

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.

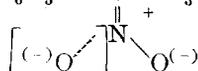
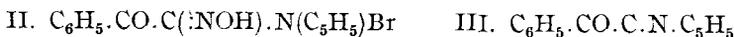
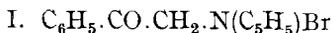
Molekülverbindungen mit Benzoylcyamid: 0.82 g getrocknetes *p*-Chlorphenacyl-pyridinium-enolbetain und 0.52 g Benzoylcyamid (je 1 Mol.) erhitzt man in 6 ccm Chloroform kurz zum Sieden, filtriert und fällt mit Petroläther schmale Prismen, die nach Decken mit Äther fast farblos sind: 1.1 g. Schmp. (aus 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 Isonitrosobetaine¹⁾.

[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:



¹⁾ Vorläuf. Mitteil.

Diese Verbindung hätte, wie das Isonitroso-acetophenon²⁾, etwa mit Eisensalzen, innerkomplexe Salze liefern können; sie erwies sich aber unfähig zur Salzbildung mit metallischen Kationen. Bei Zusatz von wäßr. Alkalicarbonat entstand eine gelbe Lösung, aus der sich langsam gelbe, lange Nadeln vom Schmp. 46—48° (Zers.) und neutraler Reaktion abschieden. Sie zeigten höchst auffallende Eigenschaften. Während sie z. B. auf dem Achatmörser tagelang unverändert haltbar waren, zersetzten sie sich auf Ton oder noch leichter in Berührung mit Glas meist schon nach einigen Minuten; manchmal trat dabei unter starker Erhitzung Verpuffung ein, und es waren Pyridin und Blausäure zu riechen, während Benzoesäure und ein oder mehrere andere Stoffe zurückblieben. In Chloroform löste sich die gelbe Substanz mit rotgelber Farbe leicht auf, kam aber mit Petroläther nur zum geringen Teil wieder, unter Entfärbung der Lösung. Beim Verreiben mit Alkohol ging sie in rote Nadeln über (Schmp. 42°, Zers.), die sich in Glasröhrchen ebenso rasch zersetzten. Die große Zersetzlichkeit dieser Verbindungen hat uns bisher keine zuverlässigen Analysen zu machen erlaubt. Ihre Bildungsweise aber, ihre neutrale Reaktion und die leichte Rückbildung des stabilen Bromids mit Bromwasserstoffsäure lassen keinen Zweifel daran, daß sie als Isonitroso-betaine gemäß Formel III aufzufassen sind. Es könnte deren zwei geben, die *cis*- und die *trans*-Form, wie dies Formel III andeutet. Tatsächlich gelang es uns, durch kurzes Erwärmen der bei 46—48° sich zersetzenden gelben Nadeln mit 0.5- bis 0.1-*n*. Natronlauge bis zur Lösung und Abkühlen ein stabileres, bei 61° Zersetzung zeigendes Produkt, ebenfalls in gelben Nadeln, zu erhalten. Wir wissen noch nicht, ob es sich um das geometrische Isomere handelt, oder ob es lediglich reiner ist als der 46—48°-Stoff. Die Analyse der stabileren, gelben Verbindung stimmte auf das Isonitroso-betain + 2 Mol. Wasser.

Unsere Auffassung über die Konstitution dieser beiden Substanzen als Isonitroso-betaine, die noch analytisch weiter zu stützen ist, wird durch die Untersuchung der entsprechenden Isochinolinium-Verbindung bestätigt. Die Einwirkung von Alkalicarbonat führte hier zu einem gelben Körper, der erwartungsgemäß beständiger und dessen Analyse mit der Formel eines Isonitroso-betains in Einklang war. Die *p*-Chlorphenacyl-Verbindung der Pyridinium-Reihe und das Phenacyl-pyridiniumbromid lieferten dagegen wieder höchst unbeständige, farbige Isonitroso-betaine.

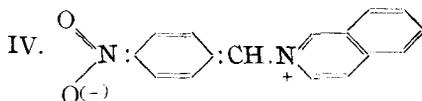
Mit einem Mol. Bromwasserstoffsäure bildeten beide Isonitroso-betaine aus Phenacylpyridiniumbromid das stabile, stöchiometrisch neutrale, gegen Lackmus stark sauer reagierende Bromid zurück, mit $\frac{1}{2}$ Mol. aber das ebenfalls saure, labile Bromid, dem wir bei unseren Versuchen zuerst begegnet waren; es ist aus 2 Mol. Betain + 1 Mol. Bromwasserstoffsäure + 2 Mol. Wasser zusammengesetzt.

Wir zweifeln nicht an der Existenz auch von *aci*-Nitro-betainen. Denn³⁾ beim Schütteln der Lösung von *p*-Nitrobenzyl-pyridiniumbromid mit Chloroform und Natronlauge (nicht Alkalicarbonat) färbte sich das Chloroform erst grün, dann rotbraun. Aus der hellbraunen Chloroformlösung

²⁾ F. Kröhnke, B. **60**, 527 [1927].

³⁾ Versuche von Hans Schmeiss, die er fortsetzt.

der entsprechenden Isochinolinium-Verbindung ließ sich das Salz zurückgewinnen. Wir glauben, daß dieses Verhalten nur durch eine Verbindung der Konstitution IV erklärt werden kann.



Beschreibung der Versuche.

a) Das basische Bromid: 5.6 g ($\frac{2}{100}$ Mol) Phenacyl-pyridinium-bromid in 48 ccm 50-proz. Alkohol und 5.6 g Amylnitrit (fast $2\frac{1}{2}$ -facher Überschuß) in 20 ccm Alkohol ließ man mit 4 ccm *n*-Natronlauge bei 0° 16 Stdn. stehen; die Chloranil-Reaktion war danach negativ, und es hatten sich 2 g schwach gelbliche, prismatische Nadeln abgeschieden neben wenig amorphem Produkt. Die Mutterlauge versetzte man mit 4 ccm *n*-Natronlauge, ließ weiter 1 Stde. bei 0° stehen und gewann so noch 2.2 g etwas reineren Stoff; Schmp. etwa 55° (unt. Zers. und Aufschäumen). — Die Versuchsbedingungen wurden mannigfach abgeändert, z. B. die Menge der Natronlauge erhöht, doch waren die Ausbeuten schlechter. Dieselbe Substanz wurde in etwa gleicher Ausbeute erhalten bei Verwendung von Äthylnitrit. Beim Liegen an der Luft verklebte die Verbindung allmählich und zersetzte sich schließlich weitgehend unter Geruch nach Pyridin, wobei amorphe Substanz und Benzoesäure hinterblieben. Im Wägeröhrchen, besonders im Vakuum, trat manchmal verpuffungsartige Zersetzung ein unter starker Erhitzung, wobei auch Blausäure zu riechen war. Diese Umstände erschwerten die Analyse, für welche die von amorphen Teilen freie, zweite Fraktion mit Äther gewaschen und ohne weitere Trocknung ins Verbrennungsrohr gebracht wurde.

Ber. für 2 Mol. Isonitroso-betaïn + 1 Mol. HBr + 2 Mol. H₂O:

C₂₆H₂₅O₆N₄Br (569). C 54.83, H 4.39, N 9.84, Br 14.03.
Gef. „ 54.36, 55.17, 54.94, „ 4.73, 4.99, 4.68, „ 9.40, 9.62, „ 14.12.

Die Substanz ist ziemlich löslich in kaltem Wasser und Aceton mit gelber Farbe; gegen Lackmus reagiert sie sauer.

Beim Verreiben des etwas bräunlichen, labilen Bromids mit *n*-Bromwasserstoffsäure wurde es weiß, indem sich das stabile, stöchiometrisch neutrale Bromid bildete: rechtwinklige, auch ein- und zweimal abgeschrägte Blättchen aus 30 Tln. Alkohol vom Schmp. 147° (Aufschäumen); Reaktion gegen Lackmus stark sauer, ziemlich wenig löslich in heißem Wasser; beim Erhitzen damit trat allmählich Zersetzung ein, während mehrstündiges Erhitzen mit 4-*n*. Bromwasserstoffsäure keine Veränderung bewirkte. Das stabile Bromid entstand ferner beim Versetzen von 5.6 g Phenacyl-pyridiniumbromid in 30 ccm Wasser mit 1.4 g Natriumnitrit (1 Mol.) und 10 ccm 2-*n*. HBr durch Stehenlassen über Nacht bei 0°.

C₁₃H₁₁O₂N₂Br (307). Ber. C 50.79, H 3.62, N 9.13, Br 26.12.
Gef. „ 51.16, „ 3.82, „ 9.25, „ 26.25.

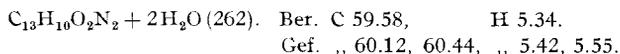
Das Perchlorat bildete aus 15 Tln. Wasser und etwas Perchlorsäure Nadeln und Polyeder, vielleicht des Hydrats, Schmp. 115° (Zers.).

b) Durch Stehenlassen einer Lösung von 1.4 g Phenacyl-pyridinium-bromid in 12 ccm 50-proz. Alkohol mit 1.4 g Amylnitrit in 5 ccm Alkohol bei 0° erhielt man nach 2 Tagen 0.7 g große rechtwinklige Blätter vom Schmp. 132°, die fast alle Eigenschaften des stabilen Bromids zeigten, aber erst nach Umkrystallisieren aus 200 Tln. Alkohol dessen Schmp. 147°; auch die Zusammensetzung war die gleiche (Gef. C 51.05, H 3.86).

c) Das stabile Bromid vom Schmp. 147° entstand auch in mäßiger Ausbeute bei 1-stdg. Erhitzen von 1 g Phenacyl-pyridiniumbromid und 1 g Amylnitrit in 5 ccm Alkohol; die Chloranil-Reaktion war danach negativ und Äther fällte eine schmierige Substanz, die aus Alkohol mit Äther umgefällt wurde.

Labileres, gelbes Isonitroso-betain: 0.5 g stabiles Bromid löste man bei 35° in 50 ccm Wasser und gab bei 120° 7 ccm 1.4-*n*. Kaliumcarbonat-Lösung hinzu; es fielen allmählich lange, citronengelbe prismatische Nadeln, die nach 15 Min. (bei 0°) abgesaugt wurden: 0.25 g; Aussalzen der Mutterlauge lieferte noch etwas mehr. Schmp. 46—48° (unt. Aufschäumen). Der Zersetzungspunkt war natürlich erheblich von der Art und Dauer des Erhitzens abhängig. Reaktion gegen Lackmus neutral. 2 Mol. des Betains lieferten mit 1 Mol. HBr in Alkohol die Nadeln des obigen labilen Bromids vom Schmp. und Misch-Schmp. 55° (Zers.), mit 2 Mol. HBr das stabile Bromid vom Schmp. 147°. Beim Verreiben des gelben Betains mit absol. Alkohol trat nur ganz vorübergehend teilweise Lösung ein; es krystallisierten gleich etwas braunstichig-rote, prismatische Nadeln, die die gleiche Empfindlichkeit zeigten. Schmp. etwa 42° (Zers.). Die Verbrennung mißlang bisher auch im Platinschiffchen bei vorsichtigem Anheizen.

Das stabilere, gelbe Betain wurde aus dem labilen durch Erhitzen mit 0.5- bis 0.1-*n*. Natronlauge erhalten; aus der gelben Lösung krystallisierten bei 0° Nadeln vom Zers.-Pkt. etwa 61°; mäßig löslich in kaltem Wasser.



Das stabile Isonitrosobromid aus *p*-Chlorphenacyl-pyridiniumbromid, nach a) erhalten, bildete aus Alkohol Blättchen vom Schmp. 125° (Aufschäumen).



Das Betain daraus war noch empfindlicher als das der chlorfreien Verbindung.

Isonitroso-phenacyl-isochinoliniumbromid wurde durch 16-stdg. Aufbewahren von 1.6 g Phenacyl-isochinoliniumbromid in 15 ccm 66-proz. Alkohol mit 1.4 g Amylnitrit und 1 ccm *n*-Natronlauge bei 0°, dann Zugabe von 2-*n*. Bromwasserstoffsäure und Fällen mit Äther in kurzen, derben Blättchen erhalten: 0.85 g; Schmp. aus 30 Tln. Alkohol 161—162° (Zers.).



Das Isonitroso-betain krystallisierte aus der Lösung von 0.3 g Bromid in 70 ccm 30-proz. Alkohol auf Zusatz von 36 ccm 0.2-*n*. Kaliumcarbonat in gelben Nadeln; Schmp. 69—70° (Zers.); es war beim Trocknen beständig und ließ sich aus 3 Tln. Alkohol zu schmalen Prismen umkrystallisieren; löslich in Äther. HBr lieferte wieder das Bromid.

