

Oktahydro-strychnidin-dijodmethylat.

Die harzige Base aus 0.35 g Dip perchlorat ließ man in 10 ccm Methanol mit 0.5 ccm Methyljodid bei 20° reagieren. Man erhielt > 0.27 g Büschel von Lanzetten, die, in Wasser ziemlich leicht löslich, daraus als derbe, neutrale Prismen kamen.

Verlust bei 95°, 15 mm: 0.5 %.

$C_{21}H_{32}ON_2$, 2CH₃J (612). Ber. C 45.1, H 6.2. Gef. C 44.94, H 6.36.

$[\alpha]_D^{24} = +11.5^\circ/d$ (in Wasser).

290. Fritz Kröhnke: Weitere Spaltungen an Pyridiniumsalzen und eine neue Bildungsweise von α -Keto-aldehyden.

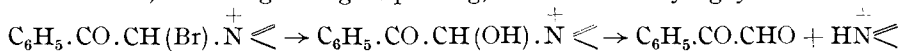
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. August 1933.)

Vor kurzem¹⁾ wurde über einen Abbau von Phenacyl-pyridiniumsalzen und ähnlichen Verbindungen unter dem Einfluß von Alkali berichtet,

bei dem nach $R.CO.CH_2.N^+(C_5H_5) + H_2O = R.COOH + H_3C.N^+(C_5H_5)$ eine C-C-Bindung hydrolytisch unter Bildung von Säuren und Alkyl-pyridiniumsalzen gesprengt wird. Weder verd., noch konz. Bromwasserstoffsäure konnte bei Siedehitze eine derartige Spaltung bewirken. Es ist nun gelungen, auch in saurer Lösung eine glatte Hydrolyse durchzuführen mit ähnlichem Endresultat und quantitativer Ausbeute an abgespaltener Säure. Bromwasser wirkt bei 80–90° auf die wäßrigen Lösungen der Phenacyl-pyridiniumsalze nach folgender Endgleichung ein: $R.CO.CH_2.N^+(C_5H_5)Br(I) + 3Br_2 + 3H_2O \rightarrow R.COOH + CO_2 + HN^+(C_5H_5)Br + 6HBr$.

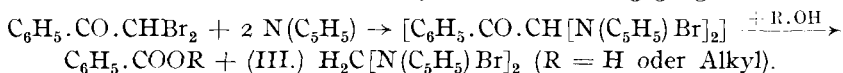
Der Mechanismus dieses Vorganges ließ sich in den wesentlichen Zügen aufklären: Die erste Einwirkung des Bromwassers auf I ($R = C_6H_5$) führt zu einem gelben, bereits früher erwähnten Perbromid. Es geht leicht, zum Beispiel in wenigen Sekunden beim Animpfen mit einer inzwischen gefundenen, stabilen, roten Form, in diese über. Näheres darüber s. bei den Versuchen. (Ein drittes, auf anderen Wegen erhaltenes Perbromid enthält nur 1 Atom Per-Brom je Molekül von I.). Weiterhin bildet sich das in der Methylengruppe monobromierte Salz $C_6H_5.CO.CH(Br).N^+(C_5H_5)Br$ (II), das beim Arbeiten in Eisessig auch isoliert wurde; dann über dessen Perbromid hinweg, wohl das (nicht isolierte) Dibromprodukt mit $-CO.CBr_2-$, das zu Pyridinsalz, Benzoe- und Ameisensäure hydrolysiert wird. Daneben tritt in einem gewissen Umfang eine Aufspaltung des Pyridinringes ein (s. Versuchs-Teil). Eine Hydrolyse von II zu Benzoesäure, Formaldehyd und Pyridin-Hydrobromid findet in saurer und neutraler Lösung höchstens in sehr geringem Umfang, etwas reichlicher anscheinend in alkalischer, statt. Dagegen erleidet II schon beim Kochen mit Wasser eine andere, sehr eigenartige Spaltung, die zu Phenyl-glyoxal führt:



¹⁾ F. Kröhnke, B. **66**, 604 [1933]; vergl. auch Babcock, Nakamura u. Fuson, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4407 [1932], sowie F. Krollpfeiffer u. A. Müller, B. **66**, 739 [1933].

Dieses wird, wie erwartet und durch einen besonderen Versuch bestätigt, durch Brom unter den angewandten Bedingungen sehr leicht, jedenfalls über Benzoyl-ameisensäure, zu CO_2 und Benzoesäure oxydiert. Die neuartige, zu den interessanten α -Keto-aldehyden führende Spaltung ist allgemein und wird zur Zeit näher untersucht. Sie erfolgt auch in Eisessig, aber schwieriger; aus diesem Grunde läßt sich II nur beim Arbeiten in Eisessig in guter Ausbeute isolieren. — Die Einwirkung von Bromwasser wird augenblicklich auch an Phenacyl-piperidinium usw. -salzen studiert.

II hätte noch auf einem anderen Wege entstehen können, nämlich beim Umsatz von Dibrom-acetophenon mit Pyridin. Wie häufig beobachtet, erweist sich auch hier die Gruppe $-\text{CH}(\text{Hlg})_2$ reaktions-träger als $-\text{CH}_2.\text{Hlg}$. In ätherischer Lösung haben sich mit Pyridin-Überschuß bei $20-25^\circ$ nach 9 Tagen etwa 46 % und erst nach 6 Wochen ungefähr 83 % umgesetzt, aber nicht zu II, sondern zu einem Bromid der Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}_2$. Danach haben beide Bromatome mit Pyridin reagiert, und die zu erwartende erleichterte Säure-Spaltung¹⁾ war an dem nicht isolierten Zwischenprodukt schon unter dem Einfluß von Pyridin vor sich gegangen:



Auffallend war an der Verbindung III ihre vollständige Resistenz gegen kochendes Wasser und sogar gegen heiße Mineralsäure. Ihre Konstitution als Formaldehyd-Derivat ergibt sich aber trotzdem sicher aus folgenden Tatsachen: $n/4$ -Baryt spaltet leicht zu Formaldehyd und Pyridin; ebenso wirkt Silberoxyd, und es gelang deshalb nicht, damit die freie Base zu erhalten. Katalytische Reduktion mit Platindioxyd in Wasser führt rasch zur Aufnahme von genau 7 Mol. H_2 nach $\text{H}_2\text{C}[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Br}]_2 + 7 \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{HN}(\text{C}_5\text{H}_{10}).\text{HBr}$. Es ist also das intermediäre Methylen-bis-piperidiniumbromid²⁾ spontan in Piperidiniumsalz und Formaldehyd zerfallen, der dann zum — nach Denigès nachgewiesenen — Methylalkohol reduziert wurde. — III entsteht auch quantitativ beim Umsatz von II mit warmem Pyridin und langsam in geringer Menge aus Methylenbromid, Pyridin und Äther, bei längerem Stehen bei 20° , rascher und reichlicher beim Erwärmen. O. Widman und E. Virgin³⁾ scheinen die Verbindung in unreiner Form auf komplizierterem Wege erhalten zu haben.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich für die gewährte Unterstützung meinen ergebensten Dank aus.

Beschreibung der Versuche.

Phenacyl-pyridiniumjodid, aus dem Bromid⁴⁾ durch Umsatz mit wäßriger KJ-Lösung. Blättchen und (später) Prismen. Umkrystallisiert aus 10 Tln. Wasser. Schmp. (unt. Zers.) 214° .

Kein Verlust bis 110° . — 262.9 mg Sbst.: 190.6 mg AgJ.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ONJ}$ (325). Ber. J 39.07. Gef. J 39.18.

Phenyl-hydraxon des Bromids: 3 g Bromid I⁴⁾ in 30 ccm Wasser erhitzte man auf dem Wasserbade $1/2$ Stde. mit 3 g Phenyl-hydrazin

²⁾ J. v. Braun u. E. Röver, B **36**, 1196 [1903].

³⁾ B. **42**, 2794 [1909].

⁴⁾ B. **66**, 607 [1933].

in 30 ccm *n*-HBr, dann wurde Tierkohle hinzugegeben und filtriert. Nach 48 Stdn. bei $+5^{\circ}$ waren 1.45 g gelbe Prismen, Blättchen und farblose Nadeln ausgefallen. Aus der Mutterlauge kam mit HClO_4 fast rein das Perchlorat des Ausgangsstoffes (Misch-Schmp. und C, H-Bestimmung nach dem Umkrystallisieren). Die 1.45 g wurden aus 10 Tln. Wasser, dann aus 20 Tln. absol. Alkohol umkrystallisiert: Gelbe Prismen. Schmp. des Phenacylpyridiniumbromid-Phenylhydrazons $160-165^{\circ}$ (Aufschäumen).

116.1 mg Sbst. (kein Verlust bis 80°): 264.7 mg CO_2 , 54.6 mg H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Br}$ (368). Ber. C 61.95, H 4.89. Gef. C 62.01, H 5.22.

p-Nitrophenyl-hydrazon, dem Phenyl-hydrazon entsprechend dargestellt; aus Eisessig hellgelbe, dünne Prismen. Schmp. 125° (unt. Gasentwickl.), wird dann wieder fest und zersetzt sich bei etwa 212° .

112.4 mg Sbst. (kein Verlust bis 105°): 227.5 mg CO_2 , 43.9 mg H_2O .

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_4\text{Br}$ (413). Ber. C 55.20, H 4.11. Gef. C 55.20, H 4.34.

Gelbes Perbromid A des Phenacyl-pyridiniumbromids, aus 10-proz. wäßriger Lösung des Bromids I und 2.4-proz. Bromwasser bei raschem Arbeiten bei $10-20^{\circ}$: Gelbe Blättchen. Beim Erhitzen auf 80° , ferner beim längeren Aufbewahren, wenn Spuren Feuchtigkeit zugegen sind, und beim Animpfen der wäßrigen Suspension mit dem stabileren roten Perbromid B gehen sie vollständig in dieses über. Direktes Sonnenlicht hat keinen Einfluß auf die Umlagerung in wäßriger Lösung. Perbromid B entsteht auch, wenn man die Reagenzien in größerer Verdünnung oder bei höherer Temperatur (50°) aufeinander wirken läßt. Prismen; Schmp. 92° . Kalt mit gelber Farbe in Aceton löslich; nach einiger Zeit fällt unter Entfärbung das Ausgangs-Bromid (Brom-aceton!).

Verlust nach 2 Stdn. über P_2O_5 bei 20° : 2.1 %, dann 16 Stdn. konstant. — 129.3 mg Sbst.: 168.6 mg CO_2 , 32.7 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ONBr}_3$ (438). Ber. C 35.61, H 2.74. Gef. C 35.56, H 2.88.

Perbromid C entsteht aus A und B durch Erwärmen mit 22 Tln. absol. Alkohol auf dem Wasserbade bis zur Lösung (Acetaldehyd!). Man kühlt ab und filtriert sogleich die quadrat- oder rauten-förmigen Blättchen ab. Aus der Mutterlauge lassen sich wenig Stoff II und Ausgangs-Bromid isolieren, beide entstehen aber bei längerem Erhitzen unter Entfärbung der Lösung ausschließlich. — Reinigung durch Lösen in Eisessig (kurz erhitzen!) und Füllen mit Äther. Verhalten gegen Aceton wie bei Perbromid A und B. Schmp. $154-157^{\circ}$.

In 10 Stdn. kein Verlust im Vak. über P_2O_5 bei 20° . — 130 mg Sbst.: 208.4 mg CO_2 , 40.8 mg H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Br}\} \text{Br}$ (358). Ber. C 43.57, H 3.35, Br 44.69.

Gef. „ 43.61, „ 3.48, „ 44.69.

Weitere Entstehungsweisen von Perbromid C werden demnächst mitgeteilt.

Einwirkung von Bromwasser auf Phenacyl-pyridiniumbromid bei $80-90^{\circ}$: Zu einer Lösung von $\frac{4}{1000}$ Mol. Bromid I⁴) = 1.11 g in 20 ccm Wasser wurden auf dem Wasserbade 103 ccm 3.1-proz., frisch hergestelltes Bromwasser (= 3.2 g Brom) unter häufigem Schütteln im Laufe einer Stunde, anfangs tropfenweise, hinzugegeben. Das Bromwasser war in einer Probe vorher titriert und wurde durch Stickstoff in das Reaktionsgefäß hineingedrückt, durch das ein langsamer, gleichmäßiger Strom von Bomben-Stickstoff hindurchging. Jeder Tropfen fällte Perbromid, das sich sofort farblos löste; zum Schluß wurde kein Brom mehr aufgenommen.

Die abziehenden Gase gingen 2-mal durch etwa 7-proz. KJ-Lösung, dann 2-mal durch 6-proz. Baryt-Lösung. Der Brom-Verbrauch pro Mol Substanz unter Berücksichtigung des Zurücktitrierten und der bei einem Leerversuch nicht wiedergefundenen Brom-Menge betrug 4 Mol. An BaCO_3 wurden (3-stdg. Durchleiten) 850 mg (getr.) isoliert statt $4 \times 197 = 788$ mg; beim Leerversuch keine wägbare Menge.

Die bromierte Lösung, die bromcyan-ähnlich roch, wurde ausgeäthert: 490 mg unreine, etwas stechend riechende Benzoesäure (Misch-Schmp. nach Umkrystallisieren aus Wasser mit Tierkohle). Die ausgeätherte Lösung gab nach vollständigem Eindampfen unter Zusatz von 2-n. HClO_4 etwa $\frac{2}{3}$ der für $\frac{4}{1000}$ Mol. ber. Menge Pyridin-Perchlorat. Durch Übersättigen der ausgeätherten Lösung von einem anderen Versuch mit KOH ließ sich NH_3 oder ein flüchtiges Amin nachweisen. (Ein hineingehängter Lackmus-Streifen wird tiefblau, durch Pyridin-Wasser allein hellviolett). Die Größe des Brom-Verbrauchs (4 statt 3 Mol.) erklärt sich wohl aus der so nachgewiesenen Pyridin-Aufspaltung.

[ω -Brom-phenacyl]-pyridiniumbromid (II).

2.24 g Bromid I⁴) (= $\frac{8}{1000}$ Mol.) lösten sich kalt in 20 ccm Eisessig. Man erhitzte zum Sieden und gab langsam im ganzen 20 ccm *n*-Brom-Eisessig hinzu ($\frac{1}{4}$ Mol. Brom je Mol. Bromid); zwischendurch wurde der entstandene HBr möglichst fortgekocht. Beim Abkühlen kamen 2.46 g, aus der Mutterlauge nach nochmaligem Erhitzen unter Zugabe von 4 ccm Br-Eisessig noch 0.26 g (gelb, perbromid-haltig). Bei Zugabe von Wasser zum Eisessig war die Ausbeute erheblich geringer. Auskochen mit 7 Tln. Alkohol, dann Umkrystallisieren aus 10 Tln. Wasser (kurz Erhitzen!) oder besser aus 10 Tln. Eisessig: derbe, farblose Polyeder; Schmp. 220° (Zers.).

157.2 mg Sbst. (kein Verlust bis 120°): 251.1 mg CO_2 , 47.7 mg H_2O . — 143.5 mg Sbst.: 150.13 mg AgBr.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ONBr}_2$ (357). Ber. C 43.69, H 3.08, Br 44.80.

Gef. „ 43.56, „ 3.37, „ 44.52.

Perchlorat: Aus dem Bromid in Wasser mit 2-n. HClO_4 ; 3-mal umkrystallisiert aus Wasser; sechseckige und rautenförmige Blätter und Tafeln. Schmp. 181° , vorher sintend. Mit AgNO_3 fällt sofort AgBr.

124.2 mg Sbst. (kein Verlust bis 100°): 188.8 mg CO_2 , 34.4 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NBrCl}$ (376.5). Ber. C 41.43, H 2.92. Gef. C 41.46, H 3.10.

Perbromid: 0.36 g Bromid II löste man heiß in 6 ccm Eisessig und gab bei $60-70^\circ$ 2.2 ccm *n*-Brom-Eisessig-Lösung hinzu: es kamen tiefgelbe Blättchen, nach kurzem Stehen bei 20° 0.495 g = fast 96% d. Th. Daher scheidet die der Analyse nach auch mögliche Formel mit $-\text{CO.CBr}_2.\text{NBr}\}\text{Br}$, die 3 ccm *n*-Brom zu vollständiger Bildung verlangt, aus. Eine Substitution findet aber in geringem Umfang statt (HBr-Entwicklung). Schmp. 137° . Kein Verlust bis 20° über P_2O_5 im Vak. in 6 Stdn. Leicht löslich in Aceton bei 20° mit tiefgelber Farbe; bald tritt Entfärbung ein: es entstehen Brom-aceton, das Ausgangsbromid (Gef. C 43.37, H 3.37; Misch-Schmp.) und HBr.

143.9 mg Sbst.: 159.7 mg CO_2 , 30.9 mg H_2O . — 116.9 mg Sbst.: 3.1 ccm N (23° , 735 mm, korrt.). — 177.7 mg Sbst. = 257.8 mg AgBr.

Perbromid des [ω -Brom-phenacyl]-pyridiniumbromids, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}(\text{ONBr}_4)$ (517).

Ber. C 30.17, H 2.12, N 2.70, Br 61.89. Gef. C 30.27, H 2.40, N 2.96, Br 61.68.

Beim Erhitzen tritt ein unangenehmer Geruch, später auch der bromcyan-artige auf. Nach Übersättigen mit Alkali läßt sich NH_3 oder ein flüchtiges Amin nachweisen.

Einwirkung von Bromwasser auf das Bromid II.

$\frac{4}{1000}$ Mol. Bromid II in 50 ccm Wasser werden, wie beim Bromid I beschrieben, auf dem Wasserbade im N_2 -Strom mit Bromwasser behandelt. Der Brom-Verbrauch, ebenso berechnet, betrug etwa 3 Mol.; gefundene Menge $BaCO_3 = 4 \times \frac{1}{8}$ Mol.; Benzoesäure (roh) = 0.48 g.

Phenyl-glyoxal aus Bromid II.

0.5 g Bromid II in 7.5 ccm Wasser erhitzte man 10' am Rückfluß. Äther zog 85 mg Nadeln aus, aus dem Wasser krystallisierten 0.11 g Bromid II. Ausbeute an Phenyl-glyoxal-Hydrat etwa 50% d. Th. Nach Behandeln seiner ätherischen Lösung mit wenig Bicarbonat-Lösung und Fällen mit Petroläther waren Schmp. und Misch-Schmp. 73–74°. — Zusatz von Kaliumacetat beim Kochen von Bromid II führte zu weitgehender Verharzung, nur wenig Phenyl-glyoxal wurde isoliert.

Einwirkung von *p*-Nitrophenyl-hydrazin auf Bromid II.

Bei Zugabe von 1.4 g *p*-Nitrophenyl-hydrazin in 14 ccm *n*-HBr zu 1.4 g Bromid II in 28 ccm Wasser auf dem Wasserbade kam zuerst ein hellgelber Niederschlag, der rasch orangerot wurde. Man erhitzte 10' und ließ dann 16 Stdn. bei 0° stehen: 1.21 g, zum großen Teil Bromid II. Nach 3-maligem Auskochen mit etwa 10 Tln. heißem Wasser blieb ein roter Rückstand. Unlöslich auch in heißem Eisessig, Wasser und Alkohol. Mit NaOH tiefviolett (Na-Salz der *aci*-Nitroform). Kein Halogen.

92.1 mg Subst. (110°-tr.): 200.8 mg CO_2 , 34.8 mg H_2O .

Bis- $[p$ -nitrophenyl-hydrazon] des Phenyl-glyoxals, $C_{20}H_{16}O_4N_6$ (404).

Ber. C 59.40, H 3.96. Gef. C 59.46, H 4.20.

Nach dem Umkrystallisieren aus 40 Tln. Nitro-benzol kamen tiefrote, pleochroitische, X-förmige Krystalle, die sich, ebenso wie ein aus Phenyl-glyoxal selbst bereitetes Bis-[nitrophenyl-hydrazon] kurz über 312° zersetzten.

p-Bromphenacyl-chinoliniumbromid: 5 g feingepulvertes *p*-Brom-phenacylbromid erhitzte man auf dem Wasserbade am Rückfluß 1 Stde. mit 100 ccm Äther, 10 ccm Alkohol und 10 ccm Chinolin und ließ dann 20 Stdn. bei 0° stehen. Es hatten sich 2.5 g Nadeln und andere Formen abgeschieden. Durch Einengen, weiteres Erhitzen und danach längeres Stehen bei 0° kam aus der Mutterlauge noch mehr. Die 2.5 g kamen aus 11 Tln. Alkohol in farblosen, domatischen Prismen. Schmp. 242°.

128.3 mg Subst. (kein Verlust bis 100°): 218.0 mg CO_2 , 36.4 mg H_2O .

$C_{17}H_{13}ONBr_2$ (407). Ber. C 50.12, H 3.21. Gef. C 49.95, H 3.36.

Das Perchlorat ist auch in heißem Wasser sehr schwer löslich. Das Perbromid wurde mit Brom-Eisessig erhalten: hellgelbe Blättchen. Schmp. 162.5°, Sintern ab 157°. Kein Verlust im Vak. in 10 Stdn. bei 20° über P_2O_5 .

220.9 mg Subst.: 292.7 mg CO_2 , 48.0 mg H_2O .

$C_{17}H_{13}ONBr_4$ (567). Ber. C 35.98, H 2.20. Gef. C 36.13, H 2.41.

Das Perbromid löst sich ziemlich leicht in kaltem Aceton; nach kurzer Zeit tritt Entfärbung ein, und es kommen Aggregate haardünnere Nadeln, die in kurzer Zeit in derbe Rauten-Tafeln übergehen. Beide Formen sind das Ausgangs-Bromid (Misch-Schmp.).

p-Bromphenyl-glyoxal-Hydrat: 1.15 g *p*-Bromphenacyl-chinoliniumbromid in 30 ccm Eisessig erhitzte man etwa 10' mit 8 ccm

n-Brom-Eisessig, wobei zunächst das Perbromid ausfiel. Die zum Schluß hellgelbe Lösung wurde im Exsiccator über KOH vom Eisessig befreit, der ölige, zum Teil krystallisierte Rückstand mit Äther ausgezogen; hieraus kamen 0.5 g bräunliches Krystallinat, das wieder in Äther gelöst, mit Tierkohle behandelt und mit Petroläther in feinen, farblosen Nadeln gefällt wurde. Schmp.⁵⁾ 133–134°, vorher sinternd.

Methylen-[bis-pyridiniumbromid] (III): 10 g *o,o*-Dibromacetophenon (Schmp. 35–36°) in 30 ccm absol. Äther, 6 ccm absol. Alkohol und 20 ccm reinem Pyridin ließ man 9 Tage bei gewöhl. Temperatur gut verschlossen stehen; danach hatten sich 5.16 g Nadeln abgeschieden, nach weiteren 33 Tagen noch 4.90 g = etwa 83% d. Th. In der Mutterlauge war reichlich Benzoesäure-ester nachweisbar. Die 10.06 g Nadeln wurden mit 6 Tln. absol. Alkohol ausgekocht. Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, spielend löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich bei 255–258° unter Schmelzen, vorher grau-schwarz verfärbt.

Verlust bis 110°: 5.2–5.6%. — $C_{11}H_{12}N_2Br_2 + H_2O$ (340) ber. H_2O 5.3%.

125.1 mg Sbst.: 182.6 mg CO_2 , 41.1 mg H_2O . — 141.1 mg Sbst.: 10.3 ccm N (23°, 735 mm, kor.). — 107.6 mg Sbst.: 6.48 ccm $n_{10}^{20}AgNO_3$ -Lösg. (K_2CrO_4 -Indicator).

$C_{11}H_{12}N_2Br_2$ (322). Ber. C 39.76, H 3.61, N 8.43, Br 48.19.

Gef. „ 39.80, „ 3.76, „ 8.20, „ 48.17.

Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 10 Tln. Eisessig erhielt man kleine, derbe Polyeder. Zers.-Pkt. 255°, vorher grauschwarz. Verlust im Vak. über P_2O_5 bis 140°: 3.41% (Essigsäure). Gef. C 39.64, H 3.87.

Derselbe Stoff entstand aus dem feingepulverten Bromid II beim Erwärmen mit Pyridin, (Schmp. nach Auskochen der Nadeln mit viel Äther 255–258° unt. Zers. Gef. (100°) C 39.73, H 3.84) und beim Erhitzen von Methylenbromid und Pyridin in wenig Äther zu 13%. (Zers.-Pkt. allein und im Gemisch mit II: 255–258°).

Perchlorat: Aus dem Bromid in 10 Tln. Wasser mit 2-n. $HClO_4$; Umkrystallisieren aus 7 Tln. Wasser: Rauten-Blätter und verwachsene Krystalle; Schmp. 236°, vorher sinternd.

Verlust bis 110°: 4.77%, in einem anderen Falle kein Verlust. Ber. für H_2O 4.63%. — 131.9 mg Sbst.: 171 mg CO_2 , 40.9 mg H_2O .

$C_{11}H_{12}O_8N_2Cl_2$ (371). Ber. C 35.58, H 3.22. Gef. C 35.35, H 3.44.

Das Perbromid wurde aus 1 g Bromid III in 10 ccm Wasser mit 30 ccm 3-proz. Bromwasser bei 20° erhalten: 1.5 g tiefgelbe Nadeln; aus der Mutterlauge kamen mit KJ-Lösung schokoladenbraune Nadeln des Perjodids.

214.3 mg Sbst. (lufttr.): 162.5 mg CO_2 , 40.2 mg H_2O . — 148.8 mg Sbst.: 241.9 mg AgBr.

$C_{11}H_{12}N_2Br_8$ (642). Ber. C 20.56, H 1.87, Br 74.76.

Gef. „ 20.68, „ 2.08, „ 74.80.

Katalytische Hydrierung von Bromid III: 644 mg III = $2 \frac{1}{1000}$ Mol. in 20 ccm Wasser nahmen mit 50 mg PtO_2 , aq bei 24° in 40' 345 ccm Wasserstoff auf, dann in 20' nichts mehr. Nach Zugabe von weiteren 25 mg PtO_2 wurden noch 5.8 ccm H_2 in 15' aufgenommen, dann 1 Stde. lang nichts mehr. Gesamtverbrauch 350.8 ccm = 335.8 ccm für die Substanz allein. Ber. für 7 Mol. H_2 = 336 ccm. Der gebildete Methylalkohol wurde nach Denigès-Wright⁶⁾ nachgewiesen.

⁵⁾ Söderbaum, B. **26**, 1015 (Ref.) [1893].

⁶⁾ C. **1927**, II 1494.

Auffallend am Perchlorat von III war der große Verbrauch an NaMnO_4 : In Wasser- HClO_4 bei 20° wurden sehr rasch mehr als die 12 Äquiv. Sauerstoff entspr. Menge NaMnO_4 verbraucht. — Beim Erhitzen von Bromid III mit 5-n. H_2SO_4 am absteigenden Kühler wurde im Destillat kein CH_2O nachgewiesen, reichlich aber beim Erhitzen mit $\frac{1}{4}$ -n. Baryt-Lösung (Nachweis mit Resorcin-Schwefelsäure).

Bei der Ausführung der Elementaranalysen wurde ich in dankenswerter Weise von Hrn. cand. chem. E. Börner und Frl. H. Jenss unterstützt.

291. Albert Wassermann: Über die Kinetik einer Dien-Synthese (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Institut für Chemie, Heidelberg.]

(Eingegangen am 2. August 1933.)

Nach H. Albrecht¹⁾ entsteht aus Chinon (a) und Cyclopentadien (b) Mono-Cyclopentadien-Chinon (c) O. Diels und K. Alder²⁾, sowie K. Alder und G. Stein³⁾ zeigten, daß es sich um eine Dien-Synthese handelt.



Chinon ist viel stärker gefärbt als Mono-Cyclopentadien-Chinon. Die Geschwindigkeit der Reaktion (I) kann deshalb durch Farbmessungen zu verschiedenen Zeiten bestimmt werden. Es ergab sich, daß eine, auch in verdünnter Lösung, vollständig verlaufende Reaktion vorliegt, die bimolekular ist.

Lösungsmittel	Chinon ⁴⁾	Cyclopentadien ⁴⁾	Halbwertszeit (Min.)	k_1 ⁵⁾	Temp. °
Hexan	0.0400	0.0400	74	0.34	29.8
	0.0400	0.0150	63	0.31	29.5
	0.00667	0.00667	499	0.30	29.6
CCl_4	0.0500	0.0500	69	0.29	
	0.0500	0.0250	51	0.32	20.5
	0.0250	0.0250	122	0.33	
	0.0100	0.0100	333	0.30	
Benzol	0.0500	0.0500	47	0.43	
	0.0200	0.0200	125	0.40	
	0.0200	0.0100	103	0.39	20.4
	0.0100	0.0100	250	0.40	
Alkohol	0.00200	0.00200	1280	0.39	
	0.0100	0.0100	56	1.8	
	0.0100	0.00333	45	1.7	20.4
	0.00500	0.00500	112	1.8	
Eisessig	0.00200	0.00200	280	1.8	
	0.002	0.002	46	11	
	0.002	0.001	41	10	17.8
	0.001	0.001	84	12	

¹⁾ A. 348, 31 [1906]. ²⁾ A. 460, 98 [1928]. ³⁾ A. 501, 247 [1933], u. zwar S. 253.

⁴⁾ Anfangs-Konzentrationen im Reaktionsgemisch der Versuchs-Ansätze zur Berechnung von k_1 in g Mol/Liter.

⁵⁾ Konzentrations-Einheit g Mol/Liter, Zeit-Einheit Minute.