

A. M. TYABJI*)

Notiz über die Oxydation von γ -Picolin in saurer Lösung mittels gefällten Mangandioxyds

Aus dem Laboratorium der Firma Dumex Private Ltd., Bombay

(Eingegangen am 25. Mai 1959)

Mangandioxyd ist in letzter Zeit oft für die kontrollierte Oxydation von ungesättigten Alkoholen gebraucht worden¹⁾, und die Darstellung von geeigneten Präparaten für diesen Zweck ist von mehreren Autoren beschrieben worden²⁾.

Uns interessierte besonders die Oxydation von γ -Picolin zu Isonicotinsäure mit Mangandioxyd und Schwefelsäure, und in der Tat schien diese Methode aussichtsreich, da sie schon bei der Oxydation von Toluol Verwendung gefunden hat³⁾.

Unsere Versuche zeigten bald, daß nur gefälltes (hydratisiertes) Mangandioxyd brauchbar ist, während der natürlich vorkommende Pyrolusit sich als unwirksam erwies. Mangandioxyd, nach der Vorschrift von J. ATTENBURROW oder von H. B. HENBEST²⁾ bereitet, ist wohl wirksam genug, aber seine fein-pulverige Beschaffenheit verursachte große Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung der Reaktionsmasse.

Einige typische Beispiele werden tabellarisch beigefügt.

Die Oxydation von γ -Picolin mit verd. Schwefelsäure/Mangandioxyd

Nr.	H ₂ SO ₄ g	H ₂ O ccm	MnO ₂ g	Temp. °C	Zeit	Picolin ccm	Gef. INS g	INS**) %
1	365	183	188	Z. T.	26 Tage		28	
2	288	150	225	70	35 Std.	11.3	12.5	26.4
3	450	375	225	60	29 Std.			
				+120	+12 Std.		37.5	61
4	350	200	275	83	80 Min.	18	34	81
5	350	200	275	95	85 Min.	17	32.5	80
6	440	220	350	95	160 Min.	2	40.5	68
7	440	220	350	95	160 Min.	5.2	40.2	72
8	500	250	400	95	160 Min.	7.6	40.5	78
9	440	220	400	95	160 Min.	8	41	78
10	440	220	350	95	160 Min.	8.5	42	83
11	440	220	350	95	160 Min.	9	42	84

***) INS = Isonicotinsäure. Im Vers. 2 wurde alles MnO₂ auf einmal zugefügt; in allen anderen Versuchen wurde es portionsweise zugegeben.

*) Adresse: Somerset Cottage, 61-D, B. Desai Rd., Bombay 26/Indien.

1) Ausführliche Literaturangaben vgl. Annu. Rep. Progr. Chem. **49**, 142 [1952]; **50**, 169 [1953]; R. M. EVANS, Proc. chem. Soc. **1958**, 47; Quart. Rev. (chem. Soc., London) **13**, 61 [1959].

2) J. ATTENBURROW, A. F. B. CAMERON, J. H. CHAPMAN, R. M. EVANS, B. A. HEMS, A. B. A. JANSEN und T. WALKER, J. chem. Soc. [London] **1952**, 1094; H. B. HENBEST, E. R. H. JONES und T. C. OWEN, ebenda **1959**, 4909.

3) Frdl. **14**, 444 [1926].

Als besser geeignetes Präparat erwies sich das schwarze Pulver, das bei manchen organischen Oxydationen mittels Permanganats anfällt. Wir hatten bei diesem Mangandioxyd keine Schwierigkeit beim Filtrieren der Reaktionsmasse, besonders wenn wir dafür Sorge trugen, daß 1. die Reaktionstemperatur möglichst tief gehalten, 2. die Reaktionszeit so kurz wie möglich gewählt wurde und 3. das Oxydationsmittel nicht auf einmal, sondern in kleinen Portionen zugefügt wurde.

Auch bei dieser Reaktion in wäßriger Lösung kann die Methode von B. C. L. WEEDON und R. J. WOODS⁴⁾ einen Hinweis auf die Brauchbarkeit eines gegebenen Präparates geben.

Die Ausbeuten lagen unter den günstigsten Bedingungen bei über 83 % d. Th., d. h., rund 10 % höher als bei der Permanganat-Oxydation von γ -Picolin.

Die Ausführung der Versuche erfolgte in einem Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Thermometer und Rührer. Zur Aufarbeitung wurde der Kolbeninhalt mit konz. Natronlauge auf genau p_H 3.5 gebracht und kalt auf der Nutsche filtriert. Das Filtrat (F) wurde aufbewahrt. Der Kuchen wurde alkalisch (p_H 9) gemacht und das darin enthaltene γ -Picolin mit Dampf übergetrieben, ausgesalzen, mit Stangennatron getrocknet und das Volumen bestimmt. Der zurückbleibende Kuchen wurde heiß abfiltriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Das nunmehr klare Filtrat wurde zusammen mit der Waschlauge auf p_H 3.5 gebracht und auf 20° abgekühlt, wobei aschefreie INS erhalten wurde. Die Mutterlauge (M) wurde aufbewahrt. Die Lösung F wurde mit Lauge auf p_H 6 gebracht und das darin enthaltene Picolin durch Dampf abgetrieben und, wie oben beschrieben, verarbeitet. Der Kolbeninhalt wurde mit der Mutterlauge M vereinigt, auf p_H 5 gebracht und die darin noch enthaltene INS mit etwas mehr als der berechneten Menge Kupfersulfat-Lösung heiß gefällt. Die Säure wurde aus dem Salz mit heißer Lauge freigesetzt und mit Salzsäure ausgefällt. Das Volumen der Mutterlauge wurde dann gemessen und eine Löslichkeitskorrektur von 1 % für die Ausbeute an INS angebracht.

Außer bei den Versuchen 6 und 7 wurde MnO_2 benützt, das als Nebenprodukt der Permanganat-Oxydation von γ -Picolin erhalten wurde. Im Versuch 6 ist MnO_2 nach ATTENBURROW und im Versuch 7 MnO_2 nach HENBEST verwendet worden. Alle diese Präparate hatten einen MnO_2 -Gehalt von ca. 70 %. Sie wurden laugefrei gewaschen und bei 110° getrocknet.

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] 1951, 2689.