

148. Stefan Goldschmidt und Manfred Minsinger: Elektrolyse organischer Säuren und Zerfall von Diacylperoxyden, III. Mittel.*): Über die Elektrolyse von wasserfreien Fettsäuren und den Zerfall von Diacylperoxyden in Pyridin

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München]

(Eingegangen am 15. April 1954)

Die Elektrolyse von wasserfreien Fettsäuren und der Zerfall von Diacylperoxyden wurde in Pyridin (bzw. α -Methyl-pyridin) durchgeführt. Die durch Entladung der Anionen bzw. durch den thermischen Zerfall der Diacylperoxyde auftretenden Radikale reagieren mit Pyridin (bzw. Pyridinhomologen) unter Bildung von 2- und 4-Alkylpyridinen (bzw. 2,6-Dialkyl- und 2,4-Dialkyl-pyridinen). Der Peroxydzerfall in Pyridin ist zur präparativen Darstellung von Alkylpyridinen verwendbar.

Vor einiger Zeit haben St. Goldschmidt, W. Leicher und H. Haas¹⁾ über die Elektrolyse von fettsauren Alkalisalzen in ihren wasserfreien Fettsäuren sowie den Zerfall von Diacylperoxyden in den gleichen Medien berichtet. Die in beiden Fällen nachgewiesenen gleichartigen, zahlreichen Reaktionsprodukte finden eine plausible Erklärung nur durch die Annahme primär entstehender Acidyl- bzw. Alkylradikale, die sich mit dem Lösungsmittel (Fettsäuren) nach dem RH-Schema umsetzen. Durch analoge Elektrolysen i. Ggw. von polymerisierbaren Stoffen konnte schließlich der sichere Nachweis für die Existenz der genannten kurzlebigen Radikale erbracht werden*).

Bei den oben angeführten Elektrolysenversuchen konnte sich das anorganische Kation nicht an der Bildung sekundärer Reaktionsprodukte beteiligen. Es erschien uns nunmehr interessant, organische Kationen, z.B. Amine, zu wählen, die selbst einer Dehydrierung und u.U. sogar einer sekundären Umsetzung mit den an der Anode entstandenen Radikalen unterliegen konnten. Um möglichst einheitliche Reaktionsprodukte zu erhalten, hielten wir es für richtig, zunächst solche Amine einzusetzen, die einer Dehydrierung am Stickstoff nicht unterliegen konnten²⁾, wie dies z.B. bei tertiären Aminen der Fall ist.

Wir haben deshalb zunächst die Elektrolyse von Fettsäuren in Pyridin und in Analogie zu früheren Versuchen den Zerfall von Diacylperoxyden im gleichen Lösungsmittel untersucht, wobei in beiden Fällen gleichartige Reaktionsprodukte auftreten, wenn auch diese wiederum in verschiedenen Ausbeuten erhalten wurden. Alle Umsetzungen wurden wie früher unter möglichst weitgehendem Ausschluß von Wasser durchgeführt, d.h. der Wassergehalt der Elektrolyten bzw. der Reaktionsgemische, lag stets unter 0.5⁰/00.

*) II. Mittel.: St. Goldschmidt u. E. Stöckl, Chem. Ber. 85, 630 [1952].

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 577, 153 [1952].

²⁾ Bei Elektrolysen saurer Substanzen in flüssigem Ammoniak tritt z.B. ausschließlich eine Dehydrierung am NH₃ ein unter Bildung von Stickstoff (St. Goldschmidt u. F. Nagel, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1744 [1931]).

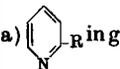
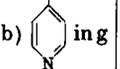
Zur Durchführung der Elektrolysen kamen zuerst die auch früher benutzten Apparaturen mit Diaphragma zur Verwendung. Dabei sollte einmal geklärt werden, ob die an der Anode gebildeten Gase nach Menge und Art den früheren Erfahrungen¹⁾ entsprechen, was in der Tat der Fall ist (Nachweis von Kohlendioxyd, Äthylen, Äthan und Butan³⁾). Ferner sollte geprüft werden, ob der kathodisch entwickelte Wasserstoff eine Hydrierung des Pyridins hervorruft. Dies ist nicht der Fall. Wir gingen daher, insbesondere bei den präparativen Versuchen, dazu über, allgemein ohne Verwendung eines Diaphragmas zu elektrolysieren. Hierdurch ließ sich der Stromdurchgang sehr wesentlich erhöhen, so daß die Versuchsdauer bedeutend abgekürzt werden konnte. Allerdings bleibt auch dann der Stromdurchgang verhältnismäßig gering; im wesentlichen ist er durch das molare Verhältnis Pyridin:Säure bestimmt und nimmt ab, wenn dieses Verhältnis größer wird.

Die Aufarbeitung des Elektrolyten erfolgte jeweils durch Trennung in saure, neutrale und basische Anteile.

Alle Reaktionsprodukte entstehen entweder durch Reaktion eines Acidylradikals ($R \cdot COO \cdot$) oder Alkylradikals ($R \cdot$) in der früher angegebenen Weise, wie am Beispiel der Elektrolyse von Propionsäure in Pyridin erläutert sei: Hier wurde die Bildung von Methyl-äthyl-essigsäure, α, α' -Dimethyl-bernsteinsäure, Äthyl-propyl-essigsäure und Propionsäure-äthylester neben den durch Dimerisierung und Disproportionierung des Radikals ($R \cdot$) entstandenen gasförmigen Produkten nachgewiesen.

Von besonderem Interesse sind die auch mengenmäßig hervortretenden Reaktionsprodukte der Äthylradikale mit Pyridin, d.h. 2- und 4-Äthylpyridin und in sehr kleinen Mengen auch 2,4-Diäthylpyridin, die sich aus den basischen Anteilen durch fraktionierte Destillation gut abtrennen ließen⁴⁾. Allgemein entstehen also durch Elektrolyse einer Säure $R \cdot CO_2H$ die 2- und 4-Alkylpyridine ($R \cdot C_5H_4N$) und in geringer Menge Dialkylpyridine, wie die Tafel I veranschaulicht. Aus ihr ist ersichtlich, daß eine Zunahme des Mol-Verhältnisses Pyridin:Propionsäure zunächst von einer erhöhten Ausbeute an Äthylpyridinen begleitet ist, die aber wieder abfällt, wenn auf 1 Mol. Pyridin weniger als 1 Mol. der Säure zur Verwendung kommt.

Tafel I. Elektrolyse von aliph. Säuren in Pyridin
(Resultate umgerechnet auf 111.2 Ah = 4 Äquivv. Acylradikale)

Säure	Mol.-Verh. Pyridin: Säure	Strom- dichte A/ccm	Reaktionsprodukte*)		Ausbeute a) + b) in % d. Th.	Mol.-Verh. a):b)
			a)  in g	b)  in g		
Essigsäure	1:1.62	0.05	4.85	1.67	3.5	2.81:1
			(R = CH ₃)			
Propionsäure ..	1:5.68	0.08	8.15	6.52	6.86	1.25:1 (?)
Propionsäure ..	1:1.29	0.05	22.5	8.1	14.3	2.78:1
Propionsäure ..	1:0.71	0.015	10.86	7.83	8.74	1.39:1 (?)
			(R = C ₂ H ₅)			
n-Buttersäure .	1:1.05	0.0058	9.68	1.91	4.38	5.07:1
			(R = C ₃ H ₇)			

*) Siehe Anmerk. unter Tafel 2.

³⁾ Vergl. Tafel, S. 960.

⁴⁾ Einzelheiten s. M. Minsinger, Dipl.-Arbeit, Techn. Hochschule München, 1952.

während sich ein Alkylradikal mit neu entstandenem Sekundärradikal unter Bildung des 2- bzw. 4-Alkyl-pyridins vereinigt, wobei die Bildung der 2-Verbindungen stark bevorzugt ist (Verh. 2.5:1)⁵⁾.

In gleicher Weise entstehen aus den Monoalkylpyridinen durch Dehydrierung und Reaktion mit (R·) Dialkylpyridine, eine Reaktion, die aber mengenmäßig praktisch kaum in Erscheinung tritt.

Die Zersetzung von Diacylperoxyden in Pyridin stellt somit eine einfache, mit guter Ausbeute verlaufende Reaktion zur Darstellung oft schwierig zugänglicher⁶⁾ 2- und 4-Alkyl-pyridine dar.

Vergleich von Elektrolyse und Peroxydzerfall

Sowohl bei der Elektrolyse, wie auch beim Peroxydzerfall entstehen Alkylpyridine, doch zeigt sich, daß bei der Elektrolyse die Reaktion der Primärradikale mit dem Lösungsmittel (Pyridin) stark zurücktritt. Diese Tatsachen lassen sich folgendermaßen erklären: Beim Zerfall der Diacylperoxyde sind die Primärradikale gleichmäßig im Reaktionsgemisch verteilt; ferner ist das Verhältnis Pyridin : Peroxyd gegenüber der Elektrolyse stark erhöht worden. Bei der Elektrolyse von Fettsäuren in Pyridin hingegen sind die auftretenden Radikale auf oder dicht an der Oberfläche der Anode zusammengedrängt. Ihnen stehen also relativ wenige Pyridinmoleküle zur Reaktion zur Verfügung, so daß andere Reaktionen bevorzugt werden. Weiterhin ist zudem die Erhöhung des Verhältnisses Pyridin : Säure verhältnismäßig beschränkt, weil gleichzeitig mit einer Erhöhung desselben der Stromdurchgang sehr stark herabgesetzt wird. Es war deshalb nicht möglich, in beiden Fällen gleichartige Reaktionsbedingungen zu schaffen. Die Arbeit wird fortgesetzt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie aufrichtig für die Bereitstellung von Sachbeihilfen.

Beschreibung der Versuche

A. Elektrolysenversuche

1. Es wurden Elektrolysenapparate mit und ohne Diaphragma verwendet; vergl. St. Goldschmidt und W. Leicher¹⁾.
2. Die Analyse der Gase erfolgte wie früher im Orsat-Apparat.
3. Elektrolyt

Trocknung und Reinigung der zu den Versuchen verwendeten Säuren (Essigsäure, Propionsäure und *n*-Buttersäure) siehe l. c.¹⁾. Pyridin wurde über Bariumoxyd getrocknet, abdekantiert und an einer 12bödigen Kolonne fraktioniert. Die aus Säure und Pyridin bestehenden Elektrolyten wurden mit K. Fischer-Reagens⁷⁾ auf ihren Wassergehalt kontrolliert; er betrug höchstens 0.5⁰/₁₀₀.

4. Aufarbeitung des Elektrolyats

Nach Vollendung der Elektrolyse wurde das Elektrolysat mit Natronlauge alkalisiert, die basischen Anteile (Pyridin und Pyridinhomologe) wurden 5–6mal mit Äther ausgeschüttelt.

⁵⁾ Interessant erscheint, daß Reaktionsprodukte, die durch Kombination eines Acidylradikals mit einem Sekundärradikal entstehen könnten, nicht nachzuweisen waren.

⁶⁾ Vergl. auch H. Maier-Bode u. J. Altpeter, „Das Pyridin und seine Derivate in Wissenschaft und Technik“, Halle (Saale), 1934.

⁷⁾ I. Mitchell u. D. M. Smith, Aquametrie, New York 1948, S. 22, 104.

Der Ätherextrakt wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers und des Pyridins über eine gute Kolonne wurde das Basengemisch einer mehrfachen fraktionierten Destillation (7–10bödige Kolonne bzw. 40bödige Drehbandkolonne) unterworfen.

Tafel 3. Elektrolyse von Propionsäure in Pyridin

In den Reaktionsgasen wurden festgestellt: Kohlensäure, Äthylen, Äthan, Butan, Spuren von Sauerstoff

Zusammensetzung des Gases in %
(Apparatur mit Diaphragma)

Anode	Stromdichte A/ccm	CO ₂	C _n H _{2n} (C ₂ H ₄)	O ₂	CO	Restgas
Pt	0.010	59.4	6.2	0.9	0.0	33.4
Pt	0.015	59.8	6.5	1.5	0.0	32.2
Kathode	Stromdichte A/ccm	CO ₂	C _n H _{2n} (C ₂ H ₄)	O ₂	CO	Restgas
Pt	0.010	8.7	0.0	0.7	0.1	90.5
Pt	0.015	8.9	0.0	0.7	0.0	90.4

Das Restgas besteht aus C₂H₆ + C₄H₁₀ + H₂.

5. Darstellung von Derivaten der Pyridinhomologen

a) Pikrate: Diese wurden durch Versetzen der in Äthanol gelösten Basen mit äthanolischer gesätt. Pikrinsäurelösung dargestellt und mehrfach aus Äthanol umkristallisiert.

b) Quecksilber(II)-chlorid-Doppelsalze: Die Hydrochloride der Basen wurden mit salzsaurer, gesättigter Quecksilber(II)-chlorid-Lösung versetzt und die Doppelsalze mehrfach aus Wasser oder Äthanol umkristallisiert.

c) Chloroplatinate: Die Hydrochloride der Basen wurden mit einer wäbr. Lösung von Hexachloroplatin(IV)-säure versetzt und die Salze anschließend aus Wasser oder Äthanol umkristallisiert.

6. Präparative Elektrolyseversuche (ohne Diaphragma)

a) Pyridiniumacetat in Essigsäure: Ansatz: 270 g Pyridin (3.4 Mol) und 330 g Essigsäure (5.5 Mol), 48 V; Elektrolysendauer: 186 Stdn.; Stromumsatz: 133 Ah; mittlere Stromdichte: 0.05 A/ccm.

Fractionen*):

- | | |
|---|---|
| a) 0.5 g vom Sdp. ₇₂₅ 114–123° | b) 0.2 g vom Sdp. ₇₂₅ 123.5–125.5° |
| c) 5.8 g vom Sdp. ₇₂₅ 125.5–126.0° | d) 1.0 g vom Sdp. ₇₂₅ 128–136.5° |
| e) 0.6 g vom Sdp. ₇₂₅ 136.5–143.0° | f) 2.0 g vom Sdp. ₇₂₅ 144.5–145° |
- g) Rückstand: etwa 2 g zähes Harz

Identifizierung von c): Pikrat: Schmp. (aus Äthanol) 163.5–164° (2-Methyl-pyridin-pikrat, Schmp. 164°); Misch-Schmp. unverändert.

C₈H₇N·C₆H₃O₇N₃ (322.2) Ber. C 44.72 H 3.13 N 17.39 Gef. 44.51 H 3.17 N 17.39

Quecksilber(II)-chlorid-Doppelsalz: Schmp. (aus Wasser) 152° (2-Methyl-pyridin + HgCl₂ + HCl; Schmp. 154°); Misch-Schmp. 152°.

Identifizierung von f): Pikrat: Schmp. 164.5–165° (aus Äthanol) (4-Methyl-pyridin-pikrat, Schmp. 167° n. Lit.⁶)). Misch-Schmp. unverändert.

C₆H₇N·C₆H₃O₇N₃ (322.2) Ber. C 44.72 H 3.13 N 17.39 Gef. C 44.58 H 3.14 N 17.43

*) Jeweils nach mehrfacher Fraktionierung.

Quecksilber(II)-chlorid-Doppelsalz: Schmp. 128–129° (aus Wasser) (4-Methyl-pyridin + HgCl_2 + HCl ; Schmp. 128–129°); Misch-Schmp. unverändert.

b) Pyridiniumpropionat in Propionsäure: α) 1.38 Mol Pyridin in 7.85 Mol wasserfreier Propionsäure. 220 V; Elektrolysendauer: 70 Stdn.; mittlerer Stromumsatz: 136.5 Ah, mittl. Stromdichte: 0.08 A/cm.

Fractionen:

- | | |
|---|---|
| a) 0.4 g vom Sdp. ₇₁₅ 121–143.5° | b) 1.0 g vom Sdp. ₇₁₅ 143.5–145.0° |
| c) 0.8 g vom Sdp. ₇₁₅ 145.0–146.0° | d) 10.5 g vom Sdp. ₇₁₅ 146.0° |
| e) 1 g vom Sdp. ₇₁₅ 147–154° | f) 0.6 g vom Sdp. ₇₁₅ 155–158° |
| g) 0.3 g vom Sdp. ₇₁₅ 158–160° | h) 0.3 g vom Sdp. ₇₁₅ 160–162° |
| i) 1.1 g vom Sdp. ₇₁₅ 162–163.5° | k) 8.0 g vom Sdp. ₇₁₅ 163.5–164.0° |
| l) 0.2 g vom Sdp. ₇₁₅ 165–183° | m) 1.3 g vom Sdp. ₇₁₅ 184–187° |
| n) Rückstand: 1.8 g zähes Harz | |

Identifizierung von d): Chloroplatinat: Schmp. 166.5° (aus Wasser); 2-Äthyl-pyridin-chloroplatinat: Schmp. 166.5°; Misch-Schmp. unverändert.

Quecksilber(II)-chlorid-Doppelsalz: Schmp. 110° aus Äthanol. (Die Quecksilber(II)-chlorid-Doppelverbindung des 2-Äthyl-pyridins zeigt lt. Literatur⁸⁾ den Schmp. 103–106°.)

Pikrat:

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (336.3) Ber. C 46.43 H 3.59 N 16.66 Gef. C 46.59 H 3.72 N 16.83

Freie Base:

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ (107.2) Ber. C 78.46 H 8.47 N 13.07 Gef. C 78.57 H 8.70 N 13.03

Mol.-Gew. 107.6 (kryoskop. in Benzol).

Identifizierung von k): Pikrat: Schmp. 167–168° aus Äthanol (4-Äthyl-pyridin-pikrat: Schmp. 169° n. Lit.⁸⁾); Misch-Schmp. 167–168°.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (336.3) Ber. C 46.43 H 3.60 N 16.66 Gef. C 46.43 H 3.78 N 16.66

Chloroplatinat: Schmp. (aus Wasser) 215° (Zers.). (4-Äthyl-pyridin-chloroplatinat: Schmp. 213° n. Lit.⁸⁾.)

Quecksilber(II)-chlorid-Doppelsalz: Schmp. (aus Wasser) 147–148°. Da in der Lit.⁸⁾ der Schmp. 152° angegeben wird, wurde aus synthet. erhaltenem 4-Äthyl-pyridin⁸⁾ die Quecksilber(II)-chloridverbindung vom Schmp. 147–148° dargestellt; Misch-Schmp. mit der oben dargestellten Quecksilber(II)-chlorid-Verbindung unverändert.

Identifizierung von m) = 2,4-Diäthyl-pyridin: Chloroplatinat: Schmp. 187.5° (aus Wasser). Pikrat: Schmp. 112° (aus Wasser).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ (364.3) Ber. C 49.45 H 4.43 Gef. C 49.45 H 4.62

Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung führt zu einer Dicarbonsäure vom Schmp. 248° (Zers.) nach Umkristallisieren aus Wasser; Pyridin-dicarbonsäure-(2,4): Schmp. 248–250°; Farbreaktion mit FeSO_4 in Wasser gelbrot; mit FeSO_4 in Äthanol violettrot.

$\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$ Ber. Äquiv.-Gew. 83.55 Gef. Äquiv.-Gew. 84.0, 83.5

β) 3.4 Mol Pyridin und 4.45 Mol Propionsäure. 220 V; Elektrolysendauer: 91 Stdn.; Stromumsatz: 110 Ah; mittlere Stromdichte: 0.05 A/cm.

Ausb. 22 g 2-Äthyl-pyridin, 8.0 g 4-Äthyl-pyridin.

γ) 3.8 Mol Pyridin und 2.7 Mol Propionsäure. 220 V; Elektrolysendauer: 191 Stdn.; Stromumsatz = 71 Ah; mittlere Stromdichte: 0.015 A/cm.

Ausb. 7 g 2-Äthyl-pyridin, 5.5 g 4-Äthyl-pyridin.

c) Pyridin-*n*-butyrat in *n*-Buttersäure: Ansatz: 3.4 Mol Pyridin und 3.75 Mol *n*-Buttersäure. Spannung: 220 V; Elektrolysendauer: 480 Stdn.; Stromumsatz: 69 Ah; Stromdichte: 0.0058 A/cm.

⁸⁾ J. F. Arens u. J. P. Wibaut, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 60, 119 [1941].

Fraktionen:

- | | |
|---|---|
| a) 2.0 g vom Sdp. ₇₁₅ 128–163° | b) 1.2 g vom Sdp. ₇₁₅ 163.5–165° |
| c) 6 g vom Sdp. ₇₁₅ 165–166° | d) 0.5 g vom Sdp. ₇₁₅ 166.5–180° |
| e) 1.3 g vom Sdp. ₇₁₅ 180–183° | f) 0.6 g vom Sdp. ₇₁₅ 184–198° |
- g) Rückstand: 1.5 g zähes Harz

Identifizierung von c): Pikrat: Schmp. 64° (aus Äthanol), Misch-Schmp. 64°; Schmp. des 2-Propyl-pyridin-pikrats n. Lit.⁹⁾: 65°.

Quecksilber(II)-chlorid-Doppelsalz: Schmp. 81° (aus Wasser), Misch-Schmp. mit 2-Propyl-pyridin + HCl + HgCl₂ unverändert.

Freie Base:

C₃H₁₁N (121.2) Ber. C 79.29 H 9.15 N 11.56 Gef. C 79.28 H 9.19 N 11.45

Identifizierung von e): Pikrat: Schmp. 131° (aus Äthanol). (Schmp. von 4-*n*-Propyl-pyridin-pikrat n. Lit.¹⁰⁾: 131–131.6°); Misch-Schmp. 131°.

Freie Base:

C₃H₁₁N (121.2) Ber. C 79.29 H 9.14 N 11.56 Gef. C 79.33 H 9.10 N 11.43

Daneben wurde als neutraler Bestandteil *n*-Hexan (Sdp₇₂₅ 68.5°; *n*_D²⁰ 1.37684) isoliert.

B. Zersetzung der Diacylperoxyde

1. Darstellung der Diacylperoxyde

Diacetylperoxyd wurde nach der Methode von St. Gambarjan¹¹⁾ dargestellt. Die Darstellung von Dipropionylperoxyd und Di-*n*-butyrylperoxyd wie auch deren Gehaltsbestimmung wurde bereits beschrieben¹⁾. Dilauroylperoxyd wurde aus Lauröylchlorid, 30-proz. Wasserstoffperoxyd und Natronlauge in Chloroform dargestellt und anschließend aus Isopropanol umkristallisiert.

2. Apparatur und Versuchsverlauf

Die Umsetzung der Diacylperoxyde mit Pyridin erfolgte in einem Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgestattet war. In das im Dreihalskolben befindliche Pyridin (bzw. Gemisch aus Pyridin und wasserfreier Fettsäure) wurde bei 100–115° das mit wasserfreier Fettsäure verdünnte Diacylperoxyd langsam tropfenweise hinzugefügt. Die Ölbadtemperatur wurde jeweils während der Versuche auf ±2° konstant gehalten. Nach der Zugabe des Peroxyds wurde noch einige Stdn. unter Rühren weiter erhitzt. Nach Beendigung der Versuche wurde eine Probe jodometrisch auf evtl. noch vorhandenes Peroxyd geprüft, doch ließ sich unzersetztes Peroxyd niemals nachweisen.

3. Aufarbeitung der Reaktionsprodukte

Diese geschah in Analogie zu den oben geschilderten Elektrolyseversuchen.

4. Identifizierung der Reaktionsprodukte

Auf Elementaranalysen wurde hier verzichtet, da die völlige Identität der isolierten Alkylpyridine mit den bei den Elektrolyseversuchen untersuchten Alkylpyridinen durch Vergleich der Siedepunkte, der Schmelz- und Misch-Schmelzpunkte ihrer Derivate ermittelt wurde.

5. Zersetzungsversuche in Pyridin

a) Diacetylperoxyd: Einem Gemisch aus 80 g Pyridin (1 Mol) und 60 g Eisessig (1 Mol) wurden 8 g 95-proz. Diacetylperoxyd (0.065 Mol) in 50 g Eisessig tropfenweise hinzugefügt (Dauer 30 Min., *t* = 100°), anschließend wurde noch 4 Stdn. bei gleicher Temperatur gerührt.

⁹⁾ E. Bergmann u. W. Rosenthal, *J. prakt. Chem.* **135**, 267 [1932].

¹⁰⁾ J. F. Arens u. J. P. Wibaut, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **61**, 59 [1942].

¹¹⁾ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **42**, 4010 [1909].

Fraktionen:

- a) 0.3 g vom Sdp.₇₁₅ 115–124° b) 4.6 g vom Sdp.₇₁₅ 125–126°: 2-Methyl-pyridin
 c) 0.2 g vom Sdp.₇₁₅ 128–141° d) 0.6 g vom Sdp.₇₁₅ 142–143°: 4-Methyl-pyridin
 e) Rückstand: 1.3 g zähes Harz
 Ausb. 5.2 g (86% d. Th.).

b) Dipropionylperoxyd: 1.26 Mol Pyridin; dazu wurden 27.3 g 99-proz. Di-propionylperoxyd (0.186 Mol), mit 27.3 g wasserfreier Propionsäure verdünnt, tropfenweise hinzugefügt (Dauer 45 Min.; t 100°), anschließend wurde 5 Stdn. bei gleicher Temperatur gerührt.

Fraktionen:

- a) 1.1 g vom Sdp.₇₁₅ 115–146° b) 11.8 g vom Sdp.₇₁₅ 147–148°: 2-Äthyl-pyridin
 c) 0.3 g vom Sdp.₇₁₅ 149–161° d) 5.5 g vom Sdp.₇₁₅ 162–164°: 4-Äthyl-pyridin
 e) 0.3 g vom Sdp.₇₁₅ 166–181° f) 0.1 g vom Sdp.₇₁₅ 181–183°;
 g) 0.4 g vom Sdp.₇₁₅ 184–187°: 2.4-Diäthyl-pyridin;
 h) Rückstand: 0.5 g zähes Harz
 Ausb. 17.3 g (86.5% d. Th.).

c) Di-*n*-butyrylperoxyd: 1.26 Mol Pyridin; dazu wurden 20 g 87-proz. Di-*n*-butyrylperoxyd (0.2 Mol), mit 15 g *n*-Buttersäure verdünnt, tropfenweise hinzugefügt (Dauer 25 Min.; t = 115°), anschließend wurde noch 4 Stdn. bei gleicher Temperatur gerührt.

Fraktionen:

- a) 1.2 g vom Sdp.₇₁₈ 115–175.5° b) 7.2 g vom Sdp.₇₁₈ 166.0–168.5°: 2-*n*-Propyl-pyridin
 c) 0.4 g vom Sdp.₇₁₈ 169–180° d) 3.0 g vom Sdp.₇₁₈ 181–183°: 4-*n*-Propyl-pyridin
 e) Rückstand: 2 g zähes Harz
 Ausb. 10.2 g (85% d. Th.).

d) Di-*n*-lauroylperoxyd: 1.26 Mol Pyridin; dazu 10 g 90-proz. Di-*n*-lauroylperoxyd (Schmp. 53–54°) (0.0226 Mol; t 115°), anschließend wurde noch 8 Stdn. bei gleicher Temperatur gerührt.

Fraktionen:

- a) 1.5 g vom Sdp.₁ 130–132° b) 0.1 g vom Sdp.₁ 133–141°
 c) 0.5 g vom Sdp.₁ 142–145°

Gesamtausb. 2.0 g (38% d. Th.).

Identifizierung von a): 2-*n*-Undecyl-pyridin, n_D^{25} 1.4823.

C₁₆H₂₇N (233.4) Ber. C 82.34 H 11.66 N 6.00 Gef. C 82.12 H 11.54 N 5.98

Identifizierung von c): 4-*n*-Undecyl-pyridin, n_D^{25} 1.4794.

C₁₆H₂₇N (233.4) Ber. C 82.34 H 11.66 N 6.00 Gef. C 82.20 H 11.59 N 5.81

e) Dipropionylperoxyd in 2-Methyl-pyridin: 1.8 Mol 2-Methyl-pyridin (Sdp.₇₁₆ 127.5–128.0°); dazu ließ man 67.5 g 99-proz. Dipropionylperoxyd (0.48 Mol), die mit 67.5 g Propionsäure verdünnt waren, langsam hinzutropfen (Dauer 3 Stdn.; t 110°), anschließend wurde noch 4 Stdn. bei gleicher Temperatur gerührt.

Fraktionen:

- a) 3.5 g vom Sdp.₇₁₂ 129–157° b) 1.1 g vom Sdp.₇₁₂ 158–161°
 c) 10.1 g vom Sdp.₇₁₂ 161.5–163.5° d) 1.9 g vom Sdp.₇₁₂ 165–175°
 e) 8.2 g vom Sdp.₇₁₂ 176–178° f) Rückstand: 5.2 g zähes Harz

Identifizierung von c): 2-Methyl-6-äthyl-pyridin

Pikrat: Schmp. (aus Äthanol) 128.5°.

Chloroplatinat: Schmp. (aus Äthanol) 188–190° (Zers.).

Freie Base

C₈H₁₁N (121.2) Ber. C 79.29 H 9.15 N 11.56 Gef. C 79.01 H 9.13 N 11.61

Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser ergab eine Dicarbonsäure vom Schmp. (aus Dioxan/Wasser) 226–227° (Zers.); Pyridin-dicarbonsäure-(2.6).

Identifizierung von e): 2-Methyl-4-äthyl-pyridin

Pikrat: Schmp. 141.5° (aus Äthanol).

C₉H₁₁N·C₂H₃O₇N₃ (350.3) Ber. C 48.00 H 4.03 N 15.99 Gef. C 48.12 H 4.16 N 16.11

Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser ergab eine Dicarbonsäure, Schmp. 248.0 bis 248.5° (aus Äthanol): Pyridin-dicarbonsäure-(2.4); Ausb. (c+e) 18.3 g (31.5% d. Th.).