

dann aus Chlorbenzol und Essigsäureanhydrid umkrystallisiert: gelbe Stäbchen, die im zugeschmolzenen Röhrchen in dem auf 310° vorgeheizten Kupferblock sich bei 325° dunkel färben und schmelzen. Ihre gelbe Lösung fluoresziert im Quecksilberlicht stark violettblau, anders als das Leukohexacetat des Triphthaloylbenzols.

4.916 mg Sbst.: 12.775 mg CO₂, 1.700 mg H₂O.

C₃₀H₁₈O₈(CH₃CO)₄ (640.65). Ber. C 71.25, H 3.75.

Tetrahydro-tetracetat des Gef. „, 70.87, „, 3.87.

Triphthaloylbenzols bzw.

eines Isomeren.

Für das Hexahydro-hexacetat des Triphthaloylbenzols berechnen sich C 66.67, H 3.70, für ein Dihydro-diacetat C 73.64, H 3.25. Die nähere Untersuchung der Verbindung steht wegen Materialmangels noch aus.

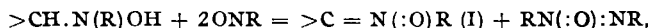
425. Fritz Kröhnke: Über Nitrone, II. Mittel.*).

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

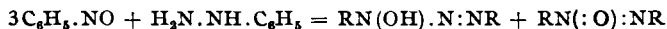
(Teilweise vorgetragen in d. Sitzung d. Deutschen Chemischen Gesellschaft am 14. Februar 1938; eingegangen am 7. November 1938.)

Aromatische Nitrosoverbindungen können mit reaktionsfähigen Methylengruppen auf dreierlei Art reagieren: der gewöhnliche Fall ist die Bildung eines Azomethins, wobei man eine Zwischenverbindung mit >CH.N(R)OH anzunehmen hat.

In bestimmten Fällen kann außerdem ein zweites Molekül der Nitrosoverbindung dieses Zwischenprodukt zum Nitron (I)¹⁾ dehydrieren:



wobei es selbst mit einem dritten Mol. Nitrosobenzol in die Azoxyverbindung übergeht. Vergleichbar mit diesem Vorgang ist die Einwirkung von Nitrosobenzol auf Phenylhydrazin²⁾, die nicht zum Diazoaminobenzol, sondern nach der Gleichung:



zum *N*-Oxy-diazoaminobenzol führt. Zum Eintritt der Dehydrierungsreaktion ist, soweit sich bisher übersehen läßt, das Vorliegen einer Gruppe

*) I. Mittel. (mit E. Börner): „Über α -Keto-aldoimtrone und eine neue Bildungsweise von α -Keto-aldehyden“, B. **69**, 2006 [1936].

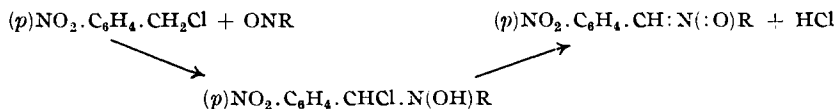
¹⁾ Safrol usw.: A. Angeli u. L. Alessandri, C. **1910** II, 302; **1915** I, 1210; Olefine: L. Alessandri, C. **1924** II, 1082; 9-Methyl-acridin: A. Kaufmann u. Mitarb., B. **45**, 1736 [1912]; vergl. dazu E. Bergmann, Journ. chem. Soc. London **1937**, 1628; 3.3-Diphenyl-hydrindon-(1): A. Schönberg u. R. Michaelis, Journ. chem. Soc. London **1937**, 627; Fluoren und 2.7-Dibrom-fluoren: E. Bergmann, Journ. chem. Soc. London **1937**, 1628; Chinone: W. Gündel u. R. Pummerer, A. **529**, 11 [1937]; vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 563968 in Frdl., Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. XIX₂, 2199. 3-Phenyl-indanon (1): P. Pfeiffer u. H. de Waal, A. **520**, 185 [1935]; P. Pfeiffer u. E. Milz, B. **71**, 272 [1938], am Indanon-(1).

²⁾ E. Bamberger, A. **420**, 137 [1920]; B. **26**, 484 [1893]; **32**, 3554 [1899]; **33**, 3508 [1900].

$\text{:}\overset{2}{\text{C}}\overset{1}{\text{C}}\text{H}$ erforderlich, in der sich an C(2) eine Doppel- oder Dreifachbindung anschließt; Stoffe mit $\text{:}\overset{2}{\text{C}}\text{C}\text{H}\text{C}\text{:}$ neigen noch ausgeprägter zur Nitronbildung, die weiter durch die Lage der genannten Gruppen in einem Ring befördert wird.

Es gibt aber sicher Fälle — und sie sind vielleicht zahlreich —, in denen Nitron- und Azomethinbildung gleichzeitig eintreten. So lieferte F. Sachs³⁾ die Umsetzung von Nitrosobenzol mit Benzylcyanid das gesuchte Azomethin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CN})\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, gelbe Krystalle vom Schmp. 72° , daneben aber isolierte er in nicht geringer Menge eine farblose Verbindung vom Schmp. 141° , die er trotz erheblicher Bedenken schließlich auf Grund der Analyse für das Carbon-säure-amid dieses Azomethins hielt. Es ließ sich aber nun zeigen, daß in Wirklichkeit das Nitron der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CN})\text{:N}(\text{:O})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ vorliegt, dessen zwei stereoisomere Formen F. Barrow und F. J. Thorneycroft⁴⁾ auf anderem, eindeutigen Wege erhalten haben; die eine davon mit dem Schmp. 143° — es ist die stabilere — erwies sich nach Misch-Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform und dem Verhalten gegen Fehlingsche Lösung als identisch mit dem 141° -Stoff von Sachs. Das Auftreten des Nitrons vom Schmp. 141° erklärt sich also dadurch, daß ein Teil des Primärprodukts mit $>\text{CH}\cdot\text{NOH}$ durch Nitrosobenzol dehydriert wird, bevor er unter Wasser-Abspaltung ins Azomethin übergehen kann⁵⁾. Gemäß dieser Erkenntnis kann man bei Überschuß von Benzylcyanid fast reines Azomethin vom Schmp. 72° darstellen, wie bei den Versuchen gezeigt wird. — So werden, falls die oben erwähnten konstitutionellen Voraussetzungen dafür erfüllt sind, auch in anderen Fällen neben dem Azomethin in mehr oder minder geringem Umfang Nitrone entstehen, und zwar besonders bei Versuchen mit Nitrosobenzol, das stärker dehydrierend wirkt als Nitrosodimethylanilin.

Die dritte Möglichkeit der Einwirkung von Nitrosoarylen auf reaktionsfähige Methylengruppen ist gegeben, wenn das C-Atom der Methylengruppe außerdem noch Halogen trägt; denn dann spaltet sich Halogenwasserstoff ab, wie das Verhalten des *p*-Nitrobenzylchlorids gegen Nitrosobenzol zeigt⁶⁾:



wobei also zur Nitronbildung kein Überschuß der Nitrosoverbindung erforderlich ist wie im zweiten Falle. Dieser dritten Möglichkeit analog ist die Bildung von Azoxyverbindungen aus Hydroxylaminen und Nitrosobenzol.

Nach dem dritten Schema reagiert nach Barrow und Thorneycroft⁷⁾ auch das Phenyl-chlor-acetonitril, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CN}$, also eine Methinverbindung.

³⁾ B. **34**, 499 [1901]; F. Sachs u. M. Goldmann, B. **35**, 3329f. [1902].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **1934**, 722.

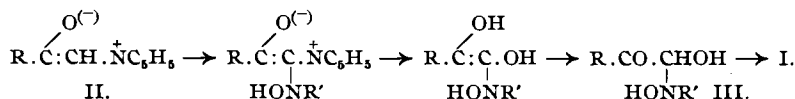
⁵⁾ Auch aus *p*-Nitroso-toluol und Benzylcyanid (F. Sachs, B. **34**, 500 [1901]) entsteht Nitron neben dem Anil.

⁶⁾ F. Barrow u. Mitarbb., Journ. chem. Soc. London **119**, 212 [1921]; **121**, 1713 [1922]; die Reaktion findet in alkalisch-alkoholischer Lösung statt.

⁷⁾ a. a. O. (Fußnote 5). Schon früher haben E. Bergmann u. I. Hervey, B. **62**, 898 [1929], gezeigt, daß die Umsetzung von 9-Chlor-fluoren mit Nitrosodimethylanilin zum Nitron führt.

Man wird annehmen dürfen, daß das gleiche allgemein bei $\overset{\text{R}}{\text{R}'} > \text{CHHg}$ eintritt, wenn die Reste R und R' hinreichend auflockernd auf die Methingruppe wirken, um überhaupt eine Umsetzung mit Nitrosoverbindungen möglich zu machen.

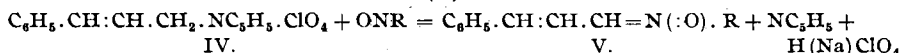
Ein neuer und präparativ sehr günstiger Weg zu Nitronen wurde beim Studium der Aalkyl-cyclammoniumsalze erkannt¹⁾. Denn diese setzen sich mit Nitrosoverbindungen in entsprechender Weise um wie das Phenylchlor-acetonitril, wobei die Enolbetaine (II), also Methinverbindungen, Zwischenprodukte sein dürften:



Die hydrolytische Abspaltung des Pyridins erfolgt dabei erst nach der Kondensation mit der Nitrosoverbindung, denn sonst müßte intermediär Benzoylcarbinol auftreten, das bei der Hydrolyse dieser Salze nie beobachtet ist und sich außerdem mit Nitrosoverbindungen in anderer Weise umsetzt. Denn es reduziert sie bei Gegenwart von Alkali zu Aminen und geht dabei selbst in Phenylglyoxal bzw. Mandelsäure und Benzoesäure über, so daß nur das bereits früher⁸⁾ beschriebene *p*-Dimethylamino-anil des Phenylglyoxals (Ausbeute 20% d. Th.) isoliert wurde. Das erste Einwirkungsprodukt kann dabei kaum die Verbindung III sein (s. Versuche). Diese wird aber bei der Reaktion der Enolbetaine entstehen, und es ist daraus zu schließen, daß Nitronbildung auch dann eintritt, wenn die Methin- oder Methylengruppe ein Hydroxyl trägt.

Zusammenfassend muß man also sagen: Nitronbildung mit einem Mol. Nitrosoverbindung tritt dann ein, wenn die Gruppen $> \text{CHHg}$ oder $> \text{CHOH}$ oder $> \text{CH} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{X}$ vorliegen und die Methinwasserstoffatome durch die anderen Reste genügend aktiviert sind. Für den Pyridiniumrest kann natürlich auch der Isochinolinium- oder Chinoliniumrest eintreten. Wesentlich ist die einem Ring angehörende N:C-Doppelbindung, wie sie im Pyridin vorliegt, denn sie wirkt, wie bereits öfters hervorgehoben⁹⁾, bei Reaktionen in alkalischer Lösung stark reaktionsfördernd auf benachbarte CH_2 - und CH -Gruppen. Aus dieser Erkenntnis ergeben sich auch für das vorliegende Gebiet zahlreiche Anregungen und präparative Möglichkeiten.

Ersetzt man das Carbonyl des Phenacyl-pyridiniumsalzes durch die Gruppe $-\text{CH}:\text{CH}-$, so ist im Cinnamyl-pyridiniumsalz (IV) die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe gegenüber der Phenacylverbindung zwar herabgesetzt, doch tritt mit Nitrosoverbindungen recht glatt Umsetzung ein, und zwar ebenfalls zum Nitron (V):



Es hat sich dann gezeigt, daß im gleichen Sinne sogar Benzylpyridiniumsalze reagieren, zum Teil kaum minder leicht als die Phenacyl-

⁸⁾ B. **69**, 2012 [1936].

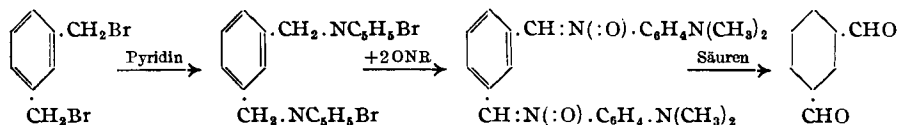
⁹⁾ F. Kröhnke u. W. Heffe, B. **70**, 868, 1724 [1937]; F. Kröhnke, Habilitationsschrift, Berlin 1937, S. 4.

pyridinium-Verbindungen. So erhält man aus Benzylpyridiniumbromid mit Nitrosodimethylanilin nach

$R \cdot CH_2 \cdot NC_6H_5Br + ONR' + NaOH = R \cdot CH:N(O)R' + NaBr + H_2O + NC_6H_5$
ein orangebraunes Nitron, das H. Staudinger und K. Miescher¹⁰⁾ — offenbar nicht rein — aus Phenyl Diazomethan und Nitrosodimethylanilin erhalten haben. Die im Phenylkern negativ substituierten Salze aus dieser Reihe reagieren meist noch glatter. Dabei fällt die Farbe der entstehenden Nitronen auf; sie ist rot oder orange bei den im Phenylkern durch Nitrogruppen substituierten, dagegen mehr oder minder hellgelb bei den Halogen oder Methoxygruppen tragenden Nitronen. Die entsprechenden Azomethine weisen den gleichen Unterschied auf, ähneln den Nitronen physikalisch überhaupt sehr. Nur die Phenyl- und *o*-Nitrophenyl-Verbindungen weichen erheblicher voneinander ab. Über diese Verhältnisse unterrichtet die folgende Tafel:

		Nitron		Azomethine	
R	R · CH = N(O) · R'	Schmp.	R · CH : N · R'	Schmp.	
C ₆ H ₄ · NO ₂ (<i>o</i>) —	orange	134.5°	dunkelrot ¹¹⁾	93—94°	
C ₆ H ₄ · NO ₂ (<i>m</i>) —	orange	168.5°	orange ¹¹⁾	156°	
C ₆ H ₄ · NO ₂ (<i>p</i>) —	blutrot	206°	blutrot ¹¹⁾	219—220°	
C ₆ H ₄ · Cl (<i>m</i>) —	citronengelb	118°	citronengelb	104°	
C ₆ H ₄ · Cl (<i>p</i>) —	kaum gelb	178°	hellgelb	165.5°	
C ₆ H ₄ · Br (<i>p</i>) —	hellgelb	193°			
C ₆ H ₄ · OCH ₃ (<i>p</i>) —	gelb	146—147°	gelb	145°	
C ₆ H ₅ —	orangebraun	144°	citronengelb	101°	
C ₆ H ₅ · CH : CH —	goldgelb	180°	braungelb ¹¹⁾	141°	

Die kalte Säurespaltung der Nitronen aus Pyridiniumsalzen, die mit Mineralsäuren, aber auch mit organischen Säuren wie Essigsäure durchführbar ist, stellt eine vielleicht in vielen Fällen vorteilhafte Methode zur Gewinnung empfindlicher Aldehyde und Ketone dar. Sie verläuft, wie die bisher angeführten Beispiele gezeigt haben, mit guter Ausbeute und erlaubt die Überführung von —CH₂Hlg in —CHO und (s. unten) von >CHHlg in >CO. Als Beispiel sei die glatte Gewinnung von Tere- und Isophthalaldehyd aus *p*- und *m*-Dibrom- ω -xylyl angeführt:



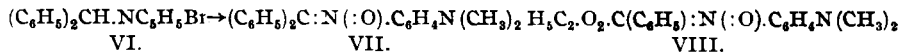
Besonders bei kondensierten Ringsystemen könnte die Methode Bedeutung haben. Die gleiche Wirkung läßt sich möglicherweise durch ein im Prinzip von R. de Neufville und H. v. Pechmann¹²⁾ stammendes Verfahren erreichen: Umsetzen von Dibromxylyl mit 2 Mol. Kaliumacetat, erneutes Bromieren und Abspalten von Acetylbromid.

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta 2, 580 [1919]: grüne Blättchen vom Schmp. 138—140°, vergl. damit die Angaben im Versuchsteil.

¹¹⁾ R. Möhlau u. R. Adam, C. 1907 I, 107—108.

¹²⁾ B. 23, 3378 [1890]; vergl. W. Madelung u. M. E. Oberwegner, B. 65, 931 [1932], die auf diese Weise α -Ketoaldehyde aus ω -Brom-acetophenonen darstellen.

Es hat sich dann weiter gezeigt, daß auch Pyridiniumsalze, die eine reaktionsfähige Methin-Gruppe am Pyridin-*N*-Atom haben, glatt mit Nitrosoverbindungen reagieren, wobei Ketonnitron entstehen. Aus Diphenylmethyl-pyridiniumbromid (VI) erhält man das braune Ketonitron VII:



Staudinger und Miescher¹³⁾ haben das gleiche Nitron aus Diphenyldiazomethan und Nitrosodimethylanilin gewonnen. Bei dem Versuch der Reinigung beobachteten sie Zersetzung. Auch das Nitron aus dem Pyridiniumsalz zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Essigester zwar hellere, schließlich gelbe Farbe, aber dabei ein fortgesetztes Absinken des Schmelzpunktes von etwa 185° bis auf 135°, besonders rasch, wenn Tierkohle zugesetzt wurde. Da die Analysenwerte stets auf das Ketonitron stimmen, und die Spaltung des Rohproduktes (185°) und die einer Probe vom Schmp. 135° Benzophenon liefert, handelt es sich offenbar um eine Umlagerung in die stereoisomere Form, die durch Tierkohle katalysiert wird*). — In gleicher Weise wurde dann noch das Ketonitron VIII aus Phenylcarbäthoxymethyl-pyridiniumbromid¹⁴⁾ gewonnen.

Die Untersuchung wird nach mehreren Richtungen fortgesetzt.

Den HHrn. J. Attar, Th. Bücher, E. Magold, E. Müller und G. Train danke ich für ihre Hilfe bei der Darstellung der Präparate und ferner insbesondere Hrn. F. Koswig, der die Mikro-Analysen ausgeführt hat. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte wiederum diese und die folgende Arbeit, wofür ich ihr meinen ergebensten Dank ausspreche.

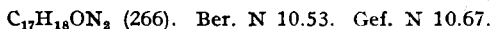
Beschreibung der Versuche.

Cinnamylpyridinium-perchlorat (IV): 6.6 g Cinnamylbromid¹⁵⁾ in 6 ccm Benzol ließ man mit 3 ccm Pyridin bei 20° einige Stunden stehen, kochte das abgeschiedene Harz mit Benzol aus, löste dann in heißem Wasser, filtrierte mit Tierkohle und fällte mit 16 ccm 2-*n*.Perchlorsäure ein Öl, das dann krystallisierte. Reinigung aus verd. Alkohol mit Äther; schimmernde, weiße Blättchen vom Schmp. 73—74°. Kein Verlust bei 20°.



Geschmack stark bitter; leicht löslich in kaltem Aceton; die Farbreaktionen mit Pikrylchlorid und Chloranil sind wenig charakteristisch.

Styryl-*N*-[*p*-dimethylamino-phenyl]-nitron daraus (V, R = C₆H₄.N(CH₃)₂): 2.95 g Perchlorat in 40 ccm 80-proz. Alkohol ließ man mit 1.65 g Nitrosodimethylanilin in 30 ccm Alkohol und 10 ccm *n*-Natronlauge 16 Stdn. bei 0—20° stehen und vermehrte die ausgefallenen Krystalle durch Wasserzusatz: 70% d. Th.; aus 100 Tln. Essigester oder 20 Tln. Propylalkohol lange, goldgelbe Nadeln vom Schmp. 180°¹⁶⁾.



¹³⁾ Helv. chim. Acta 2, 576 [1919].

^{*}) Anm. b. d. Korrr.: Es könnte auch das Stereoisomere durch die Tierkohle entfernt werden. ¹⁴⁾ B. 70, 546 [1937].

¹⁵⁾ A. Klages u. K. Klenk, B. 39, 2553 [1906].

¹⁶⁾ Das entsprechende *p*-Dimethylamino-anil haben Möhlau u. Adam (Fußnote 11) dargestellt; es hat eine sehr ähnliche Farbe, Schmp. 141°.

Die Benzylpyridiniumhalogenide wurden meist gewonnen durch Erhitzen des Benzylhalogenids mit etwa 20% Überschuß an Pyridin in wenig Alkohol auf dem Wasserbade, gewöhnlich in der Druckflasche, bis eine Probe sich klar in Wasser löste. Reinigen durch Klären der konz. wäßrigen Lösung mit Tierkohle, dann Umfällen aus Alkohol/Äther. Alle sind mehr oder weniger leicht löslich in Alkohol und — mit Ausnahme der Nitrobenzylverbindungen — auch in kaltem Chloroform; sie schmecken intensiv bitter.

Die Nitrone wurden gewonnen durch Versetzen der Lösung des Pyridiniumsalzes und der Nitrosoverbindung (manchmal geringer Überschuß) in Alkohol mit der berechneten Menge *n*-Natronlauge bei 20–30°, Stehenlassen und Fällen mit Wasser. Die Geschwindigkeit der Einwirkung, erkenntlich am Farbumschlag, war groß bei der *p*-Nitro-, klein bei der *p*-Methoxy-Verbindung. Zum Umkrystallisieren eignen sich Alkohol, Benzol und besonders entsäuertes Essigester. Alle diese Nitrone krystallisieren ohne Krystallwasser oder -alkohol.

Phenyl-*N*[-*p*-dimethylamino-phenyl]-nitron¹⁷⁾: 17.5 g Benzylpyridiniumbromid und 10.5 g Nitrosodimethylanilin wurden in 100 ccm Alkohol gelöst. Nach Zusatz von 70 ccm *n*-Natronlauge war die Lösung rotbraun. Nach 1 Stde. versetzte man mit reichlich Wasser (Geruch nach Benzaldehyd und Pyridin) und saugte ab: 11 g (etwa $\frac{2}{3}$ d. Th.). Zur Analyse wurde aus 10 Tln. Benzol mit Tierkohle, dann aus 10 Tln. säurefreiem Essigester umkrystallisiert: Orangebraune Prismen von hellvioletter Oberflächenglanz, Schmp. 144°, leicht löslich in Aceton und Alkohol (daraus Blättchen), besonders in Chloroform, wenig löslich in Äther, sehr wenig in Petroläther. Kein Verlust; zersetzt sich nach einigen Monaten unter Benzaldehydgeruch.

$C_{15}H_{16}ON_2$ (240). Ber. N 11.67. Gef. N 11.96.

Es ist bemerkenswert, daß ohne Natronlauge auch in der Hitze keine Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Benzylpyridiniumbromid in Alkohol stattfindet. — Die Spaltung des Nitrons mit 2-*n*.HCl lieferte Benzaldehyd (Schmp. des Phenylhydrazons aus Alkohol 154–155°), Nitrosodimethylanilin und dessen früher¹⁸⁾ beschriebene Molekülverbindung mit Aminodimethylanilin. — Auch Allyl-pyridiniumbromid setzte sich mit Nitrosodimethylanilin in Gegenwart von Piperidin leicht um, doch blieb das entstehende Nitron amorph und verschmierte schnell.

p-Nitrobenzyl-pyridiniumbromid¹⁹⁾: Nadeln und schmale Prismen aus Alkohol, Schmp. 219°.

$C_{12}H_{11}O_2N_2Br$ (295). Ber. Br 26.93. Gef. Br 27.12 (titr.).

p-Nitrophenyl-*N*[-*p*'-dimethylamino-phenyl]-nitron²⁰⁾ entstand aus dem Pyridiniumsalz in der üblichen Weise in fast quantitativer Ausbeute; aus 30 Tln. Benzoesäure-ester oder 10 Tln. Acetophenon oder 80 Tln. Chloroform erhielt man rechtwinklige, schmale, blutrote Tafeln von Bronzeglanz. Schmp: 206°; kein Verlust.

$C_{16}H_{15}O_3N_3$ (285). Ber. C 63.16, H 5.26, N 14.74. Gef. C 63.08, H 5.29, N 14.67.

¹⁷⁾ Staudinger u. Miescher, Helv. chim. Acta 2, 580 [1919] erhielten dieses Nitron aus Phenyl diazomethan und Nitrosodimethylanilin als hellgrüne Blättchen vom Schmp. 138–140°.

¹⁸⁾ B. 69, 2013 [1936].

¹⁹⁾ vergl. C. 1937 I, 1661.

²⁰⁾ F. Barrow, Journ. chem. Soc. London 119, 214 [1921].

p-Nitrobenzal-*p'*-dimethylaminoanil²¹⁾: Durch Zusammengeben der warmen, alkoholischen Lösungen von *p*-Nitrobenzaldehyd und *p*-Dimethylaminoanilin; entspr. wurden die unten beschriebenen Azomethine erhalten. Aus viel Alkohol oder 10 Tln. Acetophenon oder 40 Tln. Chloroform erhält man 6-seitige, dunkelrote Blätter von Bronzeglanz; die Lösungen in organischen Mitteln sind dunkler rot als die des entsprechenden Nitrons. Schmp. 219—220°.

$C_{15}H_{16}O_2N_3$ (269). Ber. C 66.91, H 5.57, N 15.61. Gef. C 66.78, H 5.62, N 15.61.

o-Nitrobenzyl-pyridiniumchlorid: Domatische Prismen aus wenig Alkohol. Schmp. 183—184°; Verlust 4.8% = 1 H₂O.

$C_{12}H_{11}O_2N_2Cl$ (260.5). Ber. C 57.48, H 4.39. Gef. C 57.47, H 4.64.

Das Perchlorat bildet Nadeln vom Schmp. 161—162°.

Das Dimethylaminophenyl-nitron daraus wurde in der üblichen Weise fast quantitativ erhalten; aus 20 Tln. Alkohol rautenförmige Prismen und Täfelchen oder auch lange, prismatische Nadeln, beide Formen haben den gleichen Schmp. 134.5°. Die orange Krystalle werden beim Aufbewahren gelbbraun; mäßig löslich in Äther, daraus feine Nadeln und derbe, schiefe Prismen.

$C_{16}H_{16}O_3N_3$ (285). Ber. N 14.74. Gef. N 14.76.

Das entsprechende Anil²²⁾ bildet aus Alkohol schmale, 6-seitige Prismen von tief dunkelroter Farbe, löslich in Äther; Schmp. 93—94°.

m-Nitrobenzyl-pyridiniumchlorid, Prismen aus wenig Alkohol, Schmp. (getr.) 191°; Verlust 8.7%.

$C_{12}H_{11}O_2N_2Cl$ (250.5). Ber. Cl 14.17. Gef. (titr.) Cl 14.13.

Dimethylaminophenyl-nitron daraus: Ausbeute fast quantitativ; aus 60 Tln. Alkohol mit Tierkohle orange, schmale Prismen und gekrümmte Nadeln vom Schmp. 168.5°.

$C_{16}H_{16}O_3N_3$ (285). Ber. N 14.74. Gef. N 15.12.

p-Chlorbenzyl-pyridiniumbromid, 6-seitige, domatische Prismen aus 3 Tln. Alkohol vom Schmp. 172—173°, leicht löslich in kaltem Chloroform; kaum Verlust.

$C_{12}H_{11}NClBr$ (284.5). Ber. Br 28.12. Gef. (titr.) Br 28.10.

Dimethylaminophenyl-nitron daraus: Mit 30% Überschuß an Nitrosoverbindung erhalten, Ausb. 73% d. Th.; aus 25 Tln. Alkohol, dann 30 Tln. Essigester kaum gelbe, nadel dünne Prismen vom Schmp. 178°, Schmelze und Lösung in organ. Mitteln sind gelb.

$C_{15}H_{15}ON_2Cl$ (274.5). Ber. N 10.20. Gef. N 10.39.

p-Chlorbenzal-*p'*-dimethylaminoanil, aus den Komponenten durch kurzes Erhitzen in Alkohol in quant. Ausbeute. Aus viel Alkohol große, meist 6-seitige, hellgelbe Blätter vom Schmp. 165.5°; in Zimtaldehyd im Gegensatz zum Nitron dunkelrot löslich.

$C_{15}H_{15}N_2Cl$ (258.5). Ber. N 10.83. Gef. N 11.24.

m-Chlorbenzyl-pyridiniumchlorid, Prismen aus Alkohol/Äther, Schmp. 180°, Verlust 3.5—7.7%, äußerst wasserlöslich.

$C_{12}H_{11}NCl_2$ (240). Ber. Cl 14.79. Gef. Cl 14.79.

²¹⁾ F. Sachs, B. **35**, 1239 [1902]; R. Möhlau, C. **1907** I, 107.

²²⁾ Bergmann u. Hervey, B. **62**, 911 [1929].

Dimethylaminophenyl-nitron daraus: Wie üblich dargestellt (dabei Geruch nach *m*-Chlorbenzaldehyd!), Ausb. nur 61% d. Th.; 2-mal aus 5—7 Tln. Essigester umkrystallisiert, bildet es citronengelbe, breite Prismen vom Schmp. 118°*).

$C_{15}H_{15}ON_2Cl$ (274.5). Ber. N 10.20. Gef. N 10.00.

p-Brombenzyl-pyridiniumbromid, kurze Prismen aus Alkohol + Äther vom Schmp. 150—151°, kein Verlust; leicht löslich in kaltem Chloroform.

$C_{12}H_{11}NBr_2$ (329). Ber. Br 24.31. Gef. (titr.) Br 24.30.

Dimethylaminophenyl-nitron daraus: Ausb. 75%; aus 20 Tln. Essigester unter erheblichem Verlust schwachgelbe, 6-seitige Blättchen vom Schmp. 193°.

$C_{15}H_{15}ON_2Br$ (280). Ber. N 8.78. Gef. N 8.97.

p-Methoxybenzyl-pyridiniumbromid, nadeldünne Prismen aus Alkohol vom Schmp. 164°, kaum Verlust; spielend löslich in kaltem Chloroform.

$C_{18}H_{14}ONBr$ (280). Ber. Br 28.57. Gef. (titr.) Br 28.30.

p-Methoxyphenyl-*N*[-*p*'-dimethylamino-phenyl]-nitron: Darstellung wie sonst, doch ließ man nach der Alkalizugabe 16 Stdn. bei 20° stehen und gab erst dann Wasser hinzu; Ausb. nur 52% d. Th.; man krystallisierte 3-mal aus 8 Tln. Benzol mit Tierkohle um zu fast farblosen Nadeln, Schmp. 146—147°; leicht löslich in Alkohol mit hellgelber Farbe.

$C_{16}H_{18}O_2N_2$ (270). Ber. N 10.37. Gef. N 10.57.

p-Methoxybenzal-*p*'-dimethylaminoanil, in fast theoret. Ausbeute aus den Komponenten in warmem Alkohol erhalten, bildet aus 35 Tln. Alkohol kanariengelbe Blättchen vom Schmp. 145°; in Zimtaldehyd tiefrot löslich, in anderen aromatischen Aldehyden mehr oder weniger orangerot.

$C_{16}H_{18}ON_2$ (254). Ber. N 11.02. Gef. N 11.07.

α -Naphthylmethyl-pyridiniumbromid²³⁾: Aus 1-Brommethyl-naphthalin²⁴⁾ und Pyridin; 6-seitige Prismen aus Alkohol + Äther vom Schmp. 135°, Sintern ab 114° (getr.). Verlust im Vak. 5.6%, entspr. 1 Mol. H₂O; leicht löslich in kaltem Chloroform.

$C_{16}H_7 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_5Br$ (300). Ber. C 64.00, H 4.66. Gef. C 63.90, H 4.82.

Die Substanz ist schwer verbrennlich und gibt bei der Makroverbrennung erst mit Bleichromat/Kaliumbichromat = 9:1 gemischt richtige Analysenwerte. Gleiches Verhalten haben bisher auch andere Pyridiniumsalze der Naphthalinreihe gezeigt: α - und β -Naphthacyl-pyridiniumbromid²⁵⁾ und 1- α -Naphthyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1)²⁶⁾.

α -Naphthyl-*N*[-*p*-dimethylamino-phenyl]-nitron: Aus 3 g Salz in 12 ccm Alkohol und 1.6 g Nitrosodimethylanilin in 18 ccm Alkohol mit 10 ccm *n*-Natronlauge bei 20°, Stehenlassen und Fällern mit Wasser;

*) Anm. b. d. Korr.: Das entspr. Anil bildet aus 10 Tln. Alkohol citronengelbe Blätter vom Schmp. 104°.

²³⁾ Dissertat. J. Wolff, Berlin 1936.

²⁴⁾ W. Wislicenus u. H. Elvert, B. 49, 2822 [1916].

²⁵⁾ B. 66, 608 [1933].

²⁶⁾ B. 68, 1355 [1935].

Ausb. 60% d. Th. aus 20 Tln. Essigester stark lichtbrechende, gelbe, schmale Prismen vom Schmp. 127—129°, vorher sinternd.

$C_{10}H_{18}ON_2$ (290). Ber. N 9.65. Gef. N 9.35.

symm. p-Xylylen-bispyridiniumbromid: Aus 1 g ω -Dibrom-*p*-xylyl in 11 ccm Alkohol durch kurzes Erhitzen mit 1 ccm Pyridin; Ausb. 90% d. Th; aus wenig Wasser mit viel Alkohol Nadeln vom Schmp. 281—282°. Verlust bei 100°: 2 Mol. H_2O . Geschmack kaum bitter; unlöslich in Chloroform.

$C_{18}H_{18}N_2Br_2$ (422). Ber. Br 37.91. Gef. (titr.) Br 37.86.

Das kalt sehr wenig lösliche Perchlorat bildet lange Nadeln. Dinitron daraus: 0.91 g Dihydrat in 3 ccm Wasser und 0.6 g Nitrosodimethylanilin (2 Mol.) in 15 ccm Alkohol versetzte man bei 20° mit 4 ccm *n*-Natronlauge; die ausgefallenen Krystalle wurden aus 15 Tln. Acetophenon zu gelbroten Täfelchen und schmalen Prismen umgelöst. Zersetzung über 225°; wenig löslich in Alkohol und Essigester.

$C_{24}H_{26}O_2N_4$ (402). Ber. N 13.93. Gef. N 13.87.

Zur Gewinnung des Terephthalaldehyds verzichtete man auf die Isolierung des Dinitrons, versetzte 1 $\frac{1}{2}$ Stdn. nach Zugabe der *n*-Natronlauge mit 10 ccm 5-*n*-Schwefelsäure und ätherte 3-mal aus; den Äther trocknete man mit Natriumsulfat und filtrierte mit Tierkohle; Ausb. 77%, bezogen auf Pyridiniumsalz. Schmp. aus 100 Tln. Wasser (hellgelbe Nadeln) 117—118°.

Das Bis-pyridiniumsalz aus *symm. m*- ω -Dibrom-xylyl (Ausbeute fast quantitativ) bildet aus 10 Tln. Alkohol kurze, derbe Prismen vom Schmp. 221°, Geschmack leicht bitter; etwas Verlust bei 70°, unlöslich in Chloroform.

Ber. Br 37.91. Gef. (titr.) Br 37.75.

Das Perchlorat bildet Stäbchen.

2 g Bromid in 4 ccm Wasser und 1.8 g Nitrosodimethylanilin in 200 ccm Alkohol versetzte man mit 3.5 ccm *n*-Natronlauge, im Laufe von 6 Stdn. noch mit weiteren 6 ccm. Nach 10 Stdn. gab man langsam Wasser hinzu und ließ 24 Stdn. stehen: 0.65 g braune Krystalle (34% d. Th.). Aus 90 Tln. Essigester dunkelgelbe, domatische Prismen, Schmp. 193°.

$C_{24}H_{26}O_2N_4$ (402) = Dinitron. Ber. C 71.64, H 6.46, N 13.93.
Gef. „ 71.59, „ 6.61, „ 14.15.

Aus der wäßrig-alkoholischen Mutterlauge erhielt man durch Ansäuern und Ausäthern 40% d. Th. an Isophthalaldehyd, Nadeln aus viel Wasser vom Schmp. 89°.

Das Bis-pyridiniumsalz aus *symm. o*- ω -Dibrom-xylyl, durch längeres Erhitzen der Komponenten in Alkohol erhalten, bildet aus 6 Tln. Alkohol derbe Prismen von schwach bitterem Geschmack, unlöslich in Chloroform.

Ber. Br 37.91. Gef. (titr.) Br 37.82.

Mit Nitrosodimethylanilin und Natronlauge tritt rasch Farbumschlag nach Rotbraun ein, doch zeigen die beim Ansäuern mit Schwefelsäure auftretenden Farben Nebenreaktionen an. Ausbeute an Phthalaldehyd nur sehr gering. Mit Nitrosobenzol ist das Ergebnis nicht besser. —

Diphenylmethyl-pyridiniumbromid (VI) entstand in guter Ausbeute durch 1-stdg. Stehenlassen von 5 g Diphenylbrommethan und 5 ccm Pyridin bei 20°, dann Ätherzugabe. Erhitzte man den Ansatz mit Alkohol auf dem Wasserbad, so enthielt die Ätherfällung außerdem Pyridin-hydro-

bromid, das neben Tetraphenyl-äthylen²⁷⁾ entstanden war. Aus 2—3 Tln. Alkohol, dann aus 2 Tln. Wasser 6-seitige Prismen von sehr bitterem Geschmack. Schmp. 185°; kein Verlust, leicht löslich in kaltem Chloroform.

$C_{18}H_{16}NBr$ (326). Ber. C 66.26, H 4.91. Gef. C 66.67, H 5.00.

Das Perchlorat bildet aus 70 Tln. Wasser rhombische und federförmige Blätter vom Schmp. 206—207°. Kein Verlust.

$C_{18}H_{16}O_4NCl$ (345.5). Ber. C 62.52, H 4.63. Gef. C 62.67, H 4.77.

Diphenyl-*N*-[*p*-dimethylamino-phenyl]-nitron (VII)¹⁴⁾: 1.09 g Bromid und 0.55 g Nitroso-dimethylanilin in 15 ccm Alkohol ließ man 60 Min. mit 3.3 ccm *n*-Natronlauge bei 20° stehen und gab dann Wasser hinzu: 0.62 g schmale, braune Blättchen vom Schmp. etwa 185°. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 18 Tln. Essigester liegt der Schmp. der nun gelben 4- bis 6-seitigen Blättchen bei 151° (unter Zers. und Gasentw.), er sinkt bei weiterem Umkrystallisieren weiter. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Essigester mit Tierkohle liegt der Schmp. bei 135° (Zers. u. Aufschäumen) und ändert sich dann bei Wiederholung dieser Behandlung nicht mehr.

$C_{21}H_{20}ON_2$ (316). Ber. C 79.74, H 6.33. Gef. (151°-Subst.) C 79.30, H 6.20.

Die Säurespaltung mit warmer 2-*n*.Salzsäure (damit zuerst Rotfärbung) ergab 95% d. Th. an Benzophenon; Schmp. und Misch.-Schmp. 49°.

Phenyl-carbäthoxy-*N*-[*p*-dimethylamino-phenyl]-nitron (VIII): Aus 1.6 g Phenylcarbäthoxymethyl-pyridiniumbromid¹⁶⁾ und 0.75 g Nitrosodimethylanilin in 25 ccm Alkohol mit 5 ccm *n*-Natronlauge (Zugabe in 25 Min.) bei 20°. Wasser fällte 0.8 g domatische Prismen aus 6 Tln. Alkohol vom Schmp. 133.5°.

$C_{18}H_{20}O_3N_2$ (312). Ber. C 69.23, H 6.41, N 8.97. Gef. C 69.10, H 6.49, N 9.24.

Das Anil des Benzoylcyanids wurde entsprechend den Angaben von Sachs²⁾ dargestellt, das erhaltene Rohprodukt aus 95-proz. Alkohol umkrystallisiert, dann mit Ligroin ausgezogen; aus der Mutterlauge kam bei 20° ein Mischkrystallisat, das verworfen wurde. Verdampfen der Mutterlauge ergab dann das Anil, das noch einmal mit wenig Alkohol gereinigt wurde, Schmp. 72°. Das in Ligroin Ungelöste wurde 2-mal aus 95-proz. Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 141°, vorher etwas sinternd; im Gemisch mit der genau nach den Angaben von Barrow⁴⁾ erhaltenen Substanz aus Phenylchloroacetonitril zeigte es keine Depression. —

Die Gewinnung des Benzoylcyanid-anils nach Sachs ist umständlich; einfacher und mit besserer Ausbeute erhält man es unter Benutzung der Erkenntnis über die Natur des Begleitstoffes auf folgende Weise: 1 ccm Benzylcyanid (etwa $\frac{8}{1000}$ Mol.) in 15 ccm Alkohol + 1 ccm *n*-Natronlauge versetzt man bei 0° unter mechanischem Rühren tropfenweise in 45 Min. mit 0.428 g ($\frac{4}{1000}$ Mol.) Nitrosobenzol in 10 ccm Alkohol; dann läßt man mit 12 ccm Wasser bei 0° stehen: 0.51 g = 62% d. Th., Schmp. 72°.

$C_{14}H_{10}N_2$ (206). Ber. C 81.55, H 4.85. Gef. C 81.71, H 5.10.

Aus der Mutterlauge kommen mit mehr Wasser noch 0,1 g von unscharfem Schmelzpunkt. — Beim Nitron vom Schmp. 141° fällt die schwere Spaltbarkeit durch Schwefelsäure auf, die vielleicht sterisch bedingt ist.

²⁷⁾ A. E. Tschitschibabin u. Mitarbb., B. 61, 547 [1928].

Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Benzoylcarbinol: 3 g Benzoylcarbinol (136) und 3.3 g Nitrosoverbindung in 30 ccm Alkohol wurden bei 10^0 mit 20 ccm *n*-Natronlauge versetzt: Erwärmung und rascher Farbumschlag nach Braunrot. Man ließ $\frac{1}{2}$ Stde. bei 0^0 stehen und filtrierte dann gebogene, dunkelbraune Blättchen ab, die gründlich mit Wasser verrührt, abgesaugt, auf Ton gebracht und dann 20 Stdn. in der Pistole über P_2O_5 getrocknet wurden: 1.08 g = 20% d. Th. Nach 4-maligem Umkrystallisieren aus Ligroin lag der Schmp. bei $86-88^0$ und zeigte, mit dem früher beschriebenen Anil⁸⁾ gemischt, keine Schmp.-Depression.

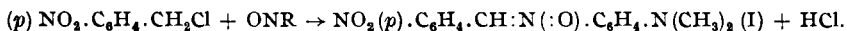
$C_{10}H_{10}ON_2$ (252). Ber. C 76.19, H 6.41, N 11.12. Gef. C 76.10, H 6.51, N 11.19

Die Spaltung durch Säure ergab Phenylglyoxalhydrat vom Schmp. $73-74^0$. Ob außer dem Anil auch das empfindliche Nitron entstand, ließ sich nicht entscheiden; dafür spräche höchstens die dunkelrote Farbe der Lösung. Es wurde nur festgestellt, daß überschüssiges Benzoylcarbinol auf dieses Nitron einwirkt, wobei in geringer Menge eine dunkelgelbe, N-haltige Substanz vom Zers.-Pkt. 150^0 erhalten wurde, aber nicht das Anil. Die zu letzterem führende Einwirkung muß daher über ein anderes Zwischenprodukt verlaufen als die von Nitrosodimethylanilin auf Phenacyl-pyridiniumbromid.

426. Fritz Kröhnke: Über Nitrone, III. Mittel.*): *cis-trans*-Isomerie bei Anilen?

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]
(Eingegangen am 7. November 1938.)

Die Umsetzung von *p*-Nitrobenzylchlorid mit Nitrosodimethylanilin ist bereits mehrfach untersucht worden, die Ergebnisse widersprechen sich jedoch zum Teil. F. Sachs, R. Kempf und H. Barschall¹⁾ arbeiteten in heißer, alkoholischer Lösung mit Natronlauge und erhielten eine Substanz vom Schmp. 212^0 , die sie mehrmals umkrystallisierten und für verunreinigtes Anil hielten. Einen fast gleichen Versuchsansatz wählten F. Barrow und E. D. Griffith²⁾, doch ließen sie ihn bei 20^0 stehen; dabei erhielten sie das Nitron (I) vom Schmp. 201^0 .



Ähnliche Bedingungen wie Sachs und Mitarbeiter wählten auch E. Bergmann und J. Hervey³⁾ in einer Arbeit, die sich mit der Frage des Auftretens von freien substituierten Methylenen bei chemischen Reaktionen beschäftigt. Aus dem Ausbleiben einer Reaktion zwischen *p*-Nitrobenzylchlorid und Benzoldiazoniumchlorid scheinen sie den Schluß zu ziehen, daß bei der zu *p*, *p'*-Dinitrostilben führenden Einwirkung von Alkali Abspaltung eines H-Atoms der Benzylgruppe mit dem Cl eines anderen Moleküls nicht in Betracht komme, so daß nur die Annahme eines Radikals mit $R \cdot CH <$, also

*) II. Mittel.: vergl. voranstehende Arbeit.

¹⁾ B. **35**, 1224 [1902], u. zw. S. 1238.

²⁾ Journ. chem. Soc. London **119**, 212 [1921], u. zw. S. 214.

³⁾ B. **62**, 898 [1929], u. zw. S. 910.