

398. Marius Rebek: Triphenyl-methylchlorid und Pyridin
(Nachtrag zur Arbeit: Über die Goldschmiedtschen Kondensationsprodukte der 2.3-Oxy-naphthoesäure mit aromatischen Aldehyden und ihre Beziehungen zur Triphenyl-methan-Gruppe).
(Nach Versuchen von Georg Mandrino.)

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Chem. Instituts d. Universität Ljubljana.]
(Eingegangen am 16. August 1929.)

Vor kurzem beschrieb ich mit V. Kramaršič ein Produkt aus Tritylchlorid und Pyridin¹⁾, das wir als ein *N*-Trityl-pyridiniumchlorid auffaßten; ich betonte dabei seine Identität mit einer von B. Helferich und Mitarbeitern aus Tritylchlorid, Pyridin und Wasser gewonnenen Substanz²⁾, die jedoch von den letztgenannten Autoren in der angezogenen Arbeit anders gedeutet wurde. Wir bedauern sehr, übersehen zu haben, daß Hr. Helferich in einer späteren Notiz seine Ansicht revidiert und, dem fraglichen Produkt die Formel $(C_6H_5)_3C.OH, C_5H_5N, HCl$ zuerkannt hatte³⁾. Hr. Helferich machte uns brieflich in freundlichster Weise hierauf, sowie auch auf den Umstand aufmerksam, daß, obwohl kein Zweifel an der Identität der beiden Körper bestünde, er dennoch auf seiner Formel, die sich von der unseren durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser unterscheidet, bestehen müsse: denn die Bildung der Verbindung erfolge bei vollkommenem Ausschluß von Wasser nicht, und die Werte der Elementaranalyse sprächen für die wasser-haltige Substanz.

Wir können auf Grund eigener Versuche die Angaben Hrn. Helferichs nur bestätigen und sehen eine weitere Stütze für seine Formel in der Bildung von Triphenyl-carbinol nach längerem Trocknen der Substanz im Vakuum bei 100°. Die Helferichsche Verbindung konnte auch aus Triphenyl-carbinol und trockenem Pyridin-Chlorhydrat in Aceton-Lösung erhalten werden.

Da jedoch die Existenz-Möglichkeit eines wasser-freien Pyridiniumsalzes von vorherein nicht negiert werden konnte, unternahmen wir einige Versuche zur Darstellung desselben. Aus absolut trockenem Pyridin und Tritylchlorid erhielten wir nach Abdestillieren des überschüssigen Lösungsmittels eine pyridin- und chlor-haltige Substanz, die sich als verschieden von der bei 172–174° schmelzenden, wasser-haltigen erwies und deren Verbrennungszahlen nahe an jene der wasser-freien Verbindung herankamen. Dagegen gelang es nicht, den wasser-haltigen Körper durch Trocknung im Vakuum bei 100° zu entwässern; es entwich stets Pyridin-Chlorhydrat, und es resultierte — wie schon erwähnt — Triphenyl-carbinol.

Durch analoge Versuche am 1-[α -Chlor-benzyl]-2-oxy-naphthoesäure-methylester-3 konnten wir auch hier das Bestehen einer wasser-haltigen und einer wasser-freien Form nachweisen; diese Verbindungen ließen sich wegen der großen Hygroskopizität und der Tendenz, Pyridin abzuspalten, schwer reinigen, weshalb die Analysen-Resultate etwas unscharf ausfielen.

1) B. 62, 486 [1929].

2) B. 58, 874, 1605 [1925].

3) B. 59, 600 [1926].

3 g Tritylchlorid lösten wir in 15 ccm Pyridin und gaben 0.3 g Wasser zu; die ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Aceton gereinigt und dann verbrannt.

0.1664 g Sbst.: 0.4696 g CO₂, 0.0864 g H₂O. — 0.1594 g Sbst.: 0.4472 g CO₂, 0.0808 g H₂O. — 0.1634 g Sbst.: 0.4577 g CO₂, 0.0859 g H₂O. — 0.1615 g Sbst.: 0.4546 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

C₁₉H₁₅Cl, C₅H₅N, H₂O. Ber. C 76.66,

H 5.91.

Gef. „ 76.97, 76.51, 76.40, 76.77, „ 5.81, 5.67, 5.88, 5.88.

3 g Tritylchlorid lösten wir in 15 ccm Pyridin, destillierten das überschüssige Lösungsmittel im Vakuum ab, wuschen den Rückstand einige Male mit trockenem Petroläther und brachten ihn nach Trocknung im Vakuum zur Analyse.

0.1928 g Sbst.: 0.5710 g CO₂, 0.0897 g H₂O.

C₁₉H₁₅Cl, C₅H₅N. Ber. C 80.53, H 5.64. Gef. C 80.77, H 5.20.

3 g 1-[α -Chlor-benzyl]-2-oxy-naphthoesäure-methylester-3 wurden in Aceton gelöst und mit molaren Mengen Pyridin und Wasser versetzt; sehr bald schieden sich Krystalle ab, die aus Chloroform und Benzol umgelöst wurden. Schmp. 162—164⁰.

0.1155 g Sbst.: 0.2869 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.1107 g Sbst.: 0.2734 g CO₂, 0.0482 g H₂O.

C₁₉H₁₅O₃Cl, C₅H₅N, H₂O. Ber. C 67.89, H 5.23. Gef. C 67.74, H 5.90.

Bei vollkommenem Ausschluß von Wasser fällt mit Pyridin aus Benzol-Lösung ein Niederschlag, der Pyridin und Chlor enthält, sich jedoch trotz mancher Bemühungen nicht analysenrein erhalten ließ. Er schmolz um etwa 7⁰ tiefer als die eben beschriebene Substanz und ergab in Mischung mit derselben eine beträchtliche Depression. Die Kohlenstoffzahl kommt bis auf 1% an die theoretisch geforderte heran. Wir dürften kaum fehl gehen, wenn wir hier die wasser-freie Form des Pyridiniumsalzes annehmen.

399. Kurt Leschewski und K. A. Hofmann: Über die Oxydation von Ammoniak am Kalk zu Kalk-Salpeter. (Gemeinsam mit Helene Galotti.)

[Aus d. Anorgan.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 31. August 1929.)

In unseren früheren Mitteilungen¹⁾ haben wir nachgewiesen, daß man bei auffallend niederen Temperaturen (von 300—360⁰) Ammoniak-Luft-Gemische an alkalischen Oberflächen ohne Verlust zu Salpeter oxydieren kann. Um die Reaktions-Geschwindigkeit zu steigern, sind Aktivatoren erforderlich, wie z. B. NiO, CuO, Ag, MnO₂ usw., die, ohne das Oxydations-Potential des freien Sauerstoffs zu vermindern, die Adsorption von Ammoniak befördern und die Oxydation einleiten helfen. Diese führt gemäß 1) $2\text{NH}_3 + \text{O}_2 = 2\text{HN} \dots + 2\text{H}_2\text{O}$ zu dem äußerst reaktionsfähigen Imid, das sofort weiter oxydiert wird zum Nitrit: 2) $\text{NH} \dots + \text{O}_2 + \text{NaOH} = \text{NO}_2\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$. Dieser zweite Vorgang verläuft sehr energisch und mit solcher Geschwindigkeit, daß er keiner Aktivierung oder Beschleunigung

¹⁾ B. 59, 204 [1926], 60, 1190 [1927].