

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:

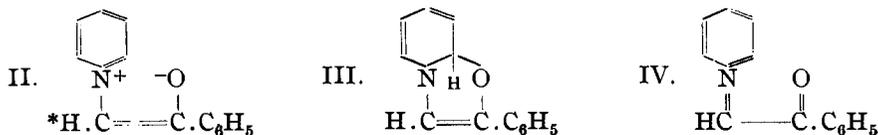


²⁵⁾ Stadnikoff u. Baryschewa, B. **61**, 1999 [1928].

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

Zwischenprodukte dieser Einwirkung waren gelbe bis rote, zum Teil krystallisierte Verbindungen, deren Isolierung, wie nunmehr gefunden wurde, leichter gelingt, wenn man nicht Alkalilauge, sondern Alkalicarbonat verwendet, das die „Säure-Spaltung“ bei 15—20° nur sehr langsam bewirkt. In vielen Fällen sind die so erhaltenen basischen Verbindungen gut krystallisiert; die aus Pyridiniumsalzen sind als Hydrate gelb, wasser-frei orange, die aus Chinoliniumsalzen schön rot, getrocknet violett, und besonders leicht veränderlich, die aus Isochinoliniumsalzen meist orangerot und recht stabil. Durch bestimmte konstitutionelle Ursachen kann die Farbe solcher Verbindungen noch vertieft werden: die Basen aus Desyl-chinolinium- und -isochinoliniumsalzen sind als Hydrate violett bis blau, getrocknet fast schwarz. Sie lösen sich meist gut in vielen organischen Mitteln und sind — besonders die aus Pyridiniumsalzen — sehr reaktionsfähig. Bei den letztgenannten äußert sich das auch in ihrer Unbeständigkeit gegen Luft — bereits nach wenigen Tagen beginnen sie sich unter Pyridin-Geruch zu zersetzen, während sie im Vakuum über Phosphor-pentoxyd wochenlang fast unverändert haltbar sind — und in ihrer Neigung, Molekülverbindungen zu bilden. Säuren führen sofort zu den farblosen Phenacyl- usw. -salzen zurück, so daß in ihnen, wie schon früher festgestellt, der Phenacylrest noch am Stickstoff sitzt; einige sind recht starke Basen, deren Benzoate alkalisch reagieren; diese Basen machen Ammoniak aus Ammoniumsalzen frei und werden selbst von Kohlensäure farblos gelöst; bei der obigen Darstellungsweise — Fällungen mit Alkalicarbonat — wird daher ein Teil als Carbonat in Lösung bleiben.

Die Analyse zeigt nun, daß nicht etwa Carbinol-Basen im Sinne H. Deckers vorliegen, sondern um 1 Mol. Wasser ärmere Verbindungen. Von vornherein wird man eine Beteiligung der enolisierbaren Phenacyl- — allgemeinen Aalkyl-gruppe — annehmen: sie ist es, die das abweichende Verhalten zu Alkali gegenüber den Alkyl-cyclammoniumsalzen bedingt; ist die Ketogruppe oximiert, so bildet Alkalicarbonat auch keine farbige Base. Da ferner in den Basen monomolekulare Stoffe vorliegen, wie ihr leichter Übergang in die Ausgangs-Stoffe beweist, so können für ihre Konstitution wohl nur 3 Annahmen gemacht werden, die für die Base aus Phenacyl-pyridiniumbromid in den Formeln II bis IV zum Ausdruck kommen:

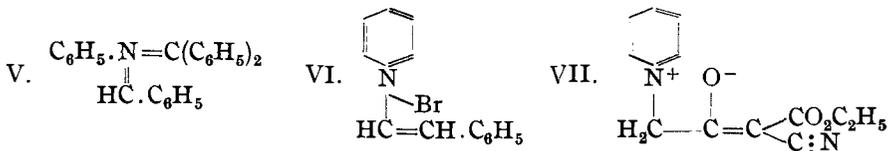


Hier ist hervorzuheben, daß Formeln gemäß II und III kurz nach Erscheinen meiner ersten Mitteilung über diesen Gegenstand von F. Kroilpfeiffer und A. Müller²⁾ unter Hinweis auf andere Möglichkeiten zur Wahl gestellt worden sind für die gelbrote Base aus [2-Äthylmercapto-5-methylphenacyl]-pyridiniumbromid, die sie als „Anhydro-Base“ erkannten. Nun scheidet zunächst Formel III aus, da sie die intensive Farbe dieser Verbindungen nicht zu erklären vermag, und da sicher nicht 3-wertiger Stickstoff vorliegt. Recht unwahrscheinlich ist auch von vornherein Formel IV, die die Basen als Nitrene erscheinen läßt, die ebenfalls gelbe bis rote Verbindungen

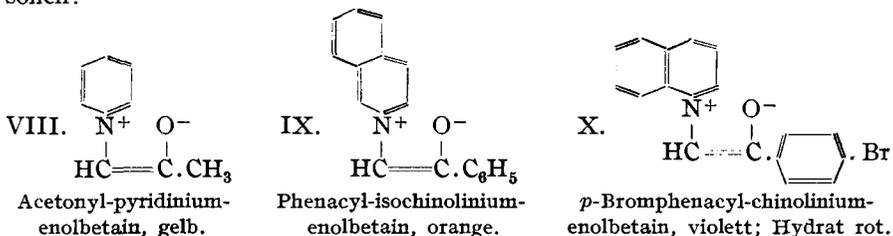
²⁾ B. 66, 739 [1933].

darstellen³⁾. Es wäre merkwürdig, warum dann nicht auch etwa aus Allyl-cyclammoniumsalzen, die, wie nächstens gezeigt werden soll, eine stark aktivierte Methylengruppe besitzen, derartige farbige Verbindungen entstehen. Die Eigenschaften der Nitrene, insbesondere das Verhalten gegen Säuren und ihre Destillierbarkeit, weichen von denen der in Rede stehenden Basen völlig ab, die, wie erwähnt, zum Teil stark alkalisch reagieren und charakteristische Farbreaktionen zeigen, die wiederum den Nitrenen, jedenfalls dem zum Vergleich herangezogenen Triphenyl-*N*-phenyl-nitren (V), abgehen.

Formel II läßt die farbigen Basen als Enolbetaine erscheinen, und es fragt sich, wie weit eine solche Formulierung mit den Tatsachen übereinstimmt. Es liegt in II ein System konjugierter Doppelbindungen vor, das aber für die intensive Farbe nicht ohne weiteres verantwortlich gemacht werden kann, denn auch die nicht isolierte Base aus Acetyl-pyridiniumsalz ist rein gelb; bekanntlich ist Stilben farblos, desgleichen das vielleicht noch eher vergleichbare Benzal-anilin. Es war wenig wahrscheinlich, daß der Ersatz des 3-wertigen Stickstoffs in letzterem durch 5-wertigen eine bedeutende Farbvertiefung hervorrufen würde. Tatsächlich ist das Styryl-pyridiniumbromid (VI), das mein Mitarbeiter, Hr. Joh. Wolff, erhalten hat, nur schwach gelb. Nun ist aber auch nicht etwa die Farbe eine charakteristische Eigenschaft der Enolbetain-Gruppierung, denn die wohl einzige vergleichbare Verbindung, das Enolbetain aus Acetyl-cyan-essigsäure-äthylester (VII) von E. Benary⁴⁾, ist farblos.



Es zeigt sich also, daß an sich weder die konjugierten Doppelbindungen, noch die Enolbetain-Natur die Farbe allein zu erklären vermögen. Aber die Verhältnisse liegen hier wohl ähnlich wie bei gewissen substituierten Stilbenen, die dann farbig sind, wenn der eine Benzolkern Auxochrome, der andere Anti-auxochrome trägt⁵⁾. Danach ist die koordinative Unge-sättigtheit im Zusammenhang mit der polarisierten Doppelbindung die Ursache für die Farbigkeit der Basen aus Alkyl-cyclammoniumsalzen, die also gemäß den Formeln VIII—X als Enolbetaine formuliert werden sollen:



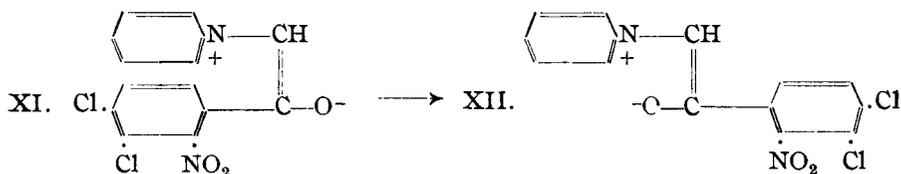
³⁾ H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* **2**, 554 [1919].

⁴⁾ B. **41**, 2400 [1908]; dort, entsprechend den damaligen Anschauungen, mit Sauerstoff-Ring formuliert. Ich verdanke den Hinweis auf diese Stelle Hrn. Prof. H. Leuchs.

⁵⁾ R. Wizinger, „Organische Farbstoffe“, 1933, u. zw. S. 46.

Daß eine Äthylen-Doppelbindung vorliegt, bestätigt ein experimenteller Befund: es gelingt, zwei isomere [2-Nitro-3.4-dichlorphenacyl]-pyridinium-enolbetaine zu erhalten. Bei tiefer Temperatur mit verd. Carbonatlösung erhält man orange Blättchen, die getrocknet haltbar sind, feucht aber rasch in citronengelbe Nadeln übergehen, denen die gleiche Formel zukommt; beide enthalten kein Krystallwasser. Es dürfte sich deshalb um *cis*, *trans*-Isomerie handeln, verursacht durch die Äthylen-Doppelbindung der Enol-Betaine. Der Fall ist vielleicht auch deswegen bemerkenswert, weil hier beide Isomeren farbig sind, während in den von Dufraisse studierten Fällen von *cis*, *trans*-Isomerie meines Wissens nur eines der beiden Isomeren Farbe hat⁶⁾.

Die gemäß den Formeln XI und XII getroffene Zuteilung ist wohl die wahrscheinlichste:



cis-Form, orange Blättchen, labil.

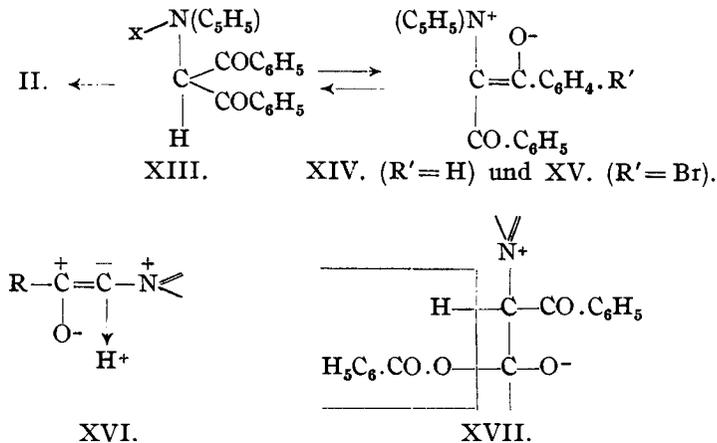
trans-Form, citronengelbe Nadeln, stabil.

Auch hier ist also das intensiver farbige Isomere das labile.

Von den Reaktionen der Enolbetaine wurde bisher die mit Säureanhydriden näher untersucht. Es war erwartet worden, daß dabei Salze *O*-acylierter Verbindungen entstehen würden. Überraschenderweise führte aber Benzoesäure-anhydrid in Chloroform das Phenacyl-pyridinium-enolbetain (II) schon in der Kälte momentan in das *C*-Benzoyl-Derivat über, denn dieselbe Verbindung ließ sich auf einem anderen Wege synthetisieren: Dibenzoyl-brom-methan bildet mit überschüssigem Pyridin in Benzol bei 20° nicht das [Dibenzoyl-methyl]-pyridiniumsalz (XIII bzw. Enol-Form), sondern unter dem Einfluß der tertiären Base wird HBr abgespalten, und es fällt ein benzoiliertes Enolbetain (XIV), über dessen Konstitution danach wohl kein Zweifel bestehen kann, neben Pyridin-Hydrobromid aus. Die Trennung gelingt leicht und vollständig durch kaltes Wasser: die zurückbleibenden gelben Krystalle bilden aus Alkohol + Äther gelbe Prismen, die nach Schmp. und Misch-Schmp. mit dem Körper aus Phenacyl-pyridinium-enolbetain (II) und Benzoesäure-anhydrid identisch sind. Bei dem letzteren Vorgang ist also das in Formel II mit einem * bezeichnete H-Atom an ein Carbonyl des Säure-anhydrids abgegeben worden, worauf dann in bekannter Weise Benzoesäure abgespalten wurde. Nicht nur dieser Verlauf der Reaktion, sondern auch die Leichtigkeit, mit der sie sich vollzieht, sind erstaunlich, um so mehr, als an einer Doppelbindung stehende H-Atome allgemein als reaktions-träge gelten. Daß es hier anders ist, wird seinen Grund haben in der starken

⁶⁾ C. Dufraisse, Compt. rend. Acad. Sciences 158, 1691 [1914], 170, 1262 [1920].

Polarisierung dieser =C—H-Bindung, wie sie durch die Formel XVI zum Ausdruck kommt:



Als andere Erklärungs-Möglichkeit kann allenfalls noch Anlagerung des Säure-anhydrids an die Doppelbindung zu XVII mit folgender Abspaltung von Benzoesäure in Betracht gezogen werden. Ob auch andere Carbonyl- usw. -gruppen analog wie Säure-anhydride mit Enolbetainen reagieren, wird noch zu prüfen sein. — Beim Umsatz von Phenacyl- α -picolinium- und -isochinolinium-enolbetain (IX) mit Benzoesäure-anhydrid entstehen ebenfalls gelbe Benzoyl-enolbetaine. Mit Mineralsäuren liefern sie in der Kälte die erwarteten farblosen, sauer reagierenden [Dibenzoyl-methyl]-pyridinium- usw. -salze (z. B. XIII). Diese zeigen, wie vorauszusehen, ebenfalls die „Säure-Spaltung“ der Phenacyl-cyclammoniumsalze, und zwar schon in saurer Lösung und wohl bereits durch heißes Wasser. Sind die beiden sauren Reste verschieden, wie bei dem Einwirkungsprodukt von Benzoesäure-anhydrid auf *p*-Bromphenacyl-pyridinium-enolbetain (XV), so wird, wie der Versuch zeigt, hauptsächlich der schwerere Rest, hier also der *p*-Brom-benzoyl-Rest, abgespalten. Gegen Alkalicarbonat-Lösung ist die Beständigkeit der Salze des Typus XIII immerhin so groß, daß sie sich in der Wärme damit in die Benzoyl-enolbetaine XIV bzw. deren Dihydrate, zurückverwandeln lassen. Während der chemische Charakter der Enolbetaine meist wesentlich durch ihre Basen-Natur bestimmt wird, zeigen die neutral reagierenden Benzoyl-enolbetaine wahre Betain-Natur.

Eine weitere, besonders auffallende Eigenschaft der Enolbetaine ist die, Molekülverbindungen zu bilden. Das zeigt sich bei einigen schon bei der Darstellung: Versetzt man eine wäßrige Lösung des Phenacyl-pyridiniumbromids mit Kaliumcarbonat-Lösung, so fällt nicht das einfache, der Formel II entsprechende Enolbetain aus, sondern ein orange gefärbtes Öl, das allmählich zu gelbroten Blättchen krystallisiert; diese erweisen sich als Molekülverbindung von der etwas ungewöhnlichen Zusammensetzung: 3 Mol. Enolbetain + 1 Mol. Bromid + 2 oder 3 Mol. Hydratwasser; das gleiche Molekül-Verhältnis 3 : 1 zeigen mehrere andere Carbonat-Fällungen von Phenacyl-pyridiniumsalzen. Diese Molekülverbindungen werden zum Teil schon durch organische Lösungsmittel unter Abscheidung des Bromids zersetzt.

Viel auffallender sind die Farbreaktionen mit Chinonen. Versetzt man die auf etwa 1 : 10000 verdünnte Lösung irgendeines Acalkyl-pyridinium- oder -picoliniumsalzes in Wasser mit einer Lösung von Chloranil in Chloroform (1 : 1000), fügt einen Tropfen 1-*n*. Carbonat-Lösung hinzu und schüttelt um, so färbt sich das Chloroform intensiv und bleibend grün. Unter gleichen Bedingungen erhält man mit Acalkyl-chinoliniumsalzen eine blaue und mit -isochinoliniumsalzen eine erst grüne, dann braune Färbung, so daß diese „Chloranil-Reaktion“ eine Entscheidung über das vorliegende Ringsystem erlaubt; sie übertrifft an Empfindlichkeit (bis 1 : 200000) und Beständigkeit bei weitem die hier ebenfalls anwendbare Reaktion mit Nitroprussidnatrium und Alkali, die ja auch von Aceton, Acetophenon usw. gegeben wird. Ähnlich empfindlich reagieren Bromanil und 2.3-Dichlor- α -naphthochinon. Auch nicht halogenierte Chinone zeigen Farbreaktionen, doch sind die Färbungen, die besonders bei *p*-Chinon, Toluchinon und α -Naphthochinon durch ihren merkwürdigen Wechsel in wäßrig-alkohol. Lösung auffallen, meist wenig beständig. Anthrachinon und halogenierte Anthrachinone reagieren nicht, ebensowenig *o*-Chinone und 1.2-Diketone, wohl aber zum Beispiel das 1.1.3.4-Tetrachlor-2-keto-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin und zwar sehr ähnlich wie Chloranil.

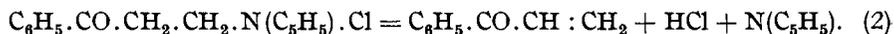
Eine zweite Klasse von Reagenzien, die intensiv gefärbte Molekülverbindungen geben, sind die aromatischen Polynitroverbindungen. Die Reaktion mit ihnen wird ebenso wie die mit Chloranil ausgeführt. Das Pikrylchlorid gestattet den empfindlichsten Nachweis von Acalkyl-cyclammoniumsalzen überhaupt; die damit auftretende Violettfärbung ist noch bei 1 : 500000 wahrnehmbar. Ähnlich, aber durchweg schwächer, reagieren andere aromatische Nitroverbindungen, wie 2.4-Dinitro-chlorbenzol, Trinitro-benzol, die Mono-, Di- und Trinitro-benzaldehyde und zwar unter Rot- oder Braunfärbung des Chloroforms.

Unter ähnlichen Farberscheinungen, aber meist nur mit Acalkyl-pyridiniumsalzen reagieren noch solche Verbindungen, die die Gruppierung $-\text{CO}-\text{C}(\text{Hlg}) < \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix}$ aufweisen, falls mindestens einer der Reste R oder R' elektronegativer ist, so z. B. Desylbromid, ω, ω -Dibrom-acetophenon, Dibenzoyl-brom-methan, Bromal, Benzophenon-chlorid und schließlich solche, die stark gehäufte elektronegative Reste tragen, wie Chlorpikrin, Bromoform, Jodoform, Heptachlor-propan und Triphenyl-chlor-methan. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang noch das Verhalten von Jod selbst, von dem ein Atom pro Mol. Pyridinsalz tiefe, braunstichige Grünfärbung des Chloroforms hervorruft, während ein weiteres Atom sofortigen Farbumschlag in braunrot bewirkt.

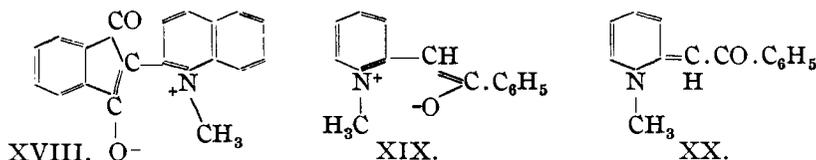
Die Ursache dieser so mannigfaltigen Farbreaktionen beruht in den meisten, aber wohl nicht in allen, Fällen auf der Bildung von Molekülverbindungen; sie wurden in mehreren Fällen, ohne daß es zunächst angestrebt worden wäre, isoliert als tieffarbige, oft schwarze, Krystalle von metallischem Oberflächenglanz, die teilweise schon durch Lösungsmittel zerlegt werden können. Für das Zustandekommen der Farbreaktionen ist das bereits bei der Säure-anhydrid-Reaktion als sehr reaktionsfähig erkannte Wasserstoffatom (vergl. Formel II) notwendig. Ist es durch andere Reste substituiert, sei es durch Brom, Methyl, Phenyl oder Benzoyl, so tritt zwar normale Enolbetainbildung, aber keine Farbreaktion ein. Daher zeigen auch die erwähnten

benzoylierten Enolbetaine keine Farbreaktion, ebenso nicht das Methylchinophthalon, das zweifellos als Enolbetain (XVIII) vorliegt⁷⁾. Auch saure Substitution im Pyridinkern erschwert das Zustandekommen von farbigen Molekülverbindungen (Phenacyl-2-chlor-pyridiniumbromid) oder macht es ganz unmöglich (Phenacyl-3-nitro-pyridiniumbromid).

Die Auffindung der farbigen Enolbetaine läßt die Frage aufwerfen, ob nicht auch in konstitutionell ähnlichen Fällen Enolbetaine auftreten. Deshalb wurde das nächst höhere Homologe des Phenacyl-pyridiniumbromids, das Propiophenonyl-pyridiniumchlorid⁸⁾, nach dieser Richtung untersucht; das zu erwartende Enolbetain daraus hätte wohl farblos sein müssen. In Wirklichkeit aber trat bei der Alkalizugabe ein äußerst stechender Geruch auf, der schon einen andersartigen Verlauf der Einwirkung vermuten ließ. Es stellte sich heraus (A. Schulze), daß ein momentaner Zerfall in Vinylphenyl-keton und Pyridin eintritt (Gleichung (2)):



Entsprechende Reaktionen an Ammoniumsalzen haben bekanntlich Schäfer und Tollens⁹⁾ aufgefunden. Höhere Homologe, die für den erstrebten Zweck günstigere Verhältnisse versprechen, sind präparativ etwas schwierig zugänglich und noch nicht untersucht. Dagegen wurden mit dem 2-Phenacyl-pyridin, das übrigens in fester Form zweifellos als Enol vorliegt, da sonst seine gelbe Farbe nicht zu verstehen wäre, Versuche unternommen. Sein farbloses Jodmethylat liefert in wäßriger Lösung mit Kaliumcarbonat tatsächlich eine gut kristallisierte, tiefgelbe, beständige „Anhydrobase“; gewisse Beobachtungen an ihr machen es aber wahrscheinlich, daß sie kein Enolbetain (XIX) ist, sondern daß die Wasser-Abspaltung zu XX geführt hat, in ähnlicher Weise wie beim 2-Benzyl-pyridin-Jodmethylat¹⁰⁾:



Das 2-Phenacyl-pyridin-Jodmethylat gibt die Chloranil- und die Pikrylchlorid-Reaktion, aber mit dem Unterschied gegenüber den bisher genannten Fällen, daß die größte Intensität erst nach längerem Stehen erreicht wird. Vielleicht darf hieraus geschlossen werden, daß in Lösung Gleichgewichte vorliegen, und daß die die Farbreaktionen verursachende Form durch das Chloranil bzw. Pikrylchlorid „abgefangen“ wird. Ebenso ist möglicherweise die Chloranil- und die Pikrylchlorid-Reaktion des Triphenylphenacylphosphoniumbromids zu deuten, das mit den genannten Reagenzien langsam zunehmend blau bzw. rot wird. Diese Phosphoniumverbindung zeigt übrigens keine „Säure-Spaltung“ mit Alkali; allerdings ist die Phosphoniumbase in Wasser so gut wie unlöslich.

⁷⁾ R. Kuhn, *Naturwiss.* **1932**, 621; R. Kuhn u. F. Bär, *A.* **516**, 155 [1935].

⁸⁾ *B.* **66**, 610 [1933].

⁹⁾ *B.* **39**, 2187 [1906]; Mannich u. Abdullah, *B.* **68**, 115 [1935].

¹⁰⁾ H. Decker, *B.* **38**, 2493 [1905], u. zw. S. 2497.

Mit Chloranil und mit Pikrylchlorid reagieren nun auch solche nicht cyclischen Ammoniums Salze, die in ihrem Molekül eine enolisierbare Gruppe und gleichzeitig quartären Stickstoff enthalten, wie Triäthyl-phenacyl-ammoniumbromid, Diphenacyl-piperidiniumbromid (aber nicht Phenacyl-piperidinium-Hydrobromid) und Phenacyl-urotropium-bromid, obgleich nicht sehr stark. Vielleicht sind hier die Enolbetain-Formen weniger begünstigt, da sich bei ihnen nicht, wie bei den farbigen Enolbetainen, fortlaufend konjugierte Doppelbindungen herausbilden können.

Indessen dürfen Schlüsse aus derartigen Farbreaktionen einstweilen nicht zu hoch bewertet werden. Denn abgesehen davon, daß nicht sicher feststeht, ob sie von den Enolbetainen selbst oder von Formen, in die sie unter den Bedingungen der Reaktion leicht übergehen können, hervorgerufen werden, zeigen auch solche *N*-Alkyl-cyclammoniums Salze, die im Kern alkyliert sind, ganz ähnliche Farbreaktionen: auch α - und β -Picolin-Brommethylat und die Allyl-picoliniumbromide werden — obgleich wenig intensiv — mit Chloranil grün, mit Pikrylchlorid rot bis blau. Äußerst stark reagieren aber Verbindungen wie das Chinaldin-Jodäthylat, das mit Pikrylchlorid noch in der Verdünnung 1 : 1 Million deutlich erkennbar blau wird (die entstehende Verbindung wurde isoliert). Die Chinaldin-Verbindung spricht auch auf die meisten der anderen genannten Reagenzien an, meist unter Violett-, manchmal unter Rot- oder Braunfärbung. Ob eine gemeinsame Gruppierung in diesen beiden Verbindungs-Klassen für die Farbreaktionen verantwortlich zu machen ist, kann erst eine eingehendere Untersuchung klarstellen.

An dem präparativen Teil der Untersuchung haben sich, außer den bei den Versuchen bereits Genannten, die Damen und Herren Juliane Steudel, W. Grosse, H. Schlenk und E. Stoelzel in dankenswerter Weise beteiligt. Zu besonderem Dank bin ich Frl. Edith Schöne verpflichtet, die unter andern fast alle Elementar-Analysen ausgeführt hat. Der „Notgemeinschaft“ danke ich ergebenst für die wiederum gewährte finanzielle Beihilfe. Die Arbeit wird nach mehreren Richtungen fortgesetzt.

Beschreibung der Versuche.

Phenacyl-pyridiniumbromid und Kaliumcarbonat.

Die Lösung von 3 g Bromid in 5 ccm Wasser wird mit einer 0°-kalten Lösung von 10 g Kaliumcarbonat in 30 ccm Wasser versetzt; es fällt ein orangegelbes Öl, das bei 0° nach einiger Zeit (Reiben!) zu einheitlich 6-seitigen, orangeroten Blättchen krystallisiert. Sie werden mit wenig eiskaltem Wasser gründlich gewaschen und für einige Stdn. auf Ton gebracht: 1.65 g. Schmp. (getr.) 74° (unt. Zers.).

Verlust im Vak. über P_2O_5 bei 20°: 4—6% (Ber. für 2 Mol. H_2O : 4%, für 3 Mol. H_2O : 5.8%).

3 Mol. Phenacyl-pyridinium-enolbetain + 1 Mol. Phenacyl-pyridiniumbromid, $C_{52}H_{46}O_4N_4Br$ (869). Ber. C 71.80, H 5.18, N 6.44, Br 9.20%.

Gef. C 71.22, 71.32*), H 5.03, 5.10*), N 6.65, Br 9.06*).

*) Unter Berücksichtigung von 0.8% Asche.

Beim Aufnehmen in organischen Mitteln tritt Zersetzung der Molekülverbindung ein, wobei das Bromid (außer in Alkohol) ungelöst bleibt. Eine entsprechend zusammengesetzte Molekülverbindung bildet auch das Phenacyl-pyridiniumchlorid (6-seitige Blättchen).

Die Farbreaktionen, besonders die mit Chloranil und mit Pikrylchlorid, werden besser als mit den Enolbetainen selbst mit den wäßrigen Lösungen der Phenacylsalze in der Weise ausgeführt, daß diese mit einer 0.1 vol-proz. Chloranil- oder einer 1-proz. Pikrylchlorid-Lösung in Chloroform unterschichtet und nach Zusatz von 2—3 Tropfen 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung gründlich geschüttelt werden. Die farbige Molekülverbindung geht in das Chloroform. So läßt sich z. B. Phenacyl-pyridiniumbromid noch bei 1 : 200000 sicher nachweisen. Andere Lösungsmittel als Chloroform sind nicht empfehlenswert. Bei entsprechender Prüfung reagieren u. a. (in Klammern die Grenze der Nachweisbarkeit): *p*-Chinon, Toluchinon, α -Naphthochinon (1 : 100000, vergängliche Grünfärbung), Bromanil, α , α , γ , δ -Tetrachlor- β -keto-tetrahydro-naphthalin (bei 1 : 10000 stark grün, die Farbe verblaßt langsam, kehrt aber beim Schütteln wieder), 1,3-Dichlor-4,6-dinitro-benzol (tief rot), 2,4-Dinitro-phenol (rot), Phthalaldehyd (braunrot), Tetranitro-methan (vergänglich rot). Pikrinsäure gibt keine Farberscheinung.

[Dibenzoyl-methyl]-pyridinium-enolbetain.

Phenacyl-pyridiniumbromid, gelöst in 6 Tln. Wasser, wird mit konz. Kaliumcarbonat-Lösung und mehrmals mit Chloroform geschüttelt, dieses mit Natriumsulfat getrocknet und mit einem Überschuß von Benzoesäureanhydrid versetzt; man kann dann entweder das Lösungsmittel verdampfen und den Rückstand aus Alkohol mit Äther fällen, oder man versetzt gleich die Chloroform-Lösung mit Äther und reinigt die Fällung aus Alkohol + Äther. Im letzteren Fall ist die erste Fällung meist bromid-haltig, da das Phenacyl-pyridiniumbromid als Monohydrat schon in kaltem Chloroform beträchtlich löslich ist. Die Verbindung bildet aus Alkohol + Äther gelbe, schmale Blätter und 6-seitige Prismen vom Schmp. 220—222°. Reaktion gegen Lackmus neutral.

Verlust über P_2O_5 : 0—3% (veranlaßt durch teilweise Hydratisierung).

$C_{20}H_{15}O_2N$ (301). Ber. C 79.73, H 4.98, N 4.65.

Gef. „ 79.89, „ 4.91, „ 4.80.

Die Verbindung zeigt die Chloranil-Reaktion nur nach Maßgabe des Übergangs in die Monobenzoylverbindung. Sie löst sich in 15 Tln. heißem Wasser; daraus kommen farblose, rechtwinklige, schimmernde Blättchen des Dihydrats: Ber. für 2 H_2O 11.3%, gef. 11.4%. Schmp. und Misch-Schmp. der (getrocknet gelben) Substanz: 220—222°.

[Dibenzoyl-methyl]-pyridiniumperchlorat: Durch Lösen obiger Verbindung in 10 Tln. Alkohol und Zugabe der berechneten Menge 2-*n*. Perchlorsäure bei 0°: kleine, zugespitzte Prismen. Äther entzieht dem verwässerten Filtrat keine Benzoesäure. Schmp. 149—150°, Sintern bei 148°.

Merkwürdigerweise sinkt der Schmp. nach mehrtäglichem Liegen auf 120—130° (unscharf), ohne daß Hydratisierung oder sonst erkennbare Veränderung stattgefunden hätte. Die daraus mit Alkohol + Äther bereitete Substanz schmilzt wieder bei 148—150°.

Wenig löslich in kaltem, ziemlich in heißem Wasser mit hellgelber Farbe. Reaktion gegen Lackmus sauer; leicht löslich in kaltem Aceton und im Gegensatz zur Monobenzoylverbindung, dem Phenacyl-pyridiniumperchlorat, ziemlich löslich in heißem Chloroform.

Kaum Verlust über P_2O_5 .

$C_{20}H_{16}O_6NCl$ (401.5). Ber. C 59.77, H 3.98.

Gef. „ 59.55, „ 4.36.

Die Substanz gibt, in warmem Wasser mit 1 Mol. Natriumcarbonat in Wasser versetzt, beim Abkühlen die schimmernden Blättchen des Dihydrats vom obigen Dibenzoyl-enolbetain, Misch-Schmp. 218—220°. Nebenher geht eine sehr geringfügige Abspaltung von Benzoesäure. Rascher spalten heiße *n*-Mineralsäuren.

Einwirkung von Dibenzoyl-brom-methan auf Pyridin.

2 g Dibenzoyl-brom-methan und 2 g Pyridin bleiben in 15 ccm 4 Tage bei 20° stehen; es haben sich dann aus gelber Mutterlauge 2 g gelbliche, nicht einheitliche Krystalle abgeschieden, die nach dem Trocknen bis zum Verschwinden der AgNO₃-Reaktion mit kaltem Wasser gewaschen werden. Die zurückbleibenden gelben Nadeln (1 g) kommen aus Alkohol/Äther in 6-seitigen, gelben Prismen. Schmp. und Misch-Schmp. mit dem [Dibenzoyl-methyl]-pyridinium-enolbetain 218—220°. Auch der Misch-Schmp. aus den beiden frisch bereiteten Perchloraten zeigt keine Depression (148—150°). Aus der benzolischen Mutterlauge wird durch Fällen mit Äther etwas Phenacylpyridiniumbromid gewonnen (Misch-Schmp.).

Oxim des Phenacyl-pyridiniumperchlorats: 3 g Phenacylpyridiniumbromid, 1.5 g (=2 Mole) Hydroxylamin-Chlorhydrat und 2 g Natriumacetat werden in 10 ccm Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Danach ist die Reaktion mit Chloranil negativ. Auf Zusatz von 20 ccm Wasser und 10 ccm 2-*n*. Perchlorsäure fallen 3.1 g Krystalle, die zweimal aus 10 Tln. heißem Wasser umgelöst, schiefe, vielfach verwachsene Blättchen bilden; leicht löslich in kaltem Aceton. Schmp. 158—159°.

C₁₃H₁₃O₅N₂Cl (312.5). Ber. C 49.92, H 4.16, N 8.96.
Gef. (kein Verlust) „ 50.03, „ 4.40, „ 8.74.

Die Substanz löst sich farblos in Alkalicarbonat und gibt nicht die Chloranil-Reaktion, wohl aber mit Pikrylchlorid + Carbonat eine rötliche Färbung.

[*p*-Phenyl-phenacyl]-pyridiniumbromid und Kaliumcarbonat: 2.4 g Bromid¹¹⁾ werden bei 45° in 60 ccm 66-proz. Alkohol gelöst und dazu 8 ccm *n*-NaOH gegeben: alsbald kommen glänzende, gelbrote Blättchen, die 4 Stdn. auf Ton bleiben: 1.4 g. Schmp. 166° (unt. Zers.).

Verlust im Vak. bei 20°: 5%. Ber. für 3H₂O: 4%.

3 Mol. Enolbetain + 1 Mol. Bromid, C₇H₆O₄N₂Br (1173).

Ber. C 77.75, H 5.20, Br 6.82.

Gef. „ 77.86, 77.60, „ 5.01, 5.08, „ 6.35, 6.40 (Volhard).

Die Verbindung zersetzt sich an der Luft unter Pyridin-Geruch langsam. Die Farbreaktionen entsprechen ganz denen der Phenacylverbindung.

Acetonyl-pyridiniumbromid: Aus 25 g Brom-aceton und 20 g Pyridin in 5 R.-Tln. absol. Äther; nach 70 Stdn. werden 28 g Krystalle abgesaugt. Aus 4 Tln. absol. Alkohol prismatische Nadeln. Schmp. 185°.

C₈H₁₀ONBr (216). Ber. Br 37.04. Gef. (kein Verlust bei 20°) Br 36.97.

Das Bromid ist zum Unterschied vom Chlorid nicht hygroskopisch. Die wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Carbonat-Lösung stark gelb, der Farbstoff geht in das Chloroform. Die Farbreaktionen sind etwas schwächer als bei der Phenacylverbindung.

¹¹⁾ B. 66, 608 [1933].

[*p*-Brom-phenacyl]-pyridiniumbromid¹²⁾ entsteht quantitativ aus den Komponenten in Alkohol; Nadeln aus Wasser. Schmp. 235° (unt. Zers.).

Das Perchlorat bildet aus viel heißem Wasser flache Nadeln und 6- bis 8-seitige Täfelchen. Schmp. 241—242°.

Enolbetain: 2 g Bromid, in 100 ccm warmem Wasser gelöst, werden bei 20° mit 40 ccm 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung versetzt; es fällt ein gelbes Öl, und beim Kühlen auf 0° erstarrt alles zu einer Gallerte, die nach einigen Minuten in gelbe Nadeln übergeht. Sie werden mit Wasser gedeckt, bis das Filtrat brom-frei abläuft, und auf Ton getrocknet: 1.3 g. Verlust im Vakuum 13.7%, danach orangerot. Der Farbumschlag tritt auch ein beim Reiben der gelben Nadeln, beim längeren Stehen an der Luft und beim Fällen aus chloroformischer Lösung mit Äther. Ber. für 2 H₂O: 11.5%. Schmp. (getr.): 135—136° (unt. Zers.).

C₁₃H₁₀ONBr (276). Ber. C 56.52, H 3.62.

Gef. „ 56.75, „ 3.75 (getr.).

Das getrocknete Enolbetain bildet, wie mehr oder weniger alle Enolbetaine, ein elektrisches Pulver. Es erleidet bei 48-stdg. Stehen unter 2-proz. Kaliumcarbonat-Lösung bei 20° „Säure-Spaltung“: Schmp. der erhaltenen *p*-Brom-benzoesäure: 248.5—250°, statt 251°. — Auch dieses Enolbetain zersetzt sich an der Luft allmählich

[*p*-Brom-phenacyl]-pyridiniumbenzoat: Zu 0.2 g Enolbetain und 0.1 g Benzoesäure in 5 ccm Chloroform wird Äther gegeben: es fallen Drusen schmaler, schiefer, farbloser Blättchen. Reaktion gegen Lackmus schwach alkalisch. Schmp. 95—96° (unt. Zers.), nach dem Trocknen: unscharf bei 80—82°.

Bei 20° bis 40° im Vak. 4.5%, dabei braunstichig gelb. Ber. für 1 H₂O: 4.35%.

C₂₀H₁₆O₃NBr (398). Ber. C 60.30, H 4.02.

Gef. (getr.) „ 60.08, „ 3.95.

Das Benzoat ist leicht farblos löslich in kaltem Wasser, mit tiefgelber Farbe in Alkohol. Chloranil- und Pikrylchlorid-Reaktion schon ohne Kaliumcarbonat positiv.

[Benzoyl-*p*-brombenzoyl-methyl]-pyridiniumbromid: 0.6 g Enolbetain der *p*-Brom-phenacylverbindung in 6 ccm Chloroform werden mit 0.5 ccm Benzoesäure-anhydrid in 5 ccm Chloroform versetzt; nach einigen Minuten werden 11 ccm Äther hinzugegeben, der 320 mg, im wesentlichen Benzoat, fällt. Durch weiteren Äther-Zusatz werden 500 mg gelbe Krystalle vom Schmp. um 200° erhalten. Diese bilden aus 10 Tln. absol. Alkohol citronengelbe Nadel-Aggregate vom Schmp. 219—220°.

Verlust im Vakuum: 0—7% (teilweise Hydratisierung!).

C₂₀H₁₄O₂NBr (380). Ber. C 63.16, H 3.68, N 3.68.

Gef. „ 63.21, 63.15, „ 3.89, 3.96, „ 3.75.

Die Verbindung entsteht auch ohne Isolierung des Enolbetains, durch Schütteln der mit Kaliumcarbonat versetzten wäßrigen Lösung des Bromids mit Chloroform, Trocknen dieses und Versetzen mit Benzoesäure-anhydrid usf. Chloranil-Reaktion negativ. Aus viel heißem Wasser kommen 6-seitige, schmale, farblose Prismen des Dihydrats; Verlust über P₂O₅ unter Gelbfärbung: 8.8%, ber. für 2 H₂O: 8.7%.

Spaltung mit *n*-Bromwasserstoffsäure: 1 M. M. des benzylierten Enolbetains wird in 5 ccm *n*-HBr 15 Min. auf dem Wasserbade erhitzt; vom

¹²⁾ Fuson, Amer. chem. Soc. 54, 4407 [1932]; dort Schmp. 225—230°.

Ungelösten wird abfiltriert, dieses getrocknet und in Äther aufgenommen. Dabei bleiben etwa 75 mg ungelöst, die durch Schmp. und Misch-Schmp. als [*p*-Brom-phenacyl]-pyridiniumbromid identifiziert werden. Den Äther-Rückstand trennt wenig heißes Wasser in Benzoesäure (Schmp. 118°) und als Hauptanteil *p*-Brom-benzoesäure (75% d. Th., Schmp. 249°).

Phenacyl-pyridiniumnitrat: Aus der Lösung des Bromids mit der berechneten Menge Silbernitrat; das Filtrat wird eingedampft und in Alkohol aufgenommen; aus 10 Tln. davon kommen 6-seitige Tafeln und Polyeder. Schmp. 134° (unt. Zers.), Sintern ab 126°.

[*m*-Nitro-phenacyl]-pyridiniumperchlorat (W. Richter): 2.5 g des Nitrats werden in 4 ccm Salpetersäure ($d = 1.52$) und 5 ccm konz. Schwefelsäure 15 Min. bei 0—5° stehen gelassen; man erwärmt danach auf 40°, kühlt und versetzt mit 12.5 ccm 2-*n*.Perchlorsäure: 3 g. Nadeln aus 100 Tln. heißem Wasser. In heißem Alkohol nur wenig löslich. Schmp. 170—175°.

Verlust bei 100° im Vak.: 6%. Ber. für 1 H₂O: 5%.

C₁₃H₁₁O₇N₂Cl (342.5). Ber. C 45.55, H 3.21. Gef. C 45.99, H 3.21.

Chloranil-Reaktion grün, Pikrylchlorid-Reaktion nicht violett, sondern tiefrot. Die „Säure-Spaltung“ lieferte *m*-Nitro-benzoesäure (Schmp.), die auch entsteht, wenn man das Phenacyl-pyridiniumnitrat in wenig Wasser mit 2 Tln. Salpetersäure ($d = 1.52$) erwärmt, Wasser zugibt und ausäthert. Es handelt sich hier also um einen Fall von „Säure-Spaltung“ in saurer Lösung.

Enolbetain: Die Lösung von 1 g Perchlorat in 200 ccm heißem Wasser wird rasch auf 20° abgekühlt und sogleich mit 2 g Natriumcarbonat in 10 ccm Wasser versetzt; es kristallisieren gelbrote, gebogene Nadeln, die mit Wasser gedeckt und 16 Stdn. auf Ton gelassen werden: 0.4 g. Schmp. (unt. Zers.): 145—147°.

Die Substanz verändert sich beim Aufbewahren nicht.

C₁₃H₁₀O₃N₂ (242). Ber. C 64.46, H 4.13. Gef. (kein Verlust) C 64.41, H 4.28

Das Enolbetain wird mit Chloranil in Chloroform nach einigen Sek. tiefgrün, später schmutzig violett, mit Pikrylchlorid rasch violett.

ω-Brom-2-nitro-3.4-dichlor-acetophenon (W. Heffe): Aus dem betreffenden Acetophenon¹³⁾ durch Bromieren in 15 Tln. heißem Eisessig, dann Eingießen in Wasser; schöne Nadeln aus Alkohol, Schmp. 139.5.—140°.

C₈H₄O₃NCl₂Br (313). Ber. C 30.67, H 1.28, N 4.47.

Gef. (kein Verlust) C 30.80, H 1.59, N 4.68.

[2-Nitro-3.4-dichlor-phenacyl]-pyridiniumbromid: Durch kurzes Erwärmen von 5 g der ω-Brom-Verbindung in 8 Tln. Benzol mit 5 ccm Pyridin auf dem Wasserbade, dann Stehenlassen über Nacht erhält man 5.7 g = 95% d. Th. an Krystallen, die aus 4 Tln. heißem Wasser mit Tierkohle und Zusatz einiger Tropfen *n*-HBr zu derben Prismen umgelöst werden. Schmp. 223° (unt. Zers.). Farbreaktionen wie bei den anderen Phenacyl-pyridin-Verbindungen.

Verlust 4%, ber. für 1 H₂O: 4.5%.

C₁₃H₉O₃N₂Cl₂Br (392). Ber. Br 20.41. Gef. Br 20.41.

¹³⁾ Robert u. Turner, Journ. chem. Soc. London 1927, 1855.

Die isomeren Enolbetaine daraus: Durch Versetzen einer 0.5-proz. genau auf 0° gekühlten Lösung des Bromids mit kaltem 0.1-*n*. Kaliumcarbonat erhält man einheitlich orangerote Blättchen, die sofort durch eine eisgekühlte Nutsche filtriert und noch feucht in die P₂O₅-Pistole gebracht werden, die Substanz ist auch dann nicht ganz frei von der gelben Form, doch lagert sie sich nach dem Trocknen auch beim Liegen im Licht nicht weiter um. Eine kleine, auf Ton luft-trocken gemachte Probe, die wohl frei war von der gelben Form, zeigte über P₂O₅ im Vakuum keinen weiteren Verlust. Schmp. (wohl unter Umlagerung) 160°.

C₁₃H₈O₃N₂Cl₂ (311). Ber. C 50.16, H 2.57.
Gef. „ 49.94, „ 2.68.

Die gelben Nadeln werden ausschließlich erhalten, wenn man etwas höhere Temperatur und stärkere Carbonat-Lösung anwendet und auch dann, wenn man die orangeroten Blättchen bei 20° in ihrer Mutterlauge mit der gelben Form animpft. Letztere ist schwerer löslich in Wasser. Sie wird gereinigt durch Digerieren mit 300 Tln. Wasser bei 40°. Zers. um 160°.

Kein Verlust bis 110°.

Ber. Cl 22.83. Gef. C 50.00, H 2.68, Cl 22.41.

ω - Acet - thienonyl - pyridiniumbromid: Aus ω - Brom - acet-thienon¹⁴⁾ mit Pyridin in Benzol bei 15—20°. Aus 5—6 Tln. heißem Alkohol mit Tierkohle und etwas *n*-HBr kommen farblose, derbe, 6-seitige Prismen. Schmp. 196—197°.

Kaum Verlust bis 100°.

C₁₁H₁₀ONBrS (284). Ber. C 46.48, H 3.52, Br 28.17.
Gef. „ 46.59, „ 3.62, „ 27.91.

n-Kaliumcarbonat fällt aus der konz. wäßrigen Lösung ein orangegelbes Öl, das nicht krystallisiert und sich rasch unter Dunkelfärbung zersetzt. Das Bromid gibt auch in sehr verdünnten Lösungen tiefgrüne Chloranil- und violette Pikrylchlorid-Reaktion. — Säurespaltung: 1 g Bromid bleibt 10 Min. in 5 ccm *n*-NaOH bei 20° gelöst; dann wird mit HCl sauer gemacht. Äther entzieht 0.43 g (ber. 0.45 g) Thiophen-α-carbonsäure vom Schmp. 124° (statt 126°).

Phenacyl-[3-nitro-pyridinium]-bromid: Aus den Komponenten in Äther. Aus 10 Tln. heißem Wasser: Rauten und 6-seitige Blättchen. Schmp. je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens 210—220° (unt. Zers.).

C₁₃H₁₁O₃N₂Br (323). Ber. C 48.30, H 3.40.
Gef. (kein Verlust) „ 48.32, „ 3.42.

Das in Wasser schwer lösliche Perchlorat bildet rhombische Blättchen, Schmp. 198—199° (unt. Zers.), vorher sinternd.

Beide Verbindungen geben nicht die Farbreaktionen mit Chloranil usw.

Enolbetain daraus: 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung fällt aus der Lösung des Bromids in 30 Tln. Wasser von 10° einen ockergelben Niederschlag der mit Wasser, dann mit Aceton gedeckt wird; er wird nochmals mit 100 Tln Wasser bei 40° digeriert. Schmp. 147° (getr.).

Verlust im Vak. bei 80°: 21%, danach braun.

C₁₃H₁₀O₃N₂ (242). Ber. C 64.46, H 4.13. Gef. C 64.21, H 4.10.

¹⁴⁾ Brunswig, B. 19, 2891 [1886].

Phenacyl- β -picoliniumbromid: Aus Phenacylbromid in 6 Tln. Benzol mit β -Picolin-Überschuß. Nach Abklingen der Hauptreaktion wird auf dem Wasserbade erwärmt, dann Äther hinzugegeben; aus 6 Tln. Alkohol feine Nadeln; Zersetzung bei 225—230°.

$C_{14}H_{14}ONBr$ (292). Ber. Br 27.40. Gef. (kein Verlust) Br 27.26.

Das Enolbetain ist gelb und leicht löslich in Wasser. Die Farbreaktionen mit Chinonen und mit Pikrylchlorid gleichen denen der Phenacyl-pyridiniumsalze.

Phenacyl- α -picoliniumbromid nach Tschitschibabin¹⁵⁾: 6-seitige Tafeln aus 5—6 Tln. Alkohol, leicht löslich in kaltem Wasser. Schmp. 214°, Schmelze grün. Kein Verlust bei 50° (aus Alkohol). Farbreaktionen wie bei den Phenacyl-pyridiniumsalzen. Das Enolbetain ist gelb und leicht löslich in Wasser.

[Dibenzoyl-methyl]- α -picolinium-enolbetain: 3 g Bromid in 30 ccm Wasser werden mit 3 g Kaliumcarbonat in 10 ccm Wasser und so gleich mehrmals mit Chloroform geschüttelt; dieses wird mit Natriumsulfat getrocknet und mit 3 g Benzoesäure-anhydrid versetzt, im Vakuum verdampft und der Rückstand in 7 ccm Alkohol aufgenommen. Hieraus krystallisieren 40 mg farblose Rauten, die sich durch die stark violette Fluoreszenz ihrer Lösung in Benzol als 2-Phenyl-indolizin erweisen; Schmp. 210°, vorher verfärbt. Äther fällt aus der Mutterlauge Fraktionen, deren erste noch nicht einheitlich sind. Die leichter löslichen Anteile werden aus 35 Tln. heißem Wasser umkrystallisiert; daraus kommen große, einheitliche Blätter, Schmp. 132° (Aufschäumen und Gelbfärbung). Schmp. nach Trocknen: 190.5°.

Es liegt das Tetrahydrat vor: Ber. für 4 H₂O: 18.6%, gef. (70°): 18.3%.

$C_{21}H_{17}O_2N$ (315). Ber. C 80.00, H 5.40. Gef. C 80.11, H 5.57.

[*p*-Brom-phenacyl]- α -picoliniumbromid: Aus den Komponenten durch Erhitzen in Benzol. Aus 4 Tln. Alkohol erhält man derbe, 6-seitige Prismen. Schmp. (getr.): 178°. Chloranil-Reaktion grün.

Verlust im Vak. bei 20°: 4.8%. Ber. für 1 H₂O: 4.6%.

$C_{14}H_{13}ONBr_2$ (371). Ber. C 45.28, H 3.50. Gef. C 44.99, H 3.77.

Enolbetain daraus: 0.5 g Bromid in 10 ccm Wasser werden bei 0° mit 5 ccm *n*-Kaliumcarbonat versetzt; es fällt ein intensiv gelbes Öl, das sich gelb auflöst; beim Reiben kommen schöne, gelbe Nadeln, die in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich sind. Sie werden mit viel kaltem Wasser gewaschen und auf Ton gebracht. Schmp. (getr.): unscharf bei 135° (unt. Zers.).

Verlust im Vak. bei 20°: 11.3%; ber. für 2H₂O: 11%.

Die getrocknete Substanz ist orange.

$C_{14}H_{12}ONBr$ (290). Ber. C 57.93, H 4.14. Gef. C 58.29, H 4.26.

[*p*-Brom-phenacyl]- β -picoliniumbromid: Aus den Komponenten in Benzol. Blättchen aus 30 Tln. Wasser, manchmal Nadeln. Schmp. (getr.): 244—245° (unt. Zers.), vorher verfärbt.

Verlust bei 100° im Vak.: 17%. Ber. für 4H₂O: 16%.

$C_{14}H_{13}ONBr_2$ (371). Ber. Br 21.56. Gef. Br 21.59.

Das Perchlorat bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln, Schmp.: 223—227° (unt. Zers.), vorher sinternd; leicht löslich in kaltem Aceton.

¹⁵⁾ B. 60, 1607 [1927] u. zw. S. 1615.

Enolbetain daraus: Aus dem Bromid in 100 Tln. Wasser mit Kaliumcarbonat-Lösung bei 0°; es fällt erst ein gelbes Öl, das rasch zu gelben Nadeln krystallisiert, die leicht löslich sind in Aceton und Alkohol. Schmp. (getr.) 130°, schwarz ab 80°. Es zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft.

Verlust im Vak. bei 20°: 11.4%. Ber. für 2H₂O: 11%. (Farbe danach gelbrot.)

C₁₄H₁₃ONBr (290). Ber. C 57.93, H 4.14. Gef. C 58.22, H 4.04.

Acetonyl-chinoliniumbromid: Aus den Komponenten in Äther; aus Alkohol + Äther zugespitzte, federförmige Krystalle. Schmp.: 211°.

C₁₂H₁₃ONBr (266). Ber. Br 30.08. Gef. (kein Verlust) Br 30.13.

Die Werte für das daraus mit Ammoniak gewonnene orangebraune Enolbetain lagen für C etwa um 2% unter dem berechneten. Schmp. (unt. Zers.) 110°.

Acetonyl-isochinoliniumbromid: Aus den Komponenten in Äther; aus Alkohol durch Übersichten mit Äther und Stehenlassen: große, quadratische, hygroskopische Tafeln. Schmp. 145°. Kein Verlust.

C₁₂H₁₂ONBr (266). Ber. Br 30.08. Gef. Br 29.94.

Das Enolbetain wird aus dem Bromid, gelöst in 40 Tln. Wasser von 40°, mit 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung erhalten als amorphe, bräunlich-gelbe Fällung. Waschen mit viel Wasser. Schmp. 100—103° (rot).

C₁₂H₁₁ON (185). Ber. C 77.84, H 5.95.

Gef. (kaum Verlust) „ 77.49, „ 5.92.

Das Perchlorat bildet aus 10—15 Tln. heißem Wasser große Blätter und rechtwinklige Täfelchen. Schmp. 149—150°, vorher sinternd. Kein Verlust.

C₁₂H₁₂O₄NCl (285.5). Ber. N 4.90. Gef. N 5.02.

Bromid und Perchlorat zeigen die charakteristischen Farbreaktionen, obgleich etwas schwächer als die Phenacylsalze.

Phenacyl-chinoliniumbromid: Darstellung nach Bamberger¹⁶⁾. Schmp. 212°. Chloranil-Reaktion noch bei 1 : 10000 schön blau. Wesentlich empfindlicher ist hier die Pikrylchlorid-Reaktion (etwa 1 : 500000), während die sonstigen Farbreaktionen hier und bei allen anderen Acalkyl-chinoliniumsalzen negativ oder weniger empfindlich und die auftretenden Farben unbeständig sind. Der aus dem Bromid mit Kaliumcarbonat erhaltene rote Niederschlag wird mit reichlich Wasser gedeckt und kurz auf Ton, dann in der Pistole getrocknet, wobei er violettstichig-braun wird. Schmp. (getr.) 137—139°.

Enolbetain, C₁₇H₁₃ON (247). Ber. C 82.59, H 5.26. Gef. C 81.45, H 5.17.

Die Substanz färbt sich beim längeren Aufbewahren rein braun, ohne zunächst zu verschmieren; danach sind die C-Werte noch niedriger. Die tiefrote Chloroform-Lösung des frisch bereiteten, roten Niederschlags verblaßt sehr rasch.

[*p*-Brom-phenacyl]-chinoliniumbromid wird vollständiger als nach der früheren Vorschrift¹⁷⁾ durch 5-stdg. Erhitzen von *p*-Brom-phenacylbromid in 10 Tln. Alkohol mit einem geringen Chinolin-Überschuß auf dem Wasserbade erhalten.

Enolbetain: Aus 100 ccm der 1-proz. Lösung des Bromids in Wasser bei 20° fällt mit 10 ccm 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung erst eine ziemlich dunkelrote Gallerte, die bald in haarfeine, eosinrote Nadeln übergeht. Diese werden

¹⁶⁾ B. 20, 3340 [1887].

¹⁷⁾ B. 66, 1390 [1935].

durch eine geräumige Nutsche filtriert, gut mit Wasser gewaschen und 40 Stdn. auf Ton gebracht (Farbe unverändert): Ausbeute 90% d. Th. Schmp. 125°.

Verlust bei 20° im Vak.: 8%, dabei dunkel-violett. Ber. für 2H₂O: 10%.

C₁₇H₁₈ONBr (326). Ber. C 62.57, H 3.68. Gef. C 62.36, H 3.67.

Die rote Substanz war nach 2-monatigem Aufbewahren an der Luft braun geworden und verlor dann 5%. Gef. C 60.55, H 3.70.

[*p*-Phenyl-phenacyl]-chinoliniumbromid: Aus den Komponenten durch mehrstdg. Erhitzen in wenig Benzol auf dem Wasserbade. Ausbeute nicht sehr gut. Aus 100 Tln. Alkohol mit Tierkohle und Zusatz von etwas *n*-HBr werden farblose Nadeln erhalten, daneben Rauten; löslich in kaltem Chloroform. Schmp. 228—229° (unt. Zers.).

C₂₃H₁₈ONBr (404). Ber. C 68.31, H 4.45.
Gef. (kein Verlust) „ 68.66, „ 4.61.

Das mit Carbonat-Lösung aus dem Bromid in Wasser bei 30° erhaltene Enolbetain von zunächst violettstichig-roter Farbe wurde mit Wasser gedeckt und noch feucht in die Pistole gebracht; bei 60° wird es braun. Schmp. dann 155° (unt. Zers.).

C₂₃H₁₇ON (323). Ber. C 85.45, H 5.26. Gef. C 83.67, H 5.19.

Phenacyl-isochinoliniumbromid: Aus 25 g Phenacylbromid und 25 g Isochinolin (Überschuß) durch 2-tägiges Stehen in 150 ccm Äther; Ausbeute sehr gut; löslich in weniger als 2 Tln. heißem Wasser; daraus kommen kleine Prismen und Nadeln. Schmp. 204—206°.

Verlust im Vak.: 2—3%.

C₁₇H₁₄ONBr (328). Ber. C 62.19, H 4.27. Gef. C 61.87, H 4.38.

Das Perchlorat bildet sehr wenig wasser-lösliche, derbe, kleine Rhomben. Schmp. 194—195°, Sintern bei 193°. Die empfindlichste Farbreaktion geben auch die Aalkyl-isochinoliniumsalze mit Pikrylchlorid (1 : 500000); die anderen Reagenzien geben meist unbeständige, bald wenig charakteristische braune Färbungen. Von den Chinonen ist 2.3-Dichlor- α -naphthochinon am besten geeignet (grün; 1 : 100000).

Enolbetain: 1 g Bromid in 50—100 Tln. Wasser wird mit einem Überschuß von Kaliumcarbonat-Lösung versetzt; der auf Ton getrocknete orangefarbene Niederschlag dann mit Alkohol am Rückfluß-Kühler eine Zeit lang erhitzt, wobei er krystallin und etwas hellerfarbig wird: 0.58 g Nadeln. Zur Analyse wird in 130 Tln. Chloroform gelöst und mit Äther gefällt: wollige, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 192—193°. Sie sind kaum löslich in heißem Alkohol.

C₁₇H₁₈ON (247). Ber. C 82.59, H 5.26. Gef. C 82.32, H 5.63.

[Dibenzoyl-methyl]-isochinolinium-enolbetain: 0.35 g Phenacyl-isochinolinium-enolbetain und 0.5 g Benzoesäure-anhydrid in 5 ccm Chloroform werden 1/2 Stde. auf dem Wasserbade rückfließend erhitzt. Äther fällt dann ein Krystallgemisch, aus dem mit 5 ccm absol. Alkohol 35 mg unverändertes Enolbetain abgetrennt werden; aus dem Alkohol kommen beim Abkühlen dunkelgelbe Nadeln; wenig löslich in heißem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Chloroform. Die Verbindung zeigt darin weder die Chloranil- noch die Pikrylchlorid-Reaktion. Schmp. 251—252°.

C₂₄H₁₇O₂N (351). Ber. C 82.05, H 4.84, N 3.99.
Gef. (kein Verlust) „ 81.88, „ 5.19, „ 4.27.

[*p*-Brom-phenacyl]-isochinoliniumbromid: Aus 4 g *p*-Brom-phenacyl-bromid in 10 ccm Alkohol durch 1 Min. langes Sieden mit 4 ccm Isochinolin 5.8 g (mit Äther-Zusatz). Polyeder aus 10—20 Tln. Wasser. Schmp. 249°, vorher sintern und sich zersetzend.

$C_{17}H_{13}ONBr_2$ (407). Ber. C 50.12, H 3.19.
Gef. (kaum Verlust) „ 49.93, „ 3.12.

Enolbetain: Durch langsame Zugabe von 7 ccm *n*-NaOH zur Lösung von 2 g Bromid in 80 ccm Alkohol bei 45° werden 1.4 g orange-rote Nadeln erhalten, die nach dem Decken mit Alkohol bromid-frei sind. Schmp. 180°.

$C_{17}H_{12}ONBr$ (326). Ber. C 62.57, H 3.68.
Gef. (kaum Verlust) „ 62.61, „ 3.64.

[*p*-Phenyl-phenacyl]-isochinoliniumbromid wird erhalten durch Erhitzen von 3 g *p*-Phenyl-phenacylbromid mit 3 g Isochinolin in 15 ccm Alkohol, dann Zugabe von Wasser und Äther: 3.82 g. Aus viel Wasser oder besser aus wenig heißem verd. Alkohol erhält man kurze, derbe Krystalle; ziemlich löslich in kaltem Chloroform. Schmp. 236°.

Verlust im Vak.: 8.6%. Ber. für $2H_2O$: 8.2%.
 $C_{23}H_{18}ONBr$ (404). Ber. C 68.31, H 4.45, Br 19.80.
Gef. „ 68.77, „ 4.45, „ 19.90.

Enolbetain daraus: Zur kochenden Lösung von 1 g Bromid in 100 ccm Alkohol werden 3 ccm *n*-NaOH gegeben: es fallen feine, orange-rote Nadeln, die mit kaltem Alkohol, heißem Wasser, dann Alkohol und Äther gedeckt werden: 0.56 g. Schmp. 203° (unt. Zers.).

$C_{23}H_{17}ON$ (323). Ber. C 85.45, H 5.26.
Gef. (kein Verlust) „ 85.54, „ 5.41.

Desyl-pyridiniumbromid. Beim Stehen von 2.75 g Desylbromid und 2 ccm Pyridin in 14 ccm Benzol im Exsiccator wird ein Harz erhalten, das nach 3 Tagen krystallin erstarrt ist; man pulvert und wäscht gut mit Petroläther aus: Ausbeute 82% d. Th. Die Substanz kommt nur aus sehr viel Benzol wieder krystallin: 8-seitige Blättchen. Schmp. (100°-trocken) 157° (unt. Zers.).

Verlust bis schließlich 100° im Vak.: 17.5%. Ber. für 1 Mol. Krystall-Benzol: 18.5%.

$C_{16}H_{16}ONBr$ (354). Ber. C 64.41, H 4.52.
Gef. (getr.) „ 64.75, „ 4.47.

Chloranil- und Pikrylchlorid-Reaktion mit und ohne Carbonat negativ.

Enolbetain daraus: 1 g Bromid wird in 20 ccm Wasser gelöst, mit Tierkohle filtriert und bei 20° mit 10 ccm 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung versetzt: zuerst amorphe, rote Fällung, dann schöne, dunkelrote Nadeln; sie werden mit kaltem Wasser gedeckt und 10 Stdn. auf Ton gelassen; wenig löslich in kaltem Wasser. Schmp. (getr.) 138°.

Verlust im Vak. bei 20° bis allmählich 70° unter Farbumschlag nach dunkel-violett: 6.7%. Ber. für 1 Mol H_2O : 6.2%.

$C_{18}H_{15}ON$ (273). Ber. C 83.51, H 5.50. Gef. C 83.10, H 5.43.

Die getrocknete Substanz und die luft-trockene zersetzen sich allmählich unter Pyridin-Geruch.

Desyl-chinoliniumbromid: aus den Komponenten durch mehrtägiges Stehenlassen in Benzol bei 40°. Aus 10 Tln. Alkohol unter Zusatz von einigen Tropfen *n*-HBr krystallisieren meist schmale Blättchen; löslich in heißem Chloroform. Schmp. 188°, Sintern ab 183°.

Verlust im Vak. bis 110°: 2.5—2.7 %.

$C_{23}H_{18}ONBr$ (404). Ber. C 68.31, H 4.45. Gef. C 68.56, H 4.96.

Die wäßrige Lösung wird auf Zusatz von Carbonat-Lösung rot-violett; es krystallisieren violette, gebogene Nadeln, daneben bräunliche Prismen; der Farbstoff geht mit intensiv blauer Farbe in das Chloroform und zersetzt sich darin langsam unter Gelbbraunfärbung; mit Chloranil schlägt die blaue Farbe des Chloroforms nach grün um (am nächsten Tag rot). — Die alkoholische Lösung ist violett-rot.

Desyl-isochinoliniumbromid: 2 g Desylbromid und 2 g Isochinolin bleiben in 10 ccm Benzol 40 Stdn. bei 40°; danach ist die bald beginnende harzige Abscheidung ganz durchkrystallisiert; vom Benzol wird abgossen und der gepulverte Rückstand mit Äther gewaschen: 2.75 g. Aus etwa 50 Tln. Wasser kommen kurze Prismen; leicht löslich in kaltem Chloroform. Schmp. 224—225°.

Kaum Verlust bis 70°.

$C_{23}H_{18}ONBr$ (404). Ber. C 68.31, H 4.45. Gef. C 67.76, H 4.43.

Das Enolbetain wird durch Fällen der wäßrigen Lösung bei 20° mit Kaliumcarbonat-Lösung in Form prachtvoll blauvioletter, winziger Nadelchen erhalten; sie werden abzentrifugiert, mit Wasser gut gedeckt und auf Ton getrocknet.

Enolbetain-Hydrat, $C_{23}H_{18}O_2N$ (341). Ber. C 80.94, H 5.58.
Gef. (20°-trocken) „ 80.81, „ 5.57.

Das Molekül Krystallwasser wird erst im Vak. bei 40—60° langsam und nicht vollständig abgegeben.

In Chloroform löst sich das Enolbetain mit tief violetter, in den Alkoholen und Aceton dagegen mit blutroter Farbe, die aber bald verblaßt.

[Benzoyl-benzyl-methyl]-pyridiniumbromid wird erhalten durch kurzes Erhitzen von ω -Brom- ω -benzyl-acetophenon¹⁸⁾ mit Pyridin, dann Zugabe von Alkohol und Äther; kleine, 6-seitige Blättchen aus wenig Alkohol. Schmp. 192—193°.

$C_{20}H_{18}ONBr$ (368). Ber. C 65.22, H 4.89.
Gef. (kein Verlust) „ 65.47, „ 5.04.

Kaliumcarbonat-Lösung fällt aus der konz. wäßrigen Lösung ein orange-farbenes Harz, das nicht krystallisiert; die Verbindung wird in Chloroform weder mit Chloranil grün, noch mit Pikrylchlorid violett. „Säure-Spaltung“ führte, wie erwartet, zu Benzoesäure (60%) und Phenäthyl-pyridiniumsalz, doch entstanden nebenher Pyridin und andere Zersetzungsprodukte.

2-Phenacyl-pyridin-Hydrobromid bildet aus Wasser farblose, dünne Nadeln; aus 7 Tln. Alkohol mit etwas Äther fallen rhombische Blättchen. Reaktion gegen Lackmus sauer. Schmp. 156—157°.

$C_{13}H_{13}ONBr$ (278). Ber. C 56.11, H 4.31.
Gef. (kaum Verlust) „ 56.47, „ 4.31.

Hydroperchlorat: Aus 15 Tln. heißem Wasser schiefe, große Tafeln, daneben schmalere Prismen. Reaktion gegen Lackmus sauer. Schmp. 207° (unt. Zers).

$C_{13}H_{12}O_5NCl$ (297.5). Ber. C 52.44, H 4.03.
Gef. (kaum Verlust) „ 52.43, „ 3.86.

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. London 1928, 3193; 1931, 1183.

2-Phenacyl-pyridin und seine Salze werden mit Chloranil ohne Carbonat-Zusatz schwach grün-braun, dann immer tiefer blau, später violett und schließlich rot.

2-Phenacyl-pyridin-Jodmethylat: Aus 2 g Base durch Stehenlassen mit 3 ccm Jodmethan über Nacht; aus Wasser, sowie aus 16 Tln. Alkohol fallen 6-seitige Rhomben-Tafeln. Schmp. 190—191°.

$C_{14}H_{14}ONJ$ (339). Ber. J 37.46. Gef. (kein Verlust) J 37.13.

Chloranil-Reaktion: Das Chloroform wird auf Zusatz von Carbonat-Lösung beim Schütteln stark gelb-grün; die Farbe ist am nächsten Tag tief smaragd-grün; weiterhin fallen tiefschwarzgrüne, derbe Krystalle aus, Schmp. 205° unter starkem Aufblähen. Unter entsprechenden Erscheinungen — langsame Zunahme der Farbtiefe — gibt Pikrylchlorid blaurote Färbung.

Anhydro-base daraus (Enolbetain?): Zu 0.5 ccm Jodmethylat in 10 ccm Wasser gibt man bei 20° 10-proz. Kaliumcarbonat-Lösung; es fällt zunächst ein tiefgelbes Öl, das sich wieder löst; dann krystallisieren gelbe, schmale Blättchen; sie werden mit Wasser gewaschen, bis sie jod-frei sind; aus heißem Wasser schmale Prismen, Reaktion gegen Lackmus schwach basisch; bildet beim Erhitzen über den Schmp. gelbe Dämpfe. Schmp. 122—123°.

$C_{14}H_{13}ON$ (211). Ber. C 79.62, H 6.16.
Gef. (kein Verlust) „ 79.58, „ 6.19.

Die Base zeigt „Säurespaltung“ durch Alkali: Nach 3-tägigem Stehen in 40 Tln. $\frac{1}{3}$ *n*-NaOH bei 20° werden durch Ansäuern und Ausäthern 55% d. Th. an Benzoesäure gewonnen.

Triphenyl-phenacyl-phosphoniumbromid: 2 g Triphenylphosphin in 10 ccm Chloroform reagieren mit 2 g Phenacylbromid in 2 ccm Chloroform unter starker Erwärmung; man vervollständigt die Reaktion auf dem Wasserbade und gibt Äther hinzu: 1.65 g. Die Mutterlauge wird im Vakuum verdampft, der stechend und nach Acetophenon riechende Rückstand wird in Benzol gelöst und mit Petroläther gefällt. So wird eine Substanz vom Schmp. 154—155° erhalten, die sich als Triphenyl-phosphinoxyd erweist.

$C_{18}H_{15}OP$ (278). Ber. C 77.70, H 5.39.
Gef. (kein Verlust) „ 77.53, „ 5.59.

Die 1.65 g bilden aus 15 Tln. Alkohol und auch aus Wasser feine Nadeln von brennendem Geschmack. Reaktion sauer gegen Lackmus. Schmp. 271—272°, Sintern ab 270°.

$C_{26}H_{22}OBrP$ (461). Ber. C 67.68, H 4.77.
Gef. (kein Verlust) „ 67.69, „ 4.84.

Die Chloranil-Reaktion ist zunächst negativ; nach einigen Stunden ist das Chloroform blau, die Farbe vertieft sich weiterhin. Unter den gleichen Erscheinungen tritt mit Pikrylchlorid Rotfärbung ein. Die Verbindung zeigte auch nach wochenlangem Stehen mit 3-*n*. Natronlauge keine „Säure-Spaltung“.