

b) Mit Chromsäure-anhydrid: 5 g Menthofuran, in 25 ccm Eisessig gelöst, wurden portionsweise unter Wasserkühlung mit einer Lösung von 5 g CrO_3 (2 Äquiv.) in wenig Wasser und 10 ccm Eisessig versetzt und bis zum völligen Farbumschlag erwärmt. Das in Äther aufgenommene Oxydationsprodukt wurde mit wäßr. Lauge ausgezogen. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schied sich ein fester Körper ab, der, aus heißem Methanol umgelöst, aus Chloroform-Benzin in quadratischen, glänzenden Blättchen kristallisierte; Schmp. 185—186°.

2.843 mg Subst.: 6.95 mg CO_2 , 2.05 mg H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$. Ber. C 66.7, H 7.9. Gef. C 66.7, H 8.1.

18. F. Krollpfeiffer und E. Braun: Über Kuppelungsprodukte von Diazoverbindungen mit Phenacyl-pyridiniumsalzen¹⁾.

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

(Eingegangen am 16. Dezember 1936.)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Einwirkung von Alkalien auf ω,ω -disubstituierte Phenacyl-pyridiniumsalze, über die erst später berichtet werden soll, beschäftigen wir uns seit einiger Zeit mit den Kuppelungsprodukten von Diazoverbindungen und Phenacyl-pyridiniumsalzen. Wir hofften auf diese Weise aus ω -Monoalkyl-phenacyl-pyridiniumsalzen, wenn es nicht wie beim Methyl-acetessigester²⁾ unter den gleichen Verhältnissen zur Verdrängung des Acyl- oder im vorliegenden Falle auch des Pyridinium-Restes kommt, ω,ω -disubstituierte Phenacyl-pyridiniumsalze des Typs $[\text{Ar}.\text{CO}.\text{C}(\text{R})(\text{N}_2\text{Ar}).\overset{+}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5]_x^-$ gewinnen zu können. Diese besitzen, da nach unseren Erfahrungen ω,ω -Dialkyl-phenacyl-pyridiniumhalogenide in reinem Zustande nur umständlich und mit mäßiger Ausbeute über die Pikrate zugänglich sind, besonderes Interesse. Bei ihnen und bei ω,ω -Dialkyl-phenacyl-pyridiniumsalzen ist nämlich Enolbetain-Bildung, wie sie der Erstgenannte mit A. Müller³⁾ für das [2-Äthylmercapto-5-methyl-phenacyl]-pyridiniumbromid und unabhängig hiervon F. Kröhnke⁴⁾ für eine ganze Anzahl von Aalkyl-cyclammoniumsalzen bei Einwirkung von Alkalien beobachtet hat, unmöglich. Während nun bei orientierenden Versuchen die Kuppelung von Diazoverbindungen mit ω -Monoalkyl-phenacyl-pyridiniumsalzen nicht glatt und eindeutig in dem gewünschten Sinne verlief, führte sie bei Anwendung von Acylmethyl-pyridiniumsalzen in kürzester Zeit zu quantitativer Umsetzung. Aus diesen Kuppelungsprodukten erhielten wir analoge Pyridiniumbetaine und Umwandlungsprodukte, wie sie kürzlich P. W. Neber und Hans Wörner⁵⁾ aus α -Phenylhydrazonen des α -Chlor-brenztraubensäurealdehyds und des α -Chlor-glyoxylsäure-esters durch Umsetzung mit Pyridin gewonnen haben, was uns veranlaßt, das Wesentlichste unserer bisherigen Untersuchungsbefunde schon jetzt kurz bekannt zu geben, um uns die ungestörte Weiterbearbeitung der angeschnittenen Fragen zu sichern.

¹⁾ Vorläufige Mitteil., frühere Mitteil. über Phenacyl-pyridinium-Verbindungen: F. Krollpfeiffer u. A. Müller, B. **66**, 739 [1933]; **68**, 1169 [1935]; **69**, 2523 [1936].

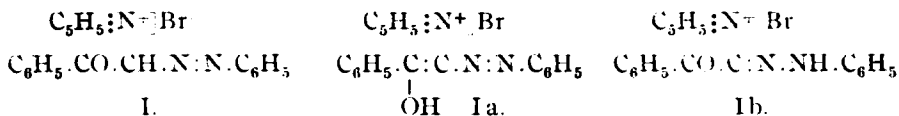
²⁾ Japp u. Klingemann, A. **247**, 218 [1888].

³⁾ B. **66**, 740 [1933].

⁴⁾ B. **68**, 1177 [1935].

⁵⁾ A. **526**, 173 [1936].

Für das Kuppelungsprodukt von Phenyl-diazoniumchlorid mit Phenacyl-pyridiniumbromid kämen rein formal die Symbole I—Ib in Frage. Nach I erscheint die Substanz als Phenyl-azo-phenacyl-pyridiniumbromid, nach Ia als dessen Enol, während sie nach Ib ein *F*-Phenylhydrazon⁶⁾ des Benzoylformyl-pyridiniumbromids wäre. Die Formeln I und Ib stehen im gleichen Verhältnis zueinander wie das Symbol des



Phenyl-azo-acetons zu dem des Brenztraubensäure-aldehyd-phenylhydrazons, in welchem Falle man der Hydrasonformel den Vorzug gibt⁷⁾. Die Beziehungen von Ia zu Ib führen in das Gebiet der viel behandelten Frage der Konstitution der Oxyazo-Verbindungen. Analog den ersten Beobachtungen von Th. Zincke und H. Bindewald⁸⁾, die den Anstoß zu den Erörterungen dieser Fragen gaben, erhielten wir aus Phenyl-diazoniumchlorid und Acetonyl-pyridiniumsalz das gleiche Chlorid wie Neber und Wörner aus Pyridin und α -Chlor-brenztraubensäure-aldehyd- α -phenylhydrazon. Daß in so gelagerten Fällen konstitutiver Fragen nur die Anwendung physikalischer Methoden bei ständiger Berücksichtigung des chemischen Verhaltens weiter führen kann, haben erst vor kurzem R. Kuhn und F. Bähr⁹⁾ für die Konstitutionsfrage der Oxyazo-Verbindungen gezeigt. Es ist deshalb wohl selbstverständlich, daß wir unter diesen Umständen in dieser ersten vorläufigen Mitteilung von einer eingehenden Diskussion der Symbole I bis Ib und der Konstitution ihrer Umwandlungsprodukte absehen. Lediglich aus Zweckmäßigkeitsgründen bezeichnen wir zur Zeit unsere Substanzen als Aryl-azo-phenacyl- bzw. Aryl-azo-acetonyl-pyridinium-Verbindungen. Diese Benennung ist die kürzeste und bringt gleichzeitig die von uns benutzte Bildungsweise zum Ausdruck.

Alkali fällt aus Lösungen dieser Pyridiniumsalze farbige Betaine. Von den hierfür in Betracht kommenden Formeln II und IIa ist wohl der des Enolbetains (II) der Vorzug zu geben. Daß andererseits Bildung von Betainen



der Konstitution IIa bei stärker saurem Charakter des Restes Ar' (Ar' = Halogen- und Nitro-phenyl) möglich ist, dafür glauben wir Anhaltspunkte bei Versuchen mit Nitrophenyl-azo-phenacyl-pyridinium-Verbindungen beobachtet zu haben, deren nähere Untersuchung aber noch aussteht. Auch

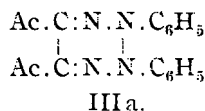
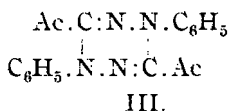
⁶⁾ Durch das vorangestellte *F* soll zum Ausdruck gebracht werden, daß die Phenylhydrazonbildung mit der Carbonylgruppe des Formylrestes erfolgt ist; vgl. K. v. Auwers u. H. Ludewig, A. **526**, 130 (1936).

⁷⁾ V. Meyer-P. Jacobson, Lehrb. d. organ. Chem., II. Bd., 1. Teil, S. 328 (1923).

⁸⁾ B. **17**, 326 (1884). ⁹⁾ A. **516**, 143 (1934); Burawoy, A. **521**, 298 (1935).

Neber und Wörner beschreiben ja bei Betainen aus α -Chlor-glyoxylsäure-ester- α -(*o,p*-dichlor)-phenylhydrazon zwei verschiedene Betaine¹⁰⁾, die sie als $O(-)N(+)$ - und $N(-)N(+)$ -Betaine auffassen.

Während die Kuppelung in Gegenwart von Natriumacetat in der Regel hauptsächlich zum entsprechenden Pyridiniumsalz führt, erhält man beim Versetzen wäßriger Lösungen der Kuppelungskomponenten mit 2-*n*. Natronlauge fast augenblicklich die Betaine. Mit Säuren bilden sie die Pyridiniumsalze zurück. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt destilliert das im Molekül enthaltene Pyridin unter Dimerisation des Molekülrestes zu gut kristallisierenden rotbraunen Substanzen quantitativ ab. Langsamer erfolgt diese Umwandlung beim Kochen mit Alkohol, was auch schon Neber und Wörner an dem von ihnen aus α -Chlor-brenztraubensäure-aldehyd- α -phenylhydrazon und Pyridin gewonnenen Betain beobachtet haben. Ob in diesen farbigen Dimerisationsprodukten der Betaine, wie es N. u. W. in dem von Ihnen untersuchten Einzelfall annehmen, wirklich cyclische Tetrazine der allgemeinen Formeln III oder IIIa vorliegen, wird von uns zur Zeit näher untersucht. Bisher gelangten wir von ihnen aus durch kurzes Aufkochen mit alkoholischer



Natriumäthylat-Lösung zu farblosen, gut kristallisierenden, in verd. Mineralsäuren löslichen Substanzen, in denen die Acylgruppen durch Wasserstoff ersetzt sind. Die Reaktion verläuft, wie wir durch Spaltung des aus dem Betain des Phenyl-azo-phenacyl-pyridiniumbromids gewonnenen Dimeren $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO})_2:\text{C}_2\text{N}_4:(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ feststellen konnten, quantitativ im Sinne der Gleichung: $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO})_2:\text{C}_2\text{N}_4:(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4:(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Auch durch Spaltung der von N. u. W. als 1.4-Diphenyl-1.4-dihydro-3.6-diacetyl-1.2.4.5-tetrazin (III, Ac = $\text{CH}_3.\text{CO}$) angesprochenen Substanz, erhielten wir die gleiche Verbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4:(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ vom Schmp. 111—112°. Entacylierung der Substanz III müßte aber zu dem von Ruhemann¹¹⁾ beschriebenen 1.4-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin-dihydrid-(1.4) vom Schmp. 180° führen, das durch Erhitzen mit Äthylat nicht verändert wird. Nicht so durchsichtig liegen bis jetzt die Verhältnisse bei Annahme der Konstitution IIIa. Rein formal müßte durch Entacylierung dieses Produktes das 2.3-Diphenyl-1.2.3.4-tetrazin-dihydrid-(2.3) gebildet werden, wofür früher v. Pechmann¹²⁾ das von ihm durch Oxydation des Glyoxal-osazons erhaltene farbige Produkt vom Schmp. 152° gehalten hat; diese Annahme trifft aber nach neueren Mitteilungen von Stollé¹³⁾ nicht zu. In unserer Verbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_4:(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ könnte also die entacylierte Verbindung IIIa (Ac = H) vorliegen. Farbigkeit und leichte Verseifbarkeit von IIIa (Ac = $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}$) wären verständlich, ist es doch ein Derivat des roten Diphenyl-tetaketons. Unsere in verschiedenen Richtungen zur Konstitutionsaufklärung der farbigen dimeren Betainspaltprodukte und ihrer farblosen Entacylierungsprodukte unternommenen Versuche gestatten

¹⁰⁾ A. 526, 176 [1936].

¹²⁾ B. 21, 2756 [1888].

¹¹⁾ B. 30, 2869 [1897].

¹³⁾ B. 59, 1742 [1926].

zur Zeit noch keine weiteren Aussagen, deshalb sehen wir auch von der Erörterung anderer Dimerisationsmöglichkeiten vorläufig ab.

Versetzen der kalten Lösung des Dimeren $(C_6H_5.CO)_2 : C_2N_4 : (C_6H_5)_2$ in Eisessig mit konz. Salpetersäure bewirkt nach wenigen Augenblicken Abscheidung eines Dinitro-Produktes, das mit dem von uns aus dem *p*-Nitrophenyl-azo-phenacylpyridinium-betain gewonnenen Dimeren identisch ist. Die Äthylatspaltung dieses nitrierten Dimeren lieferte außer Benzoesäure noch zwei weitere Spaltstücke. Hierüber und über Versuche mit dem Phenylhydrazon des Phenacyl-pyridiniumbromids wird nur kurz im Versuchsteil berichtet.

Der Osann-Beulwitz-Stiftung der Universität Gießen sind wir für Unterstützung mit Mitteln zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Pyridiniumsalze und Betaine.

Phenyl-azo-phenacyl-pyridiniumbromid: Eine Lösung von 14 g Phenacyl-pyridiniumbromid in 140 ccm Wasser schied kurz nach Versetzen mit 125 ccm in schwefelsaurer Lösung diazotiertem Anilin ($\frac{4}{10}$ Mol im l) und 40 g in 50 ccm Wasser gelöstem Natriumacetat das orangefarbene Kuppelungsprodukt aus (nach 1-stdg. Stehenlassen 17 g). Es enthält etwa 40% Betain, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise in die rotbraunen Nadelchen des dimeren Betainspaltproduktes übergeht. Dieses läßt sich durch Ausziehen mit heißem Benzol leicht von den gelben Blättchen des Pyridiniumbromids trennen. Letzteres krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Blättchen vom Zers.-Pkt. 215° (Chlorid etwa 185°).

0.1316 g Sbst.: 12.9 ccm N (21°, 746 mm). — 0.1137 g Sbst.: 0.0560 g AgBr.

$C_{19}H_{16}ON_3Br$. Ber. N 11.0, Br 20.9. Gef. N 11.2, Br 21.0.

Betain: Entsteht bereits beim Erwärmen wäßriger Bromid-Lösungen mit Natriumacetat. In Form orangefarbener, goldglänzender Blättchen erhält man es beim Versetzen einer Suspension von 3.8 g des rohen Kuppelungsproduktes in 15 ccm Methylalkohol mit einer erkalteten Lösung von 0.25 g Natrium in 10 ccm Methylalkohol. Die vorübergehend entstehende dunkelrote Lösung erstarrt sehr schnell zum Krystallbrei. Ausbeute 2.5 g mit Methylalkohol-Äther gewaschenes Rohprodukt. Zers.-Pkt. nach vorsichtigem Umkrystallisieren aus warmem Methylalkohol 120°.

0.0310 g Sbst.: 0.0862 g CO₂, 0.0138 g H₂O. — 0.0874 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 745 mm).

$C_{19}H_{15}ON_3$. Ber. C 75.7, H 5.0, N 14.0.

Gef. „ 75.8, „ 5.0, „ 14.0.

Vereinigt man die unter Fortlassen des Natriumacetats bereitete Lösung der Kuppelungskomponenten mit dem gleichen Volumen 2-n. Natronlauge, so scheidet sich nach vorübergehender, milchig orangefarbener Trübung das Betain direkt als rotbrauner Niederschlag ab. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das so gewonnene Produkt ebenfalls orangefarbene, goldglänzende Blättchen vom Schmp. 120°. Mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure bildet das Betain die entsprechenden Pyridiniumhalogenide.

p-Nitrophenyl-azo-phenacyl-pyridiniumbromid: Die Komponenten wurden in analoger Weise in Gegenwart der zur Abstumpfung der

angewandten Mineralsäure erforderlichen Menge Natriumacetat gekuppelt. Das schwach gelbliche Pyridiniumbromid färbt sich beim Auswaschen mit Wasser schwach rötlich und wird beim Versetzen mit viel Wasser intensiv rot. Aus Eisessig hellgelbes, fein krystallines Pulver, das sich je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens von 230—235° zersetzt. Zers.-Pkt. des Chlorids etwa 255°.

0.1061 g Sbst.: 13.3 ccm N (16°, 744 mm). — 0.1833 g Sbst.: 0.0677 g AgCl.
 $C_{19}H_{13}O_3N_4Cl$. Ber. N 14.6, Cl 9.3. Gef. N 14.5, Cl 9.1.

Betain: Bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, rote grünlich bronzierende Nadeln vom Zers.-Pkt. 155—156°.

0.1213 g Sbst.: 17.7 ccm N (23°, 743 mm).
 $C_{19}H_{14}O_3N_4$. Ber. N 16.2. Gef. N 16.5.

In analoger Weise wurden durch Kuppelung mit *o*- und *m*-Nitro-phenyl-diazoniumchlorid die entsprechenden Verbindungen gewonnen¹⁴⁾.

Phenyl-azo-acetonyl-pyridiniumchlorid: In diesem Falle wurden die Pyridiniumsalze wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser, und da bei Kuppelung in Gegenwart von Acetat teilweise Verharzung eintrat, aus alkoholischen Lösungen des Betains durch Fällung mit ätherischen Halogenwasserstoff-Lösungen gewonnen. Zers.-Pkt. des Chlorids 180° (N. u. W. 183°).

Betain: Beim Versetzen der Mischung von 21.6 g in 100 ccm Wasser gelöstem Acetonyl-pyridiniumbromid und 250 ccm Diazolösung ($\frac{4}{10}$ Mol Anilin i. l.) mit 400 ccm 2-*n*. Natronlauge scheiden sich fast augenblicklich 20 g Betain in Form rotvioletter, glänzender Blättchen aus. Zers.-Pkt. nach vorsichtigem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol und Trocknen über P_2O_5 100° (N. u. W. 105°).

Kuppelungsversuche mit ω -Methyl-phenacyl-pyridiniumbromid führten in Gegenwart von Natriumacetat zu starker Harzbildung und geringen Mengen Krystalliat. in Gegenwart von Natronlauge trat Geruch nach Pyridin auf, und es entstanden dunkel gefärbte, in Alkohol leicht lösliche Substanzen. Die Ausarbeitung geeigneter Kuppelungsbedingungen steht noch aus. Hier sei nur noch kurz auf die Analogie zwischen diesen Kuppelungen und auch zwischen den Spaltungen der Acalkyl-Ammoniumsalze durch Alkali mit dem Verhalten der β -Ketosäure-ester und β -Diketone unter gleichen Bedingungen hingewiesen. Hiernach übt ein Ammonium-N-Atom in β -Stellung zu einer Carbonylgruppe die gleiche Wirkung aus wie eine Carbonylgruppe.

Betain-Spaltungen.

Nach Abdestillieren des Pyridins aus dem etwa 30° über den Schmp. in Ölbad erhitzten Betain unter 100 mm Hg wurde der Rückstand in der Regel aus Eisessig umkrystallisiert.

18 g Phenyl-azo-phenacyl-pyridinium-betain lieferten hierbei 4.6 g Pyridin (Theorie 4.8). Das in glänzenden, rotbraunen Nadelchen krystallisierende Dimere schmolz von 200—201°.

0.0498 g Sbst.: 0.1381 g CO_2 , 0.0198 g H_2O . — 0.0938 g Sbst.: 10.3 ccm N (19°, 750 mm). — 0.3423, 0.2541 g Sbst. in 20.41 g Benzol: $\Delta = 0.100^\circ, 0.075^\circ$.

$C_{28}H_{20}O_2N_4$. Ber. C 75.6, H 4.5, N 12.6, Mol.-Gew. 444.
 Gef. „ 75.6, „ 4.5, „ 12.7, „ 431, 427.

¹⁴⁾ Angaben hierüber werden in der Dissertat. von E. Braun mitgeteilt werden.

Nach 4-stdg. Kochen einer Lösung von 25 g Betain in 400 ccm Methylalkohol hatten sich 10 g Dimeres abgeschieden. Die in konz. Schwefelsäure schnell mißfarbig werdende Lösung färbt sich auf Zusatz konz. Salpetersäure tief violett. Mehrstündiges Kochen mit Eisessig-Chlorwasserstoff verändert die Substanz nicht.

Nitrierung: Versetzt man eine Lösung von 2.2 g Dimerem (Schmp. 201°) in 50 ccm Eisessig bei 15—20° mit 5 ccm konz. Salpetersäure, so scheidet die im ersten Augenblick vorübergehend blaue, dann mißfarbig werdende Lösung nach kurzer Zeit 3 g rote Krystalle aus. Aus Eisessig, worin das Reaktionsprodukt sehr schwer löslich ist, rote Blättchen oder Nadeln mit stahlblauem Oberflächenglanz. Schmp. 251—252° unt. Zers.

0.0330 g Sbst.: 0.0763 g CO₂, 0.0100 g H₂O. — 0.1218 g Sbst.: 16.8 ccm N (24°, 754 mm).

C₂₈H₁₈O₆N₆. Ber. C 62.9, H 3.4, N 15.7.
Gef. „ 63.1, „ 3.4, „ 15.7.

Das Dinitro-Produkt ist identisch mit dem aus dem *p*-Nitrophenyl-azo-phenacyl-pyridinium-betain erhaltenen. 12 g dieses Betains lieferten bei der Destillation 2.4 g Pyridin (Theorie 2.7). Das aus Eisessig umkrystallisierte Dimere schmolz für sich und in Mischung mit dem durch Nitrierung gewonnenen Produkt bei 251—252°, wodurch die Stellung der eingetretenen Nitrogruppen festgelegt ist.

Aus 12 g *o*-Nitrophenyl-azo-phenacyl-pyridinium-betain destillierten 1.9 g Pyridin ab. Dimeres: Aus Eisessig orangefarbene Nadelchen vom Zers.-Pkt. 224—225°.

0.0932 g Sbst.: 13.0 ccm N (21°, 743 mm).

C₂₈H₁₈O₆N₆. Ber. N 15.7. Gef. N 15.8.

Aus 20 g *m*-Nitrophenyl-azo-phenacyl-pyridinium-betain erhielt man durch Destillation 4.3 g Pyridin (Theorie 4.5). Dimeres: Dunkelviolett glänzende Kryställchen vom Zers.-Pkt. 179—180°.

0.1133 g Sbst.: 15.4 ccm N (18°, 742 mm).

C₂₈H₁₈O₆N₆. Ber. N 15.7. Gef. N 15.6.

Die Destillation von 10 g Phenyl-azo-acetonyl-pyridinium-betain lieferte 2.8 g Pyridin (Theorie 3.3). Das gebildete Dimere war mit einem durch Kochen mit Alkohol nach der Vorschrift von N. u. W. erhaltenen Präparat identisch.

Verseifung der dimeren Produkte mit Natriumäthylat.

4.4 g in wenig Alkohol suspendiertes Dimeres aus Phenyl-azo-phenacyl-pyridinium-betain werden mit einer Lösung von 4.4 g Natrium in 90 ccm Alkohol kurz aufgekocht, wobei die Färbung nach Gelbbraun umschlägt. Nach Abblasen des Alkohols mit Wasserdampf hinterblieben 2.2 g (Theorie 2.4) krystallines Entacylierungsprodukt. Aus dem Filtrat hiervon konnten 2.2 g Benzoesäure (Theorie 2.4) isoliert werden. Das in verdünnten Mineralsäuren lösliche Entacylierungsprodukt erhält man aus Benzol-Petroläther als farblose Blättchen vom Schmp. 111—112°.

0.0320 g Sbst.: 0.0833 g CO₂, 0.0148 g H₂O. — 0.0761 g Sbst.: 16.1 ccm N (22°, 738 mm). — 0.0239, 0.0169 g Sbst. in 0.1810, 0.1516 g Campher: Δ = 22.8°, 18.2° (nach Rast).

C₁₄H₁₂N₄. Ber. C 71.2, H 5.1, N 23.7, Mol.-Gew. 236.

Gef. „ 71.0, „ 5.2, „ 23.8, „ 232, 245.

Das gleiche Produkt entstand bei analoger Behandlung von 3.2 g Dimerem aus Phenyl-azo-acetonpyridinium-betain in einer Ausbeute von 2.2 g (Theorie 2.3). Für präparative Zwecke fällt man nach der Spaltung einfacher durch Wasserzusatz.

Nach Spaltung von 5.4 g Dimerem aus *p*-Nitrophenyl-azo-phenacylpyridinium-betain konnten nach Erkalten des Ansatzes 4.1 g gelbes Produkt (a) abgesaugt werden. Das intensiv gelbbraun gefärbte Filtrat schied nach Abblasen des Alkohols mit Wasserdampf beim Erkalten 1.7 g braune, glänzende Blättchen eines Natriumsalzes aus. Aus den Mutterlaugen erhielt man 1 g Benzoesäure. Bei Zerlegung der gelbbraunen wäßrigen Lösung der 1.7 g Na-Salz mit Essigsäure verschwand die intensive Färbung unter Abscheidung schwach gelblicher, verfilzter Nadelchen, die nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 164—165° vorübergehend schmolzen. Das wieder erstarrte Produkt war bei 335° noch fest. Die Analyse ergab C 52.1, H 3.2, N 25.4. Aufarbeitung der 4.1 g Produkt a durch Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte 2.5 g in Alkohol schwer lösliche feine, gelbe, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 214—215° (C 51.7, H 3.9, N 23.6). Aus den alkoholischen Mutterlaugen dieser Substanz konnten nach Eindampfen aus dem zurückbleibenden Natriumbenzoat noch 1.2 g Benzoesäure gewonnen werden. Gesamtausbeute an Benzoesäure: 2.2 g (Theorie 2.4).

Versuche mit dem Phenylhydrazon des Phenacyl-pyridiniumbromids.

Das bereits von F. Kröhnke¹⁵⁾ beschriebene Phenylhydrazon gewinnt man schneller in der üblichen Weise¹⁶⁾. Nach Stehenlassen des Ansatzes über Nacht hat es sich quantitativ abgeschieden. Aus Alkohol goldgelbe Nadeln vom Zers.-Pkt. 135—136° (Kröhnke 160—165°). Ein nach der Vorschrift von Kröhnke hergestelltes Präparat besaß den gleichen Zers.-Pkt.

Erwärmt man 2 g dieses Phenylhydrazons mit 10 ccm 48-proz. Bromwasserstoffsäure, so scheiden sich nach wenigen Augenblicken 1.0 g farblose Blättchen des Phenylhydrazin-Hydrobromids ab. Identifiziert durch Schmp. und Herstellung des Glucosazons. Durch Eindampfen des Filtrats konnten 1.1 g Phenacyl-pyridiniumbromid gewonnen werden.

Nach kurzem Kochen einer alkohol. Suspension von 3.8 g Phenacyl-pyridiniumbromid-phenylhydrazon, die mit einer Lösung der gleichen Menge Natrium in 90 ccm Alkohol versetzt ist, erhält man unter Abspaltung des Pyridins (2 g Pyridinpicrat isoliert) 2 g hellgelbe Kryställchen. Aus Alkohol goldgelbe glänzende, halogenfreie Nadelchen vom Zers.-Pkt. 135—136° (N 13.6%). Vorsichtiges Erwärmen mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure führt sie in eine aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmp. 113—114° über.

¹⁵⁾ B. 66, 1388 [1933].

¹⁶⁾ Houben-Weyl, 2. Aufl., Bd. III, S. 409.