

432. H. Carlsohn: Beiträge zur Chemie des Broms, II. Mitteil.: Darstellung, Eigenschaften und Konstitution einer Aquo-Pyridin-Verbindung des Brom(I)-oxyds (Vorläuf. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 21. Oktober 1935.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ ist gezeigt worden, daß man durch Einwirkung von Natronlauge auf $[\text{J}(\text{pyr})_2]\text{NO}_3$ verschiedene Pyridin-Verbindungen des an sich noch unbekanntes Jod(I)-oxyds erhalten kann. Zunächst entsteht hierbei das orangerote J_2O -Pyridin₄. Dieses geht beim Abbau in das gelbe J_2O -Pyridin₂ über. Unter bestimmten, noch nicht näher untersuchten Bedingungen kann man auch zu einem Produkt gelangen, in welchem 1 Mol J_2O mit nur 1 Mol Pyridin verbunden ist.

Es war zu erwarten, daß auch aus den entsprechenden Brom⁺-Salzen, von welchen in der voranstehenden Arbeit²⁾ das schwerlösliche $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{ClO}_4$ und das hygroskopische $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{NO}_3$ beschrieben worden sind, ähnliche Verbindungen darstellbar sein würden, welche die Möglichkeit bieten, Aussagen über die Existenzfähigkeit des Brom(I)-oxyds zu machen. Tatsächlich kann man durch Einwirkung von Natronlauge auf die betreffenden Brom⁺-Salze eine gelbe Substanz erhalten. Darstellung und Eigenschaften dieser neuen Verbindung werden in vorliegender Arbeit beschrieben. Die Reaktion verläuft zunächst nach der Gleichung: $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{NO}_3 + \text{NaOH} = [\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{OH} + \text{NaNO}_3$. Das gebildete $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{OH}$ kann sekundär Veränderungen erleiden, wobei in erster Linie Abgabe von Wasser und Pyridin in Frage kommt.

Bei der Darstellung muß eine Reihe von Vorsichtsmaßnahmen beachtet werden: Die Umsetzung muß rasch verlaufen, damit das gebildete neue Produkt nicht Gelegenheit hat, sich weiter zu zersetzen. Schwerer lösliche Salze, wie z. B. das Perchlorat, müssen für die Darstellung ausscheiden, weil Vorversuche ergeben hatten, daß im Endprodukt auch bei längerem Schütteln noch unzersetztes Ausgangsmaterial und außerdem die als Nebenprodukt entstehende, schwerlösliche Pyridin-Verbindung der Perchlorsäure vorhanden waren. Weiterhin ist ein Überschuß von Natronlauge zu vermeiden, da sonst infolge der amphoteren Natur von BrOH lösliche Alkalihypobromite gebildet werden.

Ebenso ist der Trocknungs-Vorgang von großer Bedeutung für die Herstellung eines reinen unzersetzten Produktes. Die günstigsten Bedingungen wurden in einer größeren Reihe von Vorversuchen ermittelt, bei denen eine Reihe von Rohprodukten, welche in verschiedenen Ansätzen gewonnen waren, unter wechselnden Bedingungen getrocknet wurde. Der Verlauf der Trocknung und die damit unter Umständen nebenher gehende Zersetzung wurden durch Analysen, welche in bestimmten Zeiten ausgeführt wurden, verfolgt. In der folgenden Tabelle sind einige Ergebnisse zusammengestellt.

¹⁾ Carlsohn, Habilitat.-Schrift, 1932 (S. Hirzel, Leipzig).

²⁾ Carlsohn, B. 68, 2209 [1935].

Brom⁺-Gehalt in Abhängigkeit vom Trocknungs-Zustand:

Zeit	Vortrocknung auf Tonplatte				Zeit	Vortrocknung auf Tonplatte			
	mäßlg		gut			mäßlg		gut	
	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	KOH	KOH		H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	KOH	KOH
15'	50.9	52.0	—	49.4	105'	—	—	57.6	58.5
30'	56.9	58.3	—	60.4	120'	—	55.1	57.1	—
45'	54.4	57.7	—	60.0	150'	—	55.2	—	—
60'	51.3	—	59	58.6	165'	—	—	—	58.2
75'	47.6	—	57.2	58.5	240'	—	—	—	58.2
90'	—	56.2	58.2	—					

Das Ergebnis dieser Trocknungs-Versuche ist folgendes: Es zeigt sich, daß die Trocknung im Vakuum über Ätzkali stets zu eindeutig zusammengesetzten Produkten führt, während das Verhalten über Schwefelsäure offenbar von dem Grad der Vortrocknung wesentlich abhängt. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der feuchten Substanz durch Schwefelsäure das stabilisierend wirkende Pyridin leichter entzogen werden kann als der trocknen. Über Ätzkali nimmt die Substanz nach etwa 1-stdg. Trocknung nur ihrem Dampfdruck entsprechend ab. Es ist weiterhin notwendig, die Vortrocknung so schnell und so vollständig wie möglich durchzuführen. Die endgültige Trocknung im Vakuum ist der Trocknung bei gewöhnlichem Druck vorzuziehen, obwohl in diesem Falle die durch die merkliche Flüchtigkeit der Substanz bedingten Verluste größer sind: Je rascher die Substanz getrocknet wird, umso größer ist auch die Stabilität. Es wurde auch in verschiedenen Fällen, besonders dann, wenn die Substanz in grober Zerteilung getrocknet werden sollte, beobachtet, daß plötzlich unter Verpuffung Selbstzersetzung eintrat, während die Stabilität des feinverteilten Stoffes offenbar größer ist, da eine derartige Zersetzung bisher in solchen Fällen nicht zu beobachten war.

Nach diesen Erfahrungen ist es für die Darstellung und Isolierung am besten, das feuchte Rohprodukt auf einem Tonteller durch Abpressen gut vorzutrocknen und dann im Vakuum etwa 1 Stde. über Ätzkali an der Wasserstrahl-Pumpe zu belassen.

Auf Grund der in der letzten Spalte der Tabelle mitgeteilten Ergebnisse hat die Substanz nach etwa 1-stdg. Trocknen einen Gehalt von im Mittel 58.6% Brom. Dieser Betrag entspricht dem Bromgehalt von 58.55% der Verbindung Br₂O, H₂O, Pyridin.

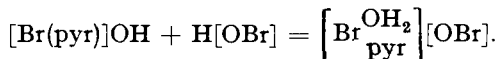
Der in der ersten Zeit der Trocknung beobachtete Anstieg bis auf etwa 61% ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß im Rohprodukt noch andre Brom⁺-haltige Verbindungen enthalten sind, welche etwas leichter flüchtig als die obige Verbindung sind.

Zur Darstellung übergießt man etwa 3 g [Br(pyr)₂]NO₃ mit der berechneten Menge 0.4-n. Natronlauge. Das Nitrat setzt sich sofort mit dem Alkali um, und die Br₂O-Verbindung scheidet sich gleichzeitig in hellgelber, voluminöser Form ab. Sie wird auf einem Jenaer Glasfilter Nr. 3 scharf abgesaugt und mit Wasser gewaschen (etwa 5—10 ccm). Zur weiteren Trocknung wird das Produkt auf einem Tonteller abgepreßt und schließlich 1 Stde.

über Ätzkali im Exsiccator an der Wasserstrahl-Pumpe belassen. Ausbeute etwa 75% der angewandten Brom⁺-Menge.

Eigenschaften: Die gelbe, frische, auf dem Tonteller abgepreßte Substanz ist nicht hygroskopisch; allerdings tritt beim Liegen an der Luft allmählich Zerfall ein. Die frisch dargestellte Verbindung riecht wie Chlorkalk, während die Substanz, sobald die obige Zusammensetzung erreicht ist, einen Geruch aufweist, der an Tetrachlorkohlenstoff erinnert. Die neue Verbindung erleidet eigenartige innere Umsetzungen, über die in einer weiteren Arbeit berichtet werden soll. Ebenso sind Untersuchungen über die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen und über das Verhalten zu anorganischen und organischen Substanzen im Gange.

Für die Aufklärung der Konstitution können folgende Hinweise gegeben werden: Die Tatsachen, daß sich die unterhalogenigen Säuren amphoter verhalten, und daß die Basen-Form, wie in verschiedenen Arbeiten gezeigt worden ist, durch Pyridin stabilisiert wird, machen es wahrscheinlich, daß es sich bei der neu dargestellten Substanz um eine salzartige Verbindung handelt. Man könnte sich die Bildung, wie folgt, vorstellen: Das bei der Einwirkung von Natronlauge auf $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{NO}_3$ primär entstehende $[\text{Br}(\text{pyr})_2]\text{OH}$ gibt 1 Mol Pyridin ab und neutralisiert sich als Base mit einem weiteren Mol, welches das gesamte Pyridin abgegeben hat und nun in der Säure-Form reagieren kann. Die Bildung der beschriebenen schwerlöslichen Verbindung würde also nach der Gleichung erfolgen:

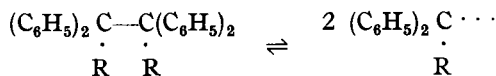


Leipzig, 18. Oktober 1935.

433. G. Wittig und B. Obermann: *symm. Tetra-(diphenyl-vinyl)-äthan, ein in Radikale zerfallender, tetrasubstituierter Äthan-Kohlenwasserstoff.*

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]
(Eingegangen am 18. Oktober 1935.)

Die schon lange bekannte Regel, daß die Vinylgruppe im System: $\overset{1}{\text{CH}_2}:\overset{2}{\text{CH}}.\overset{3}{\text{CH}_2}.\overset{4}{\text{CH}_2}$ — die benachbarte $\overset{2}{\text{C}}-\overset{3}{\text{C}}$ -Bindung verstärkt und die nächste $\overset{3}{\text{C}}-\overset{4}{\text{C}}$ -Bindung schwächt, und daß dieser alternierende Effekt mit zunehmender Entfernung vom „Störungsort“ abklingt, hat O. Schmidt¹⁾ in Anlehnung an die Heitler-Londonsche Theorie ausgedeutet und an vielen Beispielen zur Anwendung gebracht. Der eine von uns²⁾ hat nun darauf hingewiesen, daß dieser C:C-Effekt sehr stark wird, wenn die Äthylengruppe mit zwei Phenylgruppen verkoppelt ist, wie die zunehmende Zerfalls-Tendenz der Äthan-Kohlenwasserstoffe:



¹⁾ 1. Mittel., B. **67**, 1870 [1934].

²⁾ Wittig u. Leo, B. **63**, 944 [1930]; Wittig, B. **64**, 437 [1931]; vergl. auch K. Ziegler, A. **484**, 36 [1923].