

334. Paul Baumgarten und Else Dammann: Oxydation von Pyridin zu einem 2-Pyridyl-pyridinium-salz.

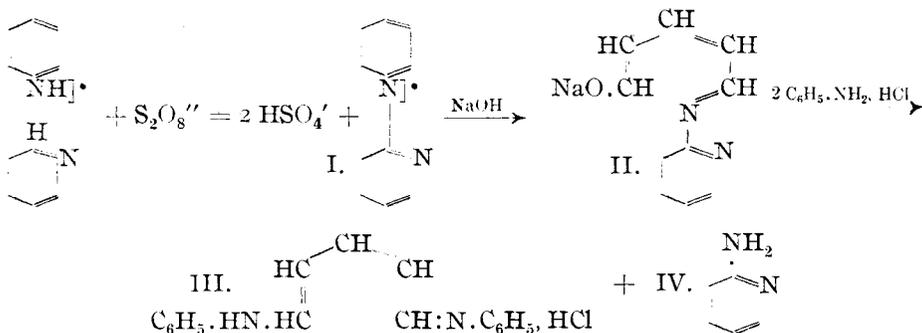
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1933.)

Die Versuche, Pyridin mit Persäuren zu oxydieren, haben bisher entweder zu Pyridin-*N*-oxyd — mit Benzoopersäure¹⁾ — oder zu einem vollständigen oxydativen Abbau des Pyridins — mit Persulfat²⁾ — geführt.

Die Oxydation des Pyridins mit Persulfat nimmt aber einen anderen Verlauf unter den in vorliegender Arbeit aufgezeigten Bedingungen. Die Reaktion wird durch 1- bis 2-stdg. Erwärmen einer wäßrigen Lösung von Pyridin mit Kaliumpersulfat bewirkt. Als wesentliches Produkt befindet sich in der Lösung, wie die zu beschreibenden Untersuchungen ergeben haben, ein Salz des 2-Pyridyl-pyridiniums (I), und zwar das Sulfat, das aber nicht isoliert, sondern nach Entfernen der Schwefelsäure und des überschüssigen Pyridins mit Überchlorsäure in das schwer lösliche Perchlorat übergeführt wurde.

Der Reaktionsverlauf, der zu einem Pyridyl-pyridinium-salz führt, besteht offenbar in einer Dehydrierung eines Pyridinium-Ions in 1- und eines zweiten Pyridin-Moleküles in 2-Stellung durch das Persulfat und der Verknüpfung der beiden dehydrierten Reste, wie das im unten stehenden Reaktions-Schema wiedergegeben wird. Die Möglichkeit, daß sich aus Pyridin und Persulfat zuerst Pyridin-*N*-oxyd-sulfat bildet, das dann mit einem zweiten Mol. Pyridin unter Wasser-Abspaltung reagiert, wird durch die Unmöglichkeit, Salze des Pyridin-*N*-oxyds mit Pyridin zu Pyridyl-pyridinium-salzen umzusetzen, ausgeschlossen.



Ein Salz des 2-Pyridyl-pyridiniums war bisher nicht bekannt. Es mußte daher die Konstitution einer solchen Verbindung erst sichergestellt werden. Dies geschah durch die Untersuchung der aus ihr bei der Behandlung mit starkem Alkali entstehenden Produkte. Fügt man zu der wäßrigen Lösung des 2-Pyridyl-pyridinium-perchlorates Natron- oder Kalilauge im Überschuß, so färbt sich die Lösung intensiv gelbrot. Jetzt wird die Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit salzsaurem Anilin versetzt. Es fällt ein roter, feinkristallinischer Niederschlag aus, der als salzsaures Glutacondialdehyd-dianil (III) identifiziert werden konnte. Damit war die bei der

¹⁾ Meisenheimer, B. **59**, 1851 [1926].

²⁾ Dorronsoro, Anales Soc. Española Física Quim. **25**, 409 [1927] (C. **1928**, I 1192).

Oxydation des Pyridins entstehende Substanz als eine am Stickstoff substituierte Pyridiniumverbindung erkannt; denn solche Verbindungen geben bei geeigneter Substitution am Stickstoff, wie dies zuerst Zincke³⁾ am Dinitrophenyl-pyridinium-chlorid zeigen konnte, die beschriebene Aufspaltungsreaktion unter Bildung von Glutaconaldehyd-dianil. Da der Zusammensetzung nach nur eine Pyridyl-pyridinium-Verbindung in Frage kommt, so muß bei der Aufspaltung außer Glutaconaldehyd-dianil als zweites Spaltprodukt noch ein Amino-pyridin entstehen. Ein solches ließ sich auch in der Tat aus der vom Glutaconaldehyd-dianil-Chlorhydrat befreiten Reaktionsflüssigkeit isolieren. Es wurde durch sein Pikrat und Chloroplatinat als 2-Amino-pyridin (IV) identifiziert. Die bei der Oxydation von Pyridin mit Persulfat entstehende Verbindung ist nach diesen Ergebnissen also ein 2-Pyridyl-pyridinium-salz, und seine Aufspaltung zu Glutaconaldehyd-dianil und 2-Amino-pyridin verläuft nach dem Schema I → II → III, IV, wobei II als bisher allerdings nicht isoliertes Zwischenprodukt anzusehen ist.

Eine andere Pyridyl-pyridinium-Verbindung war bereits bekannt, und zwar das 4-Pyridyl-pyridinium-dichlorid, das nach Koenigs und Greiner⁴⁾ bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Pyridin entsteht. Dieser Stoff zeigt bei der Behandlung mit Alkali⁴⁾ ein ähnliches Verhalten wie die hier in Rede stehende 2-Pyridyl-pyridinium-Verbindung. Doch ergibt ein Vergleich beider Substanzen in anderer Hinsicht einige bemerkenswerte Unterschiede. Der wesentliche liegt wohl in dem verschiedenen Grad des Säure-Bindungsvermögens der den beiden Verbindungen zugrunde liegenden Basen. Während in den 4-Pyridyl-pyridinium-salzen die zugehörige Base ganz normal 2-säurig ist, also ein Dichlorid, ein Dipikrat und ein normal zusammengesetztes Chloroplatinat, $C_{10}H_{10}N_2PtCl_6$, bildet⁴⁾, tritt das 2-Pyridyl-pyridinium in seinen Salzen als einwertiges Ion gemäß I auf, gibt also z. B. mit Perchlorsäure nur ein Monoperchlorat, $C_{10}H_9N_2ClO_4$, und mit der zweibasischen Platinchlorid-chlorwasserstoffsäure nur ein Chloroplatinat $(C_{10}H_9N_2)_2PtCl_6$, mit 2 Mol. Base auf 1 Mol. Säure.

Diese Eigenschaft des 2-Pyridyl-pyridiniums, in den angeführten Salzen nur als 1-wertiges Ion aufzutreten, hat wohl seine Ursache in einer sterischen Behinderung des Pyridyl-Stickstoffs, bedingt durch die unmittelbare Nachbarschaft der beiden Stickstoff-Atome. Zur Stütze dieser Ansicht sind Versuche in Angriff genommen worden, Salze des 2-Pyridyl-pyridiniums mit Anionen von sehr kleinem Ionen-Durchmesser darzustellen, um zu sehen, ob in diesem Falle mehr als ein einwertiges Anion von dem 2-Pyridyl-pyridinium-Ion gebunden wird, ob in solchen Salzen also das 2-Pyridyl-pyridinium normal als 2-wertiges Kation auftreten kann. Beim 2-Pyridyl-pyridinium-fluorid — die Versuche sind allerdings noch nicht abgeschlossen und werden erst später veröffentlicht werden — scheint dies zuzutreffen.

Von anderen Eigenschaften, durch die sich die Verbindungen des 2-Pyridyl-pyridiniums von denen des 4-Pyridyl-pyridiniums unterscheiden, und die wohl auch in der verschiedenen räumlichen Stellung der Stickstoff-Atome begründet sind, ist noch die größere Beständigkeit der 2-Pyridyl-pyridinium-salze zu nennen. Im 2-Pyridyl-pyridinium-perchlorat haben wir durchaus das Salz einer starken Base und einer starken Säure vor uns. Als solches reagiert es in wäßriger Lösung neutral und wird durch Ammoniak,

³⁾ A. 330, 361, 333, 296 [1904].

⁴⁾ B. 64, 1049 [1931].

selbst bei mehrstündigem Kochen, kaum angegriffen. Auch darin, daß sich 2-Pyridyl-pyridinium-perchlorat durch Anilin allein nicht wie die 4-Pyridyl-pyridinium-salze zum Glutaconaldehyd-dianil aufspalten läßt, zeigt sich die größere Beständigkeit im Vergleich zu diesen.

Einen gleichen Reaktionsverlauf wie die Oxydation mit Persulfat nimmt, wie vorläufige Versuche wahrscheinlich machen, auch die elektrochemische Oxydation von Pyridin in schwefelsaurer Lösung. Zwar wurde dabei ein Salz des 2-Pyridyl-pyridiniums selbst bisher nicht gewonnen, doch gelang es, nach Aufspaltung des in der Elektrolyt-Flüssigkeit gelösten Reaktionsproduktes mit Alkalilauge und Umsetzung mit salzsaurem Anilin Glutaconaldehyd-dianil-Chlorhydrat zu isolieren. Unter anderen als den hier beschriebenen Versuchs-Bedingungen⁵⁾ führt übrigens die elektrochemische Oxydation des Pyridins, wie ja auch die mit Persulfat, zu einem vollständigen oxydativen Abbau des Pyridins.

Beschreibung der Versuche.

2-Pyridyl-pyridinium-perchlorat.

15 ccm Pyridin, 50 ccm Wasser und 10.8 g Kaliumpersulfat wurden auf dem Wasserbade unter Rückfluß-Kühlung erhitzt. Unter Verfärbung der Lösung, die schließlich rot wurde, ging das Persulfat in Lösung. Nach 1½ Stdn. war es verbraucht. Man ließ die Reaktionsflüssigkeit abkühlen, zuletzt einige Zeit auf Eis. Dann saugte man vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab, ätherte das Filtrat zur Entfernung unverbrauchten freien Pyridins mehrmals aus und fällte aus der wäßrigen Lösung Schwefelsäure mit Bariumchlorid-Lösung unter Zusatz von Tierkohle in der Siedehitze aus. Das Filtrat vom Bariumsulfat wurde auf dem Wasserbade eingengt und die erhaltene abgekühlte Lösung mit Natriumbicarbonat alkalisch gemacht, um als Salz gebundenes Pyridin in Freiheit zu setzen. Dieses wurde sorgfältig ausgeäthert. Danach wurde die wäßrige Lösung salzsauer gemacht, mit Tierkohle in der Siedehitze behandelt, etwas eingengt und mit absol. Alkohol versetzt, um anorganische Salze — BaCl₂, NaCl, KCl — auszufällen. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand auf dem Wasserbade mit absol. Alkohol ausgezogen, der Auszug ebenfalls zur Trockne eingedampft und der Rückstand wieder mit absol. Alkohol extrahiert. Diese Operationen wurden wiederholt, bis die anorganischen Salze entfernt waren. Die erhaltene alkohol. Lösung wurde schließlich eingedampft und der dabei verbliebene Rückstand mit wäßriger Perchlorsäure umgesetzt. Es fiel das 2-Pyridyl-pyridinium-perchlorat aus, das aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurde. Ausbeute bis 2.5 g, d. s. rund 24% d. Th., bezogen auf das angewandte Kaliumpersulfat. Das Perchlorat krystallisiert in Nadelchen oder in schuppigen Blättchen vom Schmp. 214° (unkorr.), die farblos sind, falls man wiederholt unter Zusatz von Tierkohle umlöst. Doch zeigt auch das nur einmal umkrystallisierte, gelbliche Präparat den richtigen Schmp. und ist analysenrein. Bei höherem Erhitzen verpufft das Perchlorat. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, gut in heißem löslich. Absol. Alkohol löst es kaum; in gewöhnl. Alkohol ist es dagegen auch schon bei Raumtemperatur einigermaßen löslich.

⁵⁾ Yokoyama u. Yamamoto, Bull. chem. Soc. Japan 7, 28 [1932].

3.343 mg Sbst.: 5.725 mg CO₂, 1.125 mg H₂O. — 0.1002 g Sbst.: 9.5 ccm N (19°, 756.6 mm, korrr.). — 0.2486 g Sbst.: 0.3990 g C₂₀H₁₆N₄ (Nitron), HClO₄.

C₁₀H₈N₂ClO₄ (256.54). Ber. C 46.78, H 3.54, N 10.92, ClO₄ 38.77.

Gef. „ 46.71, „ 3.77, „ 11.03, „ 38.78.

Die wäßrige Lösung des 2-Pyridyl-pyridinium-perchlorates reagiert (gegen Lackmus) neutral. Mit Natriumbicarbonat reagiert sie bei Raumtemperatur nicht und auch nicht mit konz. Ammoniak-Wasser. Selbst nach 5-stdg. Erhitzen mit Ammoniak-Wasser am Rückflußkühler — Heizbad 150° — bleibt das Perchlorat unverändert — nur die Lösung verfärbt sich — und kann fast ohne Verlust wiedergewonnen werden. In seiner wäßrigen Lösung wird es auf Zusatz von Soda in der Kälte langsam, schneller beim Erhitzen unter Gelbfärbung aufgespalten. Mit Natron- oder Kalilauge tritt augenblicklich, auch in der Kälte, Aufspaltung ein, wobei sich die Lösung über gelb intensiv gelbroth färbt und sich nach einiger Zeit trübt. Beim Ansäuern hellt sich die rote Lösung auf; doch tritt hierbei kein Ringschluß des Alkali-Aufspaltungsproduktes zu Pyridyl-pyridinium-salz ein. Kocht man die alkalische Lösung, so tritt unter Vertiefung der Farbe und Abscheidung dunkler Produkte weitere Aufspaltung ein, und der dabei entstehende Glutaconaldehyd zerfällt unter Bildung eines charakteristisch riechenden Gemisches verschiedener Aldehyde⁶⁾. Mit Anilin zeigt sich keine Aufspaltung des Pyridyl-pyridinium-perchlorates zum Glutaconaldehyd-dianil, weder in der Kälte, noch bei der Siedetemperatur des Anilins.

2-Pyridyl-pyridinium-chloroplatinat: Um das Chloroplatinat zu gewinnen, mußte das Perchlorat erst in das Chlorid übergeführt werden. Durch doppelten Umsatz des Perchlorates mit Kaliumchlorid gelang dies nicht. Pyridyl-pyridinium-perchlorat krystallisiert aus einer heißen Lösung von Kaliumchlorid unverändert wieder aus. Es wurde daher zunächst durch Umsetzung von Kaliumacetat mit Pyridyl-pyridinium-perchlorat in alkohol. Lösung das 2-Pyridyl-pyridinium-acetat hergestellt und dieses dann durch Behandeln mit Salzsäure in das Chlorid übergeführt. Man gab auf 1 g Perchlorat eine alkohol. Lösung von Kaliumacetat, die durch Ansäuern von 4 ccm *n*-Kalilauge mit Eisessig und Versetzen mit 100 ccm absol. Alkohol dargestellt worden war, und hielt $\frac{1}{4}$ Stde. am Sieden. Darauf ließ man 3 Stdn. auf Eis stehen, saugte vom ausgeschiedenen Kaliumperchlorat ab, machte das Filtrat salzsauer, dampfte es auf dem Wasserbade ein und wiederholte das Eindampfen nach jedesmaligem Zusatz von Salzsäure einigemal. Das so erhaltene 2-Pyridyl-pyridinium-chlorid wurde im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd getrocknet. Es krystallisiert in farblosen, hygroskopischen Nadeln und ist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich. Es wurde nicht weiter untersucht, sondern in das Chloroplatinat umgewandelt. Dieses fällt beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Chlorids mit einer 5-proz. Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure in schwer löslichen, orangefarbenen Blättchen von rhombischem Umriß aus. Schnmp. 213–214° (unt. Zers., unkorrr.).

0.0608 g Sbst.: 4.20 ccm N (25°, 745 mm, korrr.). — 0.2122 g Sbst.: 0.0571 g Pt.

(C₁₀H₈N₂)₂PtCl₆ (722.14). Ber. N 7.76, Pt 27.03. Gef. N 7.75, Pt 26.91.

⁶⁾ Baumgarten u. Glatzel, B. 59, 2658 [1926].

Aufspaltung des 2-Pyridyl-pyridinium-perchlorates.

1.5 g Perchlorat wurden in 100 ccm warmem Wasser gelöst. In der noch warmen Flüssigkeit wurden 12 g Kaliumhydroxyd aufgelöst. Man ließ 5 Min. auf Eis stehen, gab 1.95 g Anilin hinzu und machte mit 24-proz. Salzsäure stark sauer. Zur vollständigen Abscheidung des in roten Nadelchen ausfallenden Glutacondialdehyd-dianil-Chlorhydrates ließ man $\frac{1}{2}$ Stde. auf Eis stehen. Ausbeute 1.6 g $C_{17}H_{16}N_2 \cdot HCl + 4H_2O$, d. s. 76.7% der berechneten. Schmp. der aus Methanol umkrystallisierten Substanz 140° (unkorr.), der aus Salzsäure-haltigem Äthylalkohol umkrystallisierten 176° (unkorr.). Es sind dies die gleichen Schmelzpunkte, wie sie die entsprechend umkrystallisierten Präparate des aus dem Natriumsalz des enol-Glutacondialdehydes dargestellten Glutacondialdehyd-dianil-Chlorhydrates⁷⁾, auch in der Mischprobe, aufweisen.

Das Filtrat vom Glutacondialdehyd-dianil-Chlorhydrat wurde mit festem Natriumhydroxyd stark alkalisch gemacht und darauf der Wasserdampf-Destillation unterworfen. Die ersten Anteile, die im wesentlichen unumgesetztes Anilin enthielten, wurden gesondert von der Hauptmenge des Kondensats (ungefähr 300 ccm) aufgefangen. Die beiden Kondensate wurden erst für sich zur Entfernung des Anilins einigemal ausgeäthert, dann vereint, salzsauer gemacht und auf dem Wasserbade eingedampft. Der zurückbleibende, etwas bräunliche Sirup erstarrte im Vakuum-Exsiccator zu dem in Nadeln krystallisierenden 2-Amino-pyridin-Chlorhydrat. Zur Identifizierung nahm man in wäßrigem Alkohol auf und setzte die eine Hälfte der Lösung mit alkohol. Pikrinsäure, die andere mit wäßriger Platinchlorwasserstoffsäure um. Das Pikrat fiel in gelben, verfilzten, schwer löslichen Nadelchen (0.25 g) vom Schmp. 217--218° (unkorr.) aus. Das Chloroplatinat kam — auf Zusatz von etwas Äther — in orangefarbenen Nadeln, die nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 231° (nach Sintern, unkorr.) schmolzen.

0.0800 g Sbst.: 15.6 ccm N (25°, 742 mm, korr.).

$C_{11}H_9O_7N_5$. Ber. N 21.68. Gef. N 21.8.

0.1512 g Sbst.: 0.0496 g Pt.

$C_{10}H_{14}N_4PtCl_6$. Ber. Pt 32.64. Gef. Pt 32.8.

Übereinstimmende Schmelzpunkte zeigten, auch in der Mischprobe, Pikrat⁸⁾ und Chloroplatinat⁸⁾, die aus einem bekannten Präparat von 2-Aminopyridin dargestellt worden waren.

Elektrochemische Oxydation von Pyridin.

Als Anoden-Flüssigkeit diente eine Lösung von 15 ccm Pyridin und 15 ccm 16-proz. Schwefelsäure in 140 ccm Wasser, als Kathoden-Flüssigkeit eine ungefähr 6-proz. Schwefelsäure. Diese befand sich in einer Tonzelle, die von der Anoden-Flüssigkeit umgeben war. Als Anode wurde eine Platinnetz-Elektrode, als Kathode ein dicker Platindraht verwendet. Man elektrolysierte mit einem Strom von 4 V (2 Blei-Accumulatoren) bei Zimmer-Temperatur ungefähr 2 Stdn. lang. Die Anoden-Flüssigkeit verfärbte sich bald nach Beginn der Elektrolyse und wurde schließlich rotbraun. Nach be-

⁷⁾ Baumgarten, B. 57, 1926 [1924], 65, 1642 [1932].

⁸⁾ Marckwald, B. 27, 1321 [1894].

endeter Elektrolyse machte man die Anoden-Flüssigkeit mit Alkalihydroxyd stark alkalisch, gab Anilin hinzu und säuerte mit konz. Salzsäure stark an. Es fiel ein roter, in feinen Nadelchen krystallisierender Niederschlag aus, der, aus Methanol umkrystallisiert, bei 140° (unkorr.) und, aus salzsäurehaltigem Äthylalkohol umgelöst, bei 176° (unkorr.) schmolz, also aus salzsaurem Glutaconaldehyd-dianil bestand.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, der für die Bereitstellung der Mittel verbindlichster Dank ausgesprochen sei.

335. Lothar Wöhler, K. Ewald und H. G. Krall: Die Sulfide, Selenide und Telluride der sechs Platinmetalle.

(Eingegangen am 30. September 1933.)

Die bequeme Darstellung der Chloride der Platinmetalle aus den Komponenten bei Anwendung besonders fein verteilten Metalls¹⁾ zusammen mit der leichten Gewinnung der Oxyde der Platinmetalle aus diesen Chloriden und Sauerstoff²⁾ führte zum gleichen Erfolg auch bei der Gewinnung der Arsenide der Platinmetalle³⁾. Sie wurde nun auch Grundlage für die neue Gewinnung von bekannten und für die Darstellung neuer Sulfide, Selenide und Telluride der sechs Metalle der Platingruppe. Über die Darstellung von Seleniden und Telluriden dieser Metalle auf trockenem Wege liegen noch kaum Versuche vor, während die zahlreichen Angaben über Sulfide teilweise einander widersprechen, in anderen Fällen die Ausgangsmaterialien nicht in der wünschenswerten Reinheit vorgelegen haben. So weit aber diese binären Verbindungen in neuester Zeit in den Kreis der Betrachtungen gezogen wurden, ermangeln sie meist der chemischen oder gar analytischen Kennzeichnung und sind größtenteils nur unter dem Gesichtspunkt der röntgen-analytischen Krystallbau-Forschung hergestellt worden.

Zur Darstellung von Sulfiden, Seleniden und Telluriden stehen grundsätzlich zwei Wege zur Verfügung: 1) Nasses Verfahren, durch Einwirkung von H₂S, bzw. H₂Se oder H₂Te, auf die betreffenden Metallsalz-Lösungen, wie dies von den meisten Forschern bisher angewandt wurde. 2) Trockenes Verfahren, durch unmittelbares Zusammenschmelzen der Komponenten. Dieses Verfahren bietet, im indifferenten Gas ausgeführt, vor jenem den Vorzug, daß Reaktionen etwa durch Hydrolyse oder gar Oxydation nicht auftreten können. Ungünstig wirkt dagegen, daß sich die Reaktion im heterogenen System Metall-Metalloiddampf vollzieht, somit quantitativ nur langsam verlaufen wird, wie dies schon von L. Wöhler und K. Ewald (l. c.) bei den Arseniden der Platinmetalle gezeigt wurde. Es wurde Abhilfe dagegen dadurch geschaffen, daß man hier — wie dort schon — anstatt der Metallpulver ihre Chloride anwandte, weil nunmehr der Metalloiddampf

¹⁾ L. Wöhler u. S. Streicher, B. **46**, 1577 [1913].

²⁾ L. Wöhler u. S. Streicher, B. **46**, 1721 [1913]; L. Wöhler u. W. Müller, Ztschr. anorgan. Chem. **149**, 134 [1925]; L. Wöhler u. Ph. Balz, Ztschr. anorgan. Chem. **139**, 213 [1924].

³⁾ L. Wöhler u. K. F. A. Ewald, Ztschr. anorgan. Chem. **199**, 57 [1931].