

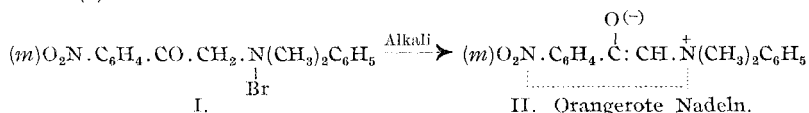
298. Fritz Kröhnke und Wilhelm Heffe: Über Enolbetaine, VI. Mitteil.¹⁾: Enolbetaine ohne Pyridinring. Mit einem Nachwort: Bemerkungen zu einer Arbeit von Ch. Gustafsson.

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

(Eingegangen am 21. Juli 1937.)

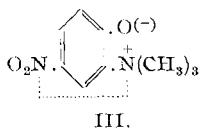
Fast alle bisher bekannten Enolbetaine, deren Konstitution sicher feststeht, enthalten den quartären Stickstoff des Pyridinium-Restes. Diese Tatsache konnte zufälliger Art sein, möglich war aber auch, daß der Pyridinring die Beständigkeit der Enolbetaine erlöhnt.

Um das zu entscheiden, haben wir unsere an den Phenacyl-pyridiniumsalzen gewonnenen Erfahrungen auf die Salze aus Phenacyl-bromiden und Dimethylanilin übertragen. Die erste untersuchte Verbindung aus dieser Reihe war das *m*-Nitrophenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumbromid (I).



Die wäßrige Lösung des leicht erhältlichen Salzes wird auf Zusatz der äquivalenten Menge Alkali gelb, und es krystallisieren bald orangerote, prismatische Nadeln einer Base aus (Schmp. 74—75°); sie verliert beim Trocknen bei 20° unter geringer Farbvertiefung 1.66 Mol. Wasser und entspricht dann der Zusammensetzung eines Enolbetains + 1/3 Mol. Wasser. Mit Säuren entsteht leicht das Ausgangssalz zurück. In allem ganz analog verhält sich die entsprechende *p*-Methyl-*m*-nitro-Verbindung.

Dagegen ergibt die Alkali-Einwirkung auf die Salze aus *p*-Brom- und aus 3.4-Dichlor-phenacylbromid und Dimethylanilin farblose Hydrate von Basen, die beim Trocknen 1 Mol. Wasser verlieren, dabei farblos bleiben und dann der Zusammensetzung eines Enolbetains genau entsprechen. Auch diese Basen liefern leicht die Salze zurück. Ihre Reaktionen gleichen denen des farbigen *m*-Nitro-enolbetains (II) so sehr, daß an einen prinzipiellen Unterschied zwischen farblosen und farbigen Basen nicht zu denken ist. In der Tat läßt sich die Farbigkeit des *m*-Nitro-betains (II) in einfacher Weise experimentell erklären: die farblosen Betaine lösen sich nämlich in Nitrobenzol mit orangeroter Farbe; sie entsteht zweifellos durch Bildung einer Molekülverbindung. Es besteht also eine Nebenvalenzbeziehung zwischen der Nitrogruppe und dem Ammonium-betainstickstoff oder auch der CH:-Gruppe in II, die wir durch eine punktierte Linie ausdrücken. Die unten beschriebenen, neu erhaltenen *m*-Nitro-phenacyl-methyl-aniline sind ebenfalls orange (Valenzbeziehung zu N^{III}), im Gegensatz zum hellgelben Phenacyl-methyl-anilin²⁾ selbst. Wir erklären so auch, daß das 2-Oxy-5-nitrophenyl-trimethylammoniumbetain (III) von P. Griess³⁾ zum Unterschied von den farblosen, nicht nitrierten Betainen gelb ist.

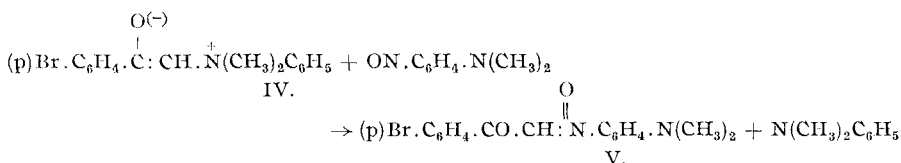


¹⁾ V. Mitteil.: B. 70, 1114 [1937].

²⁾ Staedel u. Siepermann, B. 13, 842 [1880]; 14, 984 [1881].

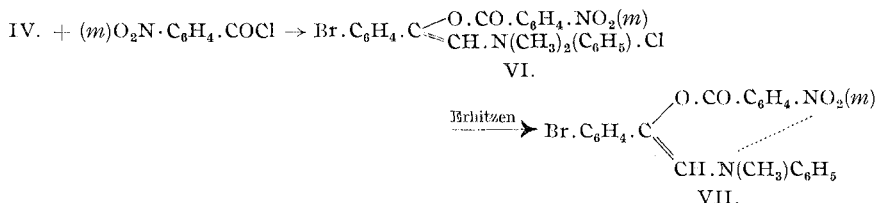
³⁾ B. 13, 246 u. 647 [1880].

Das nähere Studium der neuen Basen hat gezeigt, daß wir sie als Enolbetaine zu betrachten haben. Es fiel indessen zunächst auf, daß die Betaine keine Farbreaktion mit Chloranil und nur eine wenig intensiv rotbraune mit Pikrylchlorid geben. Aber auch die weiteren Umsetzungen zeigten ganz klar, daß die Methingruppe, die wir für die charakteristischen Reaktionen der Pyridinium-Methin-enolbetaine verantwortlich gemacht haben, hier viel weniger reaktionsfähig ist. Zwar wirken aromatische Nitroso-Verbindungen unter Abspaltung von Dimethylanilin im selben Sinne;



doch besteht ein bemerkenswerter Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit: die Pyridinium-Verbindungen setzen sich schon unter 0° momentan um, die Ammonium-enolbetaine (wie sie im folgenden der Kürze halber genannt seien) dagegen selbst bei 50° nur mäßig rasch. Das Keto-nitron V wurde durch Schmp., Misch-Schmp. und Analyse mit dem aus der Pyridiniumreihe identifiziert. Nach unseren Erfahrungen über die Säurespaltung von Phenacyl-cyclammoniumsalzen⁴⁾ ist der gefundene Unterschied gut zu erklären; denn wir haben festgestellt, daß gerade der Pyridiniumrest im Gegensatz zu anderen Ammoniumresten stark auflockernd auf eine benachbarte Methylen (oder Methin)-Gruppe wirkt, was wir mit der N:C-Doppelbindung im Ring in Beziehung brachten.

Daß bei den Ammonium-enolbetainen nicht die Methingruppe am reaktionsfähigsten ist, wie bei den analogen Pyridiniumverbindungen, zeigt besonders klar die Umsetzung mit Säurechloriden: sie führt nämlich zu *O*-Acyl-Verbindungen (VI), während dort⁵⁾ *C*-Acyl-Derivate entstanden waren:



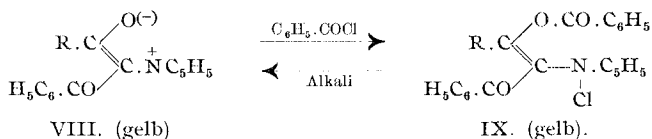
Durch kalte *n*-Natronlauge wird der so eingeführte Rest abhydrolysiert und das dabei ursprünglich verwandte Betain kristallisiert aus. Im vorliegenden Fall (aus VI) erhält man nach dem Ansäuern nur *m*-Nitro-benzoesäure; geht man aber vom *m*-Nitro-betain (II) aus und führt den *p*-Brombenzoyl-Rest ein, so erhält man eine mit VI isomere Verbindung, die mit Alkali *p*-Brom-benzoesäure abspaltet. Daraus ergibt sich eindeutig die Bindung des Säurerestes an das Enol-*O*-Atom, wodurch auch die leichte

⁴⁾ F. Kröhnke u. W. Heffe, B. **70**, 864 [1937].

⁵⁾ B. **68**, 1180 [1935]; **70** 1114 [1937].

Verseifbarkeit zustande kommt; in saurer Lösung wird der Acylrest allerdings nur schwer entfernt, obgleich dabei nicht etwa Umlagerung in die C-Acyl-Verbindung stattfindet. Die Enol-Doppelbindung mit Brom oder katalytisch nachzuweisen, gelang uns bisher nicht. Die *O*-Acyl-ammoniumchloride (wie VI) zeigen ein interessantes Verhalten beim trocknen Erhitzen in der Pistole über Pentoxyd: sie verlieren Methylalkohol und HCl, bzw. Methylchlorid und Krystallwasser und geben Amine (VII), die *O*-Acyl-Derivate von Phenacyl-methyl-anilinen sein müssen. Die entsprechenden Sulfate verlieren nur ihr Krystallwasser.

Man sieht also, daß in den Ammonium-enolbetainen die Reaktionsfähigkeit des betainartig gebundenen Enol-*O*-Atoms die der Methingruppe gegenüber Säurehalogeniden übertrifft. Daraus war zu schließen, daß auch in den Pyridinium-enolbetainen das Enol-*O*-Atom reaktionsfähig sein müßte. Wir haben daher unsere [Diacyl-methyl]-pyridinium-enolbetaine (VIII)⁵⁾ erneut mit Benzoylchlorid zur Umsetzung gebracht. Dabei erhielten wir gelbe (als Hydrate farblose) Salze (IX), die sich leicht in die Perchlorate und Pikrate überführen ließen, also keine Molekülverbindungen sind, mit Alkalien aber sofort die gelben Ausgangsbetaine und benzoesaures Salz lieferten:



Daß die Salze gelb sind, ist gut zu verstehen, da die in VIII für die Farbe verantwortliche gemachten Gruppierungen unverändert geblieben sind. Verbindungen des Typus VI dagegen sind, soweit sie keine Nitrogruppe enthalten, farblos, woraus wieder die ausschlaggebende Bedeutung des koordinativ ungesättigten Pyridinium-*N*-Atoms für die Farbe dieser Verbindungen zu ersehen ist^{5a)}.

Die in der I. Mitteilung „Über Enolbetaine“ vorgebrachte Theorie⁶⁾ erklärt die Farbigekeit der „Methin-enolbetaine“ der Pyridiniumreihe durch die koordinative Ungesättigtheit der die Ladungen tragenden Atome im Zusammenhang mit der polarisierten Doppelbindung. Diese Annahme beruht auf der von P. Pfeiffer⁷⁾ zuerst bemerkten Tatsache, daß auch koordinativ ungesättigte Einzelatome Chromophore im Sinne der Wittschen Theorie sind, und sie benutzt die diese und andere Erkenntnisse erweiternde Theorie von W. Dilthey und R. Wizinger⁸⁾, die damit ihre Brauchbarkeit neu erweist. Die vorliegende Untersuchung zeigt nun, daß in der Tat Enolbetaine sonst gleichen Baues farblos sind, sobald das quartäre Stickstoffatom wie in den obigen Verbindungen koordinativ gesättigt ist.

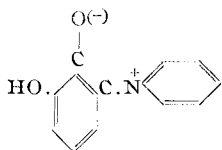
^{5a)} Anm. b. d. Korrr.: Auch die ω -alkyl-substituierten Pyridinium-enolbetaine besitzen keine reaktionsfähige Methingruppe (Ausbleiben der „Chloranilreaktion“) und bilden mit Benzoylchlorid farblose *O*-Benzoyl-Derivate.

⁶⁾ B. **68**, 1177 [1935].

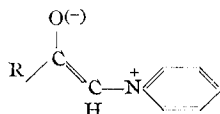
⁷⁾ A. **376**, 292 [1910]; **383**, 92 [1911] u. zwar S. 122 f.; **412**, 255 [1916].

⁸⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **118**, 321 [1928]; R. Wizinger, Organische Farbstoffe, Berlin und Bonn 1933.

Wir glauben, daß die Verhältnisse bei den Phenolbetainen ganz entsprechend zu erklären sind. Sie sind farbig, wenn das quartäre *N*-Atom koordinativ ungesättigt ist, wie in der von Barnett⁹⁾ erhaltenen Verbindung X und vielen ähnlichen, die in der Anordnung der nach unserer Auffassung für die Farbe verantwortlichen Gruppen weitgehend den Methin-enolbetainen der Pyridiniumreihe gleichen:



X. Phenolbetain: Dihydrat gelbrot, wasserfreie Verbindung dunkelrot



Enolbetain: Dihydrat gelb, wasserfreie Verbindung orange.

Ihre tiefere Farbe mag mit der Ringbildung zwischen der C=C-Gruppe zusammenhängen, doch genügt schon Substitution der Methingruppe in den Enolbetainen, etwa durch Phenyl, um eine ähnliche Farbvertiefung zu erreichen.

Eine andere Frage, auf die wir bereits aufmerksam gemacht haben¹⁰⁾, ist die, ob die Enolbetaine bei ihren Umsetzungen als solche reagieren, oder etwa als *C*-Betaine. Wir haben hier noch keine Entscheidung treffen wollen, vor allem, weil man über die Beständigkeit und Eigenschaften von *C*-Betainen zu wenig weiß; sie müßten an solchen Verbindungen studiert werden, die das gleichzeitige Auftreten von Enolbetainen nicht zulassen. Aus einem ähnlichen Grunde haben wir die Betaine aus Malonesterpyridiniumsalzen¹¹⁾ als Enolbetaine formuliert, während man auch hier *C*-Betaine annehmen kann, wie dies O. Diels in dem früher zitierten Beispiel¹²⁾ tut, oder aber, wie es F. Arndt und B. Eistert¹³⁾ für die Enolbetaine fordern, Mesomerie zwischen beiden Formen:



Wir haben früher das Vorliegen eines stofflichen Gleichgewichts diskutiert¹⁰⁾, halten aber die Mesomerie-Auffassung für besser. Es mag sein, daß das Vorliegen solcher Mesomerie die tiefe Farbe mancher Betaine mitbedingt. — Wir untersuchen die neuen Ammonium-enolbetaine nach mehreren Richtungen weiter.

In einer soeben erschienenen Arbeit¹⁴⁾ beschreibt Ch. Gustafsson ein farbloses, neutrales, hochschmelzendes Enolbetain der Formel XI und stellt es unseren farbigen und auch sonst ganz andersartigen Enolbetainen der

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **123** I, 514 [1923].

¹⁰⁾ F. Kröhnke u. E. Börner, B. **69**, 2007 [1936].

¹¹⁾ B. **70**, 543 [1937].

¹²⁾ B. **70**, 545 [1937], Fußnote 13.

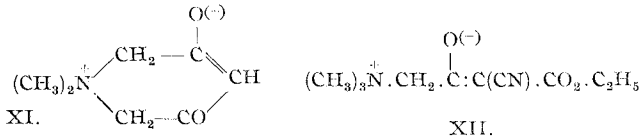
¹³⁾ B. **69**, 2392 [1936]; dort wird zitiert „Gleichgewicht zwischen zwei Formeln“ statt „Gleichgewicht zwischen zwei Formen“.

¹⁴⁾ B. **70**, 1591 [1937].

Pyridiniumreihe gegenüber. Er betont, daß seine Verbindung normale Betaineigenschaften zeigt und schreibt:

„Dieses Ergebnis ist kaum überraschend, denn es ist unverständlich, warum gerade die Enolbetaine von den übrigen Betainen so vollständig verschieden sein sollen. Daher scheint es mir, daß F. Kröhnkes Verbindungen keine typischen Vertreter der Betaingruppe sind.“

Durch diese Sätze wird beim Leser der Anschein erweckt, als hätten wir derartige Behauptungen aufgestellt. Leider hat der Autor dabei übersehen, daß wir bereits in unserer I. Mitteilung über Enolbetaine¹⁵⁾ an ein vor 30 Jahren dargestelltes „normales“ Enolbetain erinnert haben. Es ist das von E. Benary¹⁶⁾ erhaltene Pyridiniumbetain des Acetyl-cyan-essigsäure-äthylesters, das neutral und farblos ist, bei 250—251° schmilzt und in heißem Wasser, aber nicht in organischen Mitteln, löslich ist, also typische Betaineigenschaften aufweist; ähnlich verhält sich das entsprechende Trimethylbetain¹¹⁾ XII. Schon daraus ist zu ersehen, daß wir uns über die „gestörten



Betaineigenschaften“ namentlich unserer Methin-enolbetaine völlig im klaren waren. Wir haben daher zur Erklärung ihrer Eigenschaften, insbesondere der Farbe, ihre Betainnatur nur zum Teil herangezogen (s. oben). Auch die große Reaktionsfähigkeit der Methingruppe unserer Enolbetaine haben wir nirgends als für Enolbetaine schlechthin charakteristisch hingestellt, sondern im Gegenteil, „um den besonderen Charakter auch im Namen zum Ausdruck zu bringen“, von „Methin-enolbetainen“ gesprochen. Die Umsatzbereitschaft ihrer Methingruppe verdanken sie, wie wir nachgewiesen haben¹⁷⁾, der Nachbarschaft des Pyridiniumrestes. Die Verbindung XI ist übrigens überhaupt kein Methin-enolbetain, wie Gustafsson meint, da sie zwischen N⁺ und C—O(−) keine Methingruppe enthält. Es bedurfte also nicht des Hinweises, daß die Betaineigenschaften in unseren Verbindungen gestört sind: gerade dieser Umstand veranlaßt uns, bei ihnen zu verweilen; denn von normalen Enol-Betainen sind kaum so interessante Eigenschaften zu erwarten. Die Arbeit von Gustafsson bringt eine elegante Methode zur Darstellung des bisher nicht bekannten 3.5-Diketo-piperidins; auf dem Gebiet der Enolbetaine aber enthält sie keinerlei neue Gesichtspunkte.

Beschreibung der Versuche.

m-Nitrophenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumbromid (I): Man vereint 7.32 g *m*-Nitro-phenacylbromid mit 3.63 g Dimethylanilin: Rotfärbung, vielleicht infolge Bildung einer Molekülverbindung; beim Erwärmen auf 50° geht das Bromketon in Lösung, die Rotfärbung verschwindet hierbei. Nach 90 Min. bei 50° ist die Reaktionsmasse glasartig erstarrt. Man löst in 7 Tln. 90-proz. Alkohol. Beim Erkalten kristallisiert das Salz. Durch

¹⁵⁾ B. **68**, 1177 [1935] u. zwar S. 1179.

¹⁶⁾ B. **41**, 2400, 2410 [1908].

¹⁷⁾ F. Kröhnke u. W. Heffe, B. **70**, 864 [1937].

Ätherzugabe erhält man eine weitere Fraktion. Ausb. 9.6 g = 88% d. Th. Aus 35 Tln. Alkohol derbe, domatische Prismen vom Schmp. 154° (Braunfärbung, Aufschäumen); mäßig löslich in kaltem Wasser.

$C_{16}H_{17}O_3N_2Br$ (365). Ber. Br 21.92. Gef. (kein Verlust) Br. 21.92 (titr.).

Das Perchlorat bildet 6-seitige Blättchen vom Schmp. 192°. Das Sulfat (aus dem Betain mit Schwefelsäure) bildet aus Alkohol derbe, domatische Prismen, Schmp. 227°, das Chlorid aus Alkohol Rhomboeder, Schmp. 132—133°.

Enolbetain: 3 g Salz werden in 15 ccm Wasser durch Erwärmen gelöst. Man kühlt nun auf etwa 20° ab, schüttelt mit 2 ccm Äther und versetzt mit 10 ccm *n*-Natronlauge. Beim Abkühlen auf 0° kommen aus der braunen Lösung beim Reiben (besser Animpfen) orangefarbene, flache, schräg abgeschnittene Prismen. Nach dem Ausschütteln der Mutterlauge mit Chloroform ist die Ausbeute praktisch quantitativ; Reinigung durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit Äther. Chloranilreaktion negativ. Schmp. 74—75°. Verlust bei 20° über P_2O_5 in 24 Stdn. 8.8%, ber. für 1.66 Mol. H_2O : 9.3%.

$C_{16}H_{16}O_3N_2$ (284) + $\frac{1}{3} H_2O$. Ber. C 66.2, H 5.7. Gef. C 66.5, H. 6.0.

Über Calciumchlorid bei 20° getrocknet entspricht die Substanz der Formel des Monohydrats: Ber. C 63.57, H 5.95. Gef. C 63.11, H 6.06.

O-Benzoyl-*m*-nitrophenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumchlorid: 300 mg des *m*-Nitro-betains in 5 ccm Chloroform werden mit 0.12 ccm Benzoylchlorid versetzt; Petroläther oder Äther fällen quantitativ prismatische Nadeln des Salzes. Schmp. 128° (stark von der Art des Erhitzens abhängig; ab 90° Gelbfärbung). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser; Reaktion neutral; zersetzt sich beim Aufbewahren.

$C_{23}H_{21}O_4N_2Cl + H_2O$ (424). Ber. Cl 8.02. Gef. Cl 8.12 (titr.).

Die C, H-Analyse stimmt besser auf das Salz + $1\frac{1}{2}H_2O$:

Ber. C 61.2, H 5.32. Gef. C 61.5, H 5.27.

Das Sulfat bildet aus 100 Tln. Alkohol rhombische Blättchen, Schmp. 178—179° (Sintern und Grünfärbung ab 155°).

O-Benzoyl-*m*-nitrophenacyl-methylanilin: Beim Versuch, obiges Salz zu entwässern, findet gleichzeitig thermische Zersetzung statt; Verlust über P_2O_5 in 12 Stdn. bei 370°: 14.6%, ber. für $CH_3Cl + H_2O$: 15.4%. Ausb. theoret.; aus 20 Tln. Alkohol orange, derbe Prismen, leicht löslich in Aceton und Benzol, Schmp. 114—115°.

$C_{22}H_{18}O_4N_2$ (374). Ber. C 70.59, H 4.55. Gef. C 70.31, H 4.70.

O-*p*-Brombenzoyl-*m*-nitrophenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumchlorid: 300 mg des *m*-Nitro-betains in 5 ccm Chloroform werden mit 220 mg *p*-Brom-benzoylchlorid versetzt; Äther fällt prismatische Nadeln. Reinigung aus Alkohol + Äther. Schmp. 112° (Gelbfärbung ab 100°, Aufschäumen); recht zersetzlich.

$C_{23}H_{20}O_4N_2ClBr$ (503) + H_2O . Ber. Cl 6.80. Gef. Cl 6.75 (titr.).

O-*p*-Brombenzoyl-*m*-nitrophenacyl-methylanilin: Durch 1-stdg. Erhitzen obigen Salzes im Vak. über P_2O_5 auf 95° entsteht unter Verlust von Wasser und Methylchlorid das Amin; aus Alkohol kurze, schiefe, gelbe Prismen, Schmp. 119°.

$C_{22}H_{17}O_4N_2Br$ (453). Ber. C 58.3, H 3.8. Gef. C 58.0, H 4.1.

m-Nitrobenzoyl-*N*-[*p*-dimethylamino-phenyl]-nitron: 300 mg des obigen Nitro-enolbetains und 150 mg *p*-Nitroso-dimethylanilin, in je 5 ccm Alkohol gelöst, werden vermischt und 25 Min. auf 50° erwärmt. Nach Zugabe von 5 ccm Wasser werden 225 mg rote Nadeln abfiltriert (72% d. Th.), Schmp. 99.5°; Verlust bei 37° in 24 Stdn.: 6%, ber. für 1 H₂O: 6.1%. Aus 10 Tln. Alkohol kommen braune Nadeln der wasserfreien Form, Schmp. und Misch-Schmp. mit dem aus dem entsprechenden Pyridiniumsalz hergestellten Körper: 127—128°.

C₁₆H₁₅O₄N₃ (313). Ber. C 61.34, H 4.8. Gef. C 61.10, H 5.0.

p-Bromphenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumbromid: Man erwärmt die Lösung von 2.8 g *p*-Brom-phenacylbromid und 1.2 g Dimethylanilin in 2 ccm Nitromethan 3 Stdn. auf 50°. Aus Alkohol + Äther 3.6 g Salz = 90% d. Th. Derbe Prismen aus 3 Tln. Alkohol vom Schmp. 153°.

C₁₆H₁₇ONBr₂ (399). Ber. Br 20.05. Gef. Br (titr.) 20.10.

Das Sulfat bildet aus Alkohol schiefe Prismen vom Schmp. 183°.

Enolbetain: 800 mg Salz, in 2 ccm Wasser warm gelöst, kühlt man schnell bis zur beginnenden Wiederausscheidung des Salzes und fügt 3 ccm *n*-Natronlauge hinzu; beim Kühlen auf 0° unter Reiben fallen 640 mg farblose, gezähnte, rhombische Blättchen aus, Schmp. 78—79°. Verlust über P₂O₅ in 3 Stdn. bei 20°: 14.1%, ber. für 3 H₂O: 14.5%; Schmp. der getrockneten Substanz: 119° (Zers.). Reinigung aus Aceton + Äther. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch.

C₁₆H₁₆ONBr (318). Ber. C 60.37, H 5.03. Gef. C 60.40, H 5.1.

Einwirkung von *p*-Nitroso-dimethylanilin: 320 mg *p*-Brombetain in 3 ccm und 150 mg *p*-Nitroso-Verbindung in 5 ccm Alkohol werden vereinigt und 30 Min. auf 50° erwärmt: 250 mg Nitron = 72% d. Th. Schmp. und Mischschmp. 129°¹⁸⁾.

O-Benzoyl-*p*-bromphenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumchlorid: Zu 340 mg *p*-Brombetain in 3 ccm Chloroform gibt man 0.12 ccm Benzoylchlorid. Mit Äther fallen 360 mg prismatische Nadeln. Schmp. 117°.

C₂₃H₂₁O₂NCIBr (458) + H₂O. Ber. Cl 7.45. Gef. Cl 7.53 (titr.).

Das Sulfat bildet als Monohydrat prismatische Nadeln, Verlust: 3.5%, ber. für 1 H₂O: 3.4%, dann bei 95° konstant; Schmp. (wasserfrei) 171°. — Das Bromid ist schwer löslich in Wasser: prismatische Nadeln, Schmp. 115°.

O-Benzoyl-*p*-bromphenacyl-methylanilin: durch 1 1/2-stdg. Erhitzen eines Di-hydrats im Vak. über P₂O₅ unter Verlust von 16.5% (ber. für 2H₂O + CH₃Cl = 15.8%) erhalten; aus Alkohol kurze, gelbliche Prismen, Schmp. 131°.

C₂₂H₁₈O₂NBr (408). Ber. C 64.7, H 4.4. Gef. C 65.0, H 4.2.

O-*m*-Nitrobenzoyl-*p*-bromphenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumchlorid (VI): 320 mg *p*-Brombetain in 3 ccm Chloroform werden mit 185 mg *m*-Nitrobenzoylchlorid versetzt; es kristallisieren 500 mg des Salzes. Aus Alkohol oder Chloroform + Äther: 6-seitige Blättchen von

¹⁸⁾ Der früher angegebene Schmp. 118° (B. 69, 2014 [1936]) ist auf 129° zu berichtigen; es lag wohl eine teilweise hydratisierte Form vor.

neutraler Reaktion in Wasser. Die Verbindung ist beständiger als das oben beschriebene Isomere. Schmp. 135° (Gelbfärbung und Aufschäumen).

$C_{23}H_{20}O_4N_2ClBr$ (503) + H_2O . Gef. Cl 6.80. Ber. Cl 6.70 (titr.).

Der Verlust beim Trocknen über P_2O_5 bei 95° war der für H_2O + CH_3Cl berechnete, doch ließ sich das orangefarbene Harz nicht zur Krystallisation bringen.

3.4-Dichlorphenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumbromid: 600 mg 3.4-Dichlor-phenacylbromid werden in 0.3 ccm Dimethylanilin durch leichtes Erwärmen gelöst und dann 12 Stdn. bei 20° stehen gelassen: 730 mg aus Alkohol + Äther = 85% d. Th.; aus wenig Alkohol domatische Prismen vom Schmp. 141.5°.

$C_{16}H_{16}ONCl_2Br$ (389). Ber. Br 20.57. Gef. (kein Verlust; titr.) 20.94.

Enolbetain: 360 mg Salz, in 10 ccm Wasser warm gelöst, kühlt man auf etwa + 4° ab und gibt 1 ccm *n*-Natronlauge hinzu: es fallen 320 mg schimmernde, farblose Blättchen, Schmp. 70°. Verlust im Vak. bei 20° über P_2O_5 in 1 Stde.: 14.68%; ber. für $3H_2O$: 14.9%. Schmp. (getr.) 115—116° (Rotfärbung). Bromwasserstoffsäure gibt wieder das Ausgangssalz.

$C_{16}H_{16}ONCl_2$ (308). Ber. C 62.33, H 4.9. Gef. C 62.33, H 5.3.

p-Methyl-*m*-nitrophenacyl-dimethyl-phenyl-ammoniumbromid: 2.58 g *p*-Methyl-*m*-nitrophenacylbromid werden mit 1.2 ccm Dimethylanilin 12 Stdn. bei 20° stehen gelassen. Die ursprüngliche rotbraune Lösung ist dann zu einem hellbraunen Harz erstarrt. Man löst in Alkohol und fällt mit Äther. Aus 30 Thn. Alkohol derbe, domatische Prismen, Schmp. 131°.

$C_{17}H_{19}O_3N_2Br$ (379). Ber. Br 21.11. Gef. (kein Verlust; titr.) 21.03.

Enolbetain: 950 mg Salz in 6 ccm Wasser werden bei etwa 10° mit 3 ccm *n*-Natronlauge versetzt; bei 0° fallen 750 mg gelbe Blättchen = 95% d. Th. vom Schmp. 86° (Trihydrat). Aus Aceton + Äther enthält die Substanz 2 Mol. Wasser, Schmp. 110°. Verlust im Vak. bei 20°: 8.9% (= 1.66 Mol. Wasser); die Farbe wird dabei orange, der Schmp. ist dann 116°.

$C_{17}H_{18}O_3N_2$ (298) + $\frac{1}{3}H_2O$. Ber. C 67.10, H 6.1. Gef. C 67.03, H 6.2.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid beschreibt die Dissertation W. Heffe, Berlin 1938.

O-Benzoyl-[dibenzoyl-methyl]-pyridiniumchlorid (IX): 1 g [Dibenzoyl-methyl]-pyridinium-enolbetain in 5 ccm Chloroform versetzt man mit 1.5 ccm Benzoylchlorid: Erwärkung. Man kocht kurz und fällt mit Äther 1.2 g Krystalle. Aus Alkohol + Äther prismatische weiße Nadeln von intensiv bitterem Geschmack und kaum saurer Reaktion gegen Lackmus; ziemlich löslich in Wasser, Schmp. (Hydrat) 105°. Verlust bis 65° unter Gelbfärbung: 12%, ber. f. $3H_2O$: 10.9%.

$C_{27}H_{20}O_3NCl$ (441.5) + $3H_2O$. Ber. C 65.59, H 5.24, Cl 7.16. Gef. C 65.68, H 5.38, Cl 7.30.

Das Pikrat bildet schiefe, geriefelte Blättchen, das Perchlorat 6-seitige, domatische Prismen; auch Jodid, Bromid, Sulfat, Chromat, Nitrat und Oxalat sind schwer löslich.

Mit *n*-Alkali erhält man aus dem Chlorid das Hydrat des Ausgangsbetains neben Benzoessäure.