

237. F. Krollpfeiffer und A. Müller: Über Phenacyl-pyridiniumverbindungen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Gießen.]

(Eingegangen am 27. Mai 1935.)

Als Zwischenprodukte der Spaltungen von Phenacyl-pyridiniumsalzen durch Alkali haben wir in verschiedenen Fällen orange-farbene, sehr reaktionsfähige Anhydro-basen isolieren können, die in wäßriger Lösung starke quartäre Basen bilden¹⁾. Die Anhydrobase aus [2-Äthylmercapto-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid geht beim Einleiten von Kohlendioxyd in ihre wäßrige Suspension unter Entfärbung durch Karbonatbildung glatt in Lösung, aus der Pikrinsäure das bei 184—185° schmelzende [2-Äthylmercapto-5-methyl-phenacyl]-pyridinium-pikrat fällt. Wegen dieser leichten Rückbildung der Pyridiniumverbindungen ist es vor Beibringung weiteren experimentellen Beweis-Materials wenig wahrscheinlich, daß bei Bildung der farbigen Anhydro-basen Sprengung des Pyridinringes stattgefunden hat, wie sie Th. Zincke und Mitarbeiter²⁾ bei der Einwirkung von Alkali auf gewisse Dinitroaryl-pyridiniumsalze nachgewiesen haben, und wie sie P. Baumgarten³⁾ für das gelbe Produkt aus *N*-Pyridinium-sulfonsäure und Alkalihydroxyden annimmt, obgleich dieses schon nach kurzem Stehen seiner wäßrigen Lösung Pyridin zurückbildet.

Für Annahme der Aufspaltung des Pyridinringes könnte vorläufig, außer der Farbigkeit, nur die Tatsache angeführt werden, daß Phenacyl-pyridiniumsalze in saurer Lösung nicht zu *N*-Alkyl-pyridiniumsalzen und den entsprechenden Benzoesäuren hydrolysieren. Charakteristisch für aus Pyridiniumsalzen erhaltene Alkaliprodukte, die als Derivate des Glutaconaldehyds aufgefaßt werden, ist aber, daß bei weiterer Spaltung der Pyridin-Stickstoff in Form einer Aminoverbindung oder Ammoniak abgespalten wird. Bei analogem Reaktionsverlauf müßten bei der Einwirkung von Alkali auf Phenacyl-pyridiniumbromid schließlich die von Gabriel⁴⁾ beschriebenen Kondensationsprodukte des ω -Amino-aceto-phenons oder Ammoniak entstehen, was aber nicht der Fall ist. Bei der Spaltung der Alkaliprodukte aus Phenacyl-pyridiniumsalzen behält der Stickstoff seinen Charakter als Pyridinium-Stickstoff bei. Nachdem neuerdings F. Kröhnke⁵⁾ die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome direkt mit Pyridinium-Stickstoff verbundener Kohlenstoffatome nachgewiesen hat, wird die leichte Abspaltbarkeit von Acylresten unter den gleichen Verhältnissen ohne weiteres verständlich. Bildung quartärer Ammoniumsalze aus Phenacylhalogeniden und tertiären Stickstoffverbindungen scheint ganz allgemein Abspaltbarkeit des Acylrestes durch Alkali zur Folge zu haben, denn auch aus Phenacyl-trimethyl-ammoniumbromid konnten E. Schmidt und H. Ruppel⁶⁾ in alkalischer Lösung Benzoesäure abspalten. Ammoniumsalz-Bildung hat also in diesem Falle die gleiche Wirkung wie die Einführung einer Nitrogruppe. Spaltungen von

1) B. **66**, 739 [1933].

2) Literatur-Zusammenstellung der einschlägigen Arbeiten Zinckes, wie auch der von W. König s. Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie Bd. II, 3. Teil, S. 785 Anmerk.

3) B. **59**, 1166 [1926].

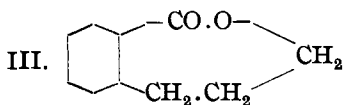
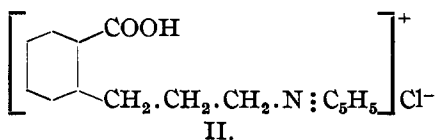
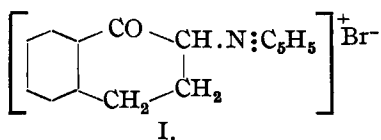
4) B. **41**, 1133 [1908].

5) B. **67**, 656 [1934].

6) Arch. Pharmaz. **238**, 321 [1900].

ω -Nitro-acetophenon führen bekanntlich immer zu Benzoesäure⁷⁾. Analoge Wirkung von quartärem Ammonium-Stickstoff und Nitrogruppe hat ja auch Vorländer⁸⁾ bei Nitrierung quartärer Phenyl-trimethyl-ammoniumsalze beobachtet. Seine bei dieser Gelegenheit geäußerten Ansichten über die Natur des Ammoniumsalz-Restes $-N(R_3).X$ erklären auch die unter dem Einfluß von Alkali leicht erfolgende Spaltung von Phenacyl-pyridiniumsalzen in *N*-Alkyl-pyridiniumhydroxyde und entsprechende Benzoesäuren. Versuche an Phenacyl-pyridiniumsalzen des allgemeinen Typs $Ar.CO.C(R).N(C_6H_5)_3.X$, bei denen die Bildung von Anhydro-basen aus nur einem Molekül des Pyridiniumhydroxyds nicht möglich ist, zeigten, daß für Eintritt der Spaltung Bildung von Anhydro-basen nicht Voraussetzung ist. Auch in diesen Fällen beobachteten wir gelbe Öle als Zwischenprodukte, die jedoch so leicht der weiteren Spaltung unterlagen, daß eine nähere Untersuchung ausgeschlossen war.

Von den untersuchten α -halogenierten cyclischen Ketonen reagierte nur das 1-Keto-2-brom-tetrahydro-naphthalin glatt unter Pyridiniumsalz-Bildung. Bei der Einwirkung von α -Brom-cyclohexanon, das ja nach Kötze⁹⁾ bereits beim Stehen Bromwasserstoff abspaltet, kam es lediglich zur Bildung von Pyridin-Hydrobromid. Ebenso reagierten 3-Brom-6-methylchromanon und das entsprechende Thioderivat hauptsächlich unter Chromon- bzw. Thio-chromon-Bildung. In dem bichromat-farbenen, krystallisierten Alkaliprodukt aus [1-Keto-2-tetrahydro-naphthyl]-pyridiniumbromid (I) liegt der Analyse nach keine Anhydro-base vor. Einwirkung von Säuren, selbst von Ammoniumchlorid-Lösung, bewirkt auch hier Rückbildung des Pyridiniumsalzes, während nach weiterer Spaltung durch Alkali



2-[*n*-Propyl- ω -pyridiniumchlorid]-benzoesäure (II) isoliert werden konnte. Letztere geht bei der Destillation im Vakuum unter Abspaltung von Pyridin-Hydrochlorid in das Lacton der 2-[ω -Oxy-*n*-propyl]-benzoesäure (III) über. Die Konstitution der hieraus gewonnenen 2-[ω -Oxy-*n*-propyl]-benzoesäure $C_6H_4(COOH)^1([CH_2]_3.OH)^2$, die bei der Destillation das Lacton zurückbildet, konnte durch Oxydation zur Hydrozimt-*o*-carbonsäure, $C_6H_4(COOH)^1([CH_2]_2.COOH)^2$, bewiesen werden. Diese entsteht besonders glatt bei der Oxydation des Alkaliproduktes aus [1-Keto-2-tetrahydro-naphthyl]-pyridiniumbromid mit Wasserstoffsperoxyd.

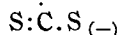
⁷⁾ A. Lucas, B. **32**, 603 [1899]. Auch auf die Spaltung des Benzyl-phenacyl-sulfons durch Alkali in Benzoesäure und Benzyl-methyl-sulfon sei verwiesen (Thomsen u. Stevens, Journ. chem. Soc. London **1932**, 69).

⁸⁾ B. **52**, 266 [1919].

⁹⁾ A. **358**, 196 [1907].

β , β -Dibrom- α -tetralon ging durch kochendes Pyridin in 2-Brom-1-naphthol über, während unter gleichen Bedingungen bei Verwendung von Dimethyl-anilin α -Naphthol gebildet wird¹⁰⁾. Das 2-Brom-1-naphthol besaß nicht die ausgesprochene Neigung zur Bildung indigoide Verbindungen, wie sie Willstätter und Schuler¹¹⁾ gelegentlich ihrer Untersuchungen über Bildung indigoide Verbindungen aus halogenierten Naphtholen vermuteten. Während sich alkalische Lösungen des 2,4-Dibrom-1-naphthols fast augenblicklich unter Abscheidung von Bis-Brom-naphthalin-Indigo zersetzen¹²⁾, konnte das 2-Brom-1-naphthol über seine alkalische Lösung gereinigt werden. Alkali-Empfindlichkeit trat erst nach Bromierung in Eisessig zum 2,4-Dibrom-1-naphthol auf.

Von den bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl und Phenylisocyanat auf Alkaliprodukte aus Phenacyl-pyridiniumsalzen entstehenden Verbindungen, die der Analyse nach durch Anlagerung in molekularem Verhältnis entstehen, haben wir vor allem die Schwefelkohlenstoff-Verbindung der Anhydro-base aus [2-Äthylmercapto-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid untersucht. Sie unterscheidet sich von den von W. Schneider und Mitarbeitern¹³⁾ beschriebenen Schwefelkohlenstoff-Verbindungen der Methylen-dihydro-cyclamine durch ihren sauren Charakter. Während die Schwefelkohlenstoff-Verbindung des *N*-Methyl- α -methylen-dihydro-pyridins weder von verd. Säuren, noch Alkalien gelöst wird, bildet sie selbst mit kalter verd. Natronlauge eine rote Lösung, aus der sie beim Ansäuern unverändert wieder ausfällt. Da nach Versuchen von Schneider¹⁴⁾ die Basen aus Pyridin-, Chinolin- und β -Picolin-Jodmethylat nicht mit Schwefelkohlenstoff reagieren, könnte die Umsetzung im vorliegenden Falle vielleicht durch die Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome der Methylengruppe bedingt sein¹⁵⁾. In diesem Falle dürften die Alkaliprodukte aus [ω , ω -Dialkyl-phenacyl]-pyridiniumbromiden nicht mit Schwefelkohlenstoff reagieren. Leider führten in dieser Richtung angestellte Versuche zu keinem eindeutigen Ergebnis, so daß für die Annahme einer Konstitutionsformel $R.CO.CH.N^{(+)}(C_6H_5)$ bzw. ihrer tautomeren Formen keine sichere



Grundlage vorhanden ist. Ganz undurchsichtig verliefen mit der Schwefelkohlenstoff-Verbindung der Anhydro-base aus [2-Äthylmercapto-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid durchgeführte Spaltversuche. Während beim Erwärmen mit Eisessig unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff das Pyridiniumsalz zurückgebildet wird, entstehen bei Einwirkung konz. Salz- oder Schwefelsäure leicht hydrolysierende Salze einer gelben Base, der nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung die Summenformel $C_{15}H_{11}ONS_2$ zukommt, und die wir im folgenden als Verbindung B

¹⁰⁾ vergl. hierzu K. v. Auwers u. E. Lämmerhirt, Reduktion und Spaltung halogener Ketone durch tertiäre Basen, B. **53**, 428 [1920].

¹¹⁾ B. **61**, 362 [1928].

¹²⁾ Th. Zincke u. G. Dahmer, A. **333**, 352, 369 [1904]; H. Franzen u. G. Stäubele, Journ. prakt. Chem. [2] **103**, 362 [1922].

¹³⁾ B. **57**, 522 [1924]; vergl. auch Rosenhauer, B. **57**, 1292 [1924] und W. König, B. **61**, 2067 [1928].

¹⁴⁾ 524. a. a. O., S.

¹⁵⁾ Über die Reaktionsfähigkeit von Ketonen des Typus $R.CH_2.CO.CH_2.R$ gegenüber Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Alkali s. H. Apitzsch, B. **38**, 2888 [1905].

bezeichnen. Am besten erhält man sie durch Kochen einer alkalischen Lösung der Schwefelkohlenstoff-Verbindung. Bei Verarbeitung von 10 g Schwefelkohlenstoff-Verbindung konnten wir 5 g Verbindung B, 2.3 g 2-Äthylmercapto-5-methyl-benzoesäure, 0.15 g amorphe, blaurote, sodaunlösliche Substanz und 0.1 g eines Pikrates vom Schmp. 151—153° isolieren. Während der Spaltung entwichen geringe Mengen Äthylmercaptan, aus dem alkalischen Filtrat von der Verbindung B beim Ansäuern beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff. *N*-Methyl-pyridiniumsalz konnte bei dieser Spaltung nicht isoliert werden. Die gleiche Verbindung B entstand neben den entsprechenden Benzoesäuren auch bei der Spaltung der Schwefelkohlenstoff-Verbindungen aus [2-Methoxy-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid und [2-Äthoxy-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid mit Alkali. Alle Bemühungen, durch Umsetzungen oder Abbau der Verbindung B näheren Einblick in ihre Konstitution zu bekommen, führten bisher zu keinem eindeutigen Ergebnis.

Beschreibung der Versuche ¹⁶⁾.

[*p*-Methoxy-(ω , ω -dimethyl-phenacyl)]-pyridiniumbromid,
 $C_6H_4(OCH_3)^4(CO.C(CH_3)(CH_3))^1.N(C_5H_5).Br.$

Das durch Bromierung in Schwefelkohlenstoff gewonnene [α -Bromisopropyl]-*p*-anisyl-keton bildet nach Umkrystallisieren aus Petroläther farblose Prismen vom Schmp. 43—44°. Bei 15—20° reagiert es nur sehr langsam mit Pyridin. Nach 7-stdg. Kochen von 10 g Brom-*p*-keton mit Pyridin, das durch mehrstdg. Kochen über Ätzkali getrocknet war, fällt Zusatz von absol. Äther aus dem erkalteten Ansatz etwa 13 g gelbliches Harz. Die ätherische Lösung enthielt neben dem überschüssigen Pyridin 0.1 g *p*-Anissäure und 0.3 g halogen-freies, stark ungesättigtes, neutrales Öl, das bei 11 mm Hg von 140—141° überging. Nach Analyse und Brom-Titration nach Mc. Ilhiney¹⁷⁾ enthielt es neben 86—87% *p*-Anisyl-isopropenylketon noch gleichzeitig durch Reduktion gebildetes gesättigtes Keton¹⁸⁾. Aus dem ausgeschiedenen Harz (Pyridiniumbromid und Pyridin-Hydrobromid) konnte durch fraktionierte Fällung mit alkohol. Pikrinsäure das [*p*-Methoxy-(ω , ω -dimethyl-phenacyl)]-pyridiniumpikrat in Form gelbbrauner Kryställchen gewonnen werden. Schmp. nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol 171—172°.

0.1329 g Sbst.: 13.6 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{22}H_{30}O_5N_4$. Ber. N 11.6. Gef. N 11.7.

Bei Verwendung von feuchtem Pyridin waren nach 7-stdg. Kochen etwa 40% des angewandten Ketons zu *p*-Anissäure gespalten.

Die wäßrige Lösung des aus 10 g Brom-*p*-keton erhaltenen Harzes schied beim Versetzen mit Natronlauge ein gelbes, sehr unbeständiges Öl aus, das beim Erhitzen in Lösung ging. Bei sofortiger Einwirkung verd. Säuren auf dieses Öl erhält man hauptsächlich *p*-Anissäure, nur ein kleiner Teil regeneriert wieder das ursprüngliche Pyridiniumsalz. Bei Aufarbeiten des erhitzten Ansatzes in der früher angegebenen Weise¹⁹⁾ konnten 2.2 g *p*-Anissäure isoliert werden. Das gebildete *N*-Isopropyl-pyridiniumsalz

¹⁶⁾ Hier nicht wiedergegebene Einzelheiten s. A. Müller, Dissertat., Gießen 1934.

¹⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **21**, 1087 [1899].

¹⁸⁾ vergl. v. Auwers u. Lämmerhirt, a. a. O.

¹⁹⁾ B. **66**, 741 [1933]

wurde als Pikrat identifiziert. Aus Alkohol gelbe Nadelchen vom Schmp. 193—194°.

0.1390 g Sbst.: 19.9 ccm N (19°, 740 mm).

$C_{14}H_{14}O_7N_4$. Ber. N 16.0. Gef. N 16.3.

Versuche mit *o*-[α -Brom-isobutyro]-*p*-thiokresol-äthyläther konnten wegen des unbefriedigenden Verlaufs der Umsetzung zwischen *p*-Thiokresol-äthyläther und Isobutrylchlorid²⁰⁾ nicht durchgeführt werden. Von der Wiedergabe der Versuche mit [*p*-Äthylmercapto-(ω,ω -dimethyl-phenacyl)]-pyridiniumbromid, [2-Äthylmercapto-5-methyl-(ω -methyl-phenacyl)]-pyridiniumbromid und [ω -Äthyl-phenacyl]-pyridiniumbromid sehen wir ab, da sie nichts wesentlich Neues boten.

[1-Keto-2-tetrahydro-naphthyl]-pyridiniumbromid (I).

Nach mehrtägigem Stehen von 15 g rohem β -Brom- α -tetralon²¹⁾ mit Pyridin hatten sich 14 g Pyridiniumsalz ausgeschieden. Bei langsamem Auskrystallisieren aus Methylalkohol-Äther farblose Krystalle vom Zers.-Pkt. 216—218°.

0.1480 g Sbst.: 6.4 ccm N (17°, 734 mm). — 0.1531 g Sbst.: 5.05 ccm n_{10} -AgNO₃.

$C_{15}H_{14}ONBr$. Ber. N 4.6, Br 26.3. Gef. N 4.9, Br 26.4.

Fällte man das Pyridiniumbromid aus der methylalkohol. Lösung mit viel Äther, so besaß das zunächst ölig ausfallende Produkt einen Zers.-Pkt. von 246—248°. Durch langsames Krystallisieren erhielt man aus dieser Substanz wieder das Pyridiniumsalz vom Zers.-Pkt. 216—218°. Der Br-Wert lag bei dem hochschmelzenden Produkt etwa 0.6% unter dem berechneten. Die aus den alkohol. Lösungen beider Salze gefällten Pikrate schmolzen von 187—188°.

Alkaliprodukt: Beim Versetzen der wäßrigen Lösung des [1-Keto-2-tetrahydro-naphthyl]-pyridiniumbromids mit verd. Natronlauge entsteht zunächst eine rote Lösung, die bald orangefarbene Blättchen ausscheidet. Durch Umkrystallisieren aus absol. Äther erhält man rote, zerriebene bichromat-farbene Blättchen, die von 75—80° unt. Zers. schmelzen. An der Luft tritt unter Abspaltung von Pyridin sehr bald Zersetzung ein. Unter Ausschluß von Sauerstoff ist die Substanz unverändert haltbar.

Die Analyse der im Stickstoffstrom und über P₂O₅ getrockneten Substanz lieferte keine konstanten Werte für C und H. Die C-Werte schwankten zwischen 73.5—74.2, die H-Werte zwischen 5.9—6.3. Gef. N 6.1.

$C_{15}H_{13}ON$ (Anhydro-base) Ber. C 80.7, H 5.9, N 6.3.

$C_{15}H_{15}O_2N$ Ber. „ 74.7, „ 6.2, „ 5.8.

Die wäßrige Lösung reagiert gegen Phenol-phthalein alkalisch. Mit verd. Säuren, selbst mit Ammoniumchlorid-Lösung wird das Pyridiniumsalz regeneriert. Die siedende wäßrige Lösung zersetzt sich in gleicher Weise wie bei der Spaltung mit Alkali. Mit siedendem Äthylalkohol trat weitgehende Zersetzung (Verharzung) ein. Nach 1/2-stdg. Sieden mit Methylalkohol war der größte Teil der Substanz nicht verändert.

Beim Stehen über P₂O₅ im Vakuum gingen die roten Kryställchen unter Verlust von Pyridin in ein schokoladenbraunes Produkt über. Der Gewichtsverlust war nach halbjährigem Stehen konstant (17.0%). Aus dem bei Luft-Zutritt unter Pyridin-Abspaltung entstehenden Zersetzungsprodukt konnte eine aus Eisessig in roten, glänzenden Blättchen krystallisierende Substanz vom Zers.-Pkt. 255° isoliert werden. Die Konstitution dieser Substanzen konnte noch nicht ermittelt werden.

²⁰⁾ v. Auwers u. Arndt, B. 42, 2707 [1909].

²¹⁾ F. Strauss, B. 54, 55 [1921]; Krollpfeiffer u. Mitarbeiter, B. 58, 1672 [1925].

Die rote Lösung aus 1 g [1-Keto-2-tetrahydro-naphthyl]-pyridiniumbromid, 30 ccm Wasser und 10 ccm 2-*n*. Natronlauge wird auf Zusatz von Perhydrol unter Abspaltung von Pyridin nach wenigen Minuten fast farblos. Nach Ansäuern konnten mit Äther 0.5 g Hydrozimt-*o*-carbon-säure isoliert werden. Schmp. nach Umkrystallisieren aus Wasser 164—166°. Diese Säure kann bequem direkt aus β -Brom- α -tetralon gewonnen werden, indem man es unter Zusatz von Pyridin mit alkalischem Wasserstoff-superoxyd behandelt.

Schwefelkohlenstoffverbindung: Aus der Lösung des Alkali-Produktes aus [1-Keto-2-tetrahydro-naphthyl]-pyridiniumbromid in Chloroform fällt Schwefelkohlenstoff ein braunes, amorphes Produkt, das beim Stehen Pyridin abspaltet. Bei einem Spaltversuch mit verd. Natronlauge erhielt man aus 2 g 1.1 g rohe 2-[*n*-Propyl- ω -pyridiniumchlorid]-benzoesäure. Die weiter unten beschriebene Verbindung B wurde nicht gebildet.

2-[*n*-Propyl- ω -pyridiniumchlorid]-benzoesäure (II).

Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen des aus 5 g [1-Keto-tetrahydro-naphthyl]-pyridiniumbromid erhaltenen Alkaliproduktes mit 50 ccm 2-*n*. Natronlauge konnten dem nach Neutralisieren mit Salzsäure erhaltenen Eindampfrückstand durch absol. Alkohol etwa 5 g 2-[*n*-Propyl- ω -pyridiniumchlorid]-benzoesäure entzogen werden. Aus alkohol. Lösung fällt Äther die Verbindung zunächst ölig. Farblose Kryställchen, die aus der Luft sehr leicht Wasser aufnehmen und, frisch bereitet, bei 58—59° schmelzen.

Zur Analyse kam ein über das Pikrat gereinigtes Produkt. 0.1551 g Sbst.: 7.1 ccm N (21°, 741 mm). — 0.1531 g Sbst.: 0.0795 g AgCl.

$C_{18}H_{16}O_2NCl$. Ber. N 5.1, Cl 12.8. Gef. N 5.2, Cl 12.8.

Pikrat: Aus alkohol. Lösung des Chlorids gefällt. Gelbe Nadelchen aus Alkohol oder Aceton, die nach vorhergehendem Sintern von 138—140° schmelzen.

0.1351 g Sbst.: 0.2656 g CO₂, 0.0479 g H₂O. — 0.1184 g Sbst.: 12.7 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{21}H_{18}O_2N_4$. Ber. C 53.6, H 3.9, N 11.9.
Gef. „ 53.6, „ 4.0, „ 12.2.

2-[ω -Oxy-*n*-propyl]-benzoesäure und Lacton (III).

Das bei der Vakuum-Destillation von 20 g 2-[*n*-Propyl- ω -pyridiniumchlorid]-benzoesäure übergegangene, erstarrte Öl wurde durch Verreiben mit Wasser von Pyridin-Hydrochlorid befreit und der in kalter verd. Natronlauge unlösliche Rückstand aus Petroläther umkrystallisiert. Farblose, stark glänzende Blättchen, die bei sehr langsamem Erhitzen von 54—56° schmolzen. Ausbeute 4 g.

0.1059 g Sbst.: 0.2877 g CO₂, 0.0605 g H₂O.

$C_{10}H_{10}O_2$. Ber. C 74.0, H 6.2. Gef. C 74.1, H 6.4.

2 g rohes Lacton verseifte man durch 10 Min. langes Kochen mit verd. Natronlauge zur Oxyssäure. Diese konnte nach Ansäuern der alkalischen Lösung und Aufnehmen mit Äther in einer Ausbeute von 2 g gewonnen werden. Aus Benzol farblose Nadelchen vom Schmp. 70—71°.

0.1090 g Sbst.: 0.2662 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.6, H 6.7. Gef. C 66.6, H 7.1.

Bei der Vakuum-Destillation geht die Säure fast unverändert über. Bei Erhitzen unter gewöhnlichem Druck bildet sie das Lacton zurück. Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung entstand Hydrozimt-*o*-carbonsäure.

β, β-Dibrom-α-tetralon.

7.3 g α-Tetralon gaben bei Bromierung mit der 4 Äquiv. entsprechenden Menge Brom in Schwefelkohlenstoff 11 g Dibrom-tetralon. Aus Methylalkohol farblose Krystalle vom Schmp. 59—60°.

0.1998 g Sbst.: 0.2468 g AgBr.

$C_{10}H_8OBr_2$. Ber. Br 52.6. Gef. Br 52.6.

Aufarbeitung eines 1 Stde. zum Sieden erhitzten Ansatzes von 8 g Dibrom-tetralon und 50 g Dimethyl-anilin nach der vom Erstgenannten und Schäfer²²⁾ für das Brom-tetralon gegebenen Vorschrift lieferte 3 g halogen-freies α-Naphthol. Bei Anwendung von Pyridin erhielten wir aus 3 g Dibrom-tetralon 1.2 g rohes 2-Brom-1-naphthol, das nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden konnte. Es wurde deshalb in verd. Natronlauge gelöst und nach Ausäthern dieser Lösung wieder gefällt. Nach mehrmaliger Destillation im Vakuum schmolz das Präparat von 43—46°. Eine Brom-Bestimmung fiel 1% zu niedrig aus, was durch beigemengtes α-Naphthol bedingt sein könnte. Weiter-bromierung in Eisessig führte zum 2.4-Dibrom-1-naphthol vom Schmp. 107—108°.

Schwefelkohlenstoff-Verbindungen und deren Spaltung.

Schwefelkohlenstoff-Verbindung der Anhydrobase aus 2-Äthylmercapto-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid: Aus einer Lösung von 1 g Anhydrobase in 15 ccm Chloroform hatten sich nach Versetzen mit 10 ccm Schwefelkohlenstoff nach kurzer Zeit 0.9 g rote Kryställchen abgeschieden. Sie sind praktisch unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, geben aber mit verd. Natronlauge eine rote Lösung. Säuren fällen hieraus die unveränderte Verbindung in Form eines gelbbraunen Niederschlags. Erst beim Kochen der alkalischen Lösung tritt Zersetzung ein. Schmp. 118—119° nach Sintern.

0.2260 g Sbst.: 0.4864 g CO₂, 0.0989 g H₂O. — 0.1592 g Sbst.: 5.6 ccm N (17°, 748 mm).
— 0.1249 g Sbst.: 0.2523 g BaSO₄.

$C_{16}H_{17}ONS$, CS₂. Ber. C 58.7, H 4.9, N 4.0, S 27.7.

Gef. „ 58.7, „ 4.9, „ 4.0, „ 27.8.

Siedender Eisessig regeneriert in kürzester Zeit unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff das Pyridiniumsalz. Beim Lösen in konz. Schwefelsäure entweichen unter Erwärmung Schwefelwasserstoff und schweflige Säure. Nach Zusatz von Eis scheidet sich das orangefarbene Sulfat der Verbindung B aus. Konz. Salzsäure löst in kurzer Zeit mit tieferer Farbe. Bei gelindem Erwärmen erfolgt lebhafte Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung orangefarbener, glänzender Blättchen, die schon durch die Luft-Feuchtigkeit zur Verbindung B hydrolysieren. Diese krystallisiert

²²⁾ B. 56, 625 [1923].

aus viel Methylalkohol in hellgelben, verfilzten Nadeln, die sich bei nicht zu langsamem Erhitzen bei 285° zersetzen.

0.0405 g Sbst.: 0.0934 g CO₂, 0.0140 g H₂O. — 0.1410 g Sbst.: 6.35 ccm N (20°, 737 mm). — 0.1054 g Sbst.: 0.1726 g BaSO₄.

C₁₅H₁₁ONS₂. Ber. C 63.1, H 3.9, N 4.9, S 22.5.

Gef. „ 62.9, „ 3.9, „ 5.1, „ 22.5.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung in Pyridin ergab die Werte 276 und 273, ber. 285.

Zum gleichen Produkt führte die Spaltung durch Alkali. Die zunächst dunkelrote Lösung von 10 g Schwefelkohlenstoff-Verbindung in 250 ccm 2-*n*. Natronlauge schied beim Kochen unter Auftreten des Geruches von Äthylmercaptan, das in sehr geringen Mengen als Quecksilber-äthylmercaptid abgeschieden und identifiziert werden konnte, bei vollständiger Spaltung 5 g Verbindung B in Form gelber, seidenglänzender Nadeln ab. Beim Ansäuern des Filtrats hiervon mit verd. Salzsäure fielen unter Entweichen beträchtlicher Mengen Schwefelwasserstoff 2.3 g violettgefärbter Säure aus, die bei Behandlung mit Sodalösung 0.15 g farbiger vorläufig nicht näher untersuchter Substanz hinterließ und im übrigen mit der 2-Äthylmercapto-5-methyl-benzoesäure identisch war. *N*-Methyl-pyridiniumsalz konnte bei der weiteren Aufarbeitung nicht isoliert werden. Man erhielt zwar 0.6 g eines Salzgemisches, aus dem durch fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure und weiteres Umkrystallisieren schließlich geringe Mengen eines von 151—153° schmelzenden Pikrates isoliert werden konnten, dessen nähere Untersuchung aber noch aussteht.

Die Schwefelkohlenstoff-Verbindung des Alkaliproduktes aus Phenacyl-pyridiniumbromid war wenig charakteristisch, spaltete beim Stehen an der Luft Pyridin ab, und bildete bei Spaltung in alkalischer Lösung, neben harzigen Produkten, in der Hauptsache Benzoesäure und Schwefelwasserstoff, ohne daß es dabei zur Abscheidung der Verbindung B kam. Wohl aber bildete sich letztere bei der alkalischen Spaltung der Schwefelkohlenstoff-Verbindungen der Alkaliprodukte aus [2-Methoxy-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid und [2-Äthoxy-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid.

Nach kurzem Stehen einer Auflösung von 3 g nach K. Schneider²³⁾ gewonnenem *o*-[ω-Brom-aceto]-*p*-kresolmethyläther in Pyridin schieden sich 3 g Pyridiniumsalz aus. Aus Methylalkohol-Äther farblose, verfilzte Nadeln, die nach vorhergehendem Sintern und Dunkelfärbung von 198—199° schmelzen.

0.1395 g Sbst.: 5.5 ccm N (18°, 745 mm). — 0.1900 g Sbst.: 5.91 ccm *n*₁₀-AgNO₃.

C₁₅H₁₆O₂NBr. Ber. N 4.4, Br 24.8. Gef. N 4.5, Br 24.9.

Nur aus konzentrierten Lösungen dieses Pyridiniumsalzes fiel das leicht zersetzliche Alkaliprodukt. Die bei der Spaltung mit Alkali erhaltene 2-Methoxy-5-methyl-benzoesäure besaß den von Gattermann²⁴⁾ angegebenen Schmp. 69°. Die Schwefelkohlenstoff-Verbindung des

²³⁾ Dissertat., Marburg 1927, S. 37.

²⁴⁾ A. 244, 66 [1888].

bei 0° gefällten, sofort in Chloroform aufgenommenen Alkaliproduktes bildet rote Kryställchen vom Zers.-Pkt. 117—119°.

0.0363 g Sbst.: 0.0805 g CO₂, 0.0168 g H₂O. — 0.0959 g Sbst.: 4.15 ccm N (25°, 735 mm). — 0.2139 g Sbst.: 0.3173 g BaSO₄.

C₁₅H₁₈O₂N, CS₂. Ber. C 60.5, H 4.8, N 4.4, S 20.2.

Gef. „ 60.5, „ 5.2, „ 4.8, „ 20.4.

Nach 1/2-stdg. Sieden der natronalkalischen Lösung von 0.8 g dieser Schwefelkohlenstoff-Verbindung hatten sich 0.3 g der bereits beschriebenen Verbindung B vom Zers.-Pkt. 285° abgeschieden. Außerdem konnten noch 0.25 g 2-Methoxy-5-methyl-benzoesäure isoliert werden.

Die Bromierung von 4.5 g *o*-Aceto-*p*-kresoläthyläther²⁵⁾ in Schwefelkohlenstoff ergab 5.5 g *o*-[ω-Bromaceto]-*p*-kresoläthyläther. Aus Benzol-Petroläther farblose Krystalle vom Schmp. 107—108°. 1.5 g bildeten mit der gleichen Menge Pyridin sofort 1.7 g [2-Äthoxy-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid. Farblose Nadeln aus Alkohol-Äther, die nach vorübergehendem Sintern und Braunfärbung von 201—203° schmelzen.

0.0877 g Sbst.: 3.4 ccm N (27°, 746 mm). — 0.1021 g Sbst.: 3.03 ccm n/10-AgNO₃.

C₁₈H₁₈O₂NBr. Ber. N 4.2, Br 23.8. Gef. N 4.3, Br 23.7

Alkaliprodukt: Leicht zersetzliches braunes Öl. Bei der Spaltung mit Alkali gaben 3 g Pyridiniumsalz 1.6 g 2-Äthoxy-5-methyl-benzoesäure. Schmp. 45—46°.

0.0945 g Sbst.: 0.2309 g CO₂, 0.0571 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃. Ber. C 66.6, H 6.7. Gef. C 66.6, H 6.8.

Bei der Spaltung von 0.35 g Schwefelkohlenstoff-Verbindung aus [2-Äthoxy-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid mit Alkali erhielten wir 0.15 g Verbindung B vom Zers.-Pkt. 285° und 0.12 g 2-Äthoxy-5-methyl-benzoesäure.

238. Fritz Kröhnke: Über Enol-Betaine (I. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 27. Mai 1935.)

Von den Phenol-Betainen sind zahlreiche Vertreter beschrieben, während Enol-Betaine bisher so gut wie unbekannt sind. Mit ihrem Auftreten ist da zu rechnen, wo in einem Molekül gleichzeitig eine enolisierbare Gruppe und quartärer Stickstoff vorliegen. Dies ist der Fall bei den Salzen, die bei der Einwirkung von ω-halogenierten Acetonen, Acetophenonen und ähnlichen Verbindungen auf tertiäre Basen, besonders Pyridin, die Picoline, Chinolin und Isochinolin, erhalten werden und deren systematisches Studium begonnen ist¹⁾.

Bei der Einwirkung alkalischer Mittel auf diese Salze wurde eine als „Säure-Spaltung“ bezeichnete Hydrolyse beobachtet, deren Resultat für die Pyridiniumsalze die Gleichung (1) wiedergibt:



²⁵⁾ Stadnikoff u. Baryschewa, B. **61**, 1999 [1928].

¹⁾ F. Kröhnke, B. **66**, 604, 1386 [1933], **67**, 656 [1934].