

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“.