

aus dem Hormon-Hydrat und der Ätio-biliansäure ist der nahe Zusammenhang beider Stoffklassen weiterhin gestützt worden.

Wir sind damit beschäftigt, durch Synthese des Dimethyl-phenanthrols IV die Stellung der Hydroxylgruppe und damit die des aromatischen Kernes im Hormon festzulegen und durch weitere analytische und synthetische Versuche die zweite Haftstelle des Ringes D und die relative Stellung der Carbonylgruppe im Fünfring zu ermitteln.

### 125. Fritz Kröhnke:

#### Über einen Abbau von Methyl- und Methylen-ketonen zu Säuren.

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

(Eingegangen am 20. März 1933.)

Eine im letzterschienenen Heft des „Chemischen Zentralblattes“ referierte Arbeit der HHrn. Babcock, Nakamura und Fuson<sup>1)</sup> über „Die Spaltung von Phenacyl-pyridiniumhalogeniden durch Alkali“ veranlaßt mich zur Publikation der folgenden, noch nicht völlig abgeschlossenen Versuche, die, von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, zum gleichen Resultat führten: daß nämlich Pyridiniumsalze mit der Gruppe  $R.CO.CH_2.N$ ; durch Alkali sehr leicht zu Säuren gespalten werden. Die kurze Bemerkung E. Bambergers<sup>2)</sup> läßt über das Wesen der Reaktion Zweifel bestehen, doch haben im Jahre 1900 E. Schmidt und H. van Ark<sup>3)</sup> gelegentlich festgestellt, daß das Phenacyl-pyridiniumbromid beim Erhitzen mit Soda in benzoesaures Natrium und Methyl-pyridiniumbase gespalten wird.

Die vorliegende Arbeit ging von folgender Fragestellung aus: Th. Zincke<sup>4)</sup> hat bekanntlich gezeigt, daß gewisse zweifach negativ substituierte Pyridiniumsalze mit manchen Aminen, insbesondere Anilin, unter milden Bedingungen „aminolytisch“ in Derivate des Glutacondialdehyds übergehen, während das Pyridin-N-Atom als Aminogruppe an den eingeführten Rest tritt.

Bei Pyridiniumsalzen aus [Monohalogen-methyl]-ketonen waren solche Aminolysen wenig wahrscheinlich. Es schien aber aussichtsreich, die negative Natur des Restes  $R.CO.CH_2-$  durch geeignete Substitution derart zu erhöhen, daß nun eine Spaltung möglich wird, die eine Aminogruppe in den Ketonrest einführen würde. Zugleich war eine auch sonst veränderte Reaktionsweise der — meist unter starker Selbsterwärmung — an Pyridin angelagerten Methylketon-Reste denkbar. Bei dem Versuch nun, Phenacyl-pyridiniumbromid,  $C_6H_5.CO.CH_2.N(C_5H_5).Br$  in alkalischer, verdünnt-alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd unzusetzen, kristallisierte ein Körper aus, der nicht die erwartete Formel hatte. Der Versuch mit demselben Ansatz, aber ohne Benzaldehyd-Zusatz, gab die Aufklärung: nach dem Ansäuern nahm Äther reichlich Benzoessäure auf; der Rest  $C_6H_5.CO-$  war hydrolytisch abgespalten worden und der andere Molekül-Teil in Methyl-pyridiniumhydroxyd oder dessen Pseudobase übergegangen; Benz-

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4407 [1932].

<sup>2)</sup> B. **20**, 3344 [1887].

<sup>3)</sup> Arch. Pharmaz. **238**, 321 [1900].

<sup>4)</sup> A. **330**, 361 [1903], **333**, 296 [1904] u. spätere Arbeiten; vergl. auch W. König, Journ. prakt. Chem. [2] **69**, 105 u. spätere Arbeiten.

aldehyd hatte ihn bei dem ersten Versuch in die Benzalverbindung übergeführt, und die abgespaltene Benzoesäure hatte die Alkalität so weit herabgesetzt, daß das Bromid der Benzalverbindung auskrystallisieren konnte, und zwar als Hydrat mit in zunächst noch unbekannter Weise chemisch gebundenem Wasser. Dementsprechend entstand dieselbe Verbindung, für die mit allem Vorbehalt die Formel  $(C_5H_5)N(Br) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$  aufgestellt sei, direkt aus Pyridinium-brommethylat und Benzaldehyd unter sonst gleichen Bedingungen; sie wird zu Zeit näher untersucht.

Der Abstoßung des sauren Restes gehen Veränderungen am Pyridinkern voraus: die farblose Lösung des Phenacyl-pyridiniumbromids in Wasser wird mit den geringsten Mengen alkalischer Mittel, auch organischer Basen, intensiv gelb. Sie zeigt ausgeprägte Indicator-Eigenschaften. Mit 10-n. Natronlauge fällt ein gelbes Öl, das namentlich unter 0° einige Zeit beständig ist und sich mit Chloroform ausschütteln läßt. Da dessen Rückstand bromfrei ist, und da die Chloroform-Lösung beim Schütteln mit Überchlorsäure (2-n.) das charakteristische Phenacyl-pyridiniumperchlorat gibt, so sitzt im gelben Öl der Phenacylrest noch am Stickstoff; seine Eigenschaften sind die von „Carbinolbasen“ im Sinne H. Deckers<sup>5)</sup>. Es löst sich mit allmählich verblassender, gelber Farbe in Wasser langsam auf, sicher unter weiterer Veränderung, denn nach der Auflösung ist die abhydrolysierte organische Säure nachweisbar. Statt des gelben Öls wurden bei anders substituierten Derivaten auch feste, vielleicht krystallisierte Stoffe erhalten, die zur Hoffnung berechtigen, die einzelnen Etappen der Alkali-Einwirkung aufzuklären.

Da zudem aus 1 Mol des neutralen Ausgangsstoffes 1 Mol Säure entsteht, wird sich die Hydrolysen-Geschwindigkeit bei geeigneter Verdünnung titrimetrisch verfolgen lassen; sie dürfte, an verschiedenen substituierten Phenacyl-, Naphthacyl- usw.-pyridiniumverbindungen bestimmt, interessante Vergleiche ermöglichen.

Für die vorliegende Mitteilung wurden Charakter und Bereich der Säure-Hydrolyse näher festgestellt: sie ist kein katalytischer Vorgang, sondern verlangt mindestens ein Äquiv. Alkali; Kaliumbenzoat, -acetat usw. rufen intensive Gelbfärbung, aber auch im Überschuß und beim Erhitzen keine Säure-Spaltung hervor. Pyridin spaltet beim Sieden äußerst langsam, in Gegenwart von Wasser etwas reichlicher; dadurch erklärt sich ohne Zweifel das Resultat von v. Auwers<sup>6)</sup>, der durch 7-stdg. Kochen z. B. von [ $\alpha$ -Bromisobutyro]-*p*-kresol und von  $\alpha$ -Brom-*n*-butyrophenon mit Pyridin *p*-Kresotinsäure resp. Benzoesäure erhielt; daß Chinolin nicht das Gleiche bewirkte, steht mit dem Resultat der weniger glatten Säure-Spaltung von Chinoliniumsalzen (vergl. experiment. Teil) im Einklang.

Mineralsäuren sind ohne Einwirkung auf die Pyridiniumsalze: nach 1-stdg. Kochen mit 8,8-n. HBr wurde das Phenacyl-pyridiniumbromid unverändert zurückerhalten; Äther nahm nichts auf. Die Reaktion unterscheidet sich demnach von den katalytisch verlaufenden Hydrolysen und Alkoholylen von [Trihalogen-methyl]-ketonen und -ketimiden, über die Houben und Fischer<sup>7)</sup> berichtet haben.

<sup>5)</sup> H. Decker, Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 219, 425 [1911].

<sup>6)</sup> K. v. Auwers u. E. Lämmerhirt, B. **47**, 2335 [1914], **53**, 433 [1920].

<sup>7)</sup> B. **63**, 2464 [1930], **64**, 240, 2635, 2645 [1931].

Phenacyl-piperidiniumhydrobromid wird selbst unter energischen Bedingungen durch Alkali nicht gespalten, während die Einwirkung auf Stoffe wie Propiophenonyl-pyridiniumchlorid nicht zu Säuren führt, sondern zu anderen, zur Zeit untersuchten Spaltstücken. Wegen dieser Beschränkung der Säure-Hydrolyse auf Verbindungen mit  $-\text{CO}-$  neben der halogen-substituierten Methyl- oder Methylgruppe kann der Reaktion in manchen Fällen diagnostischer Wert zukommen. Man gelangt mit ihrer Hilfe auch zu manchen komplizierteren Pyridiniumsalzen: die Spaltung des Perchlorats aus  $\alpha$ -Brombenzyl-aceton und Pyridin  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{N}(\text{C}_5\text{H}_5)\cdot\text{ClO}_4$  gab *N*-Phenäthyl-pyridiniumperchlorat neben Essigsäure.

Alle bisher von mir untersuchten [Monohalogen-methyl]-ketone, die ja aus den zugehörigen Methyl-ketonen sehr leicht und meist bei Zimmer-Temperatur zu erhalten sind — so weit nicht sonst brom-empfindliche Gruppen vorliegen —, erlitten sie nach der Überführung in die in Wasser mehr oder weniger löslichen Pyridinium-, Chinolinium- oder Picoliniumsalze. Am geeignetsten waren die Pyridiniumsalze. Die Säuren krystallisierten auf Mineralsäure-Zusatz aus oder wurden ausgeäthert; in der Mutterlauge blieben die Ammoniumsalze der angewandten Basen. Aceton gab über Chlor-aceton Essigsäure, *p*-Chlor-acetophenon über Bromid und Chinoliniumsalz *p*-Chlor-benzoesäure, Diphenyl über das Methylketon, dessen Bromid und Pyridiniumsalz die Diphenyl-4-carbonsäure; *p*-Methyl-acetophenonbromid über das  $\alpha$ -Picoliniumsalz die *p*-Toluylsäure; diese entstand auch aus dem Isochinoliniumsalz, aber vorerst in sehr geringer Menge. Der Grund ist vielleicht in der Veränderlichkeit der Carbinolbase durch Luft-Sauerstoff zu suchen, wie sie auch die Carbinolbase aus Isochinolin-jodmethylat zeigt<sup>8)</sup>. Das *p*-Bromphenacyl-pyridiniumbromid erhielt ich im Gegensatz zu den amerikanischen Forschern ohne Krystallwasser, ebenso Phenacyl-pyridiniumbromid, das van Ark<sup>9)</sup> auch aus starkem Alkohol als Hydrat erhalten haben will, als welches es bei mir nur aus Wasser krystallisierte. Auf die Spaltung hat der Krystallwasser-Gehalt den von den amerikanischen Autoren vermuteten Einfluß bestimmt nicht.

Die Ausbeuten des Verfahrens sind vorzüglich und häufig quantitativ, so daß es in Fällen, wie bei den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthoesäuren, die schwerer zugänglich sind als die entsprechenden Naphthyl-methyl-ketone, auch präparatives Interesse hat. Im Effekt konkurriert es mit der Gattermannschen<sup>10)</sup> Säure-Synthese mit Aluminiumchlorid und Harnstoffchlorid resp. Cyanursäure-Salzsäure. Die Übertragung auf Sulfonium- und vielleicht auch Oxoniumverbindungen erscheint durchaus möglich; so wird in einer Arbeit von Th. Thomsen und Th. Stevens Stevens<sup>11)</sup> mitgeteilt, daß das Benzyl-phenacyl-sulfon,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , durch starkes Alkali in Benzoesäure und Benzyl-methyl-sulfon gespalten wird.

### Beschreibung der Versuche.

Die [Brom-methyl]-ketone wurden durch Lösen der Ketone in 5–10 Tln. Eisessig und Zugabe der berechneten Menge Brom in der Kälte

<sup>8)</sup> H. Decker, Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 426 [1911].

<sup>9)</sup> Dissertat., Marburg 1897.

<sup>10)</sup> B. **32**, 1116 [1899].

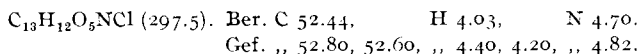
<sup>11)</sup> Journ. chem. Soc. London **1932**, 69.

oder durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten. Nach erfolgter Reaktion goß man in Wasser, das etwas schweflige Säure enthielt. Abpressen der Krystalle auf Ton. Die Schmelzpunkte wurden durch mäßig rasches Erhitzen ermittelt.

Phenacyl-pyridiniumbromid<sup>2)</sup> wurde direkt aus den Komponenten unter beträchtlicher Selbsterwärmung erhalten. Man wusch mit Äther und erhielt aus 6 Tln. Alkohol farblose, sechseitige Tafeln. Kein Verlust bis 100°. Ausbeute sehr gut. Aus Wasser kam das Hydrat. Verlust bei 100° 1 Mol. Wasser = 6%. Intensive „Aceton-Reaktion“ mit Nitroprussidnatrium und NaOH. Beim Zusammengeben von 2 Tln. Phenacyl-pyridiniumbromid und 1 Tl. Nitroprussidnatrium in Wasser fiel ein schön krystallisierter, etwas rötlicher Stoff, vielleicht eine Molekülverbindung. Mit Bromwasser in der Kälte kam ein Perbromid in tiefgelben Prismen.

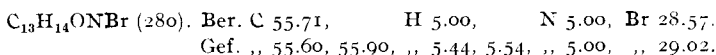
Das Phenacyl-pyridiniumperchlorat bildet große Blätter, in kaltem Wasser sehr schwer löslich, heiß 1:25. Schmp. 189°.

Kein Verlust bei 100°.



Einwirkung von Benzaldehyd: 1 g Bromid wurde in 10 ccm Alkohol und 2 ccm Wasser gelöst und in der Kälte mit 1 ccm Benzaldehyd und 0.36 ccm 10-n. NaOH stehen gelassen. Nach 22 Stdn. waren aus der braunen Lösung 375 mg Krystalle ausgefallen; aus der Mutterlauge kamen mit etwas HBr und Äther noch 0.11 g. Aus 5 Tln. heißem Wasser und Tierkohle farblose Polyeder. Schmp. 222–230° unt. Zers.

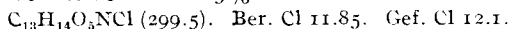
Kein Verlust bis 165°.



Derselbe Stoff entstand bei 50-stdg. Stehen von 2 g Pyridinium-brom-methylat, in 20 ccm absol. Alkohol gelöst, unter Zugabe von 2 ccm Benzaldehyd und 1.2 ccm 10-n. NaOH: 1.35 g. Reinigung wie oben. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Stoff aus Phenacyl-pyridiniumbromid 222–230°.

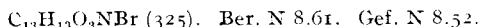


Das Perchlorat kam aus 15 Tln. heißem Wasser in tannenzweig-förmigen Gebilden. Schmp. 212–215°. Verlust bei 100°: 0.5%.



Bei Anwendung von *m*-Nitro-benzaldehyd statt des Benzaldehyds kamen nach 8-tägigem Stehen bei 20° 50% Rauten. Aus wenig Wasser mit Tierkohle fast farblose, schmale Prismen. Schmp. 210–212°.

Kein Verlust.



#### Essigsäure aus Chlor-aceton.

Darst. und Eigenschaften von Acetonyl-pyridiniumchlorid vergl. E. Schmidt<sup>12)</sup>, Schmp. 201° unt. Zers. — Spaltung: Aus 1 g Salz in 5 ccm kaltem Wasser fällten 0.6 ccm 10-n. NaOH ein gelbes Öl, das sich schnell löste. Nach einigen Minuten wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Äther-Rückstand war Essigsäure.

<sup>12)</sup> Arch. Pharmaz. 236, 581 [1898].

$\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthoesäure aus den Methyl-ketonen.

$\alpha$ -Naphthacylbromid wurde mit Pyridin im Überschuß direkt umgesetzt, zum Schluß durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade. Lösen in Alkohol und Fällern mit Äther. Für die Analyse wurde aus 10 Tln. Wasser umkrystallisiert: Blättchen. Schmp. des  $\alpha$ -Naphthacyl-pyridinium-bromids 170°.

$C_{17}H_{14}ONBr$  (328). Ber. N 4.26. Gef.<sup>13)</sup> N 3.85.

Spaltung: 0.5 g Salz in 40 ccm Wasser + 12 ccm Alkohol werden mit 2 ccm 10-n. NaOH 12 Min. auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Säure-Zusatz fielen feine Nadeln, die mit Äther ausgezogen wurden. Dessen Rückstand war  $\alpha$ -Naphthoesäure (Schmp. und Misch-Schmp.).

Aus  $\beta$ -Naphthacylbromid wurde das Pyridiniumsalz durch 20-stdg. Stehen in Äther-Lösung mit Pyridin-Überschuß erhalten, die Krystalle wurden mit Alkohol ausgekocht und für die Analyse aus heißem Wasser umgelöst: schmale Blättchen; Schmp. des  $\beta$ -Naphthacyl-pyridiniumbromids 160° unt. Zers.

Verlust bei 130°: 5.3%. Ber. für 1 H<sub>2</sub>O 5.2%.

$C_{17}H_{14}ONBr$  (328). Ber. N 4.26. Gef.<sup>13)</sup> N 3.93.

Die Spaltung von 0.5 g wurde wie bei der  $\alpha$ -Verbindung ausgeführt: 0.25 g noch nicht ganz reine  $\beta$ -Naphthoesäure.

*p*-Phenyl-benzoesäure: 3 g *p*-Phenyl-phenacylbromid<sup>14)</sup> lösten sich unter Erwärmung in 5 ccm Pyridin, dann erstarrte alles. Waschen mit Äther. Aus 5 Tln. gewöhnl. Alkohol kamen 5-seitige Prismen. Schmp. des *p*-Phenylphenacyl-pyridiniumbromids 233°.

Verlust bei 100°: 4.73%. Ber. für 1 H<sub>2</sub>O 4.83%.

$C_{19}H_{16}ONBr$  (354). Ber. C 64.40, H 4.52. Gef. C 64.66, H 4.24.

Spaltung: 1.0 g wurde in 80 ccm Wasser und 24 ccm Alkohol bei 40° gelöst; mit 2 ccm 10-n. NaOH kam ein orangegeletter Niederschlag. Bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ging fast alles farblos in Lösung. Mit 3 ccm 12-n. HCl kam sofort ein Niederschlag feiner Nadeln. Nach dem Trocknen über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 0.51 g = 96% d. Th. vom richtigen Schmp. 221.5° der *p*-Phenyl-benzoesäure.

Benzoessäure aus Phenyläthyl-keton: Die Pyridiniumverbindung, aus dem Phenyl- $\alpha$ -bromäthyl-keton und Pyridin durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade dargestellt, krystallisierte nicht. Die Spaltung mit NaOH gab reichliche Mengen Benzoessäure.

*p*-Toluylsäure aus *p*-Methyl-acetophenon: 2 g *p*-Tolyl-brom-methyl-keton wurden mit 2 ccm  $\alpha$ -Picolin kurz auf dem Wasserbade erwärmt, das entstandene Salz mit Äther gewaschen und aus Alkohol mit Äther-Zusatz umkrystallisiert.

Verlust bei 100°: 1.2%. Schmp. des *p*-Methylphenacyl- $\alpha$ -picoliniumbromids 177—180°; die Schmelze wird über 205° tiefblau.

$C_{15}H_{16}ONBr$  (306). Ber. C 58.82, H 5.22. Gef. C 59.08, H 5.62.

Spaltung: Zu 0.5 g Salz in 20 ccm Wasser und 6 ccm Alkohol gab man bei 20° 2 ccm 10-n. NaOH. 12 ccm 2-n. Säure fällten nach 25 Min. 0.20 g farblose Nadeln. Schmp. und Misch-Schmp. mit *p*-Toluylsäure 179°.

<sup>13)</sup> Der Stoff ist ausgesprochen schwer verbrennlich.

<sup>14)</sup> Darst.: vergl. Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3715 [1930].

*p*-Chlor-benzoesäure aus *p*-Chlor-acetophenon: 3,5 g *p*-Chlorphenacylbromid in 6 ccm absol. Äther wurden mit 3 ccm Chinolin kurz erwärmt. Auf Zusatz von etwas Alkohol krystallisierten feine Nadeln; nach 24 Stdn. 2,25 g. Schmp. des aus Alkohol umkrystallisierten *p*-Chlorphenacyl-chinoliniumbromids 220° unt. Zers.

Kein Verlust bei 100°.

$C_{17}H_{13}ONClBr$  (362,5). Ber. C 56,28, H 3,59, N 3,86. Gef. C 56,10, H 3,90, N 3,90.

Spaltung: 0,75 g Bromid wurden in 60 ccm Wasser und 18 ccm Alkohol bei 30° mit 8,0 ccm 10-*n*. NaOH versetzt; leuchtend roter Niederschlag, z. Tl. aus bläulich-roten, biegsamen Nadeln bestehend; er ging allmählich in eine bräunliche, wohl amorphe Masse über. Diese löste sich in 15 Min. bei 90° nur zum Teil. Das Filtrat vom Ungelösten wurde mit Tierkohle behandelt und gab auf Säure-Zusatz 88 mg *p*-Chlor-benzoesäure = etwa  $\frac{1}{4}$  der ber. Menge; feine farblose Blättchen vom Schmp. 240°.

*p*-Methylphenacyl-isochinoliniumbromid wurde aus *p*-Methylphenacylbromid und Isochinolin in Äther durch mehrstündiges Stehen erhalten. Rein aus Alkohol + Äther. Schmp. 219°, vorher sinternd.

Verlust bei 100°: 2,7%.

$C_{18}H_{16}ONBr$  (342). Ber. C 63,15, H 4,67. Gef. C 63,37, H 4,81.

0,2 g wurden in 60-proz. Alkohol bei 20° mit NaOH-Überschuß gespalten. Nach 2,4 Stdn. wurde angesäuert. Äther zog nur ca. 20 mg saures Krystallinat aus, wohl *p*-Toluylsäure.

N-[1-Acetyl-2-phenyl-äthyl]-pyridiniumbromid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot N(C_5H_5) \cdot Br$ , wurde aus dem öligen  $\alpha$ -Brom-benzylaceton,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot CH_3$ , und Pyridin durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade als zähes, dunkelbraunes Öl erhalten. Durch Lösen in heißem Wasser, Behandeln mit Tierkohle und Fällen mit 2-*n*.  $HClO_4$  fiel ein Öl, das auf Zusatz von Alkohol zu regelmäßig dreiseitigen, farblosen Blättchen krystallisierte. Schmp. 105°.

Kein Verlust bei 100°.

$C_{13}H_{16}O_3NCl$  (325,5). Ber. C 55,29, H 4,91, N 4,31. Gef. C 55,43, H 5,21, N 4,37.

Spaltung: 0,5 g in 20 ccm Wasser und 6 ccm Alkohol wurden mit 2 ccm 10-*n*. NaOH auf dem Wasserbade 15 Min. erhitzt. Die zum Schluß nur schwach gelbe Lösung gab mit 15 ccm 2-*n*.  $HClO_4$  0,3 g Nadeln. Die eingeengte Mutterlauge wurde mit viel Äther 2-mal extrahiert. Dessen Rückstand war wenig Öl vom Geruch des Benzyl-acetons und Essigsäure (nachgewiesen durch Geruch und Löslichkeit des Silbersalzes). Die 0,3 g Perchlorat kamen aus 10 Tln. Wasser und Tierkohle in schiefen Prismen. Schmp. des N-Phenäthyl-pyridiniumperchlorats 140—141°. Misch-Schmp. mit dem Ausgangsperchlorat: ab 88°.

Kein Verlust bei 100°.

$C_{13}H_{14}O_4NCl$  (283,5). Ber. C 55,02, H 4,94, N 4,94. Gef. C 55,00, H 5,23, N 4,83.

Spaltungs-Versuch am Phenacyl-piperidiniumbromid<sup>15)</sup>. Das Perchlorat bildet in Wasser schwer lösliche Blättchen vom Schmp. 181°. 0,5 g Bromid wurden in 40 ccm Wasser und 12 ccm Alkohol mit 2 ccm 10-*n*. NaOH  $\frac{1}{2}$  Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Schwacher Piperidin-Geruch. Mit 12 ccm 2-*n*.  $HClO_4$  kamen 0,51 g farblose Krystallblätter, unlöslich in Äther. Ausäthern der Mutterlauge: kein Rückstand. Umkrystalli-

<sup>15)</sup> Darstellung und Eigenschaften s. E. Schmidt u. H. van Ark, Arch. Pharmaz. 238, 330ff. [1900].

sieren der 0.51 g aus wenig heißem Wasser: Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Perchlorat des Ausgangsstoffes Phenacyl-piperidiniumperchlorat: 181°.

Verlust bei 100°: 0.5%.

$C_{13}H_{18}O_5NCl$  (303.5). Ber. C 51.40, H 5.92. Gef. C 51.10, H 6.07.

Der Spaltungs-Versuch am Diphenacyl-piperidiniumbromid unter gleichen Umständen verlief nicht durchsichtig. Äther nahm nach dem Ansäuern in geringer Menge einen rotgelben Farbstoff auf, der schließlich krystallisierte. Benzoesäure und Acetophenon waren nicht nachweisbar.

Propiophenonyl-pyridiniumchlorid: 1.35 g  $\beta$ -Chlor-propiophenon<sup>16)</sup> lösten sich kalt in 1.7 ccm Pyridin. Zusatz von Alkohol und Äther fällte feine Nadeln. Gereinigt durch Lösen in Alkohol und Fälln mit Äther: Schmale, sechsseitige Prismen. Schmp. 271°; leicht löslich in Wasser. Die Spaltung wird später beschrieben.

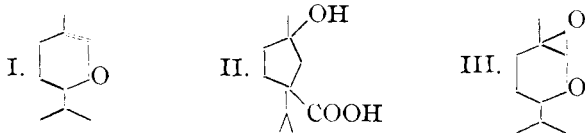
Verlust bei 100°: 7%. Ber. für 1 H<sub>2</sub>O 6.8%.

$C_{14}H_{14}ONCl$  (247.5). Ber. C 67.87, H 5.65. Gef. C 67.32, H 5.53.

## 126. W. Treibs: Zur Autoxydation $\alpha, \beta$ -ungesättigter Ketone, VI. Mittel.: Reaktionsverlauf und Reaktionsprodukte der Autoxydation des Piperitons.

(Eingegangen am 28. Februar 1933.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß die Autoxydation des Carvons in alkalisch-alkoholischer Lösung in 2 Stufen erfolgt: 1) Durch Absorption von Sauerstoff entsteht ein Moloxyd oder Superoxyd. Dieses ist einerseits befähigt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> abzugeben, andererseits zeigt es starke Neigung zur Kondensation unter Zusammentritt zweier Moleküle. 2) Das abgespaltene H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> führt noch vorhandenes Carvon in Ketoxyd über, das seinerseits unter dem Einfluß des Alkalis Umlagerung, Anlagerung von Alkohol und Kondensation mit unverändertem Keton erleidet. Das Ketoxyd wurde zwar nicht isoliert, jedoch seine Entstehung wahrscheinlich gemacht.



Aus dem Reaktionsgemisch der Autoxydation des Piperitons(I) war bisher nur eine 5-Ring-Säure<sup>2)</sup> II herausgearbeitet worden. Die gleiche Säure war auch aus Piperiton durch Einwirkung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in alkalisch-alkoholischer Lösung<sup>3)</sup> erhalten worden.

Die bereits für das Carvon beschriebene Versuchsreihe wurde auch auf das Piperiton angewandt. Nachdem zunächst die Einwirkung von Hydroperoxyd auf das Keton und die Umlagerungen des Piperiton-oxydes

<sup>16)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 239 [1924].

<sup>1)</sup> B. **65**, 1314 [1932].

<sup>2)</sup> B. **63**, 2423 [1930], **64**, 2545 [1931].

<sup>3)</sup> B. **64**, 2178 [1931].