

Zeit die Umsetzung. Nachdem fast bis zur Trockne verdampft war, wurde mit Wasser aufgenommen und abgenutscht. Der Niederschlag wurde in verd. Salzsäure aufgenommen und vom unlöslichen Diphenyl-harnstoff abfiltriert. In dem salzsauren Filtrat schied Natronlauge den [5(4)-Methylimidazolyl-4(5)]-phenyl-harnstoff ab. Man erhielt 1.0 g, entspr. 46% d. Th. Die Substanz zeigte nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 283° (Prismen).

4.502 mg, 5.301 mg Sbst.: 10.075 mg, 11.875 mg CO<sub>2</sub>, 2.270 mg, 2.710 mg H<sub>2</sub>O. — 2.961 mg, 2.375 mg Sbst.: 0.672 ccm N (25°, 767 mm), 0.537 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>4</sub> (216.13). Ber. C 61.07, H 5.60, N 25.93.

Gef. „ 61.03, 61.10, „ 5.64, 5.72, „ 26.23, 26.27.

### 431. H. Carlsohn: Beiträge zur Chemie des Broms, I. Mitteil.: Darstellung von Brom(I)-dipyridin-perchlorat und Brom(I)-dipyridin-nitrat.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1935.)

In einer Reihe von Arbeiten ist der Nachweis erbracht worden, daß die Base Jodhydroxyd durch Pyridin stabilisiert werden kann und alsdann zur Bildung stabiler Salze befähigt ist, die unter Umständen sogar gegenüber Wasser ziemlich beständig sind. Bereits 1924 wurde<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Jod auf [Ag(pyr)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> in Chloroform das sehr stabile [J(pyr)<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> erhalten. Gemeinsam mit G. Wannschaff<sup>2)</sup> wurde die Stabilisierung von Jodhydroxyd durch Pyridin eingehender untersucht. Durch Darstellung<sup>3)</sup> einer größeren Reihe von Salzen von anorganischen und organischen Säuren ist schließlich die ausgesprochene Tendenz der durch Pyridin stabilisierten Base Jodhydroxyd zur Salzbildung bewiesen worden. Dargestellt wurden bisher von mir in reiner Form:

[J(pyr)<sub>2</sub>]X (X = Nitrat, Perchlorat),

J(pyr)X (X = Nitrat, Acetat, Benzoat, Naphthoat, Benzilat, *p*-Nitro-benzoat),

J<sub>2</sub>(pyr)<sub>2</sub>X (X = Succinat, Phthalat).

Die Stabilisierung ist nicht nur durch Pyridin möglich, sondern auch durch dessen Homologe. Von diesen wurden folgende Nitrate hergestellt<sup>4)</sup>.

[J(β-Picolin)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>      [J(2.6-Lutidin)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>  
[J(2.4-Lutidin)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>      [J(2.4.6-Kollodin)<sub>3</sub>]NO<sub>3</sub>

Durch elektrochemische Versuche wurde die Salznatur dieser Verbindungen festgestellt und gezeigt, daß das Jod in diesen Salzen nach der Kathode wandert, also positiv geladen ist. Ebenso wurden umfangreichere Untersuchungen über den Zerfall dieser Salze durchgeführt<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Carlsohn, Dissertat. Leipzig 1924 (ungedruckt), S. 93 ff.

<sup>2)</sup> Wannschaff, Dissertat. Leipzig 1930.

<sup>3)</sup> Carlsohn, Über eine neue Klasse von Verbindungen des positiv-einwertigen Jods, Habilitationsschrift, 1932 (S. Hirzel, Leipzig).

<sup>4)</sup> Carlsohn, Vortrag, gehalten auf d. Tagung d. Mitteld. u. ostdeutschem. Chemie-Dozenten, Breslau 1933. Referat Angew. Chem. **46**, 747 [1933].

<sup>5)</sup> Carlsohn, Habilitat.-Schrift, S 42 ff. [1932].

Für die Darstellung dieser Salze kommt außer der Umsetzung der Silbersalze mit Jod in Gegenwart von Pyridin in Chloroform-Lösung noch die Umsetzung der Quecksilber(I)-Salze in Pyridin praktisch in Frage<sup>6)</sup>.

Die analoge Umsetzung des Silbernitrats in Gegenwart von Pyridin mit Brom in Chloroform-Lösung ist kürzlich von Uschakow und Tchistow<sup>7)</sup> durchgeführt worden. Durch Fällung mit Petroläther konnte von ihnen das  $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{NO}_3$  erhalten werden. Wegen der Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegen Feuchtigkeit haben sich die beiden Verfasser mit der Isolierung weiterer Salze nicht befaßt, sondern die Einwirkung der gelösten Salze auf Cyclohexen untersucht.

Zur weiteren Aufklärung der Struktur dieser eigenartigen Bromsalze ist in der vorliegenden Arbeit das Nitrat nach einem verbesserten Verfahren, sowie das Perchlorat erstmalig hergestellt worden. Die Verbesserung gegenüber der Arbeit von Uschakow und Tchistow besteht darin, die bei der Umsetzung in Chloroform erhaltene Reaktions-Lösung nicht mit Petroläther, sondern mit Äther zu fällen.

Im Gegensatz zu dem hygroskopischen  $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{NO}_3$  ist das entsprechende Perchlorat an der Luft nicht zerfließlich und auch in Wasser ziemlich schwer löslich. Allerdings tritt bei längerer Aufbewahrung, selbst im Exsiccator, Zersetzung ein, über die später berichtet wird.

Für die Darstellung des Perchlorats wäre es außerordentlich unzumutbar gewesen, das hygroskopische Silberperchlorat als Ausgangsmaterial zu verwenden. Sehr gut ist dagegen das Silber-dipyridin-perchlorat. Das bereits früher von mir<sup>8)</sup> dargestellte Salz zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser aus und kann somit direkt aus Silbernitrat und einem Überschuß von Natriumperchlorat in Gegenwart von Pyridin in reiner Form mit sehr guter Ausbeute erhalten werden. Eine Methode zur Darstellung des Salzes ist unten angegeben.

### Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Brom-dipyridin-nitrat,  $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{NO}_3$ .

Man löst 5.4 g Brom in etwa 30 g Chloroform und gibt diese Lösung zu einer auf 15—20° abgekühlten Lösung von 5.2 g Silbernitrat in 10 g Pyridin und 15 ccm Chloroform. Geringe, hierbei auftretende Reaktionswärme wird durch Wasser-Kühlung beseitigt. Die Hauptmenge des Silberbromids wird durch Zentrifugieren abgeschieden, der Rest durch Filtrieren durch Jenaer Glasfilter Nr. 4 entfernt. Von der erhaltenen Lösung, welche infolge geringen Überschusses von Brom gelb gefärbt sein muß (damit lösliche unverbrauchte Silber-Pyridin-Salze bestimmt ausgeschaltet sind) gibt man einige Tropfen unter Rühren in eine Mischung aus 70 ccm wasser-freiem Äther und etwa 2.5 ccm Pyridin, worauf sich das feste Salz sofort abscheidet. Dann erfolgt allmählich unter Rühren die Zugabe der restlichen Lösung in kleineren Portionen; gibt man umgekehrt den Äther zur Chloroform-Lösung, so scheidet sich das Salz als Öl ab, welches nur schwer

<sup>6)</sup> Carlsohn, Habilitat.-Schrift, S. 7 ff. [1932], bereits als „noch unveröffentlicht“ zit. bei Wannschaff, Dissertat., S. 10, Leipzig 1930.

<sup>7)</sup> Uschakow u. Tchistow, B. 68, 824 [1935].

<sup>8)</sup> Carlsohn, Dissertat., Leipzig 1924, S. 90.

zum Erstarren zu bringen ist und durch den überstehenden Äther leichter als das feste Salz zersetzt werden kann. Das abgeschiedene Salz wird auf Jenaer Filter Nr. 3 gesammelt, mit etwas pyridin-haltigem Äther gewaschen und über Ätzkali im Exsiccator, welcher etwa 1 Stde. an die Wasserstrahl-Pumpe angeschlossen wird, getrocknet. Ausbeute 75—80% d. Th.

Analyse: Lösen der Substanz in kaliumjodid-haltiger 2-n. Natronlauge, Ansäuern mit 2-n. Schwefelsäure und Titration mit  $n_{10}$ -Thiosulfat. 0.2422 g Sbst.: Verbrauch 15.53 ccm Thiosulfat.

$[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{NO}_3$ . Ber. Br 26.6. Gef. Br 25.7.

Darstellung von Brom-dipyridin-perchlorat,  $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{ClO}_4$ .

7.32 g Silber-dipyridin-perchlorat werden in 15 ccm Chloroform und 1.5 ccm Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine Lösung von 3.2 g Brom in etwa 30 g Chloroform. Die Mischung wird auf 15—20° abgekühlt und die Hauptmenge des Silberbromids durch Zentrifugieren, der Rest durch Filtrieren (Jenaer Filter Nr. 4) abgeschieden. Zu der klaren, gelblichen Lösung gibt man unter Rühren 40 ccm wasser-freien Äther. Das abgeschiedene Perchlorat wird auf Jenaer Glasfilter Nr. 3 gesammelt, mit pyridin-haltigem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 80% d. Th.

0.2137 g Sbst.: Verbrauch 12.30 ccm Thiosulfat.

$[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{ClO}_4$ . Ber. Br 23.6. Gef. Br 23.2.

Darstellung von Silber-dipyridin-perchlorat,  $[\text{Ag}(\text{pyr})_2]\text{ClO}_4$ .

Man versetzt eine etwa 20-proz. Lösung von Silbernitrat mit der 3-fachen Menge (bezogen auf Silbernitrat) Pyridin und fällt mit einer konz. Lösung von Natriumperchlorat das Silber-dipyridin-perchlorat aus. Dies wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure soweit als möglich getrocknet. Das Rohprodukt wird in einem Gemisch von Chloroform und Pyridin (Volum-Verhältnis 5 : 1) gelöst. Zu der gegebenenfalls filtrierten Lösung gibt man unter mechanischem Rühren Äther bis zur vollständigen Fällung des Salzes hinzu. Das abfiltrierte und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Salz ist völlig rein und luft-beständig.

Leipzig, 18. Oktober 1935.