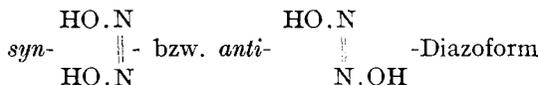


peratur der flüssigen Luft sind trotz eines Gesamtdruckes von 0.50 mm die Dreierstöße schon so häufig, daß im Reaktionsgefäß von $\frac{1}{2}$ l bei einer Verweilzeit von rund 1 Sek. praktisch alle NO Dreierstöße mit H-Atomen erfahren haben. Durch einen Versuch, bei dem 900 ccm in 12 Portionen zur Reaktion gebracht wurden, wobei zwischendurch das $[\text{HNO}]_n$ durch Auftauen sich in die nicht mehr explosiblen Produkte umwandelte, konnte gezeigt werden, daß das NO quantitativ (mindestens zu 95 %) bei über-schüssigen H-Atomen als Reaktionsprodukt auskondensiert wird.

Während bei den Versuchen mit H-Atomen nicht feststeht, ob das HNO zunächst in der Gasphase entsteht oder sich nur als $[\text{HNO}]_n$ an der Wand abscheidet, ist bei den Versuchen mit O-Atomen außer Zweifel, daß das HNO als Radikal in der Gasphase entstand, denn es kondensiert sich sofort an der Stelle aus, wo das abströmende Gas mit flüssiger Luft gekühlt wird.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß das gleichzeitige Entstehen von untersalpetriger Säure und Nitramid aus $[\text{HNO}]_n$ vielleicht auch einen Beitrag zur Kenntnis der Strukturformel des Nitramids liefert. Es ist nämlich sehr unwahrscheinlich, daß $[\text{HNO}]_n$ sich beim Auftauen (-95° bis -20°) in $\text{NH}_2 \cdot \text{NO}_2$ umlagert. Die Versuche scheinen vielmehr die Ansicht von Hantzsch⁷⁾ zu stützen, der darauf hingewiesen hat, daß das Nitramid und die untersalpetrige Säure als



aufzufassen sind.

86. Hanns John und Georg Behmel: Photochemische Oxydation des α -Picolins.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Deutsch. Hygien. Institutes, Prag.]
(Eingegangen am 11. Februar 1933.)

Im Hinblick auf die Beobachtungen, welche von H. John bei der photochemischen Oxydation¹⁾ von Chinolin, *Py*-methylierten Chinolinen²⁾ und Conchinin³⁾ gemacht wurden, erschien es interessant, α -Picolin unter den gleichen Verhältnissen der Insolation auszusetzen. Die Belichtung erfolgte in der Zeit vom 1. Mai bis 1. Oktober 1932 in der von H. John⁴⁾ in diesen „Berichten“ bereits mitgeteilten Anordnung. Die Ergebnisse dieser Experimente lassen sich dahin zusammenfassen: Wird α -Picolin, gelöst in Benzol, bei Gegenwart von Anthrachinon wie oben angegeben belichtet, entstehen daraus im Mittel 5.3 % d. Th. Picolinsäure, daneben etwa 10% eines dunkelgefärbten, harzigen, in *n*-Soda löslichen, in heißer 2-*n*. Salzsäure schwer löslichen Stoffes, in dessen alkohol. Lösung Pikrinsäure keinen Niederschlag erzeugt. 97.5 % des Anthrachinons werden zurückgewonnen.

⁷⁾ A. Hantzsch u. L. Kaufmann, A. **292**, 340 [1896]; vergl. dazu auch J. Thiele, A. **296**, 100 [1897].

¹⁾ A. Eckert, B. **58**, 313 [1925].

²⁾ B. **59**, 387 [1926].

³⁾ B. **64**, 1286 [1931].

⁴⁾ B. **58**, 1564 [1925].

Beschreibung der Versuche.

6.0 g α -Picolin pur. (Th. Schuchardt, Görlitz) vom Sdp. 129°, gelöst in 200 ccm trockenem, thiophen-freiem Benzol, wurden bei Gegenwart von 2.0 g resublimiertem Anthrachinon in der vorerwähnten Weise der Insolation ausgesetzt. Bereits am ersten Tage der Belichtung wurde der Kolbeninhalt dunkelgelb. Nach 8 Tagen war die Flüssigkeit braun gefärbt, bei Beendigung des Versuches dunkelrotbraun. Dann wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade abdestilliert, der über Schwefelsäure und Paraffin getrocknete Rückstand portionsweise mit 1400 ccm Wasser ausgekocht und diese Auszüge filtriert. Das Gewicht des am Filter gesammelten Anthrachinons betrug nach Waschen mit Alkohol und Äther und Trocknen 1.95 g. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft und der auf diese Weise erlangte dunkelbraune, lackartige Rückstand, dessen Menge nach Trocknen über Schwefelsäure und festem Kali 1.0 g betrug, im Heiß-Extraktionsapparat mit ca. 100 ccm Benzol solange extrahiert, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit, ohne eine feste Substanz zu hinterlassen, verdunstete.

Das in der Hülse vorhandene, fast schwarz gefärbte, harzartige, bis 290° nicht schmelzende Produkt wog nach Trocknen über Paraffin 0.6 g. Diese Substanz löste sich leicht bei Zimmer-Temperatur in *n*-Sodalösung, schwer in heißer 2-*n*. Salzsäure, sehr schwer in heißem Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, heißem Wasser, fast nicht in Äther, heißem Benzol, Xylol und Chloroform. Die alkohol. Lösung gab mit Pikrinsäure keine Fällung.

Die benzolische Lösung wurde mit ein wenig Tierkohle aufgekocht, filtriert, die Hauptmenge des Benzols abdestilliert und der farblose Rest bei Zimmer-Temperatur verdunstet. Es blieben 0.4 g sehr kleiner, harter, farbloser Nadeln zurück, deren Schmp. bei 134° lag. Eine Misch-Schmp.-Bestimmung mit bei 134° schmelzender Picolinsäure ließ keine Depression beobachten.

0.0742 g Subst.: 7.5 ccm N (24°, 758 mm).

$C_6H_5O_2N$. Ber. N 11.38. Gef. N 11.24.

Das durch Eindampfen der Lösung eines Teiles der Substanz in Salzsäure (1:1) im Vakuum erhaltene Chlorhydrat⁵⁾ krystallisierte in großen, stark glänzenden, prismatischen Nadeln vom Schmp. 203°, die nach Umkrystallisation bei 205° schmolzen. Eine Misch-Schmp.-Bestimmung mit aus Picolinsäure nach obiger Vorschrift dargestelltem Chlorhydrat ergab 204°.

$C_6H_5O_2N, HCl$. Ber. Cl 22.23. Gef. Cl 22.01.

⁵⁾ H. Weidel, B. 12, 1998 [1879].