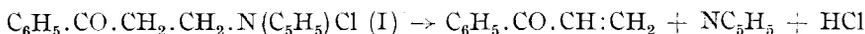


104. Fritz Kröhnke: Über Enolbetaine, IV. Mitteil.¹⁾: Ein neuer Typus von Enolbetainen.

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

(Eingegangen am 17. Februar 1937.)

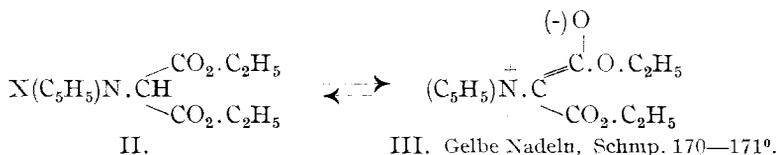
Die leichte Bildung von Enolbetainen bei der Einwirkung von Alkali auf Acalkyl-cyclammonium-Salze brachte das Problem mit sich, durch allmähliche Veränderung der Konstitution der Ausgangsstoffe die Existenzbedingungen für Enolbetaine festzustellen. Der Erkenntnis von P. Pfeiffer entsprechend²⁾, wonach die Bildungsmöglichkeiten von Betainen weitgehend unabhängig sind von der gegenseitigen Lage und Entfernung der polaren Gruppen, könnten allgemein aus Verbindungen mit $-\text{CO}-[\text{CH}_2]_n-\text{N}(\text{X})$; cycl. Rest Enolbetaine entstehen, vorausgesetzt, daß die dem Carbonyl benachbarte CH_2 -Gruppe dazu genügend bewegliche H-Atome besitzt. Bei der Verbindung mit $n = 2$, dem Propiophenonyl-pyridiniumchlorid (I) läßt sich aber, wie schon kurz berichtet³⁾, bei der Alkali-Einwirkung in der Kälte nicht einmal vorübergehend das Enolbetain nachweisen, vielmehr tritt sofort Spaltung ein in Vinyl-phenyl-keton und Pyridin⁴⁾:



Dieses Ergebnis entspricht dem von Blaise und Maire⁵⁾, die γ -Chlorpropionylchlorid durch Dimethylanilin im gleichen Sinne gespalten haben.

Weitere Versuche⁶⁾, die dahin abzielten, den Pyridin-Rest durch den Trialkylammonium-Rest, $\text{N}(\text{Alk})_3$, zu ersetzen, haben noch keinen sicheren Anhalt für das Auftreten von Enolbetainen erbringen können, obgleich die Möglichkeit besteht, daß sie sich in einem wohl wenig begünstigten Gleichgewicht befinden etwa mit der Carbinol- und Ammonium-Base.

Erfolgreicher waren Versuche, die Carbonylgruppe der Acalkyl-cyclammoniumsalze durch Carbäthoxy-Gruppen zu ersetzen. Das Salz aus Brom-malonsäure-diäthylester und Pyridin (II), das besonders als Perchlorat schön krystallisiert, gibt mit Kaliumcarbonat-Lösung eine neutrale, gelbe Verbindung, die in Chloroform geht und daraus mit Petroläther in Nadeln erhalten wird. Sie enthält noch die beiden Carbäthoxy-Gruppen (Äthoxyl-Bestimmung und Rückverwandlung in das Salz) und ihre Eigenschaften, ihre Analysen-Zahlen und die früher bei der Aufstellung der Enolbetain-Formeln beigebrachten Gründe weisen ihr die Formel III eines Enolbetains zu:



¹⁾ III. Mitteil. vergl. voranstehende Arbeit.

²⁾ P. Pfeiffer, B. **55**, 1762 [1922].

³⁾ B. **68**, 1183 [1935].

⁴⁾ vergl. Dissertat. Alfred Schulze, Berlin 1937 (im Druck).

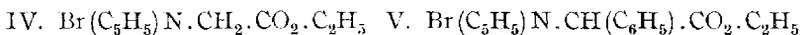
⁵⁾ Bull. Soc. chim. France **3**, 268 [1908]; Ref. C. **1908** I, 1614; vergl. auch Schäfer u. Tollens, B. **39**, 2187 [1906]; Mannich u. Abdullah, B. **68**, 115 [1935].

⁶⁾ F. Kröhnke, unveröffentlicht.

Ein entsprechendes Betain von gelbroter Farbe erhält man aus Brommalonester und Isochinolin; das — nicht isolierte — Chinoliniumbetain ist schön bläulich rot. Die Farben stimmen also genau mit denen der Enolbetaine aus Acalkyl-pyridinium- bzw. -isochinolinium- und -chinolinium-Salzen überein. Da es sich hier aber nicht um „Methin-Enolbetaine“⁷⁾ handelt, zeigen sie nicht deren Reaktionsfähigkeit, insbesondere nicht die Farbreaktionen mit Pikrylchlorid und Chloranil. Wie die Betaine aus Methin-Enolbetainen und Säureanhydriden⁸⁾ sowie Phenyl-isocyanat⁹⁾ zeigen sie hohen Schmelzpunkt und erhebliche Beständigkeit. Das erweist, daß auch jene Veränderungen, die die meisten Methin-Enolbetaine, namentlich der Pyridin-Reihe, beim Liegen an der Luft unter Freiwerden von Pyridin erleiden, am H-Atom der Methingruppe eingreifen.

Diese neuen Betaine sind die ersten Vertreter von Ester-Enolaten der Malonsäure, in denen die Enolgruppe nicht an Metall als Kation fixiert ist.

In den Malonester-pyridinium-Salzen befördert die eine Carbäthoxy-Gruppe die Enolisierung der anderen. Es war daher nicht sicher, ob [Carbäthoxy-methyl]-pyridiniumbromid (IV) ein Enolbetain geben würde. Denn die Bildung von Enolbetainen erfordert nach den bisherigen Erfahrungen eine Methin- oder Methylengruppe, die durch zwei benachbarte, stark negative Substituenten besonders reaktionsfähig ist. Tatsächlich erhält man aus [Carbäthoxy-methyl]-pyridiniumbromid (IV) mit Kaliumcarbonat-Lösung und Chloroform keine farbige Base. Für die Möglichkeit aber, daß hier doch das Enolbetain, wenn auch in wenig begünstigtem Gleichgewichtszustand, auftritt, spricht die starke Pikrylchlorid-Reaktion (violettrot) und die durch ihren Farbwechsel auffallende, aber anfangs tiefgrüne Chloranil-Reaktion. Aus den dargelegten Gründen hätte man erwarten können, daß die Ersetzung eines H-Atoms im [Carbäthoxy-methyl]-pyridiniumbromid (IV) durch den Phenyl-Rest die Bildung von Enolbetainen begünstigen würde. Das [Phenyl-carbäthoxy-methyl]-pyridiniumbromid (V)



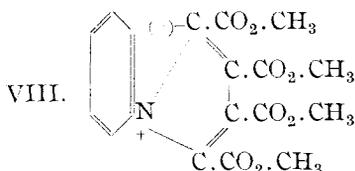
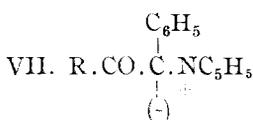
verhält sich aber gegen Kaliumcarbonat-Lösung ganz anders: es tritt eine schwach rote Farbe auf, und beim Schütteln mit Chloroform wird dieses tiefrot, bei Verwendung der Isochinolinium-Verbindung schön violett. Man kann vermuten, daß ein Gleichgewicht auftritt etwa zwischen der farblosen Carbinolbase und einer tief-farbigen Form, wobei erstere in Wasser, letztere in Chloroform begünstigt ist. Was die Konstitution der roten Base betrifft, so muß ihre Farbe mit dem eingeführten Phenyl-Rest zusammenhängen. Da ist es nun auffallend, daß auch aus dem ähnlich konstituierten Desyl-pyridiniumbromid (VI) eine farbige, als Dihydrat rote Base erhalten wird⁹⁾, die ebenfalls unbeständig ist. Die außerordentliche Vertiefung der Farbe in der Desyl-Base gegenüber dem in Lösung gelben Enolbetain des Phenacyl-pyridiniumbromids kann nicht durch die Vermehrung

⁷⁾ vergl. voranstehende Mittel.

⁸⁾ F. Kröhnke, B. **68**, 1180 [1935].

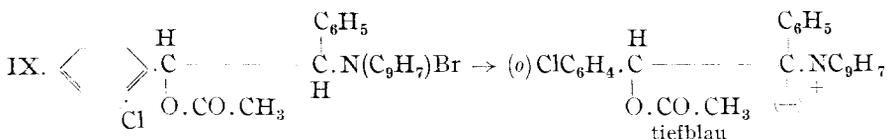
⁹⁾ F. Kröhnke, B. **68**, 1193 [1935].

der Zahl der konjugierten Doppelbindungen um 3 verursacht sein; denn das *p*-Xenacyl-pyridinium-enolbetain¹⁰⁾ ist in Lösung gelb. Sie verlangt vielmehr eine besondere Erklärung, die bereits früher¹¹⁾ in der Annahme gefunden wurde, es könnten hier radikal-artige Betaine (VII) vorliegen, in denen das C-Atom der Sitz der negativen Ladung ist. Diese Formulierung würde die Verbindungen als vollständig durch Kohlenstoff substituierte Ammoniumverbindungen mit einem ionogenen Substituenten erscheinen lassen und sie in Beziehung setzen zum roten Triphenyl-methyl-tetramethylammonium von Schlenk und Holtz¹²⁾ sowie vielleicht auch zu den labilen, roten Verbindungen, die Diels und Mitarbeiter¹³⁾ aus Pyridin usw. mit 2 Mol. Acetylendicarbonsäure-ester erhalten haben und gemäß VIII konstituiert annehmen:



Die neuen Substanzen werden im Hinblick auf diese Hypothese und auch auf ihre Spaltungen weiter untersucht.

In diesem Zusammenhang sei noch ein dritter Fall angeführt, den mein Mitarbeiter, Hr. Joh. Wolff, an einer anderen Klasse von Verbindungen beobachtet hat und der eine entsprechende Erklärung zuläßt. Er betrifft das *N*-[β-Acetoxy-α-phenyl-β-(2-chlor-phenyl)-äthyl]-isochinoliniumbromid (IX):



Das Salz, das also ebenfalls in α-Stellung zum Ammonium-Stickstoff die Phenyl-Gruppe trägt, wird durch Alkalien schwach blau gefärbt, die Farbe geht prächtig intensiv blau ins Chloroform und verblaßt allmählich. Das *o*-Chloratom ist an der Farbbildung nicht beteiligt. Das Verblässen der Farbe beruht nach den bisherigen Feststellungen nicht auf Einwirkung von Sauerstoff, sondern auf Hydrolyse; auch die Verbindung von Schlenk und Holtz wird durch Wasser sogleich hydrolysiert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich ergebenst für ihre Beihilfe zur Untersuchung.

Beschreibung der Versuche.

Vinyl-phenyl-keton aus Propiophenonyl-pyridiniumchlorid (A. Schulze): Das Salz erleidet mit kalter Natronlauge oder Alkalicarbonat-

¹⁰⁾ „Xenacyl“ = C₆H₅·C₆H₄·CO·CH₂—.

¹¹⁾ B. **69**, 2007/8 [1936].

¹²⁾ B. **49**, 603 [1916]; B. **50**, 274 [1917].

¹³⁾ O. Diels u. Mitarbeiter, A. **510**, 87; **511**, 172 [1934] und spätere Arbeiten in den „Annalen“; vergl. auch die „Nitrene“ von H. Staudinger u. K. Miescher, Helv. chim. Acta **2**, 554 [1919].

Lösung, ja schon beim Erhitzen mit Wasser Spaltung, wie der auftretende äußerst stechende Geruch erkennen läßt. Das Vinyl-phenyl-ke-ton wurde mit Wasserdampf übergetrieben und als Phenylhydrazon identifiziert: Nadeln aus Ligroin vom Schmp. und Mischschmp. 152°. Das Pyridin wurde als Perchlorat nachgewiesen. Ausbeute an beiden Verbindungen gut.

Carbäthoxy-methyl-pyridiniumbromid (IV) wurde aus 10 g Brom-essigester und 10 ccm Pyridin in 15 ccm Alkohol durch Stehenlassen bei 20° erhalten; man erhitzt noch 1 Stde. auf dem Wasserbade und fällt mit Äther. Schmale Prismen aus Alkohol + Äther (mit Tierkohle klären!). Aus 125 Tln. heißem Aceton kurze Prismen vom Schmp. 135—136°, spielend löslich in kaltem Wasser, leicht in kaltem Alkohol und auch in kaltem Chloroform. Pikrylchlorid-Reaktion (mit Alkalicarbonat, nicht Alkalilauge!): bleibend violettstichig rot, Chloranil-Reaktion (mit Carbonat): tiefgrün, nach etwa 7 Min. blau, dann violett und nach 1 Stde. bleibend rot.

$C_9H_{12}O_2NBr$ (246). Ber. Br 32.52. Gef. (kein Verlust) Br 32.26 (titr.).

Auch das Perchlorat ist leicht löslich.

[Phenyl-carbäthoxy-methyl]-pyridiniumbromid (V): Aus 10 g Phenyl-brom-essigester¹⁴⁾ und 10 ccm Pyridin; man erwärmt nach Beendigung der Hauptreaktion 15 Min. auf dem Wasserbade und gibt dann Alkohol und Äther hinzu. Aus Alkohol durch Entfärben mit Tierkohle, Zugabe von wenig *n*-HBr und viel Äther: farblose, quadratische Blättchen von bitterem Geschmack. Ausbeute sehr gut. Schmp. 159—160° (Aufschäumen); leicht löslich in Wasser und auch in kaltem Chloroform. Reaktion gegen Lackmus neutral, $FeCl_3$ -Reaktion negativ. Die Substanz wird in Wasser auf Zusatz von Carbonat schwach rosarot, beim Schütteln mit Chloroform wird dieses tiefrot, die Farbe geht nach längerem Stehenlassen, auch unter Stickstoff, stark zurück. Mit *n*-NaOH in der Kälte beobachtet man im ersten Moment rote Farbe, die sogleich in bräunlich-gelb umschlägt; mit Säuren wird dann der Ausgangsstoff nicht mehr zurückgebildet.

$C_{15}H_{16}O_2NBr$ (322). Ber. Br 24.84. Gef. (kein Verlust) Br 24.45 (titr.).

Das Perchlorat blieb ölig.

[Phenyl-carbäthoxy-methyl]-isochinoliniumbromid: Aus den Komponenten durch 20 Min. langes Erhitzen auf dem Wasserbade; man entfernt mit Äther überschüss. Isochinolin und verreibt mit wenig Alkohol; das Salz krystallisiert nur langsam. Nach 24 Stdn. entfernt man das anhaftende Öl durch Aufpressen auf Ton: 1.5 g. Aus Alkohol mit Tierkohle durch Fällen mit Äther kurze Prismen; leicht löslich in Wasser, Alkohol und auch Chloroform. Die Erscheinungen beim Versetzen mit Alkalicarbonat-Lösung und Chloroform und mit *n*-Natronlauge gleichen denen bei der Pyridinium-Verbindung, nur ist die auftretende Farbe violett. Schmp. 104—105°.

Verlust bei 40° über P_2O_5 : 4.8%, ber. für H_2O : 4.6%.

$C_{19}H_{18}O_2NBr$ (374). Ber. Br 21.39. Gef. (getr.) Br 21.29 (titr.).

Das Perchlorat bildet aus 100 Tln. Wasser und etwas Alkohol schmale, domatische Prismen vom Schmp. 159—160°, das Nitrat aus Wasser 6-seitige Täfelchen.

¹⁴⁾ R. Anschütz, A. 354, 127 [1907].

[(Bis-carbäthoxy)-methyl]-pyridinium-perchlorat (II): Aus den Komponenten durch 24-stdg. Stehenlassen bei 20°, Zugabe von Äther und Wasser, Klären mit Tierkohle und Fällern mit Perchlorsäure: Ausbeute gut. (Im Äther dürfte sich etwas Äthylentetracarbonsäure-ester befinden.) Aus 8 Tln. Wasser lange, prismatische Nadeln vom Schmp. 152°, vorher sinternd. Geschmack schwach bitter; Reaktion gegen Lackmus stark sauer. $C_{12}H_{16}O_8NCl$ (337.5). Ber. C 42.67, H 4.74. Gef. (kein Verlust) C 42.43, H 5.02.

Das Enolbetain (III) erhält man daraus oder ohne Isolierung des Salzes mit Soda-Lösung + Chloroform und Fällern mit Petroläther. Citronengelbe Nadeln aus 40 Tln. Aceton vom Schmp. 170—171°. Leicht löslich in Wasser; Reaktion gegen Lackmus neutral. Mit Perchlorsäure entsteht obiges Perchlorat zurück (Mischschmp.). Keine Zersetzung beim Aufbewahren.

$C_{12}H_{15}O_4N$ (237). Ber. C 60.76, H 6.33, $(OC_2H_5)_2$ 37.97.
Gef. (kein Verlust) „ 60.52, „ 6.32, „ 38.60.

Das Bromid bildet kurze Prismen vom Schmp. 70—71°, vorher sinternd; spielend löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform; Verlust über P_2O_5 3%.

Methyl-brom-malonester hatte sich in Benzol mit Pyridin nach 3 Tagen bei 36° nicht umgesetzt.

[(Bis-carbäthoxy)-methyl]-isochinolinium-enolbetain: Aus gleichen Gewichtsmengen der Komponenten in Benzol in 24 Stdn. bei 36° (geringe Ausscheidung von Krystallen, wohl Isochinolinhydrobromid). Man trennt mit Wasser, klärt mit Tierkohle und gibt Chloroform und Kaliumcarbonat-Lösung hinzu. Die Fällung mit Petroläther wird aus 60 Tln. Aceton zu schönen gelbroten Nadeln umgelöst; Ausbeute gut. Schmp. 195°; leicht löslich in Alkohol; aus Wasser umkrystallisierbar, die Lösung darin ist rein gelb. $C_{16}H_{17}O_4N$ (287). Ber. C 66.90, H 5.92. Gef. (Verlust bis 100° 2.5%) C 66.70, H 5.90.

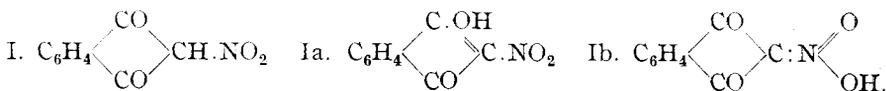
Das Perchlorat bildet feine gebogene Nadeln von saurer Reaktion Schmp. 91—92°; kein Verlust; leicht löslich in kaltem Chloroform.

105. Gustav Wanag und Arnold Lode: Verwendung von 2-Nitro-indandion-(1.3) für die Isolierung und Identifizierung organischer Basen.

[Aus d. Synthet. Laborat. d. Universität Riga, Lettland.]

(Eingegangen am 10. Februar 1937.)

In der ersten Mitteilung über 2-Nitro-indandion-(1.3) (I bzw. Ia oder Ib) ist schon betont worden¹⁾, daß diese Verbindung mit Vorteil zum Isolieren und Charakterisieren organischer Basen dienen kann, ähnlich wie Pikrinsäure, Pikrolonsäure oder Styphninsäure. Da damals nur ein ziemlich



beschränktes Versuchsmaterial vorlag, wurden die Nitro-indandion-Salze der wichtigeren Gruppen der organischen Basen systematisch untersucht.

¹⁾ G. Wanag, B. 69, 1066 [1936].