

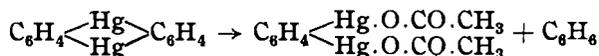
Da das so gewonnene Bis-acetoxymercuri-benzol noch nicht bekannt war, konnte ich durch Überführung in das schon bekannte *o*-Dijod-benzol feststellen, daß die Verbindung dem ortho-substituierten Derivat entspricht.

Zu diesem Zwecke wurde sie mit Wasser in einer Kapsel geschüttelt und dann die berechnete Menge von in wäßriger Kaliumjodid-Lösung gelöstem Jod zugesetzt. Es wurde so ein dunkler, öligler Brei erhalten, der, im Wasserdampfstrom destilliert und dann durch Äther extrahiert, einen halb-festen Rückstand hinterließ, der, aus Alkohol krystallisiert und durch Eis gekühlt, bei 270° schmelzende Nadeln lieferte.

Bei der Analyse habe ich Werte erhalten, die dem schon von Körner und Wander²⁾ hergestellten 1.2-Dijod-benzol entsprechen.

0.2128 g Sbst.: 0.3022 g AgJ. — C₆H₄J₂. Ber. J 76.96. Gef. J 76.76.

Die Zersetzung der Quecksilber-Verbindung durch die Einwirkung der Essigsäure erfolgt somit nach dem Schema



und bestätigt so die von mir vorgeschlagene Formel.

347. M. Krajčino*vi*ć: Über die Produkte der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Butyrylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur.

[Aus d. Laborat. für Organ. Chem. d. Techn. Fakultät d. Universität Zagreb, Jugoslav.]
(Eingegangen am 7. August 1930.)

Die Untersuchung der Einwirkungsprodukte von Chlor-sulfonsäure auf homologe aliphatische Säurechloride verfolgend, habe ich im Anschluß an frühere Arbeiten, welche die Identifizierung der Reaktionsprodukte der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Acetylchlorid¹⁾ und Propionylchlorid²⁾ behandelten, die Identifizierung derjenigen Produkte vorgenommen, die bei der Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Butyrylchlorid entstehen.

Untersucht wurden die Produkte, welche bei gewöhnlicher Temperatur entstehen bei Variation der Verhältnismengen der beiden Reaktions-Komponenten. Die Reaktion verläuft allmählich, recht langsam und unter ständiger Entwicklung von HCl und CO.

Bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte wurden dieselben Arbeitsmethoden benützt wie bei der Identifizierung der Einwirkungsprodukte der niederen Homologen (Acetylchlorid und Propionylchlorid) und das Reaktionsgemisch von Chlor-sulfonsäure und Butyrylchlorid so verarbeitet, daß das entsprechende Kondensationsprodukt und die möglicherweise entstehenden Sulfonsäuren isoliert werden konnten.

Aus dem Reaktionsgemisch von Chlor-sulfonsäure und Butyrylchlorid konnte nach der Zersetzung mit Wasser keine α -Sulfo-buttersäure isoliert werden, entsprechend der α -Sulfo-propionsäure und Sulfo-essigsäure bei der Reaktion von Chlor-sulfonsäure mit Propionyl- und Acetylchlorid. Durch

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 17, 491 [1887].

¹⁾ M. Krajčino*vi*ć, B. 59, 2117 [1926].

²⁾ M. Krajčino*vi*ć, B. 62, 579 [1929].

Extraktion mit Äther wurde aus dem Reaktionsgemisch Butyron (Di-*n*-propyl-keton) isoliert, das sich aus 2 Molekülen Butyrylchlorid unter Abspaltung von CO und 2 Cl bilden konnte. Dieses Kondensationsprodukt (Sdp. 144°) wurde in das Butyron-oxim verwandelt (Sdp. 192°) und dieses dann zuletzt durch Elementaranalyse identifiziert.

Aus der Zusammensetzung der aus den Reaktionsgemischen isolierten Kondensationsprodukte der einzelnen homologen Säurechloride ist zu sehen, daß sich umso weniger von den Molekülen der Säurechloride kondensieren, je mehr die Zahl der Kohlenstoffatome in diesen Molekülen wächst. Durch Einwirkung von Chlor-sulfonsäure auf Acetylchlorid bildet sich aus 4 Molekülen desselben unter Abspaltung von 3 Mol. HCl und 1 Mol. H₂O: 2-Methyl-1.4-pyron-6-essigsäure-chlorid; aus 3 Molekülen des Propionylchlorides entsteht unter Abspaltung von 3 Mol. HCl α -Äthyl- β , β' -dimethylpyronon und zuletzt aus 2 Molekülen des 4-gliedrigen Butyrylchlorides bildet sich Butyron. Aus den 2 ersten Säurechloriden hat sich ein Pyron- bzw. Pyronon-Ring gebildet im Gegensatz zu dem dritten, aus dem sich nur ein aliphatisches Keton formiert hat.

Es ist merkwürdig, daß sich die isolierten Einwirkungsprodukte von Chlor-sulfonsäure auf Acetylchlorid (Sulfonsäuren und das Kondensationsprodukt) erst bei höherer Temperatur bilden, daß dagegen die Chlor-sulfonsäure auf die zwei höheren Homologen (Propionylchlorid und Butyrylchlorid) bei höherer Temperatur zerstörend wirkt. Deshalb wurden nur die bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden Reaktionsprodukte dieser Substanzen isoliert. Das Acetylchlorid unterscheidet sich demnach von seinen höheren Homologen durch größere Widerstandsfähigkeit gegen Chlor-sulfonsäure. Die Wasserstoffatome, die an sekundär gebundene α -C-Atome (im Propionyl- und Butyrylchlorid) gebunden sind, sind reaktionsfähiger als die Wasserstoffatome des primär gebundenen C-Atoms im Acetylchlorid. Während der Reaktion von Chlor-sulfonsäure mit Propionyl- und Butyrylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur wird teilweise auch die -COCl-Gruppe aufgespalten, was die kontinuierliche Entwicklung von CO beweist.

Beschreibung der Versuche.

Die Reaktions-Komponenten wurden in äquimolekularen Mengen unter Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit zur Reaktion gebracht. Das Gemisch wurde 4–5 Tage sich selbst überlassen, und während dieser Zeit konnte man die Entwicklung von HCl und CO fortwährend feststellen. Das Reaktionsgemisch wurde vorsichtig in kaltes Wasser eingegossen, das ölige Produkt von der Oberfläche des Wassers abgeschieden und der Rückstand noch mit Äther extrahiert. Die abgeschiedenen öligen Produkte wurden mit den extrahierten zusammengebracht und die braune Flüssigkeit mit Knochenkohle teilweise entfärbt. Nach dem Abdestillieren des meisten Äthers wurde die Flüssigkeit unter Zusatz von K₂CO₃ neutralisiert und getrocknet.

Aus der filtrierten Flüssigkeit wurde durch fraktionierte Destillation das Produkt vom Sdp. 144° abgeschieden. Dieses Keton wurde in sein Oxim übergeführt und das Oxim mit dem Sdp. 192°, der dem *n*-Heptanon-oxim-(4) entspricht, durch Elementaranalyse identifiziert.

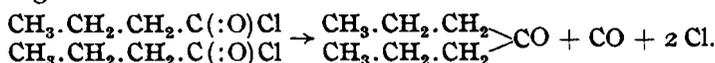
(C₅H₇)₂C:N.OH. Ber. C 65.12, H 11.63. Gef. C 65.47, H 11.40.

Bei der erwähnten Fraktionierung der neutralisierten Flüssigkeit wurde ein Gemisch von öligen Produkten mit höherem Siedepunkt (bis 225°) isoliert. Diese Produkte zeigten hauptsächlich den Charakter von Ketonen, wegen ihrer kleinen Menge

konnten aber die einzelnen Individuen nicht identifiziert werden. Wir betrachten sie als höhere Kondensationsprodukte des primär entstandenen Butyrons.

Um die α -Sulfo-buttersäure, als höheres Homologe der α -Sulfo-propionsäure und Sulfo-essigsäure, isolieren zu können, habe ich versucht, aus dem Rückstand nach der Extraktion mit Äther die bei der vorhergehenden Zersetzung mit Wasser entstandene Salzsäure durch Wasserdampf-Destillation zu entfernen. Nach 2-tägiger Wasserdampf-Destillation konnte man aber im Destillat noch immer Chlor-Ion nachweisen. Es ist daher anzunehmen, daß ein Teil der Sulfo-Produkte bei der Reaktion auch chloriert und dieses gebundene Chlor im Verlauf der Wasserdampf-Destillation hydrolytisch abgespalten wurde.

Das isolierte Butyron könnte sich aus 2 Molekülen Butyrylchlorid unter Abspaltung von CO und 2 Cl bilden nach dem Schema:



Das durch diese Reaktion abgespaltene Chlor könnte von den ungesättigten Reaktionsprodukten addiert werden.

348. P. Borissow: Katalytische Reduktion des α -Picolins zu Pipecolin.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 11. August 1930.)

Vor einigen Jahren leiteten Zelinsky und Borissow¹⁾ Pyridin-Dämpfe in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei 150° über mit Platinschwarz bedeckten Asbest und gewannen in fast quantitativer Ausbeute Piperidin. Es war nun von Interesse, das Verhalten von α -Picolin unter denselben Reduktions-Bedingungen zu untersuchen.

Bei der Reduktion des α -Picolins ging ich von einem sorgfältig umdestillierten Kahlbaumschen Präparat aus, Sdp. 128.5–129.5° (751 mm); $n_{16} = 1.5034$. Als Katalysator diente 29-proz. Pd-Asbest, in eine 70 cm lange Quarzröhre gebracht, die alsdann im elektrischen Ofen erhitzt wurde. 35 g Picolin wurden mit der Geschwindigkeit von 10 Tropfen in der Minute bei 160° übergeleitet. Bereits nach einmaligem Überleiten sank der Brechungsindex bis auf $n_{16} = 1.4631$ und nach nochmaligem Überleiten bis auf $n_{16} = 1.4520$. Das so gewonnene Katalysat wurde unter Anwendung eines Dephlegmators destilliert, wobei die Hauptmasse bei 115–120° überging. Diese Fraktion wurde nochmals hydrogenisiert und von neuem umdestilliert, wobei 28 g einer Substanz vom charakteristischen Geruch der organischen Basen erhalten wurden; Sdp. 117–118° (747 mm), $n_{16} = 1.4492$, $d_4^{20} = 0.844$. Molare Refraktion = 31.47 (ber. für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N} = 31.32$).

Aus dem gewonnenen Präparat wurde das Hydrochlorid dargestellt: $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$, HCl, das bei 210° schmolz, und das Chloroplatinat: $(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, das bei 202° schmolz, was mit den Daten von Lipp übereinstimmt, der α -Methyl-piperidin durch Reduktion von Tetrahydro-picolin mit Zinn und Salzsäure gewonnen hat.

Wir sehen somit, daß α -Picolin katalytisch leicht und fast vollständig zu Pipecolin reduziert wird.

Moskau, den 2. August 1930.

¹⁾ B. 57, 150 [1924].