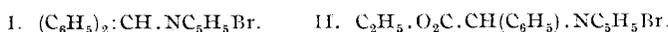


92. Fritz Kröhnke: Carbeniat-Zwitterionen der Pyridiniumreihe*).

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

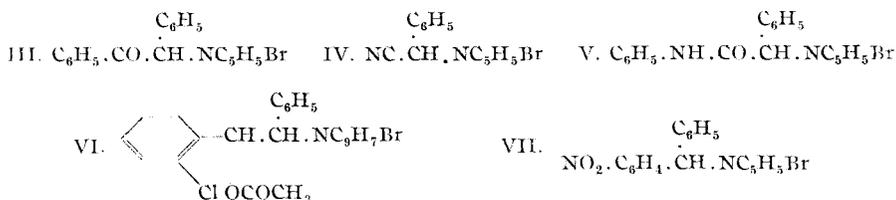
(Eingegangen am 16. Februar 1939.)

In den bisherigen drei Arbeiten über Nitrone*) sind viele Beispiele für die Reaktion von am Pyridiniumstickstoff sitzenden Methylen- oder Methin- gruppen mit Nitrosoarylen beschrieben worden, die zu Nitronen führt. Es hat sich aber gezeigt, daß auch solche Pyridiniumsalze, die keinen reaktions- fähigen Wasserstoff in alkalischer Lösung aufweisen, zum Teil sehr glatt mit Nitrosoverbindungen reagieren können. Hierzu sind schon einige Beispiele erbracht, so die Salze I und II:

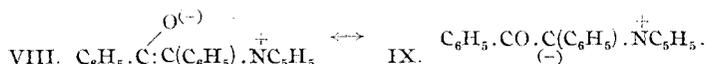


Ersteres könnte allenfalls — als Ammoniumbase — eine reaktionsfähige Methingruppe in alkalischer Lösung aufweisen, aber sicher nicht das andere, denn es wird mit Alkali tief dunkelrot. Die Farbe kann nicht von der Ammoniumbase herrühren, andererseits ist es die rote Base, die reagiert und nicht die Ammoniumbase, die mit ihr im Gleichgewicht vorhanden sein könnte, weil auch die Chloroformlösung der roten Base glatt mit Nitrosodimethyl- anilin das Nitron bildet.

Es läßt sich nun weiter eine ganze Reihe von Verbindungen anführen, die ebenfalls tieffarbige Basen mit Alkali bilden und leicht Nitrone entstehen lassen. Es sind dies, wie die Formeln III—VII zeigen, solche, die ein Phenyl in der *N*-Methylgruppe tragen:



Schon vor einigen Jahren¹⁾ ist für diese Basen die Annahme gemacht worden, daß C-Betaine vorliegen oder daß es sich um Mesomerie zwischen der C-Betain- und einer elektromeren Form handelt, z. B. für die Base aus dem Bromid III:



Hierfür war vor allem die tiefe Farbe dieser Verbindungen maßgebend gewesen, die nicht durch die Vermehrung der Zahl der konjugierten Doppel- bindungen, wie sie die Phenylgruppe mit sich bringt, verursacht sein kann. Sie sind meist dunkelrot und — soweit sie wasserfrei isoliert werden konnten — die Basen aus III, IV und VII — tiefblau bis schwarzviolett, mit metalli- schem Oberflächenglanz. Es mag sein, daß die rote Farbe Solvatbildung der an sich blauen oder violetten Betaine anzeigt. Ersatz des Phenyls durch H oder Methyl verschiebt die Farbe nach Gelb bis Orange.

*) Zugleich IV. Mitteil. über Nitrone. — I. Mitteil. (mit E. Börner): B. **69**, 2006 [1936]; II. Mitteil.: B. **71**, 2583 [1938]; III. Mitteil.: B. **71**, 2593 [1938].

¹⁾ B. **69**, 2007 [1936].

Eine Stütze für die Mesomerie-Auffassung bildet nun auch das Verhalten der in Rede stehenden Betaine gegen Nitroso-aryle, denn sie sind darin den Diazomethanen vergleichbar²⁾. Wenn die Auffassung der tieffarbigsten Betaine als Carbeniat-Zwitterionen gemäß IX zutrifft, so haben sie in doppelter Hinsicht Gemeinsamkeit mit den Diazomethanen: durch das einsame Elektronenpaar am Kohlenstoff und durch die Fähigkeit, einen der Substituenten leicht abzuspalten. Die Übereinstimmung tritt in den Umsetzungsgleichungen mit Nitrosoarylen deutlich hervor³⁾:



Es wird zu prüfen sein, wie weit sich auch sonst Gemeinsamkeit zwischen den Reaktionen der C-Betaine und denen der Diazomethane ergibt.

Die Auffassung, daß es die Carbeniat-Zwitterionen sind, die sich bei den Betainen ohne reaktionsfähigen Wasserstoff umsetzen und daß diese die bei Carbeniat-Zwitterionen auch sonst⁴⁾ beobachtete tiefe Farbe verursachen, steht weiter damit im Einklang, daß zwischen Farbigkeit und Umsetzungsgeschwindigkeit mit Nitrosoarylen ein erkennbarer Zusammenhang besteht: die Nitronbildung erfolgt, soweit an dem betreffenden C-Atom kein Wasserstoff verfügbar ist, um so rascher, je tiefer farbig die Betaine sind. Das hellgelbe Dibenzoylmethyl-pyridinium-enolbetain X reagiert mit Nitroso-dimethylanilin gar nicht oder äußerst langsam, das kirschrote Betain XI in einigen Minuten, das tiefviolette Betain XII fast augenblicklich und quantitativ.



Auch das in Chloroform tiefblaue, sehr unbeständige Isochinoliniumbetain aus VI, das schon früher als C-Betain entsprechend Formel XIII aufgefaßt worden war⁵⁾, reagiert sehr leicht mit der Nitrosobase zum Nitron, sogar schon ohne Alkali, während das acetylfreie Äthanol XIV weder mit Alkali + Chloroform eine Farbe zeigt, noch sich zum Nitron umsetzt.



Die freie OH-Gruppe verhindert hier die Ausbildung der Carbeniatform, vermutlich durch ihre eigene Acidität. Desylpyridiniumbromid bildet wohl ein

²⁾ H. Staudinger, *Helv. chim. Acta* **2**, 576 [1919].

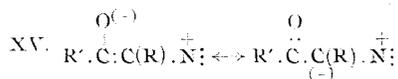
³⁾ Schreibweise nach P. Baumgarten, *B.* **70**, 2500 [1927]; **71**, 2606 [1938].

⁴⁾ W. Schneider, *A.* **438**, 115 [1924]; E. Müller u. E. Wiesenmann, *A.* **537**, 95 [1938].

⁵⁾ *B.* **70**, 545 [1937]; vergl. Dissertat. Joh. Wolff, Berlin 1936.

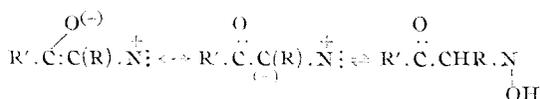
Phenylnitron, dessen Spaltung zum Benzil führt, reagiert aber nicht mit Nitroso-dimethylanilin, vielleicht weil die Säurespaltung rascher eintritt⁶⁾.

Aus allen Beobachtungen geht hervor, daß sich zwar die in der *N*-Methyl-Gruppe phenylierten Pyridiniumbetaine, wie die aus III—VII, durch tiefe Farbe und meist größere Reaktionsfähigkeit vor den anderen herausheben, die statt dessen Acyl, Methyl oder H tragen, daß der Unterschied aber nur graduell ist. Es liegt daher die Annahme nahe, daß diese Verbindungen entsprechend der allgemeinen Formel XV:



mesomer sind und daß der Zustand des Moleküls bei den phenylierten Basen ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) mehr der Carbeniat-Grenzform entspricht, für $\text{R} = \text{CH}_3$ oder $\text{R} = \text{H}$ aber mehr der Enolbetain-Form. Für die Methinenolbetaine ($\text{R} = \text{H}$) insbesondere bleibt es vorläufig unbestimmt, ob bei ihren mannigfachen Reaktionen die früher bevorzugte Annahme zu Recht besteht, daß das H-Atom substituiert wird, oder ob auch sie als Carbeniat-Anionen reagieren. Allerdings ist die Frage für unsere bisherigen Untersuchungen ohne größere Bedeutung gewesen. — Die Begünstigung der Carbeniat-Formen für die Betaine mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ läßt sich in der Sprache der Elektronentheorie als Stabilisierung des C-Oktetts durch das benachbarte Phenyl kennzeichnen.

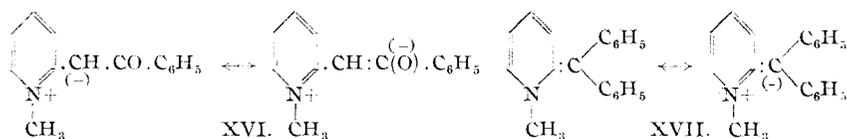
Zu bemerken ist noch, daß in wäßriger Lösung die durch XV ausgedrückten Formen meist nicht begünstigt zu sein scheinen. Versetzt man die Lösungen der Salze III—VII mit Alkali, so tritt häufig keine oder nur schwache Rotfärbung auf, die erst beim Schütteln mit Chloroform erkennbar oder intensiv wird. Auch beim Schütteln mit Tetrachlorkohlenstoff oder Benzol beobachtet man schwächere Farbe. Es ist deshalb wohl anzunehmen, daß es noch eine weitere, farblose Form — vermutlich die Ammoniumbase — gibt, die mit den durch XV gekennzeichneten Formen im Gleichgewicht steht, das erst durch die Dipolkräfte des Chloroforms zugunsten von XV verschoben wird. Doch mögen bei dieser Verschiebung auch die Löslichkeitsverhältnisse eine Rolle spielen. — In dem folgenden Ausdruck für Enolbetaine kann man mutatis mutandis die Zusammenfassung der bisherigen Erfahrungen an mesomeriefähigen Pyridiniumbetainen sehen:



Für das Zustandekommen der Mesomerie bzw. dieses Gleichgewichts ist es sicher nicht ausschlaggebend, daß die elektromeriefähige Gruppe unmittelbar mit dem quartären Stickstoff verbunden ist. Es ist vielmehr leicht vorauszusehen, daß bei Pyridiniumsalzen, bei denen diese Gruppe an einem der C-Atome des Pyridinkerns sitzt, entsprechende Verhältnisse vorliegen. Solche Salze sind bisher, da sie weniger leicht zugänglich sind, kaum untersucht. Zu erinnern ist nur an das gelbe Betain aus 2-Phenacyl-pyridinium-

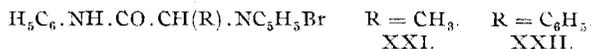
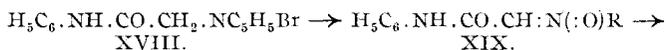
⁶⁾ Die Säurespaltung geht hier besonders leicht vor sich; vergl. B. 70, 865 [1937]. Das Phenylnitron war aus Benzil und Phenylhydroxylamin nicht zu erhalten.

jodmethylat⁷⁾, für das man auf Grund der bisherigen Ergebnisse an den anderen Pyridiniumbetainen Mesomerie gemäß XVI annehmen kann:



Ähnlich ist vielleicht eine von Tschitschibabin erhaltene, rote Verbindung⁸⁾ nach XVII zu formulieren. — Daß die Natur des Pyridinkerns das Zustandekommen der Mesomerie und der damit zusammenhängenden Erscheinungen begünstigt, ist sicher anzunehmen, aber wohl zur Zeit noch nicht theoretisch zu begründen.

Es hat sich durchweg gezeigt, daß Pyridiniumsalze, die mit Chloranil und mit Pikrylchlorid positive Farbreaktionen geben, auch sonst reaktionsfähig sind, besonders gegenüber den zu dieser Kennzeichnung von uns am meisten herangezogenen Verbindungen: Nitrosodimethylanilin, aromatischen Aldehyden und Säurehalogeniden. Es wurden daher nun auch Salze vom Typus des Anilinoformylmethyl-pyridiniumbromids⁹⁾ (XVIII) mit Nitrosoverbindungen umgesetzt, denn sie zeigen die genannten Farbreaktionen stark positiv. In ihnen erscheint die Methylengruppe außer durch den Pyridiniumrest durch die Anilinoformylgruppe aufgelockert. In der Tat erfolgt in alkoholisch-alkalischer Lösung bei 20⁰ die Reaktion augenblicklich und führt quantitativ zum Nitron XIX:



Die Spaltung durch Säure erfolgt in der üblichen Weise: Äther entzieht der Lösung das bisher nicht bekannte Glyoxylsäure-anilid (XX) vom Schmp. 77—78⁰; das Phenylhydrazon bildet farblose Nadeln vom Schmp. 171—172⁰. Das Nitron aus der entsprechenden Anilinothioformyl-Verbindung ist rot; die Spaltung führt zum Thioglyoxylsäure-anilid, das als Phenylhydrazon vom Schmp. 170⁰ (unt. Zers.) isoliert wurde. In gleicher Weise wurde die Aminoformyl-Verbindung umgesetzt. Das Nitron entstand, wie zu erwarten, auch aus dem Isochinoliniumsalz. — Interessant war das Verhalten des Anilinoformyl-äthyl-pyridiniumbromids (XXI), das in alkalischer Lösung keinen reaktionsfähigen Wasserstoff aufweisen dürfte: es ließ sich zum Nitron umsetzen, aber langsamer als die Methylenverbindung XVIII; die Säurespaltung ergab Brenztraubensäure-anilid. Ähnlich verhielt sich das in der Methylengruppe von XVIII durch Phenyl substituierte Bromid (XXII). Nitroso-dimethylanilin führte hier zu zwei gut trennbaren Nitronen, die jedenfalls stereoisomer sind. Das eine, weniger lösliche ist citronengelb, das andere orange. In einem geeigneten Lösungsmittel (Acetophenon) ließ sich bei etwa 140⁰ das stabile Nitron in die gelbrote, labile Form überführen. Derartige Umlagerungen scheinen bei stereoisomeren Nitronen bisher nicht

⁷⁾ F. Kröhnke, B. **68**, 1183 [1935]. ⁸⁾ Tschitschibabin, B. **61**, 549 [1928].

⁹⁾ Scheda, Arch. Pharmaz. **241**, 124 [1905]; F. Kröhnke u. H. Kübler, B. **70**, 541 [1937].

ausgeführt worden zu sein. Die Säurespaltung beider Nitronen lieferte Benzoylameisensäure-anilid. Auch in zwei anderen Fällen wurden stereoisomere Nitronen erhalten (s. Versuche); die Anwendung der chromatographischen Adsorptionsanalyse dürfte zur Auffindung von Stereoisomeren auch bei anderen Nitronen besonders geeignet sein.

Aus diesen Versuchen geht erneut hervor, daß die Säurespaltung der über die Pyridiniumsalze leicht erhältlichen Nitronen eine recht brauchbare Methode zur Darstellung von Ketonen und Aldehyden sein kann.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und die I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, haben die Untersuchung durch Gewährung von Mitteln in dankenswerter Weise gefördert. Im analytischen und präparativen Teil wurde ich von den HHrn. F. Koswig, H. Krehl und E. Villain unterstützt.

Beschreibung der Versuche.

p-Dimethylaminophenyl-nitron des Glyoxylsäure-anilids (XIX): Aus Anilinoformylmethyl-pyridiniumbromid⁹⁾ (XVIII) wie üblich in quantitativer Ausbeute; aus 90 Tln. Alkohol oder 40 Tln. Essigester dunkelgelbe, lange Nadeln vom Schmp. 177° (Gasentw.).

$C_{16}H_{17}O_2N_3$ (283). Ber. C 67.85, H 6.01, N 14.84. Gef. C 67.67, H 6.20, N 15.09.

Spaltung: 2 g Nitron ließ man bei 20° in 20 ccm 5-*n*. Schwefelsäure sich auflösen und kühlte dann auf 0°. Dabei krystallisierten reichlich 3- und 6-seitige gelbe Blättchen, vielleicht des Nitronsulfats; sie wurden nicht weiter untersucht. Nach längerer Einwirkung der Schwefelsäure gab man Wasser hinzu und ätherte aus. Der Äther hinterließ nach Klären mit Tierkohle farblose Krystalle vom Schmp. 77—78°. Die Substanz wurde einige Tage bei 36° über P_2O_5 getrocknet (Vak.), wobei sie erheblich verlor.

Ber. für Glyoxylsäure-anilid, $C_8H_7O_2N$ (149) (XX): N 9.39, gef. N 9.15.

Das Phenylhydrazon daraus (in Alkohol erhalten) bildet aus Aceton + Wasser feine, farblose Nadeln vom Schmp. 171—172°. Es entsteht in fast quantitativer Ausbeute, wenn man das Nitron direkt in Alkohol mit Phenylhydrazin 5 Min. erhitzt und dann Wasser und etwas verd. Essigsäure hinzufügt.

$C_6H_5.NH.CO.CH:N.NH.C_6H_5$ (239). Ber. C 70.29, H 5.44, N 17.57.

Gef. „ 70.22, „ 5.68, „ 17.56.

Phenylnitron des Glyoxylsäure-anilids: 3 g Pyridiniumsalz (XVIII) und 1.1 g Nitrosobenzol in 33 ccm 90-proz. Alkohol versetzte man bei 5° mit 10 ccm *n*-Natronlauge; man beobachtete ganz vorübergehend eine braunschwarze Farbe, dann krystallisierten in quantitativer Ausbeute die gelben Nadeln des Nitrons. Schmp. aus 15 Tln. Alkohol 149.5°.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$ (240). Ber. N 11.67. Gef. N 11.64.

Die Spaltung mit Phenylhydrazin in Alkohol ergab die Nadeln des obigen Phenylhydrazons.

p-Dimethylaminophenyl-nitron des Thioglyoxylsäure-anilids: Zu 6.7 g Anilino-thioformylmethyl-pyridiniumperchlorat¹⁰⁾ in 200 ccm 50-proz. Alkohol und 3.1 g Nitroso-dimethylanilin (1 Mol.) in 60 ccm Alkohol gab man bei 20° 21 ccm *n*-Natronlauge: ziemlich langsamer Farbumschlag, nach 10 Min. Krystallisation. Nach 6 Stdn. gab man 350 ccm

⁹⁾ Das Perchlorat löst sich in 12 Tln. 50-proz. Alkohol, nicht wie B. 70, 542 [1937] angegeben, in 12 Tln. Alkohol.

Wasser hinzu und ließ dann noch 15 Stdn. stehen: 3.2 g schmale Prismen nach Decken mit Alkohol und Äther; aus 50 Tln. Propylalkohol dunkelrote, schiefe Prismen vom Schmp. 150—151°.

$C_{16}H_{17}ON_3S$ (299). Ber. N 14.05, S 10.70. Gef. N 14.32, S 10.70.

Thioglyoxylsäureanilid-phenylhydrazon daraus: 0.8 g Nitron, in 16 ccm heißem Alkohol suspendiert, erhitzte man mit 8 ccm 5-n. Schwefelsäure 1 Min. auf dem Wasserbade: Lösung und Farbumschlag in Braun; man gab Wasser hinzu und ätherte 2-mal aus. Den Äther erwärmte man mit Phenylhydrazin. Die erhaltenen, schmalen Prismen wurden aus 25 Tln. absol. Alkohol mit Tierkohle zu dunkelgelben Nadeln umgelöst. Verlust bei 20° 9.2%; Zers. kurz über 170°.

$C_{14}H_{13}N_3S$ (255). Ber. C 65.45, H 5.09, N 16.47. Gef. C 65.58, H 5.20, N 16.38.

Aminoformylmethyl-pyridiniumbromid, $NH_2.CO.CH_2.NC_5H_5Br$: 10.5 g Bromacetamid (138) wurden in 40 ccm Benzol suspendiert; 13 ccm Pyridin bewirkten vorübergehend Lösung, dann kristallisierte das Salz quantitativ aus. Man reinigte aus wenig Wasser + Alkohol: Nadeln vom Schmp. 200°; leicht löslich in kaltem Wasser, kaum in heißem Alkohol, unlöslich in Chloroform. Reaktion mit Chloranil und mit Pikrylchlorid schwach positiv, grün bzw. rot.

$C_7H_9ON_2Br$ (217). Ber. Br 36.86. Gef. (titr.) Br 36.83.

Das Perchlorat bildet schmale Blättchen, die in Wasser ziemlich löslich sind; Schmp. 136°.

p-Dimethylaminophenyl-nitron des Glyoxylsäure-amids: 2.2 g Salz in 8 ccm Wasser werden mit 1.5 g Nitroso-dimethylanilin in 15 ccm Alkohol und bei 10° mit 1 ccm Piperidin versetzt. Die Krystallisation beginnt gleich; man gibt nach 1½ Stdn. Wasser hinzu und läßt weiter bei 0° stehen: 1.7 g (81% d. Th.). Aus 75 Tln. Alkohol, besser aus 50 Tln. Propylalkohol zur Hälfte citronengelbe, feine Nadeln, die Mutterlauge ist dunkelgrün; die Substanz zersetzt sich bei etwa 178° unter Schwärzung und Aufschäumen.

$H_2N.CO.CH:N(O).C_6H_4.N(CH_3)_2 = C_{10}H_{13}O_2N_3$ (207).

Ber. C 57.97, H 6.28, N 20.29. Gef. C 58.15, H 6.30, N 20.39.

Aminoformylmethyl-isochinoliniumbromid: Durch Erhitzen von 2.35 g Bromacetamid (138) und 2.4 ccm Isochinolin (129) in etwa 7 ccm Benzol auf dem Wasserbad. Aus 50 Tln. Alkohol feine Nadeln. Verlust bei 80°: 4.4%. Schmp. (getr.) 203°.

$C_{11}H_{11}ON_2Br$ (267). Ber. Br 29.96. Gef. (titr.) Br 29.60.

[α -Anilinoformyl-äthyl]-pyridiniumbromid: 25 g α -Brom-propionylbromid (216) in 300 ccm absol. Äther versetzte man bei 0° mit 22 ccm frisch dest. Anilin (ber. für 2 Mol. 21.4 g) in 100 ccm absol. Äther langsam und unter Rühren und möglichstem Ausschluß von Feuchtigkeit; nach 1-stdg. Stehenlassen bei 0° wurde das Anilin-hydrobromid abgesaugt. Beim Arbeiten in konzentrierterer Lösung, zu schneller Anilin-Zugabe und bei Anilin-Überschuß kann auch α -Phenylamido-propionsäure-anilid (Schmp. 126°) entstehen. Man versetzte den Äther samt Wasch-Äther mit 20 ccm Pyridin und erhitzte noch nach Verjagen des Äthers ½ Stde. mit Alkohol: 27 g. Aus 13 Tln. Alkohol mit Tierkohle derbe, domatische Prismen vom Schmp. 220°, leicht löslich in kaltem Wasser. Kein Verlust. Beim Schütteln mit Chloroform und Alkali keine Farbe.

$C_{14}H_{15}ON_2Br$ (307). Ber. C 54.72, H 4.88. Gef. C 54.77, H 5.02.

Das Perchlorat kommt zuerst ölig und krystallisiert auf Alkohol-Zusatz zu derben Polyedern und kurzen Stäbchen; Schmp. 219°.

p-Dimethylaminophenyl-nitron daraus: 4.5 g Bromid in 50 ccm Alkohol + 9 ccm Wasser versetzte man bei +5° mit 2.5 g Nitroso-dimethylanilin in 40 ccm Alkohol und dann bei +5° mit 15 ccm *n*-Natronlauge: im Verlauf einiger Min. trat Farbumschlag nach Tiefbraun ein; nach 1½-stdg. Stehenlassen bei 0° versetzte man mit 100 ccm Wasser und ließ noch ½ Stde. stehen: 3 g braungelbe Tafeln (67% d. Th.). Aus der Mutterlauge erhielt man durch weiteren Wasserzusatz noch 5%. Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus 40 Tln. Essigester, wobei wenig violette Nadeln zurückblieben, erhielt man gelbe, 6-seitige Täfelchen vom Schmp. 175° (unt. Aufschäumen). Die Substanz wird beim Reiben in der Achatschale z. Tl. rötlich. Kaum Verlust bei 60°.

$C_{17}H_{19}O_2N_3$ (297). Ber. N 14.14. Gef. N 14.07.

Spaltung: 0.5 g Rohprodukt wurden im Porzellanmörser mit 10 ccm 5-*n*. Schwefelsäure einige Min. verrieben; man nutschte ab und deckte mit Wasser: 0.24 g (90% d. Th.). Nadeln aus wenig Alkohol, Schmp. 105°¹¹⁾.

Brenztraubensäure-anilid, $C_9H_9O_2N$ (163). Ber. N 8.59. Gef. N 8.70.

Phenylbromessigsäure-anilid: Aus 20 g Phenylbromessigsäurebromid¹²⁾ in 40 ccm absol. Äther durch tropfenweise Zugabe von 13.1 g frisch dest. Anilin in 40 ccm absol. Äther bei 0° unter Ausschluß von Feuchtigkeit. Man saugte den Niederschlag ab, löste das Anilinhydrobromid mit heißem Wasser heraus und trocknete auf Ton: 15.6 g. Aus 3 Tln. Alkohol (beim Erkalten) 2 Tln. Wasser Nadeln vom Schmp. 146°.

$C_{14}H_{12}ONBr$ (290). Ber. C 57.93, H 4.14. Gef. C 57.91, H 4.39.

Das Pyridiniumsalz daraus wurde durch 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad von 1 g Anilid in 1.5 ccm Pyridin, dann Zugabe von Äther erhalten: 1.2 g (die Mutterlauge enthielt nicht geringe Mengen einer Verbindung, die aus Benzol + etwas Petroläther, dann Ligroin Blättchen vom Schmp. 114° bildete. Gef. N 6.7%). — Die wäbr. Lösung des Pyridinsalzes zeigt mit *n*-Alkalilauge keine Färbung, beim Schütteln mit Chloroform aber wird dieses rot und bleibt so viele Stdn.; bei Verwendung von $n/_{10}$ -Natronlauge oder *n*-Kaliumcarbonat färbt es sich nur blaßrot. Beim Schütteln der alkalischen Lösung mit Tetrachlorkohlenstoff wird dieses nur schwach hellbraun gefärbt, auch Benzol zeigt nur schwache Färbung.

p-Dimethylaminophenyl-nitron des Benzoylameisensäureanilids: 3.7 g Pyridiniumsalz und 1.5 g Nitrosodimethylanilin in 70 ccm 90-proz. Alkohol versetzte man bei 25° mit 10 ccm *n*-Natronlauge; langsamer Farbumschlag nach Braun, nach etwa 15 Min. beim Reiben Krystalle. Nach 2 Stdn. gab man Wasser hinzu, ließ noch 1 Stde. bei 0° stehen und wusch den Niederschlag mit Wasser, wenig Alkohol und Äther: 3.35 g (92% d. Th.). Man kochte mit 20 Tln. entsäuertem Essigester, wobei 1.7 g citronengelbe Krystalle zurückblieben (Nitron A); durch Eindampfen des Essigesters erhielt man 1.4 g gelbrotes „Nitron B“. Beide Formen verlieren bei 70° nichts; sie schmelzen bei langsamem Erhitzen auf 175° bzw. 168° unter Aufschäumen, im Gemisch miteinander bereits kurz über 160°.

„Nitron A“: Schiefe, gelbe, domatische Tafeln aus 130 Tln. Essigester.

$C_{22}H_{21}O_2N_3$ (359). Ber. N 11.69. Gef. N 11.84.

¹¹⁾ I. U. Nef, A. 270, 299 [1892].

¹²⁾ R. Anschütz, A. 354, 127 [1907].

„Nitron B“: Aus 20 Tln. Essigester schmale, leuchtend gelbrote Prismen, auch in heißem Alkohol ziemlich löslich. Gef. N 11.90.

Spaltung von Nitron A und B durch 2—3 Min. langes Kochen der Lösung mit 1 Tl. Alkohol + 1 Tl. 5-*n*. Schwefelsäure, Zugabe von Wasser und Ausäthern. Schmp. und Misch-Schmp. mit Benzoylameisensäure-anilid (aus Petroläther): 64°.

p-Dimethylaminophenyl-nitron des Benzoylcyanids¹³): 0.55 g Cyanbenzyl-pyridiniumbromid¹⁴) in 10 ccm Alkohol versetzte man bei 10° mit 0.35 g Nitroso-dimethylanilin in 10 ccm Alkohol, wobei bereits langsam Reaktion (Braunfärbung) einsetzte; nach sofortiger Zugabe von 2 ccm *n*-Natronlauge begann alsbald Krystallisation; man setzte nach einiger Zeit 35 ccm Wasser hinzu und erhielt so 430 mg orange Krystalle, denen einige rote, federförmige Blättchen beigemengt waren. Auf Zusatz von mehr Wasser zur Mutterlauge wurden noch 70 mg überwiegend rote Blättchen erhalten: 94% d. Th. Die 70 mg wurden aus 10 Tln. Essigester zu rubinroten Tafeln umkrystallisiert; Schmp. 140—142° (vielleicht noch nicht ganz frei von der anderen Form).

$C_{16}H_{15}ON_3$ (265). Ber. N 15.85. Gef. N 15.75.

Die orange Krystalle lieferten aus 26 Tln. Essigester zu 90% orange-braune, 6-seitige Krystalle vom Schmp. 186.5⁰¹³). Gef. N 15.68. Das entsprechende Azomethin haben Sachs und Ehrlich¹⁵) erhalten. — Bei gleichem Ansatz, aber mit 0.2 ccm Diäthylamin in 5 ccm Alkohol kamen 440 mg Krystalle vom Schmp. 185°, mit Wasser noch 30 mg, überwiegend vom der roten Form.

Phenylnitron des Benzils: $\frac{5}{1000}$ Mol Desylpyridiniumbromid¹⁶) und $\frac{10}{1000}$ Mol Nitrosobenzol, gelöst in 25 ccm Alkohol, versetzte man bei etwa 30—33° tropfenweise in 20 Min. unter Umrühren mit 5 ccm *n*-Natronlauge in 15 ccm Alkohol; Wasser fällt dann das Nitron, dem mit Äther mitgefälltes Nitrosobenzol entzogen wurde. Ausb. 1.15 g (77% d. Th.). Aus 8 Tln. Essigester blaßgelbe, domatische Prismen vom Schmp. 156°. Die helle Farbe ist auffallend, denn das Phenylnitron des Phenylglyoxals¹⁷) ist dunkelgelb.

$C_{20}H_{15}O_2N$ (301). Ber. N 4.65. Gef. N 4.78.

Die Spaltung mit heißer 5-*n*. Schwefelsäure + etwas Alkohol ergab Benzil; Schmp. und Misch-Schmp. 93—94°.

Die in gleicher Weise versuchte Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Desylpyridiniumbromid führte in nur geringer Menge zum *p*-Dimethylaminophenyl-nitron des Benzaldehyds, indem also die Säurespaltung¹⁸) rascher erfolgte als die Umsetzung mit der Nitroso-Verbindung. Es ist dies der einzige Fall, daß sich Nitrosobenzol wirksamer gezeigt hat als Nitrosodimethylanilin.

Nachschrift bei der Korrektur: Einer mir von Hrn. E. Bergmann zugesandten Dissertation des Hrn. A. Leiser (Berlin 1932, S. 20/21) entnehme ich, daß dieser bereits erkannt hat, daß die Verbindung aus *p*-Nitrobenzylchlorid und Nitrosodimethylanilin kein isomeres Anil ist, sondern Nitron enthält; vergl. dazu B. 71, 2593 [1938].

¹³) F. Barrow, Journ. chem. Soc. London 1934, 722, u. zw. S. 724; Schmp. 185°.

¹⁴) B. 72, 88 [1939]. ¹⁵) B. 32, 2345 [1899]. ¹⁶) B. 68, 1193 [1935].

¹⁷) B. 69, 2009 [1936]. ¹⁸) B. 70, 865/66 [1937].