

### 198. Fritz Kröhnke: Über Enolbetaine, V. Mitteil.<sup>1)</sup>: Umsetzung mit Säurechloriden.

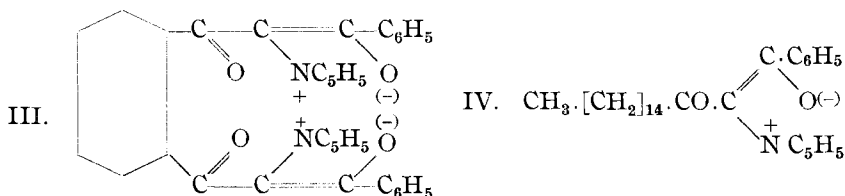
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]  
(Eingegangen am 21. April 1937.)

Beweisend für die Konstitution der Enolbetaine aus Acalkyl-cyclammoniumsalzen war ihre Reaktion mit Säureanhydriden<sup>2)</sup>. Es wurden nämlich dabei Verbindungen erhalten, die auch aus Pyridin und Dibenzoylbrommethan unter milden Bedingungen entstanden und danach die Formel I von [Diacyl-methyl]-pyridinium-enolbetainen bzw. deren Salzen haben mußten. Es lag nahe, solche Betaine auch mit Säurehalogeniden darzustellen.

In der Tat wirkte Benzoylchlorid in Chloroform auf die wäßrige Lösung des Phenacyl-pyridiniumbromids (II) auf Zusatz von 2 Mol. Kaliumcarbonat leicht ein; indem das H\*-Atom durch den Benzoyl-Rest ersetzt wurde, entstand in quantitativer Ausbeute das [Dibenzoyl-methyl]-pyridinium-enolbetain (I), so daß diese Verbindung nun sehr leicht zugänglich geworden ist.



Entsprechend reagierte Zimtsäurechlorid, wobei das Betain zweckmäßig über das Perchlorat isoliert wurde. Phthaloylchlorid setzte sich mit seinen beiden Säurechlorid-Gruppen um, und man erhielt die gelbe Verbindung III, die durch *n*-Säuren leicht in Phthalsäure und 2 Mol. Phenacylpyridiniumsalz gespalten wurde.



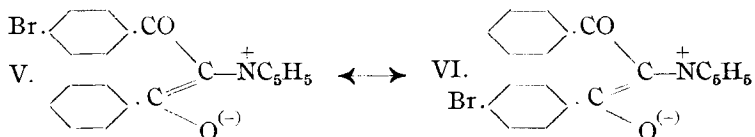
Auch aliphatische Säurechloride kann man entsprechend umsetzen; so lieferte Palmitinsäurechlorid die Verbindung IV. Mit Phenylacetylchlorid aber wurden (als Perchlorate) zwei Substanzen erhalten, deren eine mit Alkali + Chloroform tief rotviolett wurde; sie sind noch nicht untersucht.

Bei [Diacyl-methyl]-pyridinium-enolbetainen mit verschiedenen Acylresten erhob sich die Frage, welchem der beiden Acylreste die Enolbetain-Gruppierung zuzuordnen ist. So konnte das Produkt aus *p*-Brom-benzoyl-

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: B. 70, 543 [1937].

<sup>2)</sup> B. 68, 1180 [1935].

chlorid und Phenacyl-pyridinium-enolbetain die Konstitution V haben und verschieden sein von dem dann nach VI zu formulierenden aus Benzoylchlorid und *p*-Bromphenacyl-pyridinium-enolbetain:



Für eine solche, durch die Enolbetain-Gruppierung veranlaßte Isomerie haben die Versuche aber bisher kein Anzeichen ergeben, so daß die beiden Isomeren entweder in einem Mesomerie-Gleichgewicht ( $\longleftrightarrow$ ) miteinander stehen oder das eine Isomere stabiler ist als das andere, das sich bei der Reaktion in dieses umlagert.

Im Versuchsteil wird noch als Vertreter aus der Chinolinium-Reihe das [Dibenzoyl-methyl]-chinolinium-enolbetain beschrieben, das nur aus Dibenzoyl-brom-methan und Chinolin krystallisiert zu erhalten war, nicht auf den beiden anderen Wegen. Es ist im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen dieses Typs, auch denen der Isochinolinium-Reihe, nicht gelb, sondern orangerot, also wie alle Chinolinium-betaine tiefer farbig. — Auf die bemerkenswerte Beständigkeit der [Diacyl-methyl]-cyclammonium-enolbetaine gegen Alkalien wurde vor kurzem<sup>3)</sup> in anderem Zusammenhang hingewiesen; auch heiße 2-*n*. Natronlauge spaltet I nur langsam.

Nitrile waren bisher nicht mit Enolbetainen in Reaktion zu bringen. Die mit Benzoylcyanid erhaltene, farblose Substanz ist offenbar eine Molekülverbindung.

### Beschreibung der Versuche.

Neue Darstellung des [Dibenzoyl-methyl]-pyridinium-enolbetains (I)<sup>4)</sup>: Im Schütteltrichter vereinigt man die Lösung von 2.8 g Phenacyl-pyridiniumbromid in 20 ccm Wasser mit der von 1.4 g Benzoylchlorid in 15 ccm Chloroform und schüttelt mit 2.8 g Kaliumcarbonat in 10 ccm Wasser kräftig etwa 4 Min. durch; die wäßrige Lösung wird noch 2-mal mit Chloroform geschüttelt, dieses getrocknet usw.; Ausbeute fast quantitativ. Die Substanz zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bereits bei 214—215°. Durch 1-stdg. Erhitzen mit Eisessig auf 100° wird sie vollständig in Benzoesäure und Phenacyl-pyridiniumsalz gespalten.

[Benzoyl-cinnamoyl-methyl]-pyridiniumperchlorat: Zur Lösung von 2.8 g Phenacyl-pyridiniumbromid in 15 ccm Wasser fügt man die von 1.7 g Zimtsäurechlorid in 15 ccm Chloroform, dann die von 2.8 g Kaliumcarbonat (2 Mol.) in 10 ccm Wasser und schüttelt einige Minuten im Scheidetrichter; danach wäscht man die tief blutrote Chloroform-Lösung mit Wasser, gibt 1 ccm Äther hinzu, schüttelt mit 14 ccm *n*-Perchlorsäure und läßt 1 Stde. bei 0° stehen; aus dem Chloroform haben sich danach Krystalle des Perchlorats abgeschieden, die mit heißem Alkohol gedeckt werden: 2.56 g = 60% d. Th.; es bildet aus 10 Tln. Aceton Spindeln und Täfelchen, Schmp. 174—175°; Reaktion gegen Lackmus sauer, Geschmack

<sup>3)</sup> F. Kröhnke u. W. Heffe, B. **70**, 866 [1937] unter 6).

<sup>4)</sup> vergl. B. **68**, 1185 [1935].

stark bitter; wenig löslich in heißem Wasser und Chloroform, ziemlich wenig in heißem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird mit EisenIII-chlorid blutrot. Die Chloranil-Reaktion ist negativ.

$C_{22}H_{18}O_8NCl$  (427.5). Ber. N 3.27. Gef. (kein Verlust) N 3.14.

Zur Überführung in das Enolbetain löst man 1 g Perchlorat in 7 ccm heißem Aceton, fügt 20 ccm Alkohol und 100 ccm  $n_{30}$ -Natronlauge hinzu, erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade, filtriert mit reichlich Tierkohle und versetzt mit Wasser: bei 0° kommen schwach gelbe, schiefe, domatische Prismen und Nadeln, die aus viel heißem Wasser umgelöst werden; leicht löslich in heißem Alkohol, EisenIII-chlorid erzeugt darin blutrote Farbe. Verlust 8.3%; Schmp. dann 185—186° (Zers.); ber. für  $2H_2O$ : 10%. Die getrocknete Verbindung ist tiefgelb.

$C_{22}H_{17}O_2N$  (327). Ber. C 80.73, H 5.20. Gef. C 80.55, H 5.52.

*o*-Phthaloyl-bis-[phenacyl-pyridinium-enolbetain] (III): Zur Lösung von 4.2 g Phenacyl-pyridiniumbromid in 20 ccm Wasser in einer  $\frac{1}{2}$ -l-Druckflasche gibt man die von 3 g Phthaloylchlorid in 12 ccm Chloroform und dann die von 4.2 g Kaliumcarbonat in 12 ccm Wasser. Man schüttelt 20 Min. und läßt von Zeit zu Zeit die Kohlensäure entweichen. Danach sind Chloroform und Wasser tiefrot. Man wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit Wasser + Chloroform und trocknet auf Ton: 3.82 g = 96% d. Th. Aus 10 Thn. Alkohol tiefgelbe, schmale Blättchen und Nadeln, meist Krystallalkohol enthaltend. Die getrocknete Substanz zersetzt sich plötzlich unter Schwarzfärbung kurz über 160°. Verlust im Vak. über  $P_2O_5$  bis 70° bis 15%, danach orange-stichig gelb; löst sich in Chloranil-Chloroform zunächst gelb, doch wird die Lösung bald zunehmend tiefgrün.

$C_{34}H_{24}O_4N_2$  (524). Ber. C 77.86, H 4.58, N 5.34.  
Gef. „ 78.43, „ 4.76, „ 5.33.

Spaltung: Beim Übergießen von 0.44 g Betain (getr.) mit 10 ccm *n*-Bromwasserstoffsäure bildet sich sogleich ein farbloses Öl, das sich rasch löst. Die Lösung zeigt dann Chloranil-Reaktion, so daß offenbar 1 Mol. Phenacyl-pyridiniumsalz sofort gebildet wird. Man erhitzt 20 Min. auf dem Wasserbade; bei 0° scheiden sich 125 mg Krystalle ab vom Schmp. 190—200° (Phthalsäure); aus der Mutterlauge fällt Perchlorsäure 0.5 g Phenacyl-pyridiniumperchlorat = 100% d. Th.; Schmp. und Misch-Schmp. 189—190°.

Phenacyl-palmitoyl-pyridinium-enolbetain (IV): Die Enolbetain-Chloroform-Lösung aus 1.4 g Phenacyl-pyridiniumbromid versetzt man mit 0.7 g Palmitoylchlorid in Chloroform; man schüttelt ohne Rücksicht auf die Krystallisation von Phenacyl-pyridiniumchlorid mit Wasser und wenig Kaliumcarbonat, verdampft das Chloroform und krystallisiert den Rückstand aus Chloroform + Petroläther (mit Tierkohle): hellgelbe Nadeln vom Schmp. 90—92°, die keine Chloranil-Reaktion zeigen und mit EisenIII-chlorid schwach rotgelb werden: 1 g. Verlust in 16 Stdn. bei 40°: 3.4%; Schmp. dann 82—85°; ber. für  $1H_2O$ : 3.97%; Farbe nach Trocknung citronengelb.

$C_{29}H_{41}O_2N$  (435.6). Ber. C 79.95, H 9.48. Gef. C 79.64, H 9.55.

[Dibenzoyl-methyl]-chinolinium-enolbetain: Aus 4 g Dibenzoyl-brom-methan und 5 g Chinolin in 30 ccm Benzol in 14 Tagen

bei 36°, Ausb. 3 g. Aus 18 Tln. Propylalkohol zugespitzte, schiefe, orange-farbene Prismen, die sich kurz über 240° zersetzen.

$C_{24}H_{17}O_2N$  (351). Ber. C 82.05, H 4.84. Gef. (kein Verlust) C 81.55, H 5.28.

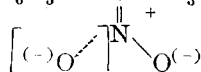
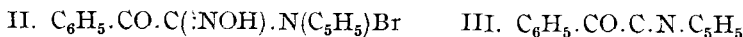
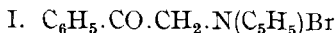
Molekülverbindungen mit Benzoylcyamid: 0.82 g getrocknetes *p*-Chlorphenacyl-pyridinium-enolbetain und 0.52 g Benzoylcyamid (je 1 Mol.) erhitzt man in 6 ccm Chloroform kurz zum Sieden, filtriert und fällt mit Petroläther schmale Prismen, die nach Decken mit Äther fast farblos sind: 1.1 g. Schmp. (aus wenig Aceton) 85°, vorher gelb; in Aceton und Chloroform mit tiefgelber Farbe löslich, Chloranil- und Pikrylchlorid-Reaktion stark positiv. Über Pentoxyd im Vak. wird die Substanz bei 20° gelb, ohne daß ein nennenswerter Verlust einträte; bei 36° tritt sehr langsam mehr als der einem Mol. Wasser entsprechende Verlust ein unter Braunfärbung; die C,H-Bestimmung (C 64.55, H 5.41) stimmt am ehesten auf das Dihydrat. Durch Schütteln der Chloroform-Lösung mit 2-n. Perchlorsäure erhält man quantitativ das *p*-Chlorphenacyl-pyridinium-perchlorat in schmalen Prismen aus Wasser vom Schmp. und Misch-Schmp. 208—209°. — Die entsprechende Molekülverbindung mit [*p*-Brom-phenacyl]-pyridinium-enolbetain bildet aus Chloroform + Äther 6-seitige Tafeln, Schmp. 80—90°; auch sie werden bei 20° im Vak. tiefgelb, ohne daß zunächst ein nennenswerter Verlust eintritt.

### 199. Fritz Kröhnke und Hans Kübler: Über farbige Isonitrosobetaine<sup>1)</sup>.

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

(Eingegangen am 23. April 1937.)

Seit längerem beschäftigen wir uns mit der Einwirkung von Estern der salpetrigen Säure auf Salze von der Art des Phenacyl-pyridinium-bromids (I). In alkalisch-alkoholischer Lösung erhielten wir dabei nach mehreren vergeblichen Versuchen eine schön krystallisierte Verbindung, die aber äußerst unbeständig war und wenig befriedigende Analysenzahlen lieferte. Erst als wir fanden, daß sie sich durch Digerieren mit Bromwasserstoffsäure in ein anderes, stabiles Bromid überführen ließ, konnten wir den Reaktionsverlauf aufklären. Auf dem angegebenen Wege ließ sich das stabile Bromid bei Verwendung von Amyl- wie auch Äthylnitrit erhalten und ferner direkt aus dem Phenacyl-pyridiniumbromid entweder mit Natriumnitrit und Bromwasserstoffsäure in Wasser oder durch Erhitzen mit Amylnitrit in Alkohol. Daraus und aus den Analysenzahlen ergab sich die Formel II eines Isonitrosophenacyl-pyridiniumbromids:



<sup>1)</sup> Vorläuf. Mitteil.