

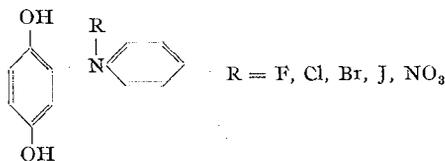
Auch bei einem sehr kleinen Löslichkeitsprodukt muß dann c in den Gleichungen für den Stufenmechanismus auf Seite 2333 ein umsatzvariables Zwischenprodukt bleiben, wenn die Konstante für den reinen Auflösungsprozeß als sehr klein angenommen wird. Der in der IV. Mitteil.¹⁹⁾ beschriebene Gesamtmechanismus (dort war in der Folgereaktion zweier monomolekularer Prozesse k_1 = Konstante des physikalischen Auflösungs Vorganges und k_2 = Konstante der Depolymerisationsreaktion in Lösung) wird dann nach der ersten Ordnung verlaufen können, wenn $k_1 < k_2$. Für $k_1 > k_2$ müßte der Gesamtablauf mindestens in Vor- und Hauptperiode nullter Ordnung werden.

In einer weiteren Arbeit, welche sich mit dem Gesamtablauf des Auflösungsmechanismus beschäftigt, kann an einer Reihe von Beispielen gezeigt werden, daß die Reaktionsordnung in bestimmten Grenzfällen von der Anzahl der Kettenglieder bestimmt wird, und daß die Annahme einer Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht den Verhältnissen dann noch umfassender gerecht wird.

394. Emil Buchta: Über Hydrochinon-pyridinium- und Hydrochinon- α -picolinium-Salze.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 13. Oktober 1937.)

Hydrochinon-pyridinium-Salze sind erstmals von G. Ortoleva und G. di Stefano¹⁾ auf zwei Wegen dargestellt worden. Der eine geht aus vom Hydrochinon, Pyridin und den Halogenen, der andere vom *p*-Chinon, Pyridin und den Halogenwasserstoffsäuren oder Salpetersäure. Dient das Hydrochinon als Ausgangsmaterial, dann ist die erste Stufe wahrscheinlich die Oxydation zum *p*-Chinon. Für diese Annahme spricht die Tatsache, daß nur solche Phenole Pyridiniumsalze geben, bei denen die beiden Hydroxylgruppen in *o*- oder *p*-Stellung zueinander stehen; Hydrochinon und Brenzcatechin bilden Salze, Resorcin keine. Die Anlagerung der Pyridinsalze an das *p*-Chinon findet statt in 1.4-Stellung an Sauerstoff und Kohlenstoff, wobei *N*-Derivate des Hydrochinons entstehen.



E. de Barry Barnett, J. W. Cook und E. P. Driscoll²⁾ berichtigten und erweiterten die Arbeiten der italienischen Forscher und stellten fest, daß die sehr beständigen quartären Ammoniumsalze vorliegen, die an beiden Hydroxylgruppen mit Essigsäure-anhydrid acetyliert werden konnten, womit die Konstitution bewiesen war.

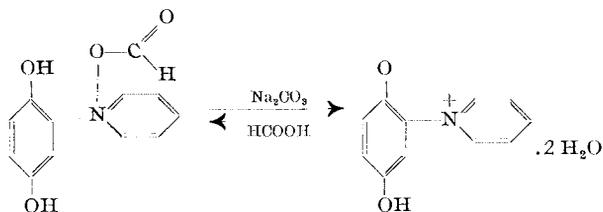
¹⁾ Gazz. chim. Ital. **31** II, 256 [1901]; **33** I, 164 [1903] (C. **1901** II, 1156; **1903** I, 1408).

²⁾ Journ. chem. Soc. London **123** I, 503 [1923].

Es lag natürlich nahe, aus *p*-Chinon, Pyridin und organischen Säuren die entsprechenden Salze zu gewinnen. E. de Barry Barnett, J. W. Cook und W. Ch. Peck³⁾ fanden auch, daß *p*-Chinon mit den Pyridinsalzen organischer Säuren reagiert. Die Umsetzung geht nicht glatt vor sich, die erhaltenen Produkte konnten nicht gereinigt werden und wurden in allen Fällen in das Pikrat übergeführt. Eine Ausnahme macht das phenylessigsäure Salz, das zwar hygroskopisch, von dem aber der Schmelzpunkt (160⁰) und die Analysenwerte angegeben sind. Soviel war von den Salzen mit organischen Säuren bekannt.

O. Diels und R. Kassebart⁴⁾ stellten vor einigen Monaten im Zusammenhang einer Abhandlung über die Rolle des Pyridins bei Polymerisationen und besonders bei der des *p*-Chinons fest, daß dieses mit den Pyridinsalzen der organischen Säuren Ameisensäure, Essigsäure und Maleinsäure sehr leicht in Reaktion tritt, und daß die entsprechenden Hydrochinon-pyridiniumsalze in reinem Zustande und in ausgezeichneter Ausbeute gewonnen werden können. Sie haben damit als erste einen gangbaren Weg zur Reindarstellung von Hydrochinon-pyridiniumsalzen organischer Säuren gezeigt.

Den Salzen der anorganischen und organischen Säuren liegt, wie O. Diels und R. Kassebart gefunden haben, ein und dieselbe Base zugrunde. Die genannten Autoren isolierten die Base aus den Hydrochinon-pyridiniumsalzen, indem sie den Säurerest durch Verreiben mit kalt gesättigter Sodalösung abspalteten; die Base kristallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser, die bei etwa 140⁰ abgegeben werden, wobei die Farbe von erdbeerfarben nach schwarzviolett übergeht. Anorganische und organische Säuren bilden die entsprechenden Hydrochinon-pyridiniumsalze wieder zurück; es wurden so noch die Salze mit Acetylendicarbonsäure und Propiolsäure gewonnen. Die Base formulieren O. Diels und R. Kassebart als Hydrochinon-pyridiniumbetain; sie ist dem Brenzcatechin-pyridiniumbetain von E. de Barry Barnett⁵⁾ analog.



Ich habe mich schon vor längerer Zeit ebenfalls mit der Reindarstellung der Hydrochinon-pyridiniumsalze organischer Säuren beschäftigt, meine Ergebnisse aber noch nicht veröffentlichen können, da dienstliche Arbeiten vordringlicher waren. Im folgenden möchte ich das Ergebnis meiner Untersuchung, das im wesentlichen mit dem Dielsschen übereinstimmt, mitteilen.

Besonders bequem und in sehr guter Ausbeute erhält man die Hydrochinon-pyridiniumsalze, wenn man das *p*-Chinon in Chloroform bei 15–20⁰

³⁾ Journ. chem. Soc. London **125** I, 1035 [1924].

⁴⁾ A. **530**, 51 [1937].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **123** I, 514 [1923].

löst und eine Mischung äquimolekularer Mengen Pyridin und Säure tropfenweise zugibt. Die Salze sind in Chloroform unlöslich und scheiden sich in ziemlich reiner Form nach kurzer Zeit aus. Natronlauge löst die Salze mit roter Farbe. Die Hydrochinon-pyridiniumsalze lösen sich sehr leicht in Wasser und lassen sich glatt in die Salze anorganischer Säuren überführen. Man braucht beispielsweise nur Hydrochinon-pyridiniumformiat in Wasser zu lösen und mit der entsprechenden anorganischen Säure zu versetzen, dann scheidet sich das Salz in kristalliner und reiner Form sofort aus.

Mit fast derselben Leichtigkeit wie Pyridin bildet α -Picolin Salze. Dargestellt wurde das Hydrochinon- α -picoliniumformiat und das Chlorid. In beiden Fällen liegt der Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt höher als in der Pyridinreihe.

Hrn. Prof. Pummerer spreche ich meinen ergebensten Dank aus für seine Ratschläge und das Interesse, das er der Arbeit entgegengebracht hat. Hrn. Dr. R. Meister danke ich für die Ausführung zahlreicher Mikroanalysen.

Beschreibung der Versuche.

Hydrochinon-pyridiniumformiat.

5.5 g *p*-Chinon werden in 50 ccm Chloroform in der Kälte gelöst. Dazu gibt man tropfenweise unter ständigem Umschwenken ein Gemisch von 4 g Pyridin und 2.5 g 98—100-proz. Ameisensäure. Die Flüssigkeit beginnt sich nach kurzer Zeit zu trüben und scheidet gelbe Krystalle aus. Man stellt in Eis, wodurch der gesamte Kolbeninhalt erstarrt. Nach dem Abfiltrieren, Waschen mit Chloroform und Äther beträgt die Ausbeute an trockenem Rohprodukt 9 g. Das Formiat bildet, aus Alkohol umkristallisiert, ockergelbe Nadeln, die sich bei 174—175°⁶⁾ zersetzen.

4.723, 4.786 mg Sbst.: 10.730, 10.884 mg CO₂, 2.137, 2.145 mg H₂O. — 4.778, 5.025 mg Sbst.: 0.265 (19°, 738 mm), 0.263 (18°, 739 mm) ccm N.

C₁₂H₁₁O₄N. Ber. C 61.80, H 4.76, N 6.01.

Gef. ,, 61.96, 62.02, ,, 5.06, 5.02, ,, 6.30, 5.97.

Hydrochinon-pyridiniumacetat.

Gibt man zu einer Lösung von 5.5 g *p*-Chinon in 50 ccm Chloroform tropfenweise eine Mischung von 4 g Pyridin und 3.5 g Eisessig, so scheiden sich nach kurzer Zeit braune Krystalle ab. Nach längerem Stehenlassen in Eis wird abfiltriert, zuerst mit Chloroform, dann mit Äther nachgewaschen. Ausb. an Rohprodukt 9.2 g. Das Hydrochinon-pyridiniumacetat kristallisiert aus 90-proz. Alkohol in Form brauner Prismen. Schmp. 206° unter Aufschäumen.

4.481 mg Sbst.: 10.420 mg CO₂, 2.178 mg H₂O. — 5.127 mg Sbst.: 0.252 ccm N (20°, 737 mm).

C₁₃H₁₃O₄N. Ber. C 63.15, H 5.30, N 5.66.

Gef. ,, 63.42, ,, 5.44, ,, 5.55.

⁶⁾ Sämtliche Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. Ich stellte zum Vergleich das Formiat und das Acetat nach der Vorschrift von O. Diels u. R. Kassebart dar, erreichte aber nicht die dort angegebenen höheren Schmelzpunkte, sondern genau die gleichen Werte wie oben.

Hydrochinon-pyridiniumbenzoat.

Die Lösung von 5.5 g *p*-Chinon und 6.3 g Benzoesäure in 50 ccm Chloroform versetzt man tropfenweise mit 4 g Pyridin. Der Inhalt des Kolbens erstarrt beim Abkühlen in Eis zu gelben Krystallen, die abfiltriert und wie oben nachgewaschen werden. Ausb. 10.5 g. Das Salz bildet aus Alkohol braune Blättchen, die nach dem Trocknen bei 60° noch $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallalkohol enthalten. Schmp. 173°. Beim Umkrystallisieren aus Wasser wird es frei von Lösungsmittel erhalten.

4.791 mg Subst.: 12.044 mg CO₂, 2.312 mg H₂O. — 5.608 mg Subst.: 0.213 ccm N (27°, 737 mm).

C₁₈H₁₆O₄N + $\frac{1}{2}$ C₂H₆OH. Ber. C 68.66, H 5.46, N 4.21.

Gef. „ 68.56, „ 5.40, „ 4.19.

4.915 mg Subst.: 12.630 mg CO₂, 2.158 mg H₂O. — 5.399 mg Subst.: 0.218 ccm N (28°, 737 mm).

C₁₈H₁₆O₄N. Ber. C 69.89, H 4.89, N 4.53.

Gef. „ 70.08, „ 4.91, „ 4.44.

Hydrochinon-pyridiniumchlorid.

3 g Hydrochinon-pyridiniumformiat werden in 5 ccm Wasser gelöst. Dann gibt man 10 ccm konz. Salzsäure hinzu. Augenblicklich scheidet sich das gebildete Chlorid in Form schöner gelber Nadeln ab, die aus Wasser umkrystallisiert werden können, bei 225° schmelzen und mit Hydrochinon-pyridiniumchlorid keine Schmelzpunkts-Erniedrigung geben. Ausb. an Rohprodukt 3 g.

Hydrochinon-pyridiniumperchlorat.

Das Hydrochinon-pyridiniumperchlorat entsteht, wenn man zu einer Lösung von 3 g Hydrochinon-pyridiniumformiat in 5 ccm Wasser 10 ccm 70-proz. Überchlorsäure gibt. Das Salz kann aus Wasser umkrystallisiert werden und bildet gelbe Nadeln, die etwas blasser sind als das Chlorid und bei 238—239° schmelzen. Rohausbeute 3.8 g.

5.036 mg Subst.: 8.513 mg CO₂, 1.620 mg H₂O. — 4.587 mg Subst.: 0.213 ccm N (26°, 739 mm). — 0.1846 g Subst.: 0.0950 g AgCl.

C₁₁H₁₀O₆NCl. Ber. C 45.93, H 3.50, N 4.87, Cl 12.33.

Gef. „ 46.10, „ 3.60, „ 5.15, „ 12.73.

Überführung des Hydrochinon-pyridiniumbetains
in das Formiat.

2 g krystallwasserhaltiges Betain werden mit 10 ccm 98—100-proz. Ameisensäure $\frac{1}{4}$ Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach einer Stde. wird mit 100 ccm Äther versetzt. Das zuerst sich ölig abscheidende Formiat erstarrt nach kurzer Zeit. Ausb. 1.95 g. Es wird aus Alkohol umkrystallisiert. Mit dem aus Chinon, Pyridin und Ameisensäure gewonnenen Produkt ist es identisch.

Hydrochinon- α -picoliniumformiat.

Zu einer Lösung von 5.5 g *p*-Chinon in 50 ccm Chloroform läßt man langsam ein Gemisch von 5 g α -Picolin und 2.5 g 98—100-proz. Ameisensäure tropfen. Das abgeschiedene Salz wird mit Chloroform und Äther nach-

gewaschen und getrocknet. Ausb. 7.6 g. Nach dem Umkrystallisieren aus 90-proz. Alkohol erhält man das Hydrochinon- α -picoliniumformiat als lange grünlichgelbe Nadeln vom Zers.-Pkt. 202—204°. Es ist isomer mit Hydrochinon-pyridiniumacetat.

4.629 mg Sbst.: 10.692 mg CO₂, 2.242 mg H₂O. — 6.021 mg Sbst.: 0.312 ccm N (27°, 739 mm).

C₁₃H₁₃O₄N. Ber. C 63.15, H 5.30, N 5.66.
Gef. „ 62.99, „ 5.42, „ 5.73.

Hydrochinon- α -picoliniumchlorid.

2 g Hydrochinon- α -picoliniumformiat werden in 30 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt. Das Chlorid fällt sofort krystallin aus. Es kommt aus Wasser in schwachgelben Nadeln. Schmp. 248—250° nach vorherigem Sintern. Ausb. an Rohprodukt 1.8 g.

5.022 mg Sbst.: 11.238 mg CO₂, 2.402 mg H₂O. — 4.733 mg Sbst.: 0.249 ccm N (28°, 737 mm). — 0.1524 g Sbst.: 0.0936 g AgCl.

C₁₂H₁₂O₂NCl. Ber. C 60.64, H 5.09, N 5.90, Cl 14.92.
Gef. „ 61.03, „ 5.35, „ 5.78, „ 15.19.

Berichtigung.

Jahrg. 70 [1937], Heft 10, S. 2068, 2071 bei den Figuren 1—4 lies „ $\mu_{\text{eff}} = 2.84 \sqrt{\chi_A \tau_K}$ “
statt „ $\mu_{\text{eff}} = 2.84 \sqrt{\chi_A}$ “.