir<sup>2)</sup>, aus den entsprechenden Alkoholen secundären und tertiären Charakters mittels Oxalsäure eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, meist von cyclischer Structur, darzustellen. Um im Weiteren die Methode nach der qualitativen Seite hin zu verbessern, bemühte ich mich zunächst, den Gang der Reaction selbst aufzuklären, was um so mehr geboten schien, als bei der Verwendung von Oxalsäure zur Dehydratation tertiärer Alkohole [Wallach<sup>3)</sup>, Baeyer<sup>4)</sup>, Kahlbaum<sup>5)</sup>, Krassusky<sup>6)</sup>] das Wesen dieser Reaction garnicht berührt wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1637 [1901].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 3249 [1901]. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 275, 106.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 27, 448 [1894].

<sup>5)</sup> Friedlaender, Fortschritte d. Theerfarbenfabrication 3, 980.

<sup>6)</sup> Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 33, 3.