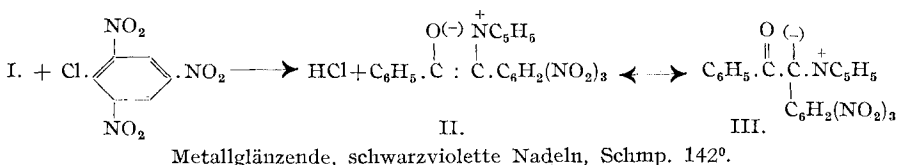


299. Fritz Kröhnke und Hans Schmeiß: Über Enolbetaine, VII. Mitteil.¹⁾: Aufklärung der Farbreaktionen mit Pikrylchlorid und Chloranil.

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

Schüttelt man die wäßrige Lösung eines Phenacyl-cyclammoniumsalzes mit Chloroform, das Pikrylchlorid oder Chloranil enthält und gibt etwas Alkali hinzu, so tritt noch bei einer Verdünnung von 1:200000 eine violette bzw. grüne Färbung des Chloroforms auf. Diese „Pikrylchlorid-“ und „Chloranil-Reaktion“ hat uns bei unseren Untersuchungen oft gute Dienste geleistet; besonders zeigte sie in bequemer Weise das Ende einer Reaktion, also deren Geschwindigkeit, an. Die Bedingungen, an die ihr Auftretengeknüpft ist, haben wir festgestellt: sie erfolgt an Verbindungen der Formel I, falls der Pyridinrest nicht bestimmte, negative Gruppen enthält, wie die Nitrogruppe in 3-Stellung. Substitution des Methinwasserstoffs — gleichgültig durch welche Reste — verhindert die Farbreaktion stets vollständig. Bei Ammonium-enolbetainen mit nicht cyclisch gebundenem Stickstoff tritt sie ebenfalls nicht oder nur schwach ein, weil der Methinwasserstoff dann nicht genügend beweglich ist, doch könnten auch sterische Gründe eine Rolle spielen. Die bei den Farbreaktionen entstehenden Verbindungen konnten wir in einfacher Weise isolieren, denn sie fallen aus ihrer Lösung in Chloroform mit Petroläther kristallisiert aus.

Die Verbindungen mit Pikrylchlorid bilden schwarzviolette bis dunkelrote Pulver von metallischem Oberflächenglanz. Ganz analoge Verbindungen haben wir auch erhalten mit 1-Chlor-2,4-dinitro-benzol (dunkelrot) und mit 1,3-Dichlor-2,4-dinitro-benzol. Ihre Analyse zeigt, daß sie aus den Komponenten unter Verlust von HCl entstanden sind; es hat also das Methin-Wasserstoffatom reagiert:



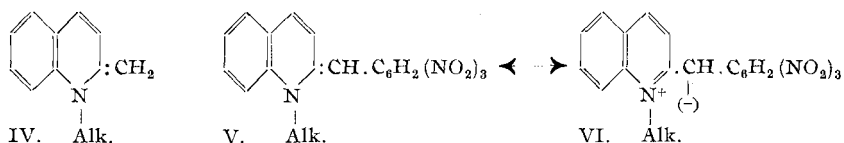
Säuren lösen mit gelber Farbe, Perchlorsäure fällt farblose bis gelbe, kristallisierte Salze von saurer Reaktion gegen Lackmus. Siebentägige Einwirkung heißer 5-n. Salzsäure ergibt 63% d. Th. an Benzoesäure. Alkalien spalten recht schwer: erst 3-stdg. Erhitzen mit alkoholischer *n*-Natronlauge liefert aus der Chlordinitrophenyl-Verbindung 86% Benzoesäure. Pikrinsäure oder Pikrate entstehen in keinem Falle; auch daraus ergibt sich, daß der Trinitrophenylrest nicht an Sauerstoff gebunden ist. Man sieht, daß sich die violetten Körper bei der Hydrolyse wie die [Diacyl-methyl]-pyridiniumsalze²⁾ verhalten, indem der Trinitrophenylrest wie ein Acyl wirkt. Übrigens geben die Phenacyl-pyridinium-enolbetaine auch mit Trinitrobenzoyl-

¹⁾ VI. Mitteil.: vergl. voranstehende Arbeit.

²⁾ F. Kröhnke u. W. Heffe, B. **70**, 866 [1937] unter 6).

chlorid und Alkali eine tiefviolette aber unbeständige Färbung. — Kaltes Alkali führt mehrere Verbindungen in gut krystallisierte, leuchtend rote Substanzen über, die uns noch weiter beschäftigen werden; merkwürdigerweise enthalten sie mehr Kohlenstoff als der Ausgangsstoff.

Intensive Farbreaktion des Pikrylchlorids ist noch bei anderen Verbindungen mit reaktionsfähiger Doppelbindung beobachtet worden, nämlich früher beim Natrium-acetessigester³⁾, der also auch darin seine Vergleichbarkeit mit unseren Pyridinium-enolbetainen zeigt, und neuerdings bei den Chinaldin-jodalkylaten⁴⁾, die bekanntlich in alkalischer Lösung im Sinne der Formel IV reagieren. Wie uns Hr. Dr. M. Coenen aus der „Bonner Schule“ freundlicherweise auf Grund unserer Mitteilung hierüber schrieb, hat er die dabei entstehende, in Lösung tief dunkelblaue Verbindung im Rahmen einer anders gerichteten Untersuchung ebenfalls erhalten und ihre Konstitution im Sinne der Formel V aufgeklärt, die die Analogie zu II deutlich hervortreten läßt. Coenen hat auch andere ähnliche Verbindungen mit Pikrylchlorid so umsetzen können⁵⁾, doch stets nur dann, wenn keines der H-Atome der =CH₂-Gruppe substituiert war. Daß bei uns die Methingruppe reagiert, zeigt wiederum die auflockernde Wirkung des benachbarten Pyridiniumrestes.



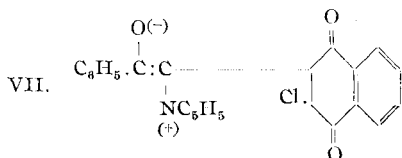
Was die Ursache der tiefen Farbe dieser Verbindungen betrifft, so ist daran zu erinnern, daß auch das Desyl-pyridinium-enolbetain, in dem also das H-Atom der Formel I durch den Phenylrest ersetzt ist, wasserfrei dunkelviolett ist⁶⁾. Wie bei diesem Betain so möchten wir auch in den vorliegenden Fällen Mesomerie in Betracht ziehen. Dies bringen die Formeln II \leftrightarrow III und V \leftrightarrow VI zum Ausdruck.

Da unter den Chinonen nicht nur das Chloranil, sondern — allerdings nur vorübergehend — auch die nicht chlorierten Verbindungen mit Phenacylpyridiniumsalzen und Alkali eine Grünfärbung des Chloroforms geben, vermuteten wir, daß Molekülverbindungen vorliegen, in denen das Vorhandensein von Halogen ohne Einfluß ist. Die Isolierung und Analyse der Verbindung mit 2.3-Dichlor-naphthochinon bewies aber, daß auch hier Chlorwasserstoff abgespalten wird und die Verbindung VII entsteht, die in Mesomerie mit dem C-Betain stehen mag. Sie zeigt eine höchst merkwürdige Eigenschaft: die tief grüne Substanz wird beim Trocknen rein rot, ihre grünen Chloroform-Lösungen röten sich beim Stehenlassen. Wir isolierten ferner tiefblaue Nadeln der Verbindung aus Chinaldinjodäthylat und 2.3-Dichlor-naphthochinon (Formel VIII); sie lösen sich auffallenderweise in Chloroform rein grün.

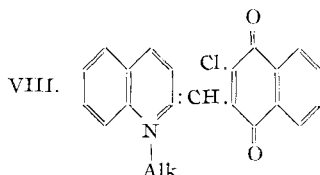
³⁾ E. Dittrich, B. **23**, 2720 [1890].

⁴⁾ F. Kröhnke, B. **68**, 1177 [1935] und zwar S. 1184.

⁵⁾ Dissertat. M. Coenen, Bonn 1935. ⁶⁾ B. **68**, 1193 [1935]; **69**, 2008 [1936].

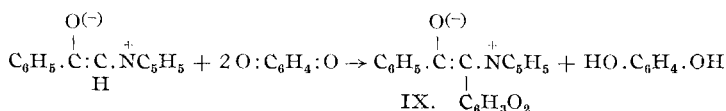


Dunkelgrüne Nadeln.



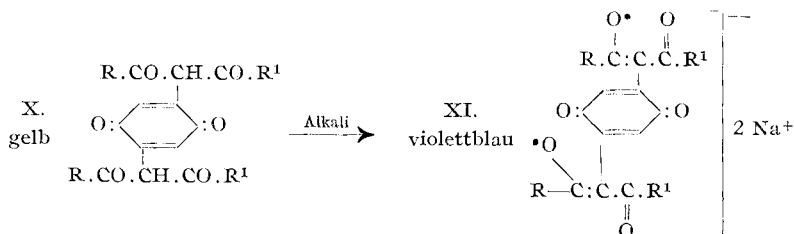
Dunkelblaue Nadeln, Lösung grün.

Daß die nicht chlorierten Chinone mit Phenacyl-pyridiniumsalzen und Alkali fast die gleichen, nur weniger beständigen Färbungen geben, erklären wir durch die Annahme, daß auch hier die der Formel VII entsprechende Verbindung IX gebildet wird, indem ein zweites Mol. Chinon den Wasserstoff aufnimmt:



In der Tat finden wir bei dieser Reaktion — beim Arbeiten unter Stickstoff — reichliche Mengen Hydrochinon bzw. Chinhydron. Ist weniger Chinon vorhanden, so wird jedenfalls auch das zu seiner Verknüpfungsstelle *para*-ständige H-Atom durch den Enolbetainrest substituiert (vergl. Formel X).

Vor einigen Jahren beschrieb W. Kesting⁷⁾ eine Farbreaktion, die bestimmt konstituierte Verbindungen mit beweglicher Methylengruppe, so Malonester, Acetessigester, Malonitril und Benzoylacetone mit Chinonen bei Gegenwart von Alkali eingehen. Sie zeigt viel Ähnlichkeit mit unserer Chinonreaktion, so daß wir einen ähnlichen Reaktionsverlauf für möglich halten. Wir können diese Vermutung durch den Befund stützen, daß bei der Kesting-Reaktion ebenfalls Hydrochinon entsteht. Die Durchsicht der Literatur zeigt, daß bereits vor langem H. v. Pechmann⁸⁾ und danach M. Ikuta⁹⁾, ein Schüler von J. U. Nef, die Einwirkung von Chinon auf Acetessigester studiert haben, und zwar unter wesentlich anderen Bedingungen, nämlich in Gegenwart von Zinkchlorid. Der japanische Forscher erkannte, daß hierbei eine Verbindung der Formel X und Hydrochinon auftreten; bei Chinon-Überschuß bleibt das eine *para*-H-Atom des Chinons unsubstituiert. Bei der Kesting-Reaktion, also in alkalischer Lösung, werden wohl die gleichen Verbindungen gebildet; ihre Alkalisalze, zum Beispiel XI, weisen mehrfach gekreuzt konjugierte Systeme von Doppelbindungen auf, was, im Verein mit ihrer Salznatur, die intensive Farbe verständlich macht:

7) W. Kesting, B. **62**, 1422 [1929].8) B. **21**, 3005 [1888].9) Journ. prakt. Chem. [2] **45**, 65 [1892].

Aus dem Auftreten von Hydrochinon ist mit Sicherheit zu schließen, daß nicht etwa Wasser-Abspaltung zwischen dem Chinoncarbonyl und der Methylengruppe stattfindet.

Unsere Untersuchung hat also ergeben, daß weder Chinone noch Polynitro-chlorbenzole mit Methin-enolbetainen des Pyridiniums Molekülverbindungen liefern, sondern die Reaktionsfähigkeit des Methinwasserstoffs beherrscht das Bild. Wir fanden aber, daß Trinitro-benzol mit ihnen eine wahre, tiefrote Molekülverbindung im Verhältnis 1:1 gibt. — Zur Zeit untersuchen wir die Umsetzung unserer Enolbetaine mit Halogenalkylen und Halogenketonen.

Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung der im folgenden beschriebenen Verbindungen lösten wir $\frac{1}{200}$ Mol Phenacyl-cyclammoniumsalz in 15—20 ccm Wasser und schüttelten einige Min. mit einer Lösung von 1.25 g ($\frac{1}{200}$ Mol) Pikrylchlorid in 15—20 ccm Chloroform nach Zusatz von 1.4 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Kaliumcarbonat in 10 ccm Wasser, wuschen danach beide Schichten noch einmal aus und fällten mit Petroläther, und zwar ohne vorher zu trocknen; denn es zeigte sich, daß Natriumsulfat das Produkt reichlich, oft größtenteils festhält. — Bei der (Makro-)Verbrennung, namentlich der Trinitrophenylverbindungen, erhielten wir meist etwa um 1% zu niedrige C-Zahlen. Die Ursache ist Schwerverbrennlichkeit, es kommt aber wohl hinzu, daß die meisten Substanzen schon bei recht niedriger Temperatur kräftig verpuffen, so daß selbst im Gemisch mit Kupferoxyd ein Teil nicht zu CO_2 verbraunt wird. Wir haben daher die Substanz in einem langen Schiffchen mit Quarz vermischt und lagenweise ein Gemisch von Bleichromat-Kaliumdichromat (9:1) dazwischengeschichtet. So erhielten wir befriedigende Zahlen.

ω -[2.4.6-Trinitro-phenyl]-phenacyl-pyridinium-enolbetain(II): Ausb. 35—40%; metallisch glänzende, schwarzviolette, kurze Nadeln, Schmp. 142° (Zers.); kaum löslich in Wasser, ziemlich löslich in den meisten organischen Mitteln, außer den Kohlenwasserstoffen mit violetter Farbe. Kaum Verlust bei 20° über P_2O_5 .

$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_4$ (408). Ber. C 55.88, H 2.94, N 13.72.

Gef. „ 56.13, „ 3.41, „ 13.58.

Das hellgelbe Perchlorat reagiert sauer; es ist ziemlich löslich in Wasser und Alkohol; Schmp. etwa 75° .

Nach 50-stdg. Erhitzen mit 200 Tln. 5-n. Salzsäure wurden 63% d. Th. an Benzoessäure erhalten; aus der Lösung hatten sich geringe Mengen von Nadeln abgeschieden, Schmp. 134° ; nicht weiter untersucht. Die mit alkohol. *n*-Natronlauge erhaltenen feinen roten Nadeln vom Schmp. 269° (C 63.5, H 3.5, N 11.8) sind auch in heißer 5-n. Salzsäure unlöslich, sie enthalten noch den Benzoessäurerest.

Die ω -[2.4'-Dinitro-phenyl]-Verbindung, entspr. der vorhergehenden mit Dinitro-chlorbenzol erhalten, bildet rotbraune, zu Aggregaten vereinigte Nadeln und Blättchen, Ausb. 50% d. Th. Schmp. 187° (Zers.), bei raschem Erhitzen Verpuffung. Kein Verlust.

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$ (363). Ber. C 62.80, H 3.58. Gef. C 62.3, H 4.0.

Aus der gelben Lösung in Salzsäure fällt Perchlorsäure ein Harz, das allmählich in farblose, prismatische Nadeln vom Schmp. 157° übergeht; sie lösen sich in Wasser beim Erwärmen oder auf Zusatz von etwas Alkohol

mit rötlicher Farbe (Hydrolyse) und saurer Reaktion. Zur alkalischen Spaltung wurde 10 Min. mit wäßrig-alkoholischer *n*-Natronlauge bei 50° gehalten: 35% d. Th. an Benzoesäure.

Die ω -[2,4-Dinitro-5-chlor-phenyl]-Verbindung, entspr. in 65% Ausbeute erhalten, bildet metallisch grün-glänzende, in der Durchsicht rote, gerade Prismen vom Schmp. 167° (Zers.). Kein Verlust.

$C_{19}H_{12}O_5N_3Cl$ (397.5). Ber. C 57.36, H 3.04. Gef. C 57.50, H 3.29.

Die Substanz aus *p*-Methylphenacyl-pyridinium-enolbetain und Pikrylchlorid entsteht in 45% Ausbeute: rhombische, braunrote, derbe Tafeln, Schmp. 168—169°. Kein Verlust.

$C_{20}H_{14}O_7N_4$ (422). Ber. C 56.87, H 3.32. Gef. C 57.05, H 3.18.

ω -[2,4,6-Trinitro-phenyl]-phenacyl-isochinolinium-enolbetain: Ausb. 75—95%, Schmp. getr. 119—120° (Zers.). Die 20°-trockne Verbindung ist das Dihydrat: violette Nadeln.

$C_{23}H_{14}O_7N_4 + 2 H_2O$ (494). Ber. C 55.86, H 3.26.
Gef. ,, 55.93, 56.11, ,, 3.64, 3.33.

Bei 50—60° über P_2O_5 verliert die Substanz 1 Mol. Wasser, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

$C_{23}H_{14}O_7N_4 + H_2O$ (476). Ber. C 57.97, H 3.38. Gef. C 57.88, H 3.72.

Die Verbindung aus Chinaldin-jodäthylat und 2,3-Dichlor-naphthochinon (VIII) wird ganz ähnlich wie die soeben beschriebenen Substanzen erhalten (mehr Chloroform); Ausb. 55% d. Th. an indigoblauen Nadeln; Graufärbung bei 170—177°, weiterhin Zersetzung ohne Schmelzen. Verlust bei 60° 25—26%, anscheinend Krystallchloroform (ber. 24.8%). Die Lösung in organ. Mitteln ist grün.

$C_{22}H_{16}O_3NCl$ (362). Ber. C 73.01, H 4.45. Gef. C 72.84, H 4.68.

Die Verbindung aus Phenacyl-pyridinium-enolbetain und 2,3-Dichlor- α -naphthochinon (VII) entsteht in 82% Ausbeute. Beim Liegen an der Luft sowie beim Stehenlassen der Lösung in Chloroform tritt Rotfärbung ein, desgleichen beim Erhitzen in Schmelzpunktsröhrchen. Zur Analyse wurde sie mit Petroläther + Chloroform, dann Petroläther, schließlich Äther gut gewaschen, 2—3 Stdn. über P_2O_5 im Vak. getrocknet.

$C_{23}H_{14}O_3NCl$ (387). Ber. C 71.21, H 3.64, Cl 9.16.
Gef. ,, 70.90, ,, 3.84, ,, 9.51.

Verbindung aus Chloranil und Phenacyl-pyridinium-enolbetain: In einer 300 ccm Pulverflasche werden 1.2 g staubfein gepulvertes Chloranil mit 75 ccm Chloroform übergossen, die Lösungen von 1.4 g Phenacyl-pyridiniumbromid in 30 ccm Wasser und 1.4 g Kaliumcarbonat in 20 ccm Wasser hinzugegeben und 5 Stdn. auf der Maschine geschüttelt; man läßt dann das Chloroform verdunsten, saugt ab und wäscht mit Wasser, bis dieses chlorionenfrei abläuft. Ausb. 67% d. Th. Dunkelgrüne Nadeln, die wohl Krystallchloroform enthalten. Schmp. 185°.

Die ganz ähnlich dargestellte Molekülverbindung aus Phenacyl-pyridinium-enolbetain und Trinitrobenzol bildet tief rotbraune, quadratische Blättchen vom Schmp. 152° (Aufschäumen).

$C_{13}H_{12}ON + C_6H_3(NO_2)_3$ (197). Ber. C 55.60, H 3.44.
Gef. ,, 55.35, ,, 3.3 (mit Quarz + Bichromat).

Säuren zerlegen die Verbindung in ihre Komponenten.