

Flüssigkeit im Vak. fällt er krystallin aus. Die Krystalle sind nicht besonders gut ausgebildet und sehen zwischen gekreuzten Nicols genau so aus, wie die des Tetradecacetyl-crocins. Ausb. 200 mg. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methanol schmilzt das Produkt bei 188—189°. Eine Mischung mit Tetradecacetyl-crocin zeigt keine Depression im Schmelzpunkt. Die Absorptionsmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln sind in Tafel I wiedergegeben. Sie sind identisch mit denen des Tetradecacetyl-crocins.

4.060 mg Sbst. (getr. bei 100° i. Hochvak.): 8.185 mg CO<sub>2</sub>, 2.210 mg H<sub>2</sub>O.  
C<sub>72</sub>H<sub>92</sub>O<sub>38</sub> (1565). Ber. C 55.22, H 5.93. Gef. C 54.98, H 6.09.

Die spezif. Drehung dieses synthetischen Produktes ist innerhalb der Fehlergrenze dieselbe wie die des Tetradecacetyl-crocins.

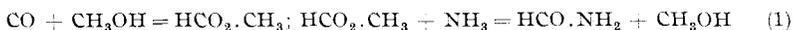
$c = 0.0162$  g in 3 ccm Chloroform (1 % Alkohol enthaltend),  $l = 1$  dm,  $\alpha_{D}^{22.5} = -0.30^{\circ}$  ( $\pm 0.07$ ).  $[\alpha]_{D}^{22.5} = -55.6^{\circ}$  ( $\pm 12.9^{\circ}$ ).

Der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt, haben wir für die Darstellung und Überlassung von Crocin zu danken.

#### 148. Terje Enkvist: Organische Katalysatoren für die Abspaltung von Kohlenoxyd aus Formamid\*).

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Helsinki (Helsingfors), Finnland.]  
(Eingegangen am 20. März 1939.)

Formamid wird technisch u. a. durch Vereinigung von Ammoniak und Kohlenoxyd in Gegenwart eines Alkohols, besonders von Methanol, und geringer Mengen Alkali oder Alkoholat dargestellt<sup>1)</sup>. Der Alkohol spielt hier die Rolle eines organischen Katalysators, da er nach Gleich. 1 immer neu gebildet wird:



Andere organische Katalysatoren für die betreffende Reaktion sind meines Wissens nicht geprüft worden. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, neue organische Katalysatoren für die Synthese des Formamids aus Kohlenoxyd und Ammoniak zu finden. Weil zu erwarten ist, daß dieselben Katalysatoren sowohl die Synthese als auch die Spaltung des Formamids beschleunigen, sind, da die Spaltung leichter zu beobachten ist, bis jetzt nur Beschleuniger für die Abspaltung von Kohlenoxyd aus Formamid gesucht worden, in der Hoffnung, daß diese sich später auch als geeignete Katalysatoren für die Synthese erweisen werden.

Methodik: Ein abgemessenes Volumen (0.20 ccm, 0.0046 Mol) Formamid wurde mit abgewogenen Mengen verschiedener Zusatzstoffe eine bestimmte Zeit (meistens 30 Min.) in einem langsamen Strom von trockenem, luftfreiem Kohlendioxyd bei konstanter Temperatur ( $\pm 0.2^{\circ}$ ) gehalten, sodann das dabei entwickelte Kohlenoxyd vollständig abgetrieben und im Azoto-

\*) Die vorliegende Arbeit verdankt ihren Ursprung Gedanken und Vorversuchen von W. Langenbeck und ist von mir im Universitätslaborat. in Greifswald begonnen und in Helsingfors, unter teilweiser Mitwirkung von Hrn. Stud. Paaavo Tikkanen, fortgesetzt worden.

<sup>1)</sup> Roessler u. Hasslacher, Chemical Co, Amer. Pat. 1787483 (C. 1931 I, 1825); Bad. Anilin- u. Soda-Fabr., Amer. Pat. 1567312 (C. 1926 II, 3005).

meter über Kalilauge gemessen. Eine Art  $p_{\text{H}}$ -Bestimmung wurde derart ausgeführt, daß das Reaktionsgemisch nach dem Versuch mit 5 ccm reinem Wasser verdünnt wurde, wonach der  $p_{\text{H}}$ -Wert der Lösung mittels einer Beckmannschen Glaselektroden-Apparatur festgestellt wurde.

Einzelheiten der Methodik werden an anderer Stelle<sup>2)</sup> veröffentlicht und daselbst auch Versuche über Ammoniumformiat und Säuren verschiedener Art, besonders Aminosäuren, als Reaktionsbeschleuniger näher beschrieben.

Die Ergebnisse der genannten Versuche sind kurz folgende:

1) Ganz reines Formamid spaltet in  $\frac{1}{2}$  Stde. bei 160.7° ohne Katalysator bequeme meßbare Mengen Kohlenoxyd nicht ab.

2) Ammoniumformiat, das als gewöhnliche Verunreinigung in Formamid auftritt, begünstigt die Abspaltung.

3) Organische und anorganische Säuren, besonders Schwefelsäure, bewirken eine Kohlenoxydabspaltung; die Reaktion kommt aber, spätestens, wenn eine der Säure äquivalente Menge Kohlenoxyd entwickelt worden ist, praktisch zum Stillstand. Die Säuren wirken offenbar analog dem Chlorwasserstoff bei der Zersetzung des Formamidhydrochlorids<sup>3)</sup>:



4) Gewöhnliche Aminosäuren beschleunigen allein für sich die Spaltung kaum merkbar. *N*-acylierte Aminosäuren, u. a. auch Formylaminosäuren sowie Dibromtyrosin und 5-Amino-salicylsäure, begünstigen die Spaltung anfangs sehr beträchtlich, die Reaktion kommt aber bald zum Stillstand.

#### Basen-Kationen als Katalysatoren.

Einige mit *N*-Acylaminosäuren erhaltene Ergebnisse gaben Anlaß zu Versuchen, bei welchen Hydrochloride von verschiedenen Basen als Katalysatoren geprüft wurden. Die Ergebnisse dieser und einiger zum Vergleich angestellter Versuche zeigt Tafel 1.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß Salze von gewissen tertiären Basen, im Gegensatz zu den entsprechenden freien Basen<sup>4)</sup>, die Kohlenoxydabspaltung kräftig fördern. Die Wirkung ist ausgeprägt spezifisch. Von den geprüften Substanzen sind nur Salze von tertiären Basen mit Pyridinring — Chinolin- und Isochinolingruppe mitgerechnet — unzweifelhaft wirksam. Auch bei Substanzen mit Pyridinring ist die Wirkung keineswegs allgemein. Die Ergebnisse in der Tafel 1 zeigen einen deutlichen Einfluß von Substituenten. Soweit man aus den verhältnismäßig wenigen ausgeführten Versuchen Schlüsse herleiten darf, scheint es, daß Methylgruppen die Wirkung hindern, besonders in  $\alpha$ -, weniger in  $\beta$ -Stellung (Ergebnisse mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Picolinhydrochlorid). Auch andere Kohlenstoff-Seitenketten scheinen die Wirkung herabzusetzen, stärker in  $\alpha$ - als in  $\beta$ -Stellung (vergl. Papaverin- und dagegen Nicotinhydrochlorid). Eine Ammoniumgruppe in  $\alpha$ -Stellung ( $\alpha$ -Aminopyridinhydrochlorid) setzt die Wirkung stark herab, eine Oxygruppe in derselben Stellung oder Nitrogruppe in  $\beta$ -Stellung sowie Carboxyl in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung scheinen die Wirkung unbeeinflußt zu lassen oder verstärken sie sogar ( $\alpha$ -Oxypyridinhydrochlorid,  $\beta$ -Nitropyridinhydrochlorid, Nicotinsäure- und Picolinsäurehydrochlorid). Die starke Wirkung der genannten Substanzen

<sup>2)</sup> Finska Kemistsamfundets Meddelanden 48, Heft 2 [1939] (in deutscher Sprache).

<sup>3)</sup> Wallach, B. 15, 210 [1882].

<sup>4)</sup> Weitere Versuche mit Basen: Finska Kemistsamfundets Meddelanden 48, Heft 2 [1939].

Tafel 1. Formamid „Kahlbaum f. wissenschaft. Zwecke“, 2-mal bei 28 mm dest. Schmp. nach beendeten Versuchen, 4 Monate nach der Dest.: —2.6°. Menge: 0.20 ccm.

Temperatur	Zusätze	Strömungs- geschw. des CO <sub>2</sub> währ. d. Erwärmung ccm/Min.	ccm CO bei 20° u. 760mm in der ersten halben Stunde	PH (S. H.)
160.7°, korr.	Ohne Zusatz.....	2	0.4	
157.0° n.korr.	Isochinolin, 0.0008 Mol .....	Etwa 1	0.5	
160.7°, korr.	Isochinolin-hydrochlorid, 0.001 Mol .	9	16.4; 18.0	5.7
100.0°, „	„ 0.001 Mol .	0.7	1.6	3.9
100.0°, „	„ 0.001 Mol .			
	und 0.00125 Mol Isochinolin .....	0.7	0.6	5.1
100.0°, „	Ohne Zusatz .....	0.7	0.1	
100.0°, „	Pyridin-hydrochlorid, 0.00087 Mol .	2	1.6	
100.0°, „	„ 0.00087 Mol,			
	und 0.08 ccm Wasser .....	2	0.2	
100.0°, „	Pyridin-hydrochlorid, 0.00087 Mol, und 0.001 Äquivalent Animonium- carbonat .....	2	0.1	
100.0°, „	Pyridin, 0.001 Mol, und Phosphor- säure, 0.001 Mol (0.003 Äquival.)	2	0.3	3.8
160.0°, „	Dimethylpyrazin-hydrochlorid, 0.001 Mol .....	2	5.0	
160.0°, „	Nicotin-hydrochlorid, 0.001 Mol ...	2	8.7	
100.0°, „	„ 0.001 Mol ....	2	0.7	
100.0°, „	Kokain-hydrochlorid, 0.001 Mol ...	0.7	0.2	3.6
100.0°, „	Kolidindicarbonsäure-diäthylester- hydrochlorid, 0.001 Mol.....	0.7	0.15	3.1
100.0°, „	α-Picolin-hydrochlorid, 0.001 Mol ..	2	0.25	
100.0°, „	β-Picolin-hydrochlorid, 0.001 Mol ..	2	0.5	
100.0°, „	α-Aminopyridin-hydrochlorid, 0.0008 Mol .....	0.7	0.2	
160.0°, „	β-Nitropyridin-hydrochlorid <sup>5)</sup> , 0.001 Mol .....	2	13.5	
100.0°, „	α-Oxypyridin-hydrochlorid, 0.001 Mol	2	1.7	
100.0°, „	Chinolin-hydrochlorid, 0.001 Mol ..	2	0.3	
100.0°, „	Nicotinsäure-hydrochlorid, 0.001 Mol	2	1.5	
160.0°, „	„ 0.001 Mol	2	16.2	
160.0°, „	Picolinsäure-hydrochlorid, 0.001 Mol	2	16.5	
160.7°, „	HCl als Formamid-hydrochlorid, 0.001 Mol .....	3.3	3.3	
100.0°, „	HCl als Formamid-hydrochlorid, 0.001 Mol .....	0.7	0.5	
100.0°, „	HCl als Formamid-hydrochlorid, 0.00033 Mol .....	0.7	0.2	

Weiter wurde gefunden, daß bei 100° Ammoniumchlorid und Tetraäthylammoniumjodid sowie die Hydrochloride von folgenden Basen (Menge des Salzes immer 0.001 Mol) ohne meßbare beschleunigende Wirkung waren: Anilin, Piperidin, Triäthylamin, Papaverin, Narcein, Morphin, Atropin, Narcotin und Ekgonin.

<sup>5)</sup> F. Friedl, Monatsh. Chem. **34**, 760 [1913].

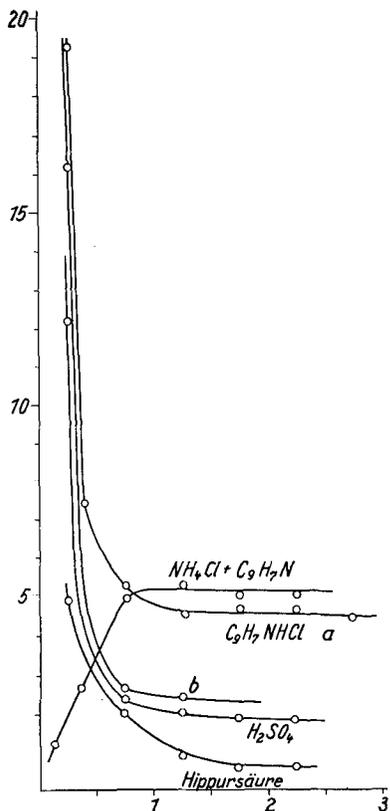
ist jedoch vielleicht nicht rein katalytisch, sondern wenigstens teilweise durch ihre saure Natur bedingt. Bemerkenswert ist, daß Isochinoliniumchlorid wenigstens ebenso stark wie Pyridin-hydrochlorid wirkt, im Gegensatz zum nur schwach wirkenden Chinolin-hydrochlorid.

Die oben angeführten Versuche mit Salzen von Pyridinbasen betreffen hauptsächlich nur die Anfangsgeschwindigkeit. Ergebnisse von Versuchen über die Wirkung von Isochinoliniumchlorid während längerer Zeit sind in Abbild. 1 graphisch dargestellt. Bei den Versuchen wurde immer nach halbstündiger Erwärmung abgekühlt und das entstandene Kohlenoxyd in das Azotometer getrieben. Zum Vergleich sind auch entsprechende Kurven der Reaktionsgeschwindigkeit für Versuche u. a. mit Schwefelsäure und Hippursäure, in die Abbild. eingetragen.

Für die Reaktion mit Isochinolin-hydrochlorid unter den Reaktionsbedingungen des Versuchs der Kurve a wurde die Kohlenoxyd-Entwicklung während der ersten Stadien der Reaktion durch gesonderte Versuche bestimmt. Sie betrug:

- Während den ersten 5 Min.: 12.2 ccm.
- „ „ „ 15 „ : 16.0 „ .
- „ der zweiten Viertelstunde 3.7 ccm.

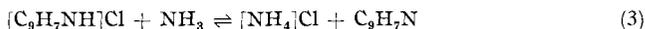
Wir sehen, daß die Geschwindigkeit der Kohlenoxydabspaltung bei allen genannten Versuchen anfangs stark sinkt, daß aber beim Versuch mit Isochinolin-hydrochlorid die Reaktionsgeschwindigkeit sich bald auf einen nicht unbeträchtlichen, längere Zeit fast konstanten Wert einstellt. Der Wert dieser fast konstanten Geschwindigkeit ist von der Strömungsgeschwindigkeit des Kohlendioxydes stark abhängig und bei lebhaftem Strom (Kurve a) größer als bei weniger lebhaftem (Kurve b). Die absolute Menge des entwickelten Kohlenoxyds (42.8 ccm bei 20° u. 760 mm) beträgt schon während der Versuchszeit (3 Stdn.) weit mehr als ein Mol (1.78 Mol) pro Mol Isochinolin-hydrochlorid, und die Geschwindigkeit der Kohlenoxydabspaltung war am Ende des Versuchs noch nicht viel kleiner als in der zweiten Halbstunde. Die Wirkung von Isochinolin-hydrochlorid ist somit eine katalytische. Die Lage der Kurven zeigt die Überlegenheit des Isochinolin-hydrochlorids über die Hippursäure und die Schwefelsäure in bezug sowohl auf die Anfangsgeschwindigkeit als auch besonders auf die Dauerwirkung.



Abbild. 1. Reaktionsgeschwindigkeit bei 160.7°.

Erläuterungen: Formamid: Schmp. +2.1°, 0.20 ccm. Menge der Zusätze: 0.001 Mol. Strömungsgeschwindigkeit des CO<sub>2</sub> für den durch die Kurve b dargestellten Versuch 4 cm/Min., für alle übrigen Versuche 9 cm/Min.

Wie ist nun die Form der Geschwindigkeitskurve des Versuchs mit Isochinolin-hydrochlorid zu erklären? — Das rasche Absinken der Geschwindigkeit deutet auf eine Zerstörung des Katalysators durch eines der Reaktionsprodukte. Es ist naheliegend, eine hemmende Wirkung des bei der Reaktion entstehenden Ammoniaks anzunehmen. Diese Annahme scheint dadurch bekräftigt zu werden, daß, wie durch besondere Versuche (Tafel 1) festgestellt wurde, ein Zusatz von Ammoniumcarbonat — und auch von Wasser — die Reaktion im Anfangsstadium sehr stark hemmt. Man kann annehmen, daß Isochinolinium- und Ammonium-Ion sich miteinander im Gleichgewicht befinden (Gleich. 3).



Anfangs, wenn noch kein Ammoniak gebildet worden ist, ist die Konzentration des Katalysators, des Isochinolinium-Ions, und somit auch die Reaktionsgeschwindigkeit, groß. Es wird Ammoniak abgespalten, das Gleichgewicht stellt sich rasch ein, und zwar ist es offenbar sehr stark nach rechts verschoben. Isochinolin ist ja eine schwächere Base als Ammoniak und wird z. B. von diesem aus wäßrigen Isochinolin-hydrochlorid-Lösungen in Freiheit gesetzt. Wenn man aber beim Versuch in Formamidlösung das Ammoniak durch einen lebhaften Kohlendioxidstrom als leicht sublimierendes Ammoniumcarbaminat rasch beseitigt, wird das Gleichgewicht so beeinflusst, daß eine gewisse, nicht ganz unbedeutliche Menge Isochinolinium-Ion unzersetzt bleibt, und es stellt sich ein praktisch konstanter, von der Strömungsgeschwindigkeit des Kohlendioxids abhängiger Wert der Reaktionsgeschwindigkeit ein.

Um das Bestehen des genannten Gleichgewichts zu beweisen, wurde ein Versuch ausgeführt, wobei anfangs zu der gewöhnlichen Menge, 0.20 ccm Formamid, 0.001 Mol Ammoniumchlorid und die äquivalente Menge freies Isochinolin zugeführt wurden. Die Kurve in der Abbild. 1 zeigt, daß sich dabei fast genau dieselbe, konstante Reaktionsgeschwindigkeit wie beim Versuch mit Isochinolin-hydrochlorid bald einstellt. Das Gleichgewicht der Gleich. 3 kann also auch von der rechten Seite heraus erreicht werden, und sein Vorhandensein ist damit wohl bewiesen.

Gasanalysen: 12.8 ccm während der ersten 5 Min. bei 160.7° mit 0.001 Mol Isochinolin-hydrochlorid entwickeltes Gas: im CO-Absorptionsreagens ( $\text{CuCl-NH}_4\text{Cl-NH}_3$ -Lösung) unlöslich: 0.2 ccm. — 5.10 ccm beim Versuch mit Ammoniumchlorid und freiem Isochinolin während der 4. Halbstunde entwickeltes Gas: 0.26 ccm im genannten CO-Reagens unlöslich. — 2.0 ccm mit Formamid-hydrochlorid während der ersten Halbstunde entwickeltes Gas: 0.18 ccm im genannten Reagens unlöslich. Alle untersuchten Gasproben bestanden also hauptsächlich aus Kohlenoxyd.

Weitere Einzelheiten: Beim Versuch mit Isochinolin-hydrochlorid schied sich im Gasableitungsrohr des Reaktionsgefäßes ein weißes, festes, krystallinisches Sublimat, wahrscheinlich Ammoniumcarbaminat, ab. Etwa  $\frac{3}{4}$  des bei der Reaktion gebildeten Ammoniaks wurden aber in einem, dem Reaktionsgefäß nachgeschalteten, mit verd. Schwefelsäure beschickten Blasenähler in Form von Ammoniumsulfat gefunden, wie eine quantitative Bestimmung durch Destillation im Vak. mit Kalkmilch nach van Slyke<sup>6)</sup> zeigte: nach insgesamt 3-stdg. Erwärmung auf 160.7°, wobei sich insgesamt 42.8 ccm Gas (20°, 760 mm) entwickelt hatten, wurde die Ammoniakmenge im Blasenähler bestimmt: Gef. 12.74 ccm 0.100-n.  $\text{NH}_3$ ; die der gesamten Kohlenoxydmenge äquivalente Ammoniakmenge beträgt 17.8 ccm 0.100-n.  $\text{NH}_3$ .

<sup>6)</sup> Abderhaldens Handbuch d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 7, S. 58 [1923].

Während der Erwärmung fiel im Reagensgefäß selbst ein krystallinischer Niederschlag aus. Er wurde mit Alkohol ausgespült und abfiltriert. Die Mikroskopische Untersuchung zeigte Krystallformen, die denjenigen von Ammoniumchlorid sehr ähnlich waren: keine Doppelbrechung. Eine colorimetrische Ammoniakbestimmung mittels Nessler's Reagens ergab die für  $\text{NH}_4\text{Cl}$  berechnete Ammoniakmenge; Chlor-Ion wurde mit Silbernitrat nachgewiesen. Es wurde also ein Teil des gebildeten Ammoniaks als Ammoniumchlorid der Lösung abgeschieden, was zu erwarten war, weil Ammoniumchlorid — zum Unterschied von Isochinolin-hydrochlorid — in Formamid sehr schwer löslich ist<sup>7)</sup>.

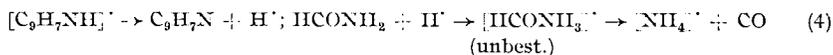
Besondere Versuche bei  $160.7^\circ$  mit der gewöhnlichen Menge Formamid (0.20 ccm) und Isochinolin-hydrochlorid (0.001 Mol) in Gegenwart von entweder Ammoniumchlorid (0.003 Mol), Ammoniumsulfat (0.005 Mol) oder wasserfreiem Chlorcalcium (0.001 Mol) zeigten, daß die genannten Zusätze weder die Anfangs- noch die Dauerwirkung von Isochinolin-hydrochlorid befördern, sondern im Gegenteil etwas herabsetzen. Zusatz von Paraformaldehyd (150 mg) wirkte bei einem Versuch mit Isochinolin-hydrochlorid (0.001 Mol) stark erniedrigend auf die Anfangsgeschwindigkeit, aber verhältnismäßig wenig auf die Dauergeschwindigkeit, so daß die Kohlenoxyd-Entwicklung bei  $160.7^\circ$  während der 4 ersten Halbstunden fast konstant 3 ccm pro Halbstunde betrug. Zusatz von schwach sauren Substanzen (0.50 g Stearinsäure bzw. Phenol) verbesserte die Wirkung von Isochinolin-hydrochlorid nicht.

Nach weiteren Versuchen bei  $160.7^\circ$  scheint die Wirkung von Isochinolin-hydrochlorid und auch von *N*-Acetyl-5-amino-salicylsäure und Hippursäure proportional der Menge der zugesetzten Substanz zu sein.

#### Hypothesen über die Wirkung der Salze von Pyridinbasen.

Bezüglich der Wirkung von Isochinolin-hydrochlorid und der übrigen die Kohlenoxydabspaltung begünstigenden Salze von Pyridinbasen erscheint es möglich, zwei verschiedene Hypothesen aufzustellen:

A) Das Isochinoliniumsalz und entsprechend die übrigen katalysierenden Salze wirken nur als Proton-Donatoren, also als „Kationsäuren“<sup>8)</sup>, analog mit anderen Säuren. Die Ursache des Zerfalls des Formamids wäre dann folgendermaßen zu formulieren:



Nach dieser Hypothese wäre es grundsätzlich gleichgültig, ob das Formamid das Proton von einer gewöhnlichen Säure oder „Kationsäure“ wie Isochinolinium-Ion erhält; entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit wäre nur das Vermögen der sauren Substanz, Protonen zu liefern. Man würde dann erwarten, daß die von verschiedenen sauren Substanzen hervorgerufene Abspaltung von Kohlenoxyd einigermaßen im Verhältnis zu den Dissoziationskonstanten in Formamid dieser Säuren stehe<sup>9)</sup>. Ein Blick auf die von Verhock<sup>8)</sup> bestimmten Dissoziationskonstanten gewöhnlicher und Kationsäuren in Formamid zeigt aber ohne weiteres, daß von einem Parallelismus der Dissoziationskonstanten und der kohlenoxydabspaltenden Wirkung nicht die Rede sein kann. So beschleunigt Pyridinium-Ion, eine schwächere Säure,  $p_K = 4.48$ , die Abspaltung von Kohlenoxyd sehr erheblich, während Anilinium-Ion, eine stärkere Säure,  $p_K = 4.10$ , bei  $100^\circ$  überhaupt nicht nachweisbar wirkt. Ein ähnliches Beispiel ist wohl auch, daß Isochinolinium-Ion, das Kation einer wenigstens in wäßriger Lösung viel stärkeren Base als

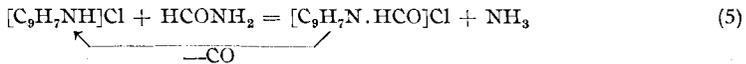
<sup>7)</sup> Magill, Ind. engin. Chem. **26**, 612 [1934].

<sup>8)</sup> Verhock, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 2577 [1937].

<sup>9)</sup> Sneathlage, Ztschr. physik. Chem. **85**, 211 [1913]; Ztschr. Elektrochem. **18**, 539 [1912].

Chinolin und damit auch eine schwächere Kationsäure als Chinolinium-Ion, die Kohlenoxydabspaltung viel stärker katalysiert als das letztgenannte Ion, welches das Kation einer schwächeren Base und damit eine stärkere Kationsäure darstellt. Die Hypothese der reinen Kationsäure-Wirkung ist daher unwahrscheinlich.

B) Eine andere Hypothese wäre, daß das am Stickstoff gebundene einsame Wasserstoffatom des Kations der Pyridinbase durch eine Art von Umamidierung gegen die Formylgruppe des Formamids ausgetauscht werden würde. Danach würde Kohlenoxydabspaltung unter Rückbildung des Basenkations erfolgen nach dem Schema 5 (Base: Isochinolin):



Acylierte Kationen von Pyridinbasen sind ja isoliert worden und haben sich als sehr reaktionsfähige Gebilde<sup>10)</sup> erwiesen, die leicht unter Bildung von gewöhnlichem Basenkation zerfallen.

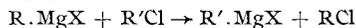
Der gefundene spezifische Einfluß struktureller Unterschiede auf die Wirkung der Salze verschiedener Basen spricht für eine Hypothese, die eine Umsetzung des Formamids mit dem Basenkation und nicht nur Anlagerung des aus der „Kationsäure“ fertig abgespaltenen Protons an das Formamid annimmt.

Die Hypothese B scheint mir aus diesen Gründen die wahrscheinlichste zu sein.

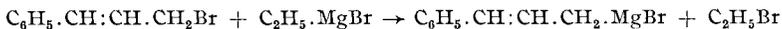
### 149. Georg Wittig und Utta Pockels: Über den Austausch von aliphatisch gebundenem Brom gegen Lithium mittels Phenyl-lithiums (III. Mittel.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 21. März 1939.)

Während Gilman und Jones<sup>1)</sup> auf Grund einer größeren Versuchsreihe zu der Feststellung kamen, daß bei magnesium-organischen Verbindungen eine doppelte Umsetzung gemäß dem Schema:

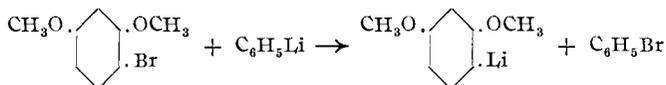


nicht erfolgt, konnte u. a. Ch. Prevost<sup>2)</sup> nachweisen, daß eine solche sehr wohl möglich ist, wie das von ihm untersuchte Beispiel:



belegen möge. Da aber das bei magnesium-organischen Verbindungen bekannte Gleichgewicht:  $2\text{R}.\text{MgX} \rightleftharpoons \text{MgR}_2 + \text{MgX}_2$  den aufzuklärenden Chemismus der doppelten Umsetzung kompliziert, so war es wünschenswert, die Reaktionen bei den eindeutig zusammengesetzten Lithium-arylen oder -alkylen zu untersuchen.

Wittig und Mitarbeiter<sup>3)</sup> beobachteten, daß der Monobrom- und Dibrom-resorcin-dimethyläther überraschend glatt ihr Halogen gegen Lithium entsprechend dem folgenden Vorgang:



<sup>10)</sup> Freudenberg u. Peters, B. **52**, 1463 [1919]; über mesomere Formen derselben: Koenigs u. Ruppelt, A. **509**, 142 [1934]; Boguslawski, C. **1937** II, 1573.

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2840 [1929].

<sup>2)</sup> Bull. Soc. chim. France **49**, 1374 [1931].

<sup>3)</sup> Wittig, Pockels u. Dröge, B. **71**, 1905 [1938]; B. **72**, 89 [1939].