

## Исследование продуктов окисления пиридина перманганатом калия в различных условиях.

В предыдущей работе <sup>1)</sup> нами была изучена скорость окисления пиридина и некоторых других циклических аминов перманганатом калия в присутствии щелочей, кислот и просто в водном растворе. При окислении пиридина особенно интересным является то, что амин, быстро реагируя с перманганатом в кислой среде (и вообще в виде соли), очень медленно окисляется сам по себе и еще медленнее в присутствии щелочи. Очевидно механизм реакции, в зависимости от условий, должен быть различен. Пока еще не выяснено объясняется ли ускорение окисления в присутствии кислот большим насыщением азотного атома (переходом его в пятивалентное состояние) или здесь имеет значение появляющийся у азота водород. Последнее объяснение кажется вероятным, если принять во внимание правильности, которые наблюдаются при окислении спиртов <sup>2)</sup>.

Так  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  легко окисляется и  $\text{KMnO}_4$  в разнообразных условиях и  $\text{CrO}_3$  в водном растворе, а  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$  не менее легко поддаваясь действию щелочного перманганата, значительно труднее окисляется  $\text{KMnO}_4$  в кислой среде и почти не реагирует с  $\text{CrO}_3$  во взятой для опытов концентрации. Такое резкое различие можно объяснить только тем, что в реакции с  $\text{CrO}_3$  и отчасти с кислым  $\text{KMnO}_4$  в первую очередь принимает участие гидроксильный водород спирта, в эфире же этот водород замещен углеводородным радикалом.

Для выяснения механизма реакции интересно было также изучить ее с качественной стороны, исследовать образующиеся при различных условиях продукты окисления.

Имеющийся в литературе материал касается главным образом гомологов пиридина. Простейшие гомологи, как пиколины, с  $\text{KMnO}_4$  в щелочном растворе дают преимущественно пиридинкарбоновые кислоты<sup>3)</sup> в кислом растворе с  $\text{KMnO}_4$  пиколин разрушается с образованием муравьиной и уксусной кислот.

Это, конечно, вполне объясняется различной стойкостью пиридинового кольца в кислой или щелочной среде.

Об окислении самого пиридина имеются две работы М. Делепин<sup>4)</sup> действовал на пиридин избытком  $\text{KMnO}_4$  в присутствии эквивалентного количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $70^\circ$ . У него получились  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , и  $\text{HNO}_3$ ; к концу реакции выделялся свободный кислород. Дорронсоро<sup>5)</sup> провел окисление с персульфатом натрия в кислом растворе, также при нагревании до  $70^\circ\text{--}80^\circ$ , и выделил те же самые продукты  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNO}_3$ .

Нами повторен опыт окисления пиридина перманганатом в присутствии серной кислоты, но только с эквимолекулярным количеством окислителя и при обыкновенной температуре.

Кроме того проведены опыты в щелочном растворе и без прибавления кислот или щелочей, как при комнатной температуре так и при

<sup>1)</sup> Б. В. Тронов и Л. С. Никонова „Труды V Менделеевского съезда“, стр. 87.

<sup>2)</sup> Б. В. Тронов и А. А. Луканин Журнал Р. Ф. Х. О., ч. хим. 59, 1157 (1927 г.).

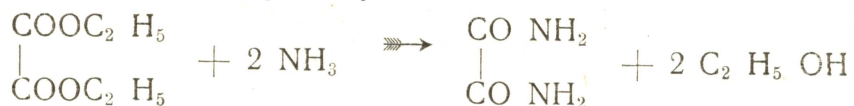
<sup>3)</sup> A. Ladenburg *hiel*, Ann. 247, 14 (1888).

<sup>4)</sup> M. Delèpine C. ч. 184, 206—8 (1926).

<sup>5)</sup> J. Dorronsoro Ann. Soc. Esp. Fis.—Quim 25, 409—10 (1927), chem. Zbl. 1928 I, 1192.

70—80° КМп O<sub>4</sub> брался везде (также, как КОН и H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> в соответствующих опытах) из расчета молекула на молекулу C<sub>5</sub> H<sub>5</sub> N. Реакция шла до обезцвечивания раствора в зависимости от условий от 3-х дней до 4-х месяцев.

Исследование продуктов окисления велось так: выпавший осадок перекиси марганца (содержащий иногда калий) отфильтровывался. Непрореагировавший пиридин отгонялся, если нужно (при опытах в кислом растворе), то после предварительного прибавления щелочи; количество его (вместе с образовавшимся NH<sub>3</sub>) определялось титрованием с Fe Cl<sub>3</sub> и H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> (по методу Шульц<sup>1)</sup>. Для определения получившегося аммиака бралась определенная доля раствора, нейтрализовалась HCl и концентрировалась на водяной бане, затем прибавлением избытка КОН выделялся NH<sub>3</sub> который отгонялся в воду со снегом. Аммиак уходил в первых порциях отгона, пока еще большая часть пиридина оставалась в растворе. Из отгона NH<sub>3</sub> осаждался щавелево-этиловым эфиром в виде почти нерастворимого оксамида



Предварительные пробы показали, что осаждение аммиака в таких условиях происходит достаточно полно даже из разбавленных растворов. Пиридин не мешает определению.

В водном растворе после отгонки пиридина и NH<sub>3</sub> определялась CO<sub>2</sub>, которую выделяли действием HCl и собирали в газометр. В оставшемся растворе определялась щавелевая кислота обычным методом в виде кальциевой соли.

Образующуюся при окислении азотную кислоту определяли по способу Devarda, восстанавливая ее (в отдельной пробе раствора) в NH<sub>3</sub>.

Кислый раствор после выделения CO<sub>2</sub> многократно извлекался эфиром, но в эфирных вытяжках ничего, кроме щавелевой кислоты, обнаружить не удавалось. Количественные результаты опытов приведены в следующей таблице:

Таблица № 1.  
Продукты окисления пиридина КМп O<sub>4</sub> в различных условиях.

№№ опыта	Взятые вещества	Температура	Количества продуктов в граммах					
			Мп O <sub>2</sub> (с при- месями)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N (непроре- агиров.)	NH <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1	79 гр. C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N + 158 гр. КМп O <sub>4</sub> + + 3 лит. воды. . . . .	18°—22°	125	49,33	0,0853	1,787	15,97	нет
2	Тоже . . . . .	"	—	49,51	0,0859	—	14,38	"
3	25 гр. C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N + 50 гр. КМп O <sub>4</sub> + + 1,5 лит. воды. . . . .	70°—80°	—	15,6	нет	0,827	2,71	0,843
4	79 гр. C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N + 158 гр. КМп O <sub>4</sub> + + 56 гр. КОН + 3 лит. воды .	18°—22°	—	49,94	"	1,760	21,8	20,28
5	Тоже . . . . .	"	—	54,67	"	—	21,68	21,48
6	25 гр. C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N + 50 гр. КМп O <sub>4</sub> + + 17,72 гр. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1,5 лит. воды. . . . .	70°—80°	42	18,9	"	1,557	5,778	6,661

<sup>1)</sup> Встр 20, 3391 (1887).

В следующей таблице вычислен выход различных продуктов окисления в %-х к прореагировавшему количеству пиридина. Выделение пиридина после опытов в наших условиях не могло быть количественным; часть его несомненно терялась, как во время самого окисления, так и при отгонке. Поэтому при опытах в щелочной среде, где вся выделявшаяся  $\text{CO}_2$  поглощалась щелочью, лучше всего опередить количество амина, действительно израсходованного на реакцию, если вычислить его по выходу углеродистых продуктов окисления  $\text{CO}_2$  и щавелевой кислоты.

Опыты в нейтральной среде не дают возможности это сделать так как  $\text{CO}_2$  не могла полностью удержаться. Хотя при раскислении  $\text{KMnO}_4$  образуется  $\text{KOH}$  который мог бы улавливать  $\text{CO}_2$  повидимому, отчасти был нейтрализован окислами марганца. Взвешивание получившегося осадка всегда давало цифры значительно превосходившие возможный вес  $\text{MnO}_2$  и даже  $\text{MnO(OH)}_2$ . Так 158 грамм  $\text{KMnO}_4$  могли дать только 87 гр.  $\text{MnO}_2$  или 105 гр.  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ , а найдено было 125 гр. осадка, высушенного при 100 градусах. Из 50 гр.  $\text{KMnO}_4$ , осадка получалось 42 гр. (вместо 27,5 гр.  $\text{MnO}_2$ , или 33,2 гр.  $\text{H}_2\text{MnO}_3$ ). Следовательно, осадок должен был содержать еще что-то, очевидно, калий. Поэтому найденное после опыта содержание  $\text{CO}_2$  является преуменьшенным.

С другой стороны хорошее совпадение чисел, полученных для оставшегося пиридина и в нейтральном и в щелочном растворе, дает возможность думать, что израсходовано его было также примерно одинаковое количество в том и другом случае.

Основываясь на этом, мы и для опытов в нейтральном растворе помещаем в таблицу приблизительные цифры выходов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NH}_3$ .

Таблица № 2.

Выход продуктов окисления в % %-х к прореагировавшему пиридину.

№№ опыта	Взятые вещества	Температура	Выход продуктов в % %-х			
			$\text{NH}_3$	$\text{HNO}_3$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$
1	79 гр. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ +158 гр. $\text{KMnO}_4$ + +3 лит. воды . . . . .	18°—22°	2,62 (?)	14,95 (?)	—	—
2	Тоже . . . . .	"	2,65 (?)	—	—	—
3	25 гр. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ +50 гр. $\text{KMnO}_4$ + +1,5 лит. воды . . . . .	70°—80°	0	19,73 (?)	—	6,24 (?)
4	79 гр. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ +158 гр. $\text{KMnO}_4$ + +56 гр. $\text{KOH}$ +3 лит. воды . . . . .	18°—22°	0	14,90	52,3	47,7
5	Тоже . . . . .	"	0	—	50,6	49,4
6	25 гр. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ +50 гр. $\text{KMnO}_4$ + +17,72 гр. $\text{H}_2\text{SO}_4$ +1,5 литра воды . . . . .	70°—80°	0	44,23	47,05	52,95

Из приведенных таблиц можно сделать следующие выводы;

1) При действии перманганата в нейтральной и щелочной среде каждая молекула пиридина, в которой началось окисление, быстро разрушается дальше до  $\text{CO}_2$  или  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  все более сложные промежуточные продукты, очевидно очень нестойки.

2) В нейтральной среде углеродные атомы пиридина сразу окисляются до  $\text{CO}_2$ . Только в опыте при нагревании констатировано образование небольшого количества щавелевой кислоты окисление щелочным раствором перманганата дает почти одинаковые выходы  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ .

3) Азот пиридина при окислении выделяется большей частью, вероятно, в виде молекул  $\text{N}_2$ . Часть его всегда выделялась в виде  $\text{HNO}_3$ . В опытах при обыкновенной температуре азотной кислоты получалось немного (около 15%); при нагревании выход ее увеличивается (почти до 20%) в нейтральной среде и более 40%—в щелочном растворе.

Окисление пиридина нейтральным перманганатом при обыкновенной температуре дало также небольшое количество аммиака. Окислов азота и  $\text{HNO}_3$  нигде не было обнаружено. Нами было повторено также окисление пиридина  $\text{KMnO}_4$  в присутствии серной кислоты, но также (в отличие от опытов Делепина) при эквимолекулярном количестве окислителя. Большая часть пиридина была выделена обратно; из продуктов окисления констатированы только азотная кислота.