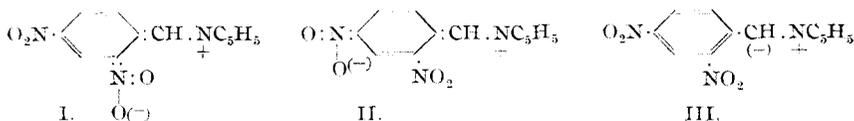


77. Fritz Kröhnke und Hans Schmeiss: Über *aci*-Nitrobetaine.

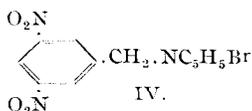
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.

(Eingegangen am 25. Januar 1939.)

Kürzlich<sup>1)</sup> wurde die Vermutung ausgesprochen, daß sich aus *p*-Nitrobenzyl-pyridinium- und -isochinolinium-bromid mit Natronlauge *aci*-Nitrobetaine bilden. Inzwischen hat sich herausgestellt, daß man zu einem leicht isolierbaren, derartigen Betain kommt, wenn man noch eine zweite Nitrogruppe in den Benzylrest einführt: Versetzt man die wäßrige Lösung des 2,4-Dinitrobenzyl-pyridiniumchlorids mit Chloroform und *n*-Kaliumcarbonat, so färbt sich das Wasser nur schwach graublau, beim Umschütteln mit Chloroform aber wird dieses intensiv dunkelblau und scheidet bald feine, schwarzblaue Nadeln von kupferfarbenem Oberflächenglanz ab; mit Säuren wird das Pyridiniumsalz zurückgebildet. Während die Anordnung der Atome in der blauen Base nicht zweifelhaft ist (s. unten), bestehen hinsichtlich der Bindungsverhältnisse drei Möglichkeiten, vielleicht auch Mesomerie zwischen zwei von diesen Formen oder allen dreien:



Zur Entscheidung der Frage, ob *aci*-Nitrobetaine vorliegen oder Carbeniat-Zwitterionen (C-Betaine mit negativer Ladung an Kohlenstoff) haben wir das 3,5-Dinitrobenzyl-pyridiniumbromid synthetisiert:

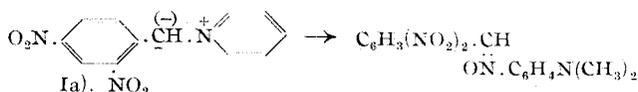


Hier kann mit Alkali kein *aci*-Nitrobetain gebildet werden und etwa auftretende tiefe Farbe wäre der C-Betainform zuzuschreiben. Es zeigte sich, daß mit Chloroform und Alkali keine Farbe, auf Alkohol-Zusatz nur eine recht schwach rote, auftritt. Auch geht kein Betain ins Chloroform, während sonst alle bekannten derartigen Betaine chloroformlöslich waren. Sondern es entsteht offenbar die Ammoniumbase, die der Zersetzung unter Abscheidung huminartiger Stoffe anheimfällt. Wenn damit auch die Möglichkeit ausgeschlossen erscheint, daß die tieffarbigen Basen aus den anderen Nitrobenzyl-pyridiniumsalzen (vergl. auch die folgenden Beispiele) reine Carbeniat-Zwitterionen sind, so möchten wir doch der Annahme einer Mesomerie zwischen *aci*-Nitro- und C-Betain den Vorzug geben.

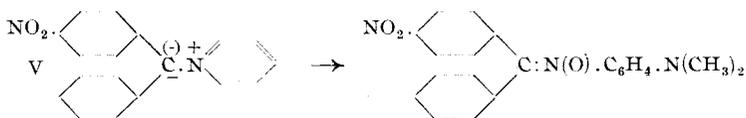
Diese Ansicht wird zunächst durch das Verhalten des 2,4-Dinitrobenzylpyridiniumbetains (Ia) gegenüber Nitroso-dimethylanilin gestützt. Es entsteht nämlich dabei — und zwar in Anbetracht der Schwerlöslichkeit des

<sup>1)</sup> F. Kröhnke u. H. Kübler, B. **70**, 1118, 1119 [1937].

Betains sehr schnell und glatt — ein Nitron, das bei der Säurespaltung 2,4-Dinitro-benzaldehyd liefert<sup>2)</sup>:



Hier hat demnach das Carbeniat-C-Atom reagiert, denn in einer demnächst erscheinenden Arbeit wird gezeigt werden, daß solche Carbeniat-Zwitterionen sich mit Nitrosoarylen umsetzen lassen. Auch das 3,5-Dinitro-benzylpyridiniumsalz (IV) mag zur Bildung eines Carbeniat-Zwitterions befähigt sein, wenn auch in so geringer Menge, daß es sich durch die Farbe nicht erkennen läßt, denn es gibt ebenfalls ein Nitron. In beiden Fällen ist die mit Alkali entstehende, reaktionsfähige Form noch mit einem H-Atom der Benzylgruppe behaftet, dem man die Umsetzung mit Nitroso-aryl zuschreiben könnte. Daher haben wir es durch Phenyl ersetzt und finden, daß auch das dunkelrote *p*-Nitrodiphenylmethyl-pyridiniumbetain (V) glatt ein Nitron gibt:



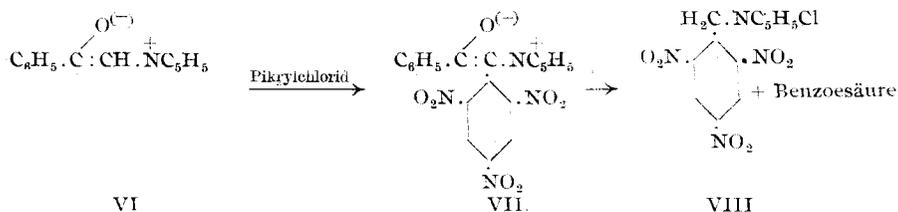
Außer dieser chemischen Begründung veranlaßt uns eine allgemeinere Erwägung, bei den *aci*-Nitrobetainen Mesomerie mit C-Betainen anzunehmen. Denn der Energieinhalt mesomerer Verbindungen ist geringer als der der „Grenzformen“<sup>3)</sup>. Die Existenz dieser und jedenfalls zahlreicher anderer Verbindungen wird daher durch die Möglichkeit gewährleistet sein, den energieärmeren, mesomeren Zustand einzunehmen. Daß unsere C-Betaine unbeständig sind, wird weniger mit der Natur von Carbeniat-Anionen schlechthin, als mit der besonderen Lage des betreffenden C-Atoms neben dem quartären Pyridinium-N-Atom zusammenhängen. Übrigens ist noch nicht untersucht, wohin die Zersetzung führt.

Der Eintritt einer zweiten Nitrogruppe in das Molekül des *p*-Nitrobenzylpyridiniumbromids hat die Löslichkeit des entstehenden *aci*-Nitrobetains verringert und damit und — wie wir annehmen — durch die so geschaffene neue Mesomeriemöglichkeit dessen Beständigkeit erhöht. Sie reichte nun zur Isolierung der Substanz aus, dagegen gelang die Analyse nicht, weil beim Trocknen Zersetzung eintrat. Die glatte Umsetzung dieser Substanz aber zum Nitron unter Abspaltung von Pyridin schloß bereits hier die Möglichkeit einer Öffnung des Pyridinringes aus. Die Einführung einer weiteren Nitrogruppe führt im 2,4,6-Trinitro-benzylpyridiniumsalz (VIII) zu einer Substanz, aus der sich schwarzbraune Nadeln eines beständigen, allerdings äußerst schwerlöslichen *aci*-Nitrobetains gewinnen lassen, auf die die Formeln I—III sinngemäß zu übertragen sind. Etwas leichter löslich und ebenfalls hinreichend

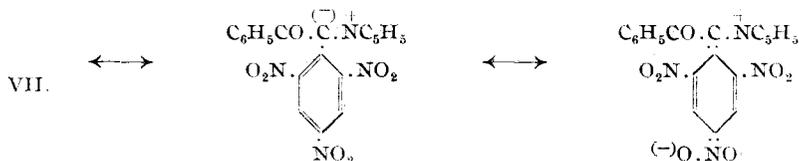
<sup>2)</sup> Dieses Nitron haben F. Barrow, E. D. Griffith u. E. Bloom, Journ. chem. Soc. London **121**, 1713 [1922], erhalten aus 2,4-Dinitro-benzylchlorid und Nitrosodimethylanilin.

<sup>3)</sup> B. Eistert, Tautomerie u. Mesomerie, Stuttgart 1938, S. 64.

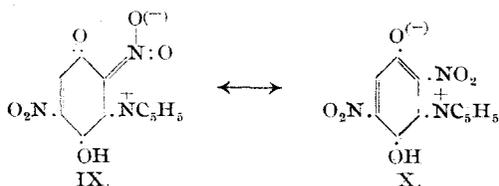
beständig ist das Betain aus dem 2,4-Dinitro-3-chlorbenzyl-pyridiniumsalz. Diese und andere Salze haben wir nach einer neuen Methode bereitet, die die Reaktionsfähigkeit der Methinenolbetaine ausnutzt: So erhielten wir die Trinitrobenzyl-Verbindung (VIII) durch Einwirkung von Pikrylchlorid auf das Enolbetain VI aus Phenacyl-pyridiniumbromid und Hydrolyse des dabei entstehenden, bereits früher<sup>4)</sup> beschriebenen Betains VII durch mehrstündiges Erhitzen mit starker Salzsäure, wobei der Benzoesäurerest abgespalten wird:



Die Beobachtung, daß die Mesomerie zwischen *aci*-Nitrobetain- und Carbeniat-Form verbunden ist mit besonders tiefer Farbe wirkt auch auf die früher<sup>4)</sup> aufgeklärte Farbreaktion der Phenacyl-pyridiniumsalze mit Pikrylchlorid neues Licht. Für die dabei isolierten, tiefvioletten Verbindungen kommen zahlreiche Mesomeriemöglichkeiten in Betracht, so etwa die folgenden drei:



*aci*-Nitrobetaine sind bisher nur wenig bekannt. E. de Barry-Barnett und Mitarbeiter<sup>5)</sup> haben ein nicht isoliertes, tiefdunkles Betain als *aci*-Nitrobetain formuliert; wir würden es heute als mesomere Verbindung etwa entsprechend den Formeln IX ↔ X zu schreiben haben:



Die ersten Vertreter dieser Körperklasse aber, die mit ebenso gutem Recht wie die unseren als *aci*-Nitrobetaine zu bezeichnen sind, haben W. Schneider und seine Mitarbeiter<sup>6)</sup> erhalten und untersucht. Auch sie

4) F. Kröhnke u. H. Schmeiss, B. **70**, 1731 [1937].

5) Journ. chem. Soc. London **123**, I, 510, Formel XX [1923].

6) W. Döbling, Dissert. Jena 1926; W. Schneider u. Mitarbb., B. **70**, 1645 [1937].

nehmen für ihre Betaine Mesomerie mit anderen Grenzformen, darunter solchen mit Quadrupolen, an. Ein näherer Vergleich unserer Ergebnisse mit den interessanten Arbeiten von Schneider und Mitarbeitern wird besonders dann lohnend sein, wenn auch die Betaine aus Oxy- und Nitro-oxybenzylpyridiniumsalzen untersucht sein werden, deren Studium wir uns vorbehalten möchten. Weiterhin sind wir auch mit der Untersuchung der Polynitrodiphenyl-methylpyridiniumbetaine beschäftigt.

Der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ danken wir ergebenst für ihre Beihilfe zu dieser Arbeit.

#### Beschreibung der Versuche.

2,4-Dinitro-benzyl-pyridiniumchlorid: In 80-proz. Ausbeute aus 6,5 g Dinitrobenzylchlorid<sup>7)</sup> in 26 ccm Alkohol durch 70 Min. langes Erhitzen mit 5 ccm Pyridin in der Druckflasche auf dem Wasserbad; ferner — präparativ weniger lohnend — durch mehrtägige Hydrolyse des  $\omega$ -[2,4-Dinitrophenyl]-phenacyl-pyridinium-enolbetains<sup>8)</sup> mit konz. Salzsäure in der Hitze. Die auf den beiden Wegen dargestellten Salze wurden durch Schmp. und Misch-Schmp. miteinander identifiziert. Das Chlorid bildet aus 3 Tln. Alkohol feine Nadeln und schmilzt unt. Zers. über 190°.

$C_{12}H_{10}O_4N_3Cl$  (295,5). Ber. Cl 12,00. Gef. (kein Verl.) Cl 12,00 (titr.).

Das Perchlorat krystallisiert aus 15 Tln. Wasser in rhombischen Tafeln; unlöslich in Alkohol; Schmp. 160—161°.

Das *aci*-Nitrobetain (I, bzw. II oder III) schied sich auf Zusatz von 4 ccm *n*-Natronlauge zur eisgekühlten Lösung von 0,6 g Chlorid in 100 ccm Wasser in dunkelblauen Nadeln aus. Der Niederschlag wurde auf dem Filter mit Wasser gewaschen, bis dieses farblos und chlorionenfrei abließ und das stark wasserhaltige Produkt sofort auf Ton gebracht; nach 1—2 Stdn. roch es jedoch deutlich nach Pyridin, es ließ sich daher keine Elementaranalyse ausführen. Das rasch auf Ton getrocknete Betain schmolz bei 124—126°. Bei wiederholtem Ausschütteln der farblosen bis hellgelben Mutterlauge mit Chloroform färbte sich diese immer wieder blau. Nach 36-stdg. Stehenlassen hatte sich die Flüssigkeit gelbbraun gefärbt und gab an das Chloroform keinen Farbstoff mehr ab. Das frisch gefällte Betain ist in Säuren glatt löslich. Aus der Lösung in verd. Salzsäure fiel mit Perchlorsäure das 2,4-Dinitro-benzyl-pyridiniumperchlorat vom Schmp. 160—161°.

2,4-Dinitro-phenyl-*N*-4'-dimethylaminophenyl-nitron<sup>9)</sup>: Aus 0,9 g Dinitrobenzyl-pyridiniumchlorid in 15 ccm Alkohol mit 0,45 g *p*-Nitroso-dimethylanilin und 0,28 g Piperidin, später Zugabe von Wasser: Ausbeute fast quantitativ. Rotbraune Nadeln aus Acetophenon vom Schmp. 198° unt. Zers. (Barrow: 194°); in heißem Alkohol sowie Aceton nur wenig löslich.

$C_{15}H_{14}O_5N_4$  (330). Ber. N 16,96. Gef. N 16,83.

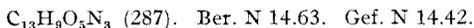
Das Nitron entstand auch zu 85% d. Th. bei 1-stdg. Schütteln von 60 mg gut gepulvertem *aci*-Nitrobetain mit 40 mg Nitrosodimethylanilin in 10 ccm Alkohol bei 37°. Spaltung des Nitrons mit heißer 5-*n*.

<sup>7)</sup> Friedländer u. Cohn, Monatslt. Chem. **23**, 545 [1902].

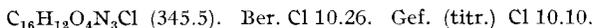
<sup>8)</sup> B. **70**, 1731 [1937].

Schwefelsäure lieferte den 2,4-Dinitro-benzaldehyd, Schmp. und Misch-Schmp. 72°.

2,4-Dinitro-phenyl-*N*-phenyl-nitron<sup>9)</sup>: analog mit Nitrosobenzol. Gelbe Prismen aus 15 Tln. Essigester vom Schmp. 152° (Zers.).

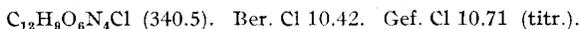


2,4-Dinitro-benzyl-isochinoliniumchlorid: Durch 3-stdg. Erhitzen von 4.3 g Dinitrobenzylchlorid und 4 g Isochinolin in 25 ccm Alkohol in einer Druckflasche auf dem Wasserbade; Ausb. 6.2 g (82% d. Th.); aus wenig Alkohol kleine, rhomb. Krystalle vom Schmp. 180°. Verlust 7.2%.



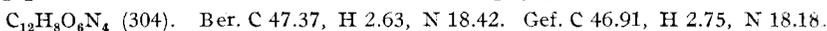
Mit Alkali fällt aus der wäßr. Lösung ein amorpher blauer Niederschlag, der schon nach wenigen Min., rascher nach Zugabe von Chloroform, in ein gelbbraunes Zers.-Produkt übergeht.

2,4,6-Trinitro-benzyl-pyridiniumchlorid: 6 g  $\omega$ -Trinitro-phenyl-phenacyl-pyridinium-enolbetain<sup>4)</sup> werden mit 300 ccm konz. Salzsäure 65 Stdn. erwärmt; es scheidet sich etwas Harz ab, längeres Erhitzen schädigt die Ausbeute. Ausäthern liefert 85% d. Th. an Benzoesäure. Den Rückstand der wäßr. Lösung ließ man im Exsiccator krystallisieren: 1.99 g (40% d. Th.). Aus 10 Tln. Alkohol mit Äther kleine prismat. Nadeln vom Schmp. 140–141° (unt. Zers.) (getrocknet). Verlust 14.6%.



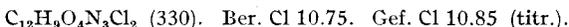
Das Perchlorat bildet aus 20 Tln. 50-proz. Alkohol lange, 6-seitige Blättchen, die sich über 210° zersetzen.

Das *aci*-Nitrobetain davon wurde aus der wäßr. Lösung mit Diäthylamin oder  $n/_{10}$ -Natronlauge erhalten: feine, gekrümmte, schwarzbraune Nadeln von metallischem Oberflächenglanz. Zur Analyse wurde die auf Ton abgepreßte Substanz bei 20° im Vak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet.



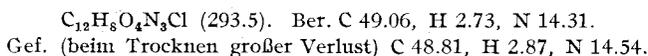
Das Betain verpufft je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 140° oder höher, manchmal unter Flammerscheinung. Es ist in allen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, am ehesten noch in Chloroform mit violetter Farbe. Mit Salzsäure erhält man glatt das obige Chlorid zurück.

2,4-Dinitro-5-chlorbenzyl-pyridiniumchlorid wurde durch 200-stdg. Erhitzen von 3 g Chlordinitrophenyl-phenacyl-pyridiniumenolbetain<sup>10)</sup> in 150 ccm konz. Salzsäure in der oben beschriebenen Weise mit 62-proz. Ausbeute erhalten und bildet nach mehrmaligem Reinigen aus Alkohol + Äther Nadeln; Zers. kurz über 190° (Aufschäumen); kein Verlust.



Das Perchlorat bildet aus Wasser und etwas Alkohol 6-seitige Tafeln vom Schmp. 174–175°; kein Verlust.

Die winzigen Krystalle des Betains daraus sind in Chloroform violettstichig blau und in dieser Lösung mehrere Tage haltbar. Es zersetzt sich langsam um 150° unter Aufblähen.



<sup>9)</sup> F. Barrow, E. D. Griffith, E. Bloom, Journ. chem. Soc. London **121**, 1713 [1922].

<sup>10)</sup> B. **70**, 1732 [1937].

Mit Perchlorsäure wurde das Perchlorat zurückerhalten, Schmp. und Misch-Schmp. 174°.

3.5-Dinitro-benzylbromid: Durch 40-stdg. Erhitzen von 3.5-Dinitro-toluol<sup>11)</sup> mit 1 Mol. Brom auf 110° im Rohr. Reinigung durch Destillation bei 177°/0.3 mm; aus 20 Tln. Ligroin rhomb. Blättchen vom Schmp. 65—66°. Ausb. 62% d. Theorie.

3.5-Dinitro-benzyl-pyridiniumbromid daraus durch mehr-stdg. Erhitzen in 15 Tln. Alkohol mit Pyridin in der Druckflasche auf dem Wasserbad. Aus 80 Tln. Wasser bastförmige Blättchen vom Schmp. 273—274°.

$C_{12}H_{10}O_4N_3Br$  (340). Ber. Br 23.61. Gef. (kein Verlust) Br 23.78 (titr.).

Das sehr schwer lösliche Perchlorat bildet aus Wasser Blättchen vom Schmp. 191—192°.

*p*-Dimethylamino-phenyl-nitron daraus in üblicher Weise mit *n*-Natronlauge in quantitativer Ausbeute. Schmp. 239° (Zers.).

$C_{15}H_{14}O_5N_4$  (330). Ber. N 16.96. Gef. N 16.80.

In einem Fall erhielten wir eine andere Substanz, die aus 100 Tln. Essigester rote, rhomb. Tafeln bildete; Schmp. 191°; N 16.00.

Spaltung durch Erhitzen mit 5-*n*.Schwefelsäure, Ausäthern und Umkrystallisieren aus Wasser; Schmp. 84—85°, Angabe für 3.5-Dinitro-benzaldehyd<sup>12)</sup> 85°.

*p*-Nitro-diphenylmethyl-pyridiniumperchlorat: Aus *p*-Nitro-diphenylmethan<sup>13)</sup> durch Bromieren in 4 Tln. Eisessig in der Druckflasche in 4½ Stdn. Die mit Wasser + Äther behandelte Bromverbindung wird mit reinem Pyridin (Überschuß!) in der Druckflasche auf dem Wasserbad 3 Stdn. erhitzt, das Pyridin völlig vertrieben, der Rückstand wieder mit Wasser + Äther behandelt, die wäbr. Lösung mit Tierkohle geklärt und mit Perchlorsäure und etwas Alkohol das Perchlorat, zunächst harzig, abgeschieden. Kleine Prismen aus Wasser und etwas Alkohol; Schmp. 133°.

$C_{18}H_{15}O_6N_2Cl$  (390.5). Ber. N 7.17. Gef. (kein Verlust) N 6.90.

Die wäbr. Lösung wird auf Zusatz von *n*-Natronlauge tiefrot, beim Schütteln mit Chloroform wird dieses tief violett, dann sehr rasch hellrosa.

Dimethylaminophenylnitron daraus: in der üblichen Weise mit *n*-Natronlauge; schiefe rote Okta- und Polyeder aus 70 Tln. Essigester, die sich bei etwa 155° unter Aufschäumen zersetzen.

$C_{21}H_{19}O_3N_3$  (361). Ber. N 11.64. Gef. (kein Verlust) N 11.63.

Die Spaltung mit heißer 5-*n*.Schwefelsäure + etwas Alkohol lieferte *p*-Nitro-benzophenon; Schmp. (Nadeln aus Alkohol) 135°, Angabe<sup>14)</sup> 138°.

<sup>11)</sup> *p*-Acet-toluidid: B. **42**, 3481 [1909]; Nitrierung: B. **19**, 717 [1886]; Verseifung: Journ. chem. Soc. London **87**, 1270 [1905].

<sup>12)</sup> Journ. chem. Soc. London **1933**, 315.

<sup>13)</sup> W. Staedel, A. **283**, 160 [1894].

<sup>14)</sup> B. **16**, 2717 [1883].