

## 156. Fritz Kröhnke und Wilhelm Heffe: Über Säurespaltungen, besonders von gewissen Pyridiniumsalzen.

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

(Eingegangen am 22. März 1937.)

Bereits in der ersten Arbeit<sup>1)</sup> über die „Säurespaltung“ von Acalkyl-cyclammoniumsalzen durch Alkali<sup>2)</sup>,  $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_5H_5)X + NaOH = R \cdot CO_2Na + CH_3 \cdot N(C_5H_5)X$ , wurde eine Untersuchung angekündigt über den Einfluß der Konstitution des Restes R auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse. Inzwischen ist die wichtige Frage hinzugekommen, welche Rolle bei dieser Spaltung die Enolbetaine spielen, deren Auftreten stets unter den Bedingungen der Hydrolyse beobachtet wird. Die Beantwortung der ersten Frage hat die der zweiten mit sich gebracht und darüber hinaus interessante Zusammenhänge mit anderen Säurespaltungen ergeben, so daß wir im Anschluß an die Diskussion unserer Hydrolyseergebnisse das Thema der Säurespaltungen allgemeiner behandeln wollen.

Für die in der folgenden Tabelle zusammengefaßten Versuche verwandten wir 1 MM Salz, gelöst in 30 ccm 50-proz. Alkohol, und setzten 3 ccm *n*-Natronlauge hinzu. Anfangs stellten wir den Endpunkt der Spaltung mit Hilfe der „Chloranil-Reaktion“<sup>3)</sup> durch Anstüpfeln fest; nachdem sich aber ergeben hatte, daß bei der Hydrolyse unter den genannten Bedingungen keine nennenswerte Menge Ester entsteht, erwies es sich als einfacher und zuverlässiger, durch Zurücktitrieren mit *n*-Säure den Grad der Spaltung nach einer bestimmten Zeit bei genau 20° zu ermitteln, wobei wir die Enolbetaine als Indicatoren (scharfer Umschlag von gelb nach farblos) benutzten. Wir berechneten die Reaktionskonstante unter der Annahme einer pseudo-monomolekularen Reaktion, also nach  $K = 1/t \ln c_a / (c_a - c_x)$ . Die für verschiedene Zeiten ermittelten Werte von K zeigten befriedigende Übereinstimmung; sie ergaben die Halbwertszeit der Spaltung nach  $H = \ln 2 / K$ . Bei den besonders schwer spaltbaren Substanzen und denen, die schwer lösliche Enolbetaine bilden, war es nötig, die Temperatur auf 50° zu erhöhen; wir bestimmten auch den „50°-Wert“ einer bei 20° gespaltenen Verbindung und rechneten mit dem so erhaltenen Faktor die 50°-Werte auf die bei 20° um (d. U. = durch Umrechnung); diese Zahlen sind natürlich weniger genau<sup>4)</sup>. Zum Schluß (Nr. 38—40) sind die Hydrolysen-Geschwindigkeiten für Chloral- und Bromalhydrat und für  $\omega$ -Tribrom-acetophenon<sup>5)</sup> hinzugefügt, die aber in Alkohol bestimmt wurden, so daß die Zahlen, um einen Vergleich zu ermöglichen, durch etwa 13 zu dividieren sind. Man sieht, daß die letztgenannte Verbindung annähernd so rasch gespalten wird, wie das *p*-Nitrophenacyl-pyridiniumsalz (Nr. 1). Fuson und Mitarbeiter<sup>6)</sup> haben an einem umfangreichen Material gezeigt, daß die Alkalispaltung von  $\omega$ -Trihalogen-acetophenonen durch *o*-Substituenten erschwert oder verhindert wird.

Aus den Resultaten der Tabelle ergibt sich:

1) Die Säurespaltung der Acalkyl-cyclammoniumsalze bietet ein übersichtliches Bild. Wir glauben, daß wir diese Tatsache wesentlich der niederen Temperatur zuzuschreiben haben, bei der diese Hydrolysen ausführbar sind;

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

<sup>2)</sup> E. Schmidt u. H. van Ark, Arch. Pharmaz. **238**, 321 [1900]; Fuson, Babcock u. Nakamura, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4407 [1932]; F. Kröhnke, B. **66**, 604 [1933]; F. Krollpfeiffer u. A. Müller, B. **66**, 739 [1933].

<sup>3)</sup> B. **68**, 1182 [1935].

<sup>4)</sup> siehe auch Dissertat. W. Heffe, Berlin 1937 (im Druck).

<sup>5)</sup> F. Kröhnke, B. **69**, 932 [1936].

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 3269 [1930]; **53**, 3494, 4097 [1931]; **54**, 1114, 3665, 4380 [1932] u. spätere Arbeiten.

Tabelle.

Nr.	Name der Verbindung	H (Minuten)	Dissoz.- Konst. d. Säure	Bemerkungen
1	<i>p</i> -Nitro-phenacyl-pyridiniumperchlorat <sup>7)</sup> . .	~0.35	$3.96 \times 10^{-4}$	
2	<i>m</i> -Nitro-phenacyl-pyridiniumbromid . . . . .	1.0	$3.45 \times 10^{-4}$	
3	3 - Nitro - 4 - methyl - phenacyl - pyridi - niumbromid . . . . .	1.4		
4	3,4-Dichlor-phenacyl-pyridiniumbromid . . .	2.3		
5	<i>m</i> -Chlor-phenacyl-pyridiniumperchlorat . .	3.3	$1.55 \times 10^{-4}$	
6	3-Phenanthracyl-pyridiniumbromid . . . . .	5.0		
7	$\beta$ -Naphthacyl-pyridiniumbromid . . . . .	5.4	$6.78 \times 10^{-5}$	
8	<i>p</i> -Jod-phenacyl-pyridiniumbromid . . . . .	5.5		
9	<i>p</i> -Brom-phenacyl-pyridiniumbromid . . . . .	5.5		
10	<i>p</i> -Chlor-phenacyl-pyridiniumbromid . . . . .	5.8	$9.3 \times 10^{-5}$	
11	3 - Brom - 4 - methyl - phenacyl - pyridinium - bromid . . . . .	6.4		
12	3 - Brom - 4 - methoxy - phenacyl - pyridi - niumbromid . . . . .	7.7		
13	Phenacyl-pyridiniumbromid . . . . .	10.8	$6 \times 10^{-5}$	
14	Phenacyl-pyridiniumbromid . . . . .	3.0		in Wasser
15	Phenacyl-pyridiniumbromid . . . . .	39.0		in 90-proz. Alkohol
16	<i>p</i> -Phenoxy-phenacyl-pyridiniumbromid . . .	11.7		
17	<i>p</i> -Phenyl-phenacyl-pyridiniumbromid . . . .	~15.0		das Enolbetain fiel aus
18	Acetonyl-pyridiniumbromid . . . . .	15.2	$1.86 \times 10^{-5}$	
19	<i>p</i> -Isopropyl-phenacyl-pyridiniumbromid . .	16.0	$5 \times 10^{-5}$	
20	<i>p</i> -Methoxy-phenacyl-pyridiniumbromid . . .	16.6	$3.38 \times 10^{-5}$	
21	<i>p</i> -Methyl-phenacyl-pyridiniumbromid . . . .	17.2	$5.1 \times 10^{-5}$	
22	3,4-Dimethyl-phenacyl-pyridiniumbromid . .	17.4		
23	Phenacyl- $\beta$ -picoliniumbromid . . . . .	42.5		
24	2,5-Dichlor-phenacyl-pyridiniumbromid . .	91.2		bei 50°: 8.0
25	<i>o</i> -Chlor-phenacyl-pyridiniumperchlorat . . .	290	$1.3 \times 10^{-3}$	bei 50°: 25.3
26	$\alpha$ -Naphthacyl-pyridiniumbromid . . . . .	330	$2.0 \times 10^{-4}$	bei 50°: 29.3
27	<i>o</i> -Methoxy-phenacyl-pyridiniumperchlorat .	380		bei 50°: 33
28	<i>o</i> -Brom-phenacyl-pyridiniumbromid . . . . .	580	$1.4 \times 10^{-3}$	bei 50°: 50.5
29	2,4-Dimethyl-phenacyl-pyridiniumbromid . .	1440		bei 50°: 126.0
30	Pinakolinyl-pyridiniumbromid . . . . .	1640	$9.7 \times 10^{-6}$	bei 50°: 153.0
31	<i>p</i> - Brom - phenacyl - [3 - brom - pyridinium] - bromid . . . . .	~0.5		das Enolbetain fiel aus
32	Phenacyl-[3-brom-pyridinium]-bromid . . . .	1.0		
33	$\omega$ -Benzyl-phenacyl-pyridiniumbromid . . . .	sehr rasch		
34	$\omega$ -Methyl-phenacyl-pyridiniumbromid . . . .	~0.25		
35	$\omega$ -Methyl-acetonyl-pyridiniumbromid . . . .	0.3		
36	$\omega$ -Phenyl-phenacyl-pyridiniumbromid . . . .	3.1		
37	Dibenzoyl-methyl-pyridinium-enolbetain . .	sehr langsam		bei 50°: 5% in 2 Stdn.
38	Bromalhydrat . . . . .	unmeßbar rasch		in Alkohol
39	Chloralhydrat . . . . .	0.18		in Alkohol
40	$\omega, \omega, \omega$ -Tribrom-acetophenon . . . . .	3.7		in Alkohol } Indicator Lackmus

<sup>7)</sup> Ein besonderer Versuch hatte gezeigt, daß, wie zu erwarten, die Natur des Anions ohne Einfluß auf die Halbwertzeit ist.

wir finden nicht die schwer verständlichen Einflüsse geringer Konstitutionsänderungen, wie sie G. Lock und F. Asinger<sup>8)</sup> bei der Verseifung von Benzalchloriden aufgefunden haben; auch zeigt zum Beispiel das 3-Brom-4-methyl-phenacylsalz (Nr. 11) den zu erwartenden Wert, während v. Auwers und Harres<sup>9)</sup> an der 3-Brom-4-methyl-benzoesäure eine stark erschwerte Veresterung feststellten.

2) Negative Substituenten in *meta*- oder *para*-Stellung des Phenylkerns beschleunigen die Hydrolyse, positive erschweren sie. Die Hydrolysegeschwindigkeit der Salze, die nicht *ortho*-substituierte, aromatische Säuren liefern, ist in recht guter Übereinstimmung mit der Größe der Dissoziationskonstanten (vergl. besonders Nr. 1 und 2 sowie 5 und 10); bei den aliphatische Säuren liefernden ist für einen Vergleich das Material zu gering.

3) *ortho*-Substituenten bewirken stets eine starke Hemmung, die sterisch bedingt ist. Das beweist die Beteiligung der Carbonylgruppe am Spaltungsvorgang. Brom mit seinem größeren Atomradius hindert stärker als Chlor. Bemerkenswert ist die Hinderung durch das *peri*-Kohlenstoffatom der  $\alpha$ -Naphthacyl-Verbindung, die etwa 100-mal langsamer als die  $\beta$ -Verbindung gespalten wird. Di-*ortho*-substituierte Salze sind auch unter sehr energischen Bedingungen nicht spaltbar. An der Mesityl-Verbindung haben dies zuerst Fuson und Mitarbeiter<sup>10)</sup> festgestellt; wir finden das Gleiche bei dem 2.3.5.6-Tetramethyl-phenacyl- und dem 2.6-Dichlor-phenacyl-pyridiniumbromid. Auch die auffallende Widerstandsfähigkeit der Pinakolonyl-Verbindung (Nr. 30) dürfte sterisch bedingt sein<sup>11)</sup>.

4) Positive Substitution im Pyridinkern ( $\beta$ -Picolin) erschwert, negative erleichtert die Spaltung. Die in der Tabelle nicht aufgeführten Isochinoliniumsalze werden erst bei 100° in 4 Stdn. gespalten, was nur zum Teil auf die Schwerlöslichkeit der Betaine zurückzuführen ist; man erhält etwa 95% d. Th. an Säure, außerdem ein indolartig riechendes Öl. Wesentlich geringer (33%) ist der Säure-Anteil bei der 100°-Spaltung der Chinoliniumsalze; der größere Teil verharzt, wie dies bei der Empfindlichkeit der Chinolinium-enolbetaine zu erwarten ist.

5) Die Spaltung erfolgt in Wasser wesentlich (mehr als zehnmal) schneller als in Alkohol.

6) In der Methylengruppe durch Acyl-Reste substituierte Salze werden durch Alkali wesentlich schwerer gespalten, durch Säuren aber, im Gegensatz zu allen anderen Salzen<sup>12)</sup>, leicht, wobei Acalkyl-cyclammoniumsalze entstehen<sup>13)</sup>.

7) In der Methylengruppe durch Alkyl-Reste substituierte Salze werden durch Alkali viel leichter gespalten als unsubstituierte.

Besonders das letzte Ergebnis scheint uns bemerkenswert. Denn es zeigt sich hier Übereinstimmung mit sorgfältigen Untersuchungen von W. Dieck-

<sup>8)</sup> Monatsh. Chem. **59**, 152 [1931]; **62**, 323 [1933].

<sup>9)</sup> Ztschr. physik. Chem. (A) **143**, 17 [1929].

<sup>10)</sup> Fuson, Babcock, Nakamura, a. a. O., Fußnote 2.

<sup>11)</sup> vergl. damit die Unfähigkeit des Hexamethyl-acetons, ein Oxim zu bilden: Haller u. Bauer, Ann. Chim. [8] **28**, 373; **29**, 313 [1913].

<sup>12)</sup> Die bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *m*-Nitro-phenacyl-pyridinium-perchlorat (B. **68**, 1186 [1935]) beobachtete *m*-Nitro-benzoesäure ist durch Oxydation, nicht durch Hydrolyse entstanden. <sup>13)</sup> B. **68**, 1186/1187 [1935].

mann<sup>14)</sup> und neuerdings von H. Adkins und Mitarbeitern<sup>15)</sup> über die Spaltung von 1.3-Diketonen und Acetessigestern. Dieckmann stellte fest, daß mono- und noch mehr di-alkylierte Acetessigestere durch Natriumäthylat ungleich rascher gespalten werden als der saurere Acetessigester selbst, dessen reaktionsfähige H-Atome einen leichteren Übergang in das so nicht spaltbare Natriumenolat zulassen. Das Bild, das er sich von dem Wesen der Spaltung machte, ist in neuere Vorstellungen<sup>16)</sup> übergegangen, obwohl seine Autorschaft vergessen zu sein scheint; denn er nimmt primäre Anlagerung von Natriumäthylat an das Carbonyl an und bringt überzeugende Gründe dafür bei, daß diese Anlagerung, der die Spaltung folgt, um so schwerer vor sich geht, je stärker der saure Charakter und damit je beständiger das Enolat ist. Da die Claisen-Kondensationen in alkalischem Medium vor sich gehen, in dem auch die rückläufige Spaltung erfolgt, so müßten sich Bedingungen ausfindig machen lassen, unter denen sie zu einem Gleichgewicht führen\*). — Die größere Unbeständigkeit der Mono- und noch mehr der Di-alkyl-acetessigestere gegen Alkali erklärt ihre weniger leichte Zugänglichkeit. — An 1.3-Diketonen hatte schon vorher Claisen<sup>17)</sup> die geringere Beständigkeit der Alkyl-Verbindungen hervorgehoben.

Sorgfältige, quantitative Untersuchungen verdanken wir H. Adkins, der an 1.3-Diketonen und Acetessigestern die Hydrolysegeschwindigkeit unter dem Einfluß von Natriumäthylat und von Chlorwasserstoff bei 60° bestimmte und qualitativ die Ergebnisse der vorerwähnten Arbeiten bestätigte. Wichtig ist der seinen Zahlen zu entnehmende Befund, daß durchweg diese Verbindungen um so leichter durch Äthylat gespalten werden, je widerstandsfähiger sie gegen Chlorwasserstoff (in Alkohol) sind und umgekehrt. Für die Aalkyl-cyclammoniumsalze trifft Entsprechendes zu, denn die durch Natronlauge besonders schwer spaltbaren Diacyl-methylpyridiniumsalze sind die einzigen, die durch Säure, und zwar recht leicht, einen Acylrest abhydrolysieren<sup>18)</sup>. Einer Umkehrung der Spaltungseffekte in saurem Medium begegnet man auch sonst: Hill und Short<sup>19)</sup> finden, daß die Spaltung von Desoxy-benzoinen mit Säuren durch *ortho*-Substituenten erleichtert wird. Nach Lock und Asinger<sup>20)</sup> wird von allen untersuchten Benzalchloriden das 2.4.6-Trimethyl-benzalchlorid weitaus am schnellsten in wäßrig-alkohol. Lösung verseift, während negative Substitution im Phenylkern die Hydrolysegeschwindigkeit erheblich herabsetzt. Aus allen Ergebnissen darf man schließen, daß Säurespaltungen in alkalischer Lösung an der Carbonylgruppe eingreifen, die in saurer Lösung aber an der nachbarständigen Methin- bzw. Methylengruppe.

Die Frage, welche konstitutionellen Merkmale die Vergleichbarkeit der Aalkyl-cyclammoniumsalze mit den 1.3-Diketonen, den  $\beta$ -Keto-carbonsäureestern und, wie nachher gezeigt wird, noch anderen Verbindungsklassen, aus-

<sup>14)</sup> B. **33**, 2670 [1900]; W. Dieckmann u. A. Kron, B. **41**, 1260 [1908].

<sup>15)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **1930**, 3212, 4391 u. spätere Arbeiten.

<sup>16)</sup> Bradley u. Robinson, Journ. chem. Soc. London **1926**, 2356; ihre Resultate der Alkalispaltung von 1.3-Diketonen bei 100° sind mit den unseren vielfach nicht in Einklang.

<sup>17)</sup> B. **21**, 1151-1152 [1888]; A. **281**, 396 [1894].

<sup>18)</sup> In diesem Zusammenhang würde die saure Hydrolyse des Tribenzoyl-methans interessieren, über die wir aber keine Angaben finden konnten.

<sup>19)</sup> Journ. chem. Soc. London **1935**, 1123.

<sup>20)</sup> Lock u. Asinger, a. a. O.

\*) Anm. b. d. Korr.: Wir finden dies bereits ausgesprochen von D. Vorländer, B. **33**, 3185 [1900].

machen, ist leicht zu beantworten. Wir finden sie, außer in der allen diesen Verbindungen gemeinsamen Carbonyl-Gruppe in der N:C-Doppelbindung des Pyridiniums: sie ist wesentlich für die Spaltbarkeit, für die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe und sie begünstigt auch, da sie die Ausbildung durchkonjugierter Systeme erlaubt, das Entstehen von Enolbetainen. Diese Merkmale sind also nicht der cyclischen Anordnung des Stickstoffs oder der Ammonium-Natur schlechthin zuzuschreiben. Zwar hat Vorländer<sup>21)</sup> gezeigt, daß allgemein der Ammoniumrest insoweit die Eigenschaft eines negativen Substituenten hat, als er, am Phenylkern haftend, Brom und Nitrogruppen in dessen *meta*-Stellung dirigiert. Er weist aber mit Recht darauf hin, daß er keine „reaktive Wirkung auf anliegende Radikale“ hat, denn er konnte bei Ammonium-Verbindungen mit  $-\text{N}(\text{Alk})_3-\text{CH}_2-$  keine Kondensation mit Aldehyden, Nitroso-Verbindungen usw. erreichen. Auch uns ist dies nur zum Teil gelungen<sup>22)</sup>. Demgegenüber ist nun nachdrücklich hervorzuheben, daß gerade der Pyridiniumrest und — in wesentlich schwächerem Maße — der Isochinolinium- und Chinoliniumrest eine Sonderstellung einnehmen. Sie können tatsächlich auf anliegende Radikale stark reaktiv wirken, wie bereits durch die glatte Umsetzung des Pyridinium-brom-methylats mit Aldehyden in der ersten Arbeit dieser Untersuchungsreihe gezeigt wurde<sup>1)</sup>. Da der Piperidiniumrest den anderen Ammoniumresten in der Unfähigkeit gleicht, aktivierend zu wirken, so muß man die Ursache der Sonderstellung des Pyridiniums in seiner N:C-Doppelbindung erblicken.

Dem steht auch nicht die Spaltbarkeit des Phenacyl-trimethyl-ammoniumbromids<sup>23)</sup> durch Natronlauge entgegen; denn die dabei zur Spaltung angewandten Bedingungen sind so viel energischer, daß gerade dieser Fall geeignet ist, den prinzipiellen Unterschied aufzuzeigen, der hier vorliegt; darauf haben wir schon früher hingewiesen<sup>24)</sup>. Dem Ammoniumrest als solchem kommt also Carbonyl-Gleichheit oder auch nur -Ähnlichkeit in seiner Wirkung auf benachbarte Radikale keineswegs zu. Aber nicht einmal vom Pyridiniumrest kann das ohne Einschränkung behauptet werden. Das zeigt der Vergleich des Methylen-bispyridiniumbromids<sup>25)</sup> mit dem Dibenzoyl-methan:  $\text{Br}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}.\text{CH}_2.\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br}, \text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$ . In dieser Verbindung ist die Methylengruppe bekanntlich gegenüber Brom, Aldehyden und Nitroso-Verbindungen besonders umsatzbereit, während jene geradezu reaktionslos ist; auch die Äthylengruppe in Äthylen-bispyridiniumbromid<sup>26)</sup> ist wenig reaktionsfreudig, so daß nicht etwa die besondere Lage der Pyridiniumreste zueinander die Methylengruppe behindert.

In gewissen Verbindungen aber, so in den Alkyl- und Aalkyl-pyridiniumsalzen finden wir tatsächlich eine weitgehende Ähnlichkeit des Pyridiniums mit dem Carbonyl in der Wirkung auf anliegende Methylengruppen. Zur Erklärung dieser Tatsache möchten wir auf die große Analogie der in Rede

<sup>21)</sup> B. **52**, 266 [1919].

<sup>22)</sup> nämlich mit Nitrosobenzol, vergl. B. **69**, 2008 [1936]; dagegen nicht mit Aldehyden: B. **67**, 658 [1934]; auch mit Phenyl diazoniumbromid gelang die Umsetzung nicht (Versuch von Hrn. H. Kübler).

<sup>23)</sup> H. Rumpel, Arch. Pharmaz. **237**, 222 [1899]; es wurde dabei mit 30 Tln. 15-proz. Natronlauge gekocht. Ausbeuteangabe fehlt.

<sup>24)</sup> z. B. B. **67**, 667 [1934].

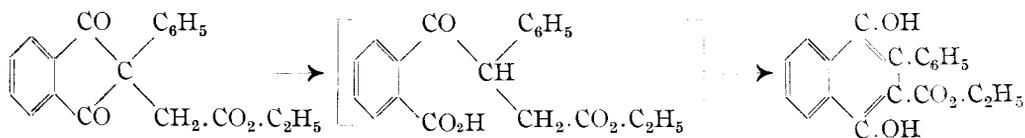
<sup>25)</sup> F. Kröhnke, B. **66**, 1391 [1933].

<sup>26)</sup> A. **121**, 254 [1862]; B. **67**, 658 u. 667 [1934].

stehenden Säurespaltungen mit zahlreichen anderen hinweisen, die aus der Literatur bekannt, aber, soviel wir sehen, bisher nicht unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt betrachtet worden sind.

Als Beispiele für Spaltungen durch Alkalien seien außer den bereits genannten der 1.3-Diketone und Acetessigester angeführt: Die Spaltung des  $\omega$ -Nitro-acetophenons und die noch leichtere des *p*-Nitro- $\omega$ -nitro-acetophenons zu Nitromethan und den Benzoesäuren<sup>27)</sup>; die des Phenacyl- $\omega$ -sulfonsauren Natriums im gleichen Sinne<sup>28)</sup>; die Hydrolyse des Benzyl-phenacyl-sulfons in Benzoesäure und Benzyl-methyl-sulfon<sup>29)</sup>:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

Sehr zahlreich sind in der Literatur die Beispiele für die Erleichterung der Spaltungen durch Alkyle, die in  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl sitzen, ohne daß sie allerdings als Grund für die leichtere Hydrolyse erkannt worden wären: Nitro-methyl-malonester wird leichter hydrolysiert als Nitro-malonester<sup>30)</sup>; Dimethyl-phenacyl-sulfon ist gegenüber dem Diphenacyl-sulfon „auffälligerweise“ leicht spaltbar<sup>31)</sup>:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot SO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Viele Beispiele bieten die Indandione: 1.8-Naphth-dimethyl-indandion und ähnliche Verbindungen mit  $-CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO-$ <sup>32)</sup> erleiden Ringöffnung, und auch die Ringerweiterungen, die D. Radulescu und G. Gheorgiu<sup>33)</sup> etwa am 2-Phenyl-indandion-(1.3)-yl-(2)-essigester festgestellt haben, sind durch Ringöffnung und erneute Schließung zu erklären:



Alle diese Spaltungen lassen die wesentlichen Züge erkennen, die bei der Hydrolyse der 1.3-Diketone, der Acetessigester und der Acalkyl-cyclammoniumsals hervorgehoben worden sind.

Die Erleichterung der Spaltung durch Alkyle wird wieder aufgehoben, wenn neben dem „aufzurichtenden“ Carbonyl eine Methylene- oder Methin-Gruppe vorhanden ist, die die CO-Gruppe durch Enolatbildung ausschaltet; darauf hat bereits Dieckmann hingewiesen<sup>34)</sup>.

Das Gemeinsame aller vorhin erwähnten Hydrolysen ist das Vorhandensein der Gruppierung  $=X \cdot C \begin{matrix} 2 \\ | \\ \text{---} \\ | \\ 1 \end{matrix} \cdot C : O$  im Ausgangsstoff, wobei X entweder S oder N oder O sein kann. Alle diese Verbindungen werden an der durch die gestrichelte Linie gekennzeichneten Stelle durch Alkali gespalten, besonders

<sup>27)</sup> A. Lucas, B. **32**, 600 [1899]; Thiele u. Haackel, A. **325**, 11 [1902].

<sup>28)</sup> Kao u. Kung, C. **1935** II, 3380.

<sup>29)</sup> Thomsen u. Stevens, Journ. chem. Soc. London **1932**, 69.

<sup>30)</sup> C. Ulpiani, Atti R. Accad. Lincei (Roma) Rend. [5] **12** I, 439 (C. **1903** II, 343); Wahl, Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 1053 [1901]; Bull. Soc. chim. France [3] **25**, 927 [1901].

<sup>31)</sup> E. Fromm u. W. Schömer, A. **399**, 356 [1913].

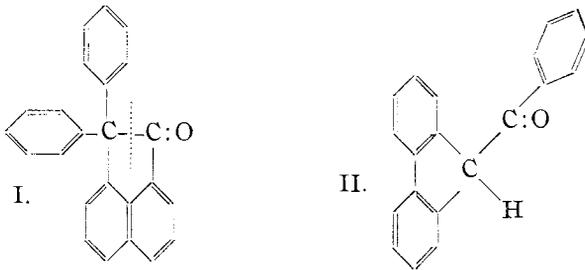
<sup>32)</sup> M. Freund u. K. Fleischer, A. **399**, 182 [1913].

<sup>33)</sup> B. **60**, 186 [1927]; Gheorgiu, Compt. rend. Acad. Sciences **198**, 755 [1934] (C. **1934** I, 2926). — Auch die Alkalieinwirkung auf 1.3-Diketo-2-benzoyl-hydrinden, die E. Schwerin untersucht hat (B. **27**, 107 [1894]) dürfte in Ringöffnung bestehen, obwohl der Autor diese Annahme ablehnen zu müssen glaubt.

<sup>34)</sup> W. Dieckmann u. A. Kron, B. **41**, 1260 [1908].

leicht dann, wenn C(2) Alkyl(e) trägt. Man kann von einer „Doppelbindungsregel“ sprechen, die allerdings bisher nur auf C:C-Doppelbindungen angewandt zu sein scheint<sup>35)</sup>, und könnte annehmen, daß in solchen Verbindungen die Carbonylgruppe durch „Aufrichtung“ zu  $\text{—C} \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{OH} \end{matrix}$  in ihrer, die Bindung zwischen C(1) und C(2) festigenden Wirkung ausgeschaltet wird, so daß diese nun durch die C:X-Doppelbindung gelockert wird.

Wenn X=C ist, tritt die Spaltung schwerer ein und nur dann, wenn der betreffende Rest negativ ist, so bei Triphenyl-acetophenon<sup>36)</sup> und -acetaldehyd<sup>37)</sup>, bei Diphenyl-acenaphthenon (I)<sup>38)</sup> und 9-Benzoyl-fluoren (II)<sup>39)</sup>:



Man sieht an diesen Beispielen die Doppelbindungsregel bestätigt; so wird in I die durch die gestrichelte Linie gekennzeichnete Bindung zugleich von 4 C:C-Doppelbindungen gelockert<sup>40)</sup>; dieser Regel gehorcht auch die Spaltung des Benzoyl-cinnamoyl-methans, eines 1.3-Diketons, das nicht wie diese zu 2 Mol. Säure, sondern zu Acetophenon und Zimtsäure gespalten wird<sup>41)</sup>:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{—} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

Da aber erfahrungsgemäß Säurespaltungen auch dann eintreten, wenn keine die Spaltung begünstigende Doppelbindung vorhanden ist, nämlich bei Polyhalogen-ketonen, so müssen wir allgemeiner schließen, daß negative Substituenten am  $\alpha$ -ständigen C-Atom die Fähigkeit zur „Aufrichtung“ des Carbonyls (zur „Vierbindigkeit“<sup>42)</sup>) bewirken oder erhöhen, wie ja bereits die Existenz der beständigen Chloral- und Bromalhydrate zeigt. Diese Fähigkeit muß in engem Zusammenhang stehen mit der Spaltbarkeit.

Wir sind uns bewußt, mit diesen formalen Betrachtungen nur eine Regel abzuleiten, glauben aber, daß sie für viele verstreute Beobachtungen einen gemeinsamen Gesichtspunkt ermöglicht. Entgegenstehende Beispiele haben wir nicht finden können, allerdings fehlen im Schrifttum vielfach Zahlen-

<sup>35)</sup> O. Schmidt, Ztschr. physik. Chem. (A) **159**, 347 [1932] u. spätere Arbeiten; vergl. dazu auch H. T. Clarke, Journ. chem. Soc. London **97**, 416 [1910] u. zw. S. 420.

<sup>36)</sup> Sagumenny, Bull. Soc. chim. France [2] **34**, 329 [1880].

<sup>37)</sup> C. **1923** III, 760.

<sup>38)</sup> Beschke, A. **369**, 202 [1909].

<sup>39)</sup> W. Wislicenus u. A. Fehrlé, B. **48**, 1321 [1915]; 9-Phenyl-9-benzoyl-fluoren scheint leichter gespalten zu werden: B. **37**, 2899 [1904].

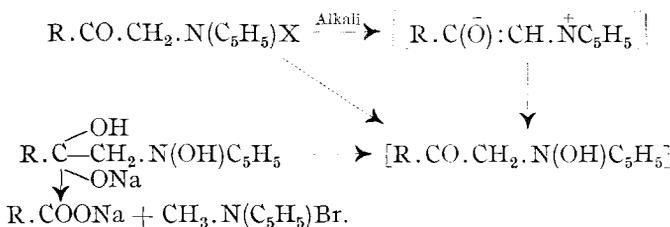
<sup>40)</sup> Entsprechend hat O. Schmidt die Spaltung des Hexaphenyl-äthans erklärt: B. **68**, 795 [1935].

<sup>41)</sup> Hellthaler, A. **406**, 161 [1914].

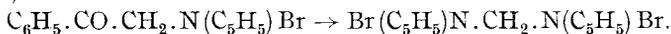
<sup>42)</sup> F. Arndt u. B. Eistert, B. **61**, 148 [1928].



Zusammenfassend mögen die folgenden Formeln unsere Vorstellungen von der Säurespaltung der Acalkyl-cyclammoniumsalze wiedergeben:



Den Spaltungen mit Alkali haben wir Versuche angeschlossen über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Phenacyl-pyridiniumsalze. Sie nahmen ihren Ausgang von der Beobachtung, daß Dioxan in der Hitze aus Phenacyl-pyridiniumbromid reichlich Methylen-bispyridiniumbromid<sup>46)</sup> entstehen läßt:



Die merkwürdige Reaktion erklärt sich durch die Anwesenheit von Peroxyden im Dioxan<sup>47)</sup>, das namentlich, wenn es längere Zeit in farblosen Flaschen dem Licht ausgesetzt war, in erheblichem Maß Jod aus Jodkalium in Freiheit setzt; diese Tatsache ist bei Umsetzungen in Dioxan sehr zu beachten. In unserem Fall oxydieren die Peroxyde das Brom-Ion, das entstehende Brom bildet  $\omega$ -Bromphenacyl-pyridiniumbromid, das, wohl über Phenylglyoxal, zu Benzoesäure und Pyridin zerfällt; letzteres setzt sich mit der  $\omega$ -Brom-Verbindung zu Methylen-bispyridiniumbromid um; diese letzten Stadien der Reaktion sind gut bekannt<sup>46)</sup>. Frisch destilliertes Dioxan zeigt keine Einwirkung.

Ähnlich wirkt 12-proz. Wasserstoffperoxyd in der Kälte auf Phenacyl-pyridiniumbromid ein: Nach 8-tägigem Stehenlassen und ebenso nach 10 Min. bei 100° ist die Chloranil-Reaktion negativ, und es lassen sich die berechneten Mengen Benzoesäure und Pyridin nachweisen. Die *p*-Brom-Verbindung wird etwas rascher zerstört, die *p*-Methyl-Verbindung etwas langsamer, die  $\omega$ -Methyl-Verbindung kennzeichnenderweise nur äußerst langsam und wohl direkt durch das Peroxyd ohne Vermittlung des Broms. Da außer den Bromiden nur die Iodide analog reagieren, dagegen gar nicht oder ungleich langsamer Chloride (falls man nicht Alkalibromid hinzufügt), so wird die Reaktion zumindest eingeleitet durch die Oxydation des Anions<sup>48)</sup>. Wir sehen also, daß Wasserstoffperoxyd in Gegenwart eines Acceptors in neutraler Lösung Brom-Ionen zu Brom oxydieren kann. Ein weiteres Beispiel im Versuchsteil bestätigt das. Zwei Nebenergebnisse dieser Untersuchung bilden die Feststellungen, daß Phenacyl-pyridiniumbromid mit einem Mol. Krystall-Wasserstoffperoxyd krystallisieren kann, und daß es zwei isolierbare Sulfate des Phenacyl-pyridiniums gibt, ein neutrales und ein saures<sup>49)</sup>.

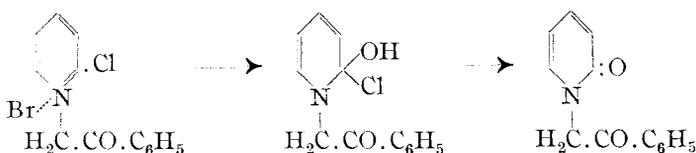
<sup>46)</sup> B. **66**, 1386 [1933].

<sup>47)</sup> E. Eigenberger, Journ. prakt. Chem. [2] **130**, 75 [1931].

<sup>48)</sup> Die Reaktion kommt also im Grunde auf die früher (B. **66**, 1386 [1933]) untersuchte Einwirkung von Bromwasser auf Phenacyl-pyridiniumbromid heraus.

<sup>49)</sup> vergl. dazu H. Ohle, B. **62**, 843 [1929].

Bei den Säurespaltungen begegneten wir hier und da anomalen Fällen. Im Versuchsteil beschreiben wir die Alkali-Einwirkung auf Phenacyl-[2-chlor-pyridinium]-bromid; es trat dabei das Enolbetain nur ganz vorübergehend auf; vielmehr wurde alsbald je ein Mol. Chlor- und ein Mol. Bromwasserstoffsäure abgespalten und es kristallisierte quantitativ das bisher nicht bekannte *N*-Phenacyl- $\alpha$ -pyridon:



Die Phenacyl-pyridiniumsalze wurden teils aus den betreffenden Methylketonen durch Bromierung und Umsetzung mit Pyridin, teils aus den zugehörigen Pyridinium-äthanolen durch Chromsäure-Oxydation in der früher<sup>50)</sup> angegebenen Weise dargestellt. Diese zweite Methode war namentlich bei den im Phenylkern halogenierten Pyridinium-äthanolen erfolgreich; bei einigen wurde der Phenylkern leichter angegriffen als die Alkohol-Gruppe, so bei den Methoxy-Verbindungen. Eine dritte Methode zur Darstellung von Acalkyl-cyclammoniumsalzen ist im Ausbau begriffen: sie besteht in der Einwirkung von Säurechloriden auf die Enolbetaine mit folgender Abspaltung eines Acylrestes durch Säuren.

#### Zusammenfassung.

1) Es wird auf die weitgehende Analogie der „Säurespaltung“ der Acalkyl-cyclammoniumsalze mit zahlreichen anderen, besonders mit der der 1.3-Diketone und  $\beta$ -Keto-carbonsäure-ester hingewiesen, die alle das System =X.C.CO enthalten, wobei die Substitution des neben X stehenden C-Atoms durch Alkylreste die Geschwindigkeit der alkalischen Spaltung stark erhöht, die der sauren aber erschwert.

2) Die Abhängigkeit der Spaltungsgeschwindigkeit von anderen konstitutionellen Faktoren wird untersucht und die sterische Behinderung der Spaltung bei *ortho*-Substitution im Phenylkern an mehreren Beispielen aufgezeigt.

3) Der Mechanismus der Spaltung wird erörtert.

4) Die aktivierende, auf der N:C-Doppelbindung beruhende Wirkung des Pyridiniums auf benachbarte Radikale wird hervorgehoben.

5) Wasserstoffperoxyd kann in Gegenwart eines Acceptors in neutraler Lösung Brom-Ionen zu Brom oxydieren.

Wir danken Hrn. H.-W. Koch für seine Hilfe bei einigen Versuchen.

#### Beschreibung der Versuche.

*p*-Methyl-phenacyl-pyridiniumbromid<sup>51)</sup>: Blättchen aus Alkohol vom Schmp. 205<sup>0</sup> (unt. Zers.).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ONBr (292). Ber. C 57.54, H 4.83. Gef. (kein Verlust) C 57.50, H 4.41.

Die  $\omega$ -Brom-Verbindung (in Eisessig in der Wärme erhalten) bildet aus 10 Tln. Eisessig oder 3 Tln. Alkohol Oktaeder vom Schmp. 180<sup>0</sup> (unt.Zers.).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>ONBr<sub>2</sub> (371). Ber. C 45.28, H 3.53. Gef. C 45.15, H 3.70.

<sup>50)</sup> B. 67, 659 [1934].

<sup>51)</sup> Dissertat. E. Börner, Berlin 1936, S. 20-21.

<sup>52)</sup> Ganguly u. Le Fèvre, Journ. chem. Soc. London 1934, 853.

Durch  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen mit 17 Tln. Wasser erhält man 75% d. Th. an *p*-Tolyl-glyoxalhydrat vom Schmp. 101—102°.

3-Nitro-4-methyl-phenacyl-pyridiniumbromid: Aus *p*-Methyl-acetophenon durch Nitrieren<sup>52)</sup> mit Salpetersäure (*d* 1.52) bei 0°, dann Bromieren in Chloroform und Umsetzen mit Pyridin in Alkohol: aus viel Alkohol schiefe Prismen vom Schmp. 217—218° (unt. Zers.).

$C_{14}H_{13}O_3N_2Br$  (337). Ber. Br 23.74. Gef. (kein Verlust) Br 23.86.

3-Brom-4-methyl-phenacyl-pyridiniumbromid: Aus *m*-Nitro-*p*-methyl-acetophenon über die *m*-Amino-Verbindung<sup>53)</sup>, Überführung in das 3-Brom-4-methyl-acetophenon nach Sandmeyer (feine Nadeln aus Alkohol + Wasser vom Schmp. 42°), dann  $\omega$ -Bromierung (hexagonale Krystalle aus Alkohol + Wasser, Schmp. 63°) und Umsetzung mit Pyridin wie sonst: Blättchen vom Schmp. 215—217° (unt. Zers.).

$C_{14}H_{13}ONBr_2$  (371). Ber. Br (titr.) 21.56. Gef. (kein Verlust) Br 21.75.

Das Enolbetain bildet gelbe, in Wasser wenig lösliche Nadeln.

3,4-Dimethyl-phenacyl-pyridiniumbromid, wie üblich dargestellt, bildet schmale Prismen aus 16 Tln. Alkohol; ziemlich wenig löslich in kaltem Wasser, daraus Blättchen, wohl eines Hydrats. Schmp. 232—233° (unt. Zers.).

$C_{15}H_{16}ONBr$  (306). Ber. Br 26.14. Gef. (kein Verlust) Br 26.07.

2,4-Dimethyl-phenacyl-pyridiniumbromid: Domatische Prismen aus 8 Tln. Alkohol vom Schmp. 210° (unt. Zers.).

$C_{15}H_{16}ONBr$  (306). Ber. Br 26.14. Gef. (kein Verlust) Br 25.90.

2,4,6-Trimethyl-phenacyl-pyridiniumbromid: Entsteht quantitativ aus den Komponenten durch 10-stdg. Erhitzen auf 120°. Aus 20—25 Tln. Alkohol Nadeln vom Schmp. 273° (unt. Zers.). Das Perchlorat bildet aus 250 Tln. Wasser Nadeln vom Schmp. 275° (unt. Zers.); auch das Nitrat ist schwer löslich.

2,3,5,6-Tetramethyl-phenacyl-pyridiniumbromid: Acetyldurol wird in Chloroform nur schwierig und nicht einheitlich in  $\omega$ -Stellung bromiert; auch die Umsetzung mit Pyridin erfolgt langsam. Ausbeute nur etwa 10—15% d. Th. Zur Reinigung wird mit 20 Tln. Alkohol ausgekocht und aus 30 Tln. Wasser zu schiefen, domatischen Prismen umgelöst; Zers. oberhalb 280°.

$C_{17}H_{20}ONBr$  (334). Ber. Br 23.95. Gef. (kein Verlust) Br 23.94.

Das Enolbetain kommt aus Wasser in federförmig angeordneten, citronengelben Nadeln; aus viel Aceton erhält man gelbe, 6-seitige Blättchen vom Schmp. 190—191°.

*p*-Isopropyl-phenacyl-pyridinium-perchlorat: Durch Chromsäure-oxydation des Äthanol-perchlorats<sup>54)</sup>; Nadeln aus wäßr. Alkohol vom Schmp. 182.5°; Schmp. der durch Spaltung gewonnenen *p*-Isopropylbenzoesäure: 117—118°.

*p*-Methoxy-phenacyl-pyridiniumbromid<sup>54)</sup>: Rauten aus 5 Tln. Alkohol vom Schmp. 203—204° (unt. Zers.); aus Wasser lange Nadeln, wohl des Hydrats.

$C_{14}H_{14}O_2NBr$  (308). Ber. N 4.54, Br 25.9. Gef. (kein Verlust) N 4.44, Br 25.7.

<sup>53)</sup> B. **67**, 663 [1934].

<sup>54)</sup> Die Darstellung wird später in anderem Zusammenhang beschrieben.

Das Perchlorat bildet aus Wasser zentimeterlange Nadeln vom Schmp. 1990. Das Enolbetain, aus konz. wäßr. Lösung mit Kaliumcarbonat erhalten, bildet 8- und 6-seitige, orangefarbene Blättchen der Molekülverbindung mit dem Bromid, Schmp. (getr.) 960.

Ber. für 3 Mol. Enolbetain + 1 Mol. Bromid,  $C_{56}H_{53}O_8N_4Br$  (989): C 67.94, H 5.36.

Gef. (Verlust bei 20° im Vak. 6%, ber. f.  $3H_2O$ : 5.1%): „ 67.83, „ 5.26.

3-Brom-4-methoxy-phenacyl-pyridiniumbromid<sup>54</sup>): Schmale Prismen aus 5 Tln. Wasser, feine Nadeln aus 65 Tln. Alkohol, Schmp. 224—2250.

$C_{14}H_{13}O_2NBr_2$  (387). Ber. Br (titr.) 20.86. Gef. (kein Verlust) Br 20.67.

Das Perchlorat bildet aus 12 Tln. Wasser Nadeln und Spindeln vom Schmp. 187—1890. Das Enolbetain bildet aus Aceton goldgelbe Nadeln und schmale Blättchen vom Schmp. 970, beginnende Zers. bei 930. Schmp. der durch Spaltung mit *n*-NaOH erhaltenen 3-Brom-4-methoxy-benzoesäure: 214—2150.

*o*-Methoxy-phenacyl-pyridinium-perchlorat: Erhalten durch Oxydation des Äthanol-perchlorats (domatische Prismen aus 10 Tln. Wasser vom Schmp. 189—1900) mit 2 Äquivalenten Chromsäure neben reichlich Ausgangsstoff; Isolierung über das Enolbetain, das mit Chloroform abgetrennt und, da das Bromid ölig blieb, ins Perchlorat übergeführt wurde; verwachsene Prismen aus Wasser vom Schmp. 1750.

*p*-Phenoxy-phenacyl-pyridiniumbromid: Die  $\omega$ -Bromierung des *p*-Phenoxy-acetophenons erfolgte in viel Chloroform bei tiefer Temperatur durch tropfenweise Zugabe einer Brom/Chloroform-Lösung. Das Salz bildet aus 4—5 Tln. Wasser schmale, zugespitzte Prismen. Aus 5 Tln. Alkohol mit wenig Äther kommen Nadeln. Schmp. 168—1700.

$C_{19}H_{16}O_2NBr$  (370). Ber. Br 21.62.

Gef. (verliert, bei 80° getrocknet, 1 Mol. Krystallwasser = 4.6%) „ 21.37.

Das Enolbetain kommt zunächst ölig; aus Aceton mit etwas Petroläther gelbe, lange Nadeln und kurze, 6-seitige Prismen, vielleicht nicht einheitlich. Schmp. (aus Aceton) 105—1080.

*p*-Nitro-phenacyl-pyridiniumbromid: Chromsäure-Oxydation des Äthanol-perchlorats (Blättchen vom Schmp. 139—1400) lieferte in 1½ Stdn. in 65-proz. Ausbeute das Perchlorat (schmale, 6-seitige Prismen vom Schmp. 185—1860) neben etwas *p*-Nitro-benzoesäure. Das über das Enolbetain erhaltene Bromid bildet aus Wasser und aus Alkohol schmale Blättchen vom Schmp. 245—2470 (unt. Zers.).

$C_{13}H_{11}O_3N_2Br$  (323). Ber. Br 24.74. Gef. (kein Verlust) Br 25.155).

*m*-Chlor-phenacyl-pyridinium-perchlorat: Durch Oxydation des Äthanol-perchlorats<sup>56</sup>) mit 2 Äquivalenten  $CrO_3$  in 45 Min. in 90-proz. Ausbeute erhalten; bildet 6-seitige Tafeln aus 100 Tln. Wasser vom Schmp. 198—1990. Das über das Enolbetain erhaltene Bromid bildet aus 8 Tln. Alkohol mit etwas Äther kleine, häufig zweigförmig verwachsene Prismen. Zers. um 2500.

$C_{13}H_{11}ONClBr$  (312.5). Ber. Br 25.60. Gef. (kein Verlust) Br 25.75.

*o*-Chlor-phenacyl-pyridiniumperchlorat: Aus dem Äthanol-perchlorat (vielfach verwachsene Krystalle vom Schmp. 204—2050) durch

<sup>55</sup>) Der Umschlagspunkt bei der Titration läßt sich hier und in anderen Fällen besser erkennen, wenn man zunächst 80—90% der ber. Menge  $n/10$ - $AgNO_3$ , dann erst Kaliumchromat-Indicator zufügt.

<sup>56</sup>) B. 67, 663 [1934].

Oxydation mit Chromsäure in  $\frac{3}{4}$  Stdn. in 90-proz. Ausbeute erhalten; bildet aus 25 Tln. Alkohol kurze, zu Stäbchen verwachsene Krystalle vom Schmp. 176—177°. Das über das Enolbetain dargestellte Bromid bildet aus Alkohol zugespitzte, domatische Prismen vom Schmp. 211° (unt. Zers.).

$C_{13}H_{11}ONClBr$  (312.5). Ber. Br 25.60. Gef. (kein Verlust) Br 25.50.

*o*-Brom-phenacyl-pyridiniumbromid: Aus *o*-Brom-acetophenon; schiefe Prismen und sternförmige Aggregate aus 20 Tln. Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser; Chloranil- und Pikrylchlorid-Reaktion normal; Schmp. 213° (unt. Zers.).

$C_{13}H_{11}ONBr_2$  (357). Ber. Br (titrierbares) 22.41. Gef. (kein Verlust) Br 22.80 (titr.).

Das Enolbetain ist, wie bei fast allen *o*-substituierten Verbindungen, leicht löslich in Wasser.

2.5-Dichlor-phenacyl-pyridiniumperchlorat: Aus dem Äthanolperchlorat mit Chromsäure erhalten; bildet aus 100 Tln. Wasser rechteckige Blättchen vom Schmp. 237—238°. Bromid (über das Enolbetain): aus 10 Tln. Wasser prismat. Nadeln vom Schmp. 271° (unt. Zers.).

$C_{13}H_{10}ONCl_2Br$  (347). Ber. Br 23.05. Gef. (kein Verlust) Br 23.16.

1-[2.6'-Dichlor-phenyl]-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1)<sup>57</sup>: Aus 6 g Phenacyl-pyridiniumbromid und 6 g 2.6-Dichlor-benzaldehyd in der üblichen Weise erhalten (Ausbeute fast quantitativ), bildet aus 5 Tln. 50-proz. Alkohol Stäbchen vom Schmp. 283—284°.

$C_{13}H_{12}ONCl_2Br$  (349). Ber. C 44.70, H 3.44. Gef. (kein Verlust) C 44.91, H 3.86.

Die feinen Nadeln des Perchlorats schmelzen (aus Wasser) bei 283° bis 284°; sie geben, mit Chromsäure oxydiert, das

2.6-Dichlor-phenacyl-pyridiniumperchlorat: Sehr schwer löslich in Wasser, daraus Polyeder und rhomb. Tafeln, die sich über 280° zersetzen. Das Bromid (über das Enolbetain) bildet aus 50-proz. Alkohol derbe, 6-seitige Tafeln vom Schmp. 280—281° (unt. Zers.). Beim Kochen mit Wasser tritt ein kresolartiger Geruch auf.

$C_{13}H_{10}ONCl_2Br$  (347). Ber. C 44.95, H 2.88. Gef. C 44.62, H 2.73.

(Beim Titrieren mit  $n/_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> wird mehr Halogen gefunden, als dem Bromgehalt entspricht; es wird also offenbar ein Teil des *o*-ständigen Chlors dabei herausgenommen).

*N*-[1-Acetyl-äthyl]-pyridiniumbromid: Aus Bromäthylmethylketon und Pyridin. Aus Alkohol + Äther schmale, hygroskopische Blättchen vom Schmp. 143—144°.

$C_8H_{12}ONBr$  (230). Ber. Br 34.78. Gef. Br 34.50.

Die Umsetzung mit Benzaldehyd in Alkohol mit 1 Äquiv. Natronlauge liefert unter Abspaltung von Essigsäure das bereits aus Äthylpyridiniumbromid erhaltene 1-Phenyl-2-methyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1)<sup>58</sup>, bzw. das Gemisch der Diastereomeren.

*N*-Phenacyl-[3-brom-pyridinium]-bromid: Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 2 g 3-Brom-pyridin in 10 ccm Alkohol mit 2.5 g Brom-acetophenon in 80-proz. Ausbeute; aus 10 Tln. 90-proz. Alkohol domatische Prismen, mäßig löslich in kaltem Wasser. Chloranil- und Pikrylchlorid-Reaktion positiv; die Farbtöne werden alsbald schmutzig braun. Schmp. 209—211° (unt. Zers.).

$C_{13}H_{11}ONBr_2$  (357). Ber. Br (titrierbar) 22.41. Gef. (kein Verlust) Br 22.37 (titr.).

<sup>57</sup>) Dissertat. Joh. Wolff, Berlin 1936.

<sup>58</sup>) B. 67, 665 [1934].

Das in Wasser schwer lösliche Enolbetain bildet aus Aceton orangebraune, zugespitzte Prismen vom Schmp. 118—119° (unt. Zers.); es ist, wie auch die anderen unten erwähnten Enolbetaine, recht beständig beim Aufbewahren.

*p*-Brom-phenacyl-[3-brom-pyridinium]-bromid: Aus *p*-Brom-phenacyl-bromid und 3-Brom-pyridin in viel heißem Alkohol. Aus 20 Tln. Wasser schmale Blättchen und Nadeln. Zers. bei 245.5°. Die Färbungen mit Pikrylchlorid und Chloranil sind normal aber veränderlich.

$C_{13}H_{10}ONBr_3$  (436). Ber. Br (titrierbar) 18.35. Gef. (kein Verlust) Br 18.46 (titr.).

Das Enolbetain bildet aus viel Aceton orangegelbe, schmale Prismen und 6-seitige Blättchen vom Schmp. 134—135° (unt. Zers.). Die Feststellung der Halbwertszeit war erschwert, weil das Enolbetain ausfiel, doch zeigte der Zeitpunkt des Aufhörens der Chloranil-Reaktion, daß das Salz rascher gespalten wird als das vorerwähnte.

Phenacyl-[3,5-dibrom-pyridinium]-bromid<sup>59)</sup>: Entsprechend durch 1-stdg. Erhitzen in Alkohol erhalten, bildet aus 100 Tln. heißem Alkohol kurze, dicke Prismen vom Schmp. 220—221° (unt. Zers.). Aus 20 Tln. 50-proz. Alkohol kommen feine Blättchen eines Hydrats. Die Farbreaktionen sind positiv, die Färbungen vergänglich.

$C_{13}H_{10}ONBr_3$  (436). Ber. Br (titrierbar) 18.35. Gef. (getr.) Br 18.08.

Die rotbraunen Nadeln des Enolbetains sind sehr schwer löslich in Wasser; aus Aceton schmale, orangefarbene Prismen, Zers. bei 115°.

Phenacyl-[2-chlor-pyridinium]-bromid: 1.7 g 2-Chlor-pyridin erhitzte man mit 3 g Brom-acetophenon in 3 ccm Benzol unter Rückfluß 10 Min. auf dem Wasserbade, filtrierte und erhitzte die Mutterlauge weiter; Gesamtausbeute 3.2 g = 70% d. Th. Aus gewöhnlichem Alkohol erhält man rechteckige Blättchen des Monohydrats vom Schmp. 179° (Ber. C 47.20, H 3.93. Gef. C 47.70, H 3.90); bei 80° im Vak. tritt nur der 1/2 Mol. Wasser entspr. Verlust (2.7%) ein; aus Wasser kommt die Verbindung mit 1 1/2 Mol. Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert neutral, nach 1-stdg. Kochen aber sauer.

Beim Versetzen von 1 Mol. des Salzes in Wasser mit 2 Mol. Alkali beobachtet man zunächst Gelbfärbung, die aber bald verschwindet, indem sich quantitativ das *N*-Phenacyl- $\alpha$ -pyridon ausscheidet. Dieses bildet aus Alkohol oder viel Wasser lange, geschmacklose Nadeln vom Schmp. 154.5°; die Substanz wird in *n*-Natronlauge mit festem Chloranil zunehmend grün.

$C_{13}H_{11}O_2N$  (213). Ber. C 73.24, H 5.16. Gef. C 73.18, H 5.33.

Das Perchlorat bildet 6-seitige Blätter und Tafeln von stark saurer Reaktion, Schmp. 131°, Sintern ab 125°; aus heißem Wasser krystallisieren infolge Dissoziation wieder die Nadeln des Pyridons.

Phenacyl-pyridiniumbromid und Wasserstoffperoxyd: 2.8 g Bromid werden in 10 ccm 30-proz.  $H_2O_2$  unter Rühren gelöst; danach beginnt sogleich Krystallisation prismatischer Nadeln, die auf einem Glasfilter abgenutzt und auf Ton getrocknet werden. Schmp. 70° (Aufschäumen und Gelbfärbung).

$C_{13}H_{12}ONBr + H_2O_2$  (312). Ber. C 50.0, H 4.49. Gef. C 50.1, H 4.80.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man zunächst Oktaeder vom Schmp. 94—95° (Molekülverbindung?); weiteres Umkrystallisieren läßt den

<sup>59)</sup> Dargestellt von Hrn. Dr. H. Timmler.

Schmp. bis zu dem des Phenacyl-pyridiniumbromids ansteigen; erwärmt man das  $H_2O_2$ -Produkt kurz auf  $60^\circ$ , so läßt sich Methylen-bispyridiniumbromid nachweisen.

$\frac{1}{1000}$  Mol. Phenacyl-pyridiniumbromid wurden in 5 ccm Wasser gelöst und dann 3 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd zugegeben; die Chloranil-Reaktion war negativ nach 8 Tagen (bei  $20^\circ$ ), bei der *p*-Brom-Verbindung nach 7 Tagen und bei der *p*-Methyl-Verbindung nach 10 Tagen; die 2.4.6-Trimethyl-phenacyl-Verbindung wurde bei  $20^\circ$  rascher zerstört; die neben Harz erhaltene Säure war nicht einheitlich; sie zeigte mit  $FeCl_3$  Rotfärbung und schmolz auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser unscharf zwischen  $120$ — $130^\circ$ ; es scheinen Phenolcarbonsäuren vorzuliegen.

Wurden 1.4 g Phenacyl-pyridiniumbromid mit 7 ccm 15-proz. Wasserstoffperoxyd gekocht, so war die Chloranil-Reaktion nach 10 Min. negativ; es wurden 570 mg Benzoesäure (93% d. Th.) und 420 mg Pyridinpicrat erhalten; analog wurden andere Phenacylsalze gespalten.

Die Umsetzung des Phenacyl-pyridiniumbromids mit  $H_2O_2$  erfolgt sicher über die  $\omega$ -Brom-Verbindung; denn  $\omega$ -Brom-phenacyl-pyridiniumbisulfat (Schmp.  $165$ — $167^\circ$  unter Aufschäumen) lieferte mit Wasserstoffperoxyd die gleichen Zersetzungsprodukte neben Brom.

500 mg  $\omega$ -Methyl-phenacyl-pyridiniumbromid wurden mit 2 ccm Wasser und 5 ccm Wasserstoffperoxyd (30%)  $\frac{1}{4}$  Stde. gekocht; es konnten nur 80 mg Benzoesäure isoliert werden; der Rest war unverändert.

550 mg Phenacyl-pyridiniumchlorid in 3 ccm Wasser und 3 ccm Wasserstoffperoxyd wurden  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß erhitzt. Es ließen sich nur 30 mg Benzoesäure isolieren, der Rest war Ausgangsstoff. Nach Zufügen von mindestens 1 Mol. Kaliumbromid erfolgte rasch quantitative Spaltung.

Nach  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von Acetophenon mit Kaliumbromid und 15-proz. Wasserstoffperoxyd ließ sich das entstandene  $\omega$ -Brom-acetophenon über das Pyridiniumsalz mit Hilfe der Chloranil-Reaktion nachweisen; diese fiel wesentlich intensiver aus nach Zufügen von Benzoesäure zu obigem Ansatz; Wasserstoffperoxyd zeigte auf ein Gemisch von Kaliumbromid und Benzoesäure auch beim Kochen keine erkennbare Einwirkung.

Phenacyl-pyridiniumsulfat: Aus dem Bromid mit Silbersulfat, Eindampfen, Aufnehmen mit Alkohol und Fällen mit Äther; derbe 6-seitige Krystalle vom Schmp.  $236^\circ$ ; die Substanz wird beim Erhitzen mit Alkohol wohl infolge Dissoziation gelb.

Phenacyl-pyridinium-bisulfat: Aus dem neutralen Sulfat mit 1 Mol. Schwefelsäure oder einfacher aus dem Bromid durch Erwärmen über freier Flamme mit 5-n. Schwefelsäure unter Verjagen der Bromwasserstoffsäure; Drusen von Prismen vom Schmp.  $203$ — $204^\circ$ , Reaktion gegen Lackmus stark sauer; mit 1 Mol. *n*-NaOH entsteht das neutrale Sulfat.

### Berichtigung.

Jahrg. 70 [1937], Heft 2, S. 412 (Giuseppe Oddo, Über das Nitrosyl von A. Angeli), 32 mm v. u. lies: „Mit der freien Benzolsulhydroxamsäure mußte Cambi nach dem oben Gesagten das Additionsprodukt erhalten“ statt „Mit der freien Benzolsulhydroxamsäure konnte Cambi nach dem oben Gesagten das Additionsprodukt nicht erhalten“.