

Bei Gegenwart von  $\text{SbCl}_5$  erfolgt die Chlorierung des entstandenen Monochlorprodukts um vieles schneller als die des Cyclohexans selbst, so daß Vergrößerung der  $\text{SbCl}_5$ -Menge nur die Menge der Di- bzw. Trichloride erhöht.

## Benzine.

250 g, 2 Stdn. in der Siedehitze.

	Mono- und Dichloride	
	g	g
Petroläther (Sdp. 30—50°)		
ohne Katalysator .....	38.6	8.7
mit $\text{SbCl}_5$ , 1.63 g, im Licht .....	38.8	7.5
Benzin (Sdp. 50—60°)		
ohne Katalysator .....	69.1	8.1
mit $\text{SbCl}_5$ , 1.63 g .....	27.0	28.0
mit $\text{SbCl}_5$ , 1.63 g .....	27.1	27.0
Benzin (Sdp. 60—70°)		
ohne Katalysator .....	81.8	11.6
mit $\text{SbCl}_5$ , 1.63 g, im Licht .....	25.6	29.3

Bei Petroläther und Benzinen, die aus Gemischen von Pentan und Hexan in verschiedener Zusammensetzung bestehen, wirkt  $\text{SbCl}_5$  nicht als Katalysator, und es wird nicht mehr Kohlenwasserstoff als ohne Katalysator in Monochlorprodukte übergeführt.

#### 149. F. Krollpfeiffer und A. Müller: Über Anhydrobasen aus Phenacyl-pyridiniumhalogeniden.

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

(Eingegangen am 12. April 1933.)

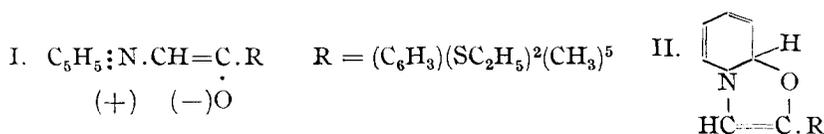
Die in Heft 4 dieser Berichte erschienene Arbeit von Fritz Kröhnke<sup>1)</sup> „Über einen Abbau von Methyl- und Methylen-ketonen zu Säuren“ veranlaßt uns schon heute zur Veröffentlichung von Beobachtungen, zu denen uns Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit von *o*-[ $\alpha$ -Halogen-acyl]-thiophenoläthern führten. Wie der eine von uns mit K. Schneider<sup>2)</sup> gezeigt hat, geht der *o*-[ $\omega$ -Brom-aceto]-*p*-thiokresol-methyläther bereits bei der Destillation mit Wasserdampf unter Abspaltung von Brommethyl in 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen über. Ja selbst bei Zimmer-Temperatur scheint bei längerem Aufbewahren Abspaltung von Brommethyl einzutreten. Dem Zerfall wird wohl die Bildung eines labilen cyclischen Sulfoniumbromids vorausgehen. Zur Entscheidung der Frage, ob Halogen-alkyl aufnehmende Substanzen, wie Pyridin, *o*-[ $\alpha$ -Halogen-acyl]-thiophenoläther unter mildesten Bedingungen in 3-Oxy-thionaphthene überführen, oder ob es unter diesen Umständen lediglich zur Bildung von Phenacyl-pyridiniumhalogeniden kommt, ließen wir diese Substanzen in ätherischer Lösung bei Zimmer-Temperatur aufeinander einwirken. Hierbei wurde in den von uns bisher untersuchten Fällen fast ausschließlich das entsprechende Phenacyl-pyridiniumhalogenid gebildet. Diese ließen sich,

<sup>1)</sup> B. 66, 604 [1933].

<sup>2)</sup> B. 61, 1286 [1928].

wie es E. Schmidt und H. van Ark<sup>3)</sup> für das Phenacyl-pyridiniumbromid beschrieben haben, durch Einwirkung von Alkali in Alkyl-pyridiniumverbindungen und entsprechende Säuren spalten. Als Zwischenprodukte dieser Spaltungen konnten wir orangefarbene, sehr reaktionsfähige, gut kristallisierende Substanzen isolieren, was uns zwecks Aufklärung des Reaktions-Mechanismus zu eingehenderer Untersuchung von Phenacyl-pyridiniumverbindungen veranlaßte.

Im folgenden teilen wir in aller Kürze nur das Wesentlichste unserer bisherigen Befunde für das Beispiel des 2-Äthylmercapto-5-methylphenacyl-pyridiniumbromids mit. In wäßrigen Lösungen dieses aus *o*-[ $\omega$ -Brom-aceto]-*p*-thiokresol-äthyläther erhaltenen Pyridiniumsalzes fällt bei Zimmer-Temperatur auf Zusatz von Natronlauge ein schnell erstarrendes gelbes Öl aus. Die Elementaranalyse der durch Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln in orangefarbenen Kryställchen erhaltenen reinen Substanz ergab die Summenformel  $C_{16}H_{17}ONS$ , während sie als Carbinolbase im Sinne H. Deckers<sup>4)</sup> die Zusammensetzung  $C_{16}H_{19}O_2NS$  besitzen müßte. Es liegt also eine Anhydrobase vor. Ob ihre Konstitution analog der Pfeifferschen Auffassung der Betaine<sup>5)</sup> dem Symbol I entspricht, oder ob der Wasser-Austritt wie in Formel II zwischen



der Hydroxylgruppe der „Carbinolbase“ und der enolisierten Carbonylgruppe stattgefunden hat, oder ob die Anhydrobase noch anders aufgebaut ist<sup>6)</sup>, bleibt Gegenstand unserer weiteren Untersuchungen.

In verd. Säuren löst sich die Anhydrobase augenblicklich unter Pyridiniumsalz-Bildung. Beim Kochen mit Wasser geht sie in kurzer Zeit in das Methyl-pyridiniumsalz der 2-Äthylmercapto-5-methylbenzoessäure über. Lösungen in organischen Lösungsmitteln zersetzen sich bereits beim Stehen bei Zimmer-Temperatur, schneller beim Kochen unter Rückfluß. Während die Zersetzung in benzolischer Lösung noch nicht näher untersucht wurde, konnten aus Lösungen in verschiedenen Alkoholen an gut charakterisierten Zersetzungsprodukten die entsprechenden Ester der 2-Äthylmercapto-5-methylbenzoessäure isoliert werden. In Deckerschen Carbinolbasen wird bekanntlich unter diesen Bedingungen der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Alkyl ersetzt. Schwefelkohlenstoff bewirkt bereits in der Kälte fast augenblicklich Bildung einer gelbroten kristallinen Substanz, deren nähere Untersuchung noch aussteht. Letztere besitzt insofern besonderes Interesse, als die fast momentane Reaktion mit Schwefelkohlenstoff und die Reaktion mit Phenylsenfölbzw. Phenyl-

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

<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 219, 245 [1911].

<sup>5)</sup> B. **55**, 1762, 1769 [1922]; A. **465**, 20 [1928].

<sup>6)</sup> vergl. hierzu auch W. Schneider: Über Pyridin-arylimine, A. **438**, 126 [1924].

isocyanat nach W. Schneider und Mitarbeitern<sup>7)</sup> für Methylen-dihydrocyclamine charakteristisch sein soll.

Wir beabsichtigen, weiter auch  $\alpha$ -halogenierte cyclische Ketone, wie Cyclohexanon, Keto-tetrahydro-naphthaline, Chromanone und Thiochromanone in den Rahmen unserer Untersuchung einzubeziehen.

### Beschreibung der Versuche.

*o*-[ $\omega$ -Brom-aceto]-*p*-thiokresol-äthyläther,  $C_6H_3(CH_3)^5(SC_2H_5)^2(CO.CH_2.Br)^1$ . Bei der Herstellung des Ausgangsmaterials scheidet sich dasselbe beim Arbeiten in Schwefelkohlenstoff fast vollkommen als rote Aluminiumchlorid-Anlagerungsverbindung aus. Der durch Zersetzen dieses Zwischenproduktes gewonnene *o*-Acetothiokresol-äthyläther wird nach der für den Methyläther gegebenen Vorschrift<sup>8)</sup> bromiert. Aus Petroläther schwach gelbstichige Nadeln vom Schmp. 69—70<sup>0</sup>, die sich bei längerem Aufbewahren durch Bildung von 5.5'-Dimethyl-thioindigo rot färben. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht unter Abspaltung von Bromäthyl 5-Methyl-3-oxy-thionaphthen über.

0.1685 g Sbst.: 0.1152 g AgBr, 0.1398 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{11}H_{13}OBrS$ . Ber. Br 29.3, S 11.7. Gef. Br 29.1, S 11.4.

[2-Äthylmercapto-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid,  $C_6H_3(CH_3)^5(SC_2H_5)^2(CO.CH_2)^1.N(C_5H_5).Br$ , schied sich bereits nach kurzem Stehen einer Lösung von je 2 g der Komponenten in absol. Äther in großen Mengen aus. Das nach Stehen über Nacht vom ausgeschiedenen Pyridiniumsalz befreite Filtrat wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt. Der alkalische Auszug färbte sich beim Versetzen mit Ferricyankalium nur ganz schwach rötlich, schied aber keine Spur 5.5'-Dimethyl-thioindigo aus. Für die präparative Herstellung des Pyridiniumsalzes löst man das bromierte Keton in der gleichen Menge Pyridin, worauf der Ansatz sofort erstarrt. Nach Auswaschen mit Äther ist das ausgeschiedene Pyridiniumsalz genügend rein. Aus Methylalkohol-Äther schwach gelbstichige Nadelchen, die nach vorhergehendem Sintern bei 201—203<sup>0</sup> unt. Zers. schmelzen.

0.1405 g Sbst.: 0.0748 g AgBr, 0.0952 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{16}H_{18}ONBrS$ . Ber. Br 22.7, S 9.1. Gef. Br 22.7, S 9.3.

Spaltung des [2-Äthylmercapto-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromids durch Alkali: Durch einen Ansatz von 7 g Bromid und 50 ccm 2-n. Natronlauge wurde so lange Wasserdampf geleitet, bis das zunächst ausgeschiedene Zwischenprodukt vollständig gelöst war. Die ersten Tropfen des Destillats rochen nach Pyridin, mit Quecksilberchlorid trat aber keine Fällung ein. Aus der alkalischen Lösung fällte Salzsäure 4.5 g 2-Äthylmercapto-5-methyl-benzoessäure. Das zur Entfernung noch gelöster, sehr geringer Mengen Säure ausgeätherte Filtrat wurde zur Trockne verdampft. Dem Rückstand konnten durch Ausziehen mit absol. Alkohol 2.8 g Methyl-pyridiniumsalz entzogen werden. Die fraktionierte Fällung der alkohol. Lösung desselben mit Pikrinsäure lieferte außer dem Methyl-pyridiniumpikrat vom Schmp. 116—117<sup>0</sup> zunächst 0.1 g Pikrat, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol nach vorhergehendem Sintern von 205<sup>0</sup> bis 208<sup>0</sup> schmolz (citronengelbe Nadelchen).

<sup>7)</sup> B. 57, 522 [1924].

<sup>8)</sup> Krollpfeiffer u. Schneider, a. a. O.

Ein durch Neutralisieren einer wäßrigen Lösung von Methyl-pyridiniumhydroxyd (aus Methyl-pyridiniumjodid und Silberoxyd) gewonnenes Vergleichspräparat schmolz ebenfalls bei 116—117°, ein nach Vorschrift von Decker<sup>9)</sup> aus Methyl-pyridiniumsulfat hergestelltes Pikrat bei 109°. Mischproben zeigten keine Depression des Schmelzpunktes. Kohn und Grauer<sup>10)</sup> geben für das von ihnen aus Trinitro-anisol und Pyridin gewonnene Methyl-pyridiniumpikrat den Schmp. 105° an.

Bei der analogen Spaltung von 17 g reinem Phenacyl-pyridiniumbromid fielen in den ersten Kubikzentimetern des Wasserdampf-Destillates mit Quecksilberchlorid ca. 8 mg farblose Nadeln, die beim Befeuchten mit Natronlauge nach Pyridin rochen. Aus den 9.5 g rohem Methyl-pyridiniumsalz konnten 0.5 g Rohprodukt des von 205<sup>0</sup> bis 208<sup>0</sup> schmelzenden Pikrats erhalten werden.

Die 2-Äthylmercapto-5-methyl-benzoesäure bildet nach Umkrystallisieren aus Benzol farblose Kryställchen vom Schmp. 136.5—137.5°.

0.2074 g Sbst.: 0.2543 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. S 16.4. Gef. S 16.8.

Die durch Spaltung des [2-Methylmercapto-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromids (Zers.-Pkt. 220°) erhaltene Säure schmolz von 140° bis 141° und war mit einem Vergleichs-Präparat identisch<sup>11)</sup>.

Anhydrobase aus [2-Äthylmercapto-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid: Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Bromids mit überschüssiger 2-n. Natronlauge fällt ein schnell zu einer orangefarbenen Substanz erstarrendes gelbes Öl aus. Dieselbe ist schwer löslich in Äther, löslich in Aceton und Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform und Methylalkohol. Analysiert wurden sowohl aus Methylalkohol-Äther wie aus Chloroform-Äther und auch aus Aceton umkrystallisierte Präparate. Orangefarbene, glänzende Blättchen, die nach vorhergehender Dunkelfärbung von 129° bis 131° schmelzen.

0.1758 g Sbst.: 0.4572 g CO<sub>2</sub>, 0.0967 g H<sub>2</sub>O. — 0.1285 g Sbst.: 5.9 ccm N (21°, 749 mm). — 0.1717 g Sbst.: 0.1471 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ONS. Ber. C 70.8, H 6.3, N 5.2, S 11.8.

Gef. „ 70.9, „ 6.2, „ 5.3, „ 11.8.

In verd. wäßrigen Säuren, auch in Essigsäure, löst sich die Anhydrobase unter Entfärbung auf. Beim Eindampfen einer Auflösung von 0.5 g in wäßriger Bromwasserstoffsäure hinterblieben 0.5 g [2-Äthylmercapto-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid.

In siedendem Wasser schmilzt die Anhydrobase zunächst zusammen und geht dann langsam in Lösung, aus der Salzsäure 2-Äthylmercapto-5-methyl-benzoesäure fällt. Beim Versuch, das gebildete Methylpyridiniumsalz der 2-Äthylmercapto-5-methyl-benzoesäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade zu isolieren, trat völlige Verharzung ein. Das gleiche Verhalten zeigte eine mit derselben Säure neutralisierte Lösung von Methyl-pyridiniumhydroxyd.

Beim Sieden einer Lösung von 5 g Anhydrobase in 50 ccm Methylalkohol trat sehr bald Dunkelfärbung ein. Gleichzeitig machte sich ein

<sup>9)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 84, 436 [1911].

<sup>10)</sup> Monatsh. Chem. 34, 1753 [1913].

<sup>11)</sup> Krollpfeiffer u. Sommermeyer, B. 58, 1669, 2698 [1925].

stechender Geruch bemerkbar<sup>12)</sup>. Der nach 2-stdg. Sieden abdestillierte Methylalkohol reduzierte in der Kälte augenblicklich ammoniakalische Silbernitratlösung, mit wäßriger Lösung von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin entstand ohne Niederschlags-Bildung starke gelbe Fluoreszenz. Bei der Wasserdampf-Destillation des Ansatz-Rückstandes gingen 2.8 g 2-Äthylmercapto-5-methyl-benzoesäure-methylester als farbloses, in der Kälte erstarrendes Öl über. Aus gut gekühltem Petroläther farblose, derbe Krystalle vom Schmp. 36—37°. Ein aus der Säure durch Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure gewonnenes Vergleichs-Präparat war hiermit identisch.

0.1653 g Sbst.: 0.1848 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. S 15.3. Gef. S 15.4.

Als Rückstand der Wasserdampf-Destillation hinterblieb eine dunkelbraune, amorphe, stickstoff-haltige Substanz, aus der bisher kein gut charakterisiertes Produkt gewonnen werden konnte.

Schon nach Stehen über Nacht hatte sich in einer methylalkohol. Lösung der Anhydrobase bei Zimmer-Temperatur der 2-Äthylmercapto-5-methyl-benzoesäure-methylester gebildet. Er ließ sich nach Abdunsten des Methylalkohols in der Kälte nach Herauslösen der unveränderten Anhydrobase mit verd. Salzsäure gewinnen.

Die Einwirkung von Äthylalkohol führt zum 2-Äthylmercapto-5-methyl-benzoesäure-äthylester. Aus mit Kältemischung gekühltem Petroläther farblose Krystalle vom Schmp. 20—22°. Den gleichen Schmp. besaß ein durch Veresterung der Säure gewonnenes Präparat.

0.1545 g Sbst.: 0.1629 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. S 14.3. Gef. S 14.4.

Beim Übergießen der Anhydrobase mit Schwefelkohlenstoff wird dieselbe zunächst klebrig, erstarrt aber beim Durcharbeiten mit einem Glasstab zu einem gelbroten Pulver. Versetzt man die methylalkohol. Lösung der Anhydrobase mit Schwefelkohlenstoff, so scheiden sich bereits nach kurzem Stehen derbe, gelbrote Krystalle ab, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

## 150. Hermann Leuchs, Gustav Schlempp und Alfred Dornow: Über die CrO<sub>3</sub>-Oxydation der Brucin- und Strychnin-sulfonsäuren I und II und über die Spaltung der Äthergruppe in den Säuren C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>S I und II durch Hydrierung (Über Strychnos-Alkaloide, LXXIII. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 10. April 1933.)

Chromtrioxyd hat sowohl die als I bezeichnete Brucin-, wie die Strychnin-sulfonsäure I zu den gleichen Stoffen oxydiert: zu der Keto-säure C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H und zur sulfonierten Hanssen-Säure C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>H<sup>1)</sup>. Die erste, mit der Gruppe CO.CO<sub>2</sub>H ließ sich durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Abbau in die zweite überführen und als Keton durch Darstellung eines Semicarbazons und Hydrierung mit Natrium-amalgam zur Alkohol-säure R.CH(OH)CO<sub>2</sub>H kennzeichnen. Deren weitere — katalytische — Hydrierung kam nach

<sup>12)</sup> Beim Eindampfen wäßriger Lösungen von Methyl-pyridiniumhydroxyd beobachtet A. W. Hofmann, B. 14, 1498 [1881], ebenfalls das Auftreten einer stechend riechenden Substanz neben der Bildung von dunkelbraunen, amorphen Massen.

<sup>1)</sup> B. 65, 1123 [1932].