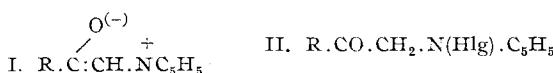


### 18. Fritz Kröhnke: Über Eniminbetaine (I. Mitteil.).

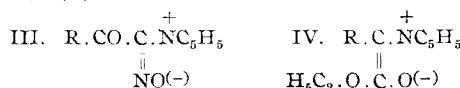
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1938.)

In einer Reihe von Arbeiten ist gezeigt worden<sup>1)</sup>, daß gewisse Pyridiniumsalze eine große Neigung äußern, mit Alkali unter Abspaltung von 1 Mol. Säure Zwitterionen zu bilden, die physikalisch und chemisch interessant sind, wenn ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber der der Salze verändert, nämlich gesteigert ist. Sehr ausgeprägt war dies bei den „Methin-enol-betainen“ (I) der Fall, die ein äußerst bewegliches H-Atom aufweisen, während die Methylengruppe der zugrunde liegenden quartären Salze (II) ungleich weniger umsetzungsbereit ist:

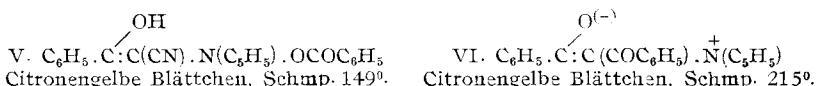


Solche Zwitterionen sind farbig und, wie bereits in der I. Mitteil. über Enolbetaine und seither öfters betont und begründet, in ihrem Verhalten von einem normalen Betain-Typus deutlich verschieden. Das gleiche gilt für die gemäß III gebauten Isonitroso-betaine<sup>2)</sup> und die aus Carbäthoxymethyl-pyridiniumsalzen (IV)<sup>3)</sup>:



Es war nach diesen Untersuchungen zu erwarten, daß auch bei geeignet gebauten Cyan- und Nitroverbindungen die Bildung farbiger Betaine erfolgen würde, und es ist inzwischen gelungen, beide Typen darzustellen (s. auch die Mitteil. im nächsten Heft).

Bromiert man  $\omega$ -Cyan-acetophenon und setzt dann mit Pyridin um, so erhält man eine citronengelbe Verbindung, die bromfrei ist. Es liegt in ihr das Enolbenzoat der Formel V vor:



Seine Entstehung erklärt sich so, daß die Cyan-Gruppe die Acidität gegenüber der unsubstituierten Verbindung so erhöht hat, daß es die Bromwasserstoffsäure nicht festhalten konnte. Die Entstehung der Benzoësäure ist einer bei der Bromierung von Cyanacetophenon sich abspielenden Nebenreaktion zuzuschreiben. Die gelbe Farbe beweist, daß das Enol vorliegt, denn die Ketoform müßte farblos sein. Daher zeigt die Substanz, in Alkohol gelöst, rotbraune Farbreaktion mit Eisenchlorid. Die gleiche Reaktion gibt übrigens auch das vergleichbare Dibenzoylmethyl-pyridinium-enolbetain (VI)<sup>4)</sup>, dagegen geben sie die basisch reagierenden Enolbetaine der Pyridinium-Reihe (I) nicht. Das Auftreten der Enolform im Benzoat V ist zu verstehen, weil dadurch ein energieärmeres, durchkonjugiertes System gebildet wird<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> I. Mitteil., „Über Enolbetaine“, B. **68**, 1177 [1935]; VII. Mitteil. B. **70**, 1728 [1937].

<sup>2)</sup> F. Kröhnke u. H. Kübler, B. **70**, 1117 [1937].

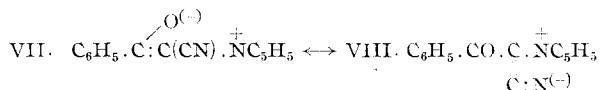
<sup>3)</sup> F. Kröhnke, B. **70**, 543 [1937].

<sup>4)</sup> F. Kröhnke, B. **68**, 1180 [1935]; B. **70**, 1114 [1937].

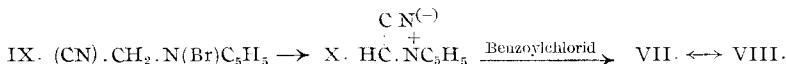
<sup>5)</sup> F. Kröhnke, B. **69**, 2007 [1936]; vergl. auch H. Krzikalla u. B. Eistert, Journ. prakt. Chem. [2] **148**, 52 [1935].

Es ist dies der erste Fall, daß die reine Enolform eines derartigen Pyridiniumsalzes isolierbar ist, denn sonst ist stets nur Ketonsalz oder Enolbetaein gefaßt worden.

Alkali spaltet aus dem Benzoat V die Benzoësäure ab, und man erhält das freie, neutral reagierende Enolbetaein VII von dunkelgelber Farbe. Seine Beständigkeit im Vergleich zu den Methin-enolbetaeinen beweist erneut, daß die Zersetzung der letzteren an der Methingruppe beginnen.

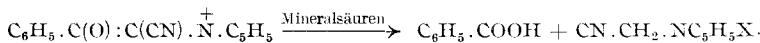


Es soll noch keine Entscheidung darüber getroffen werden, ob nicht statt des Enolbetaeins ein Enimin-betaein (VIII) vorliegt; auch könnten beide Formen in einem Mesomerie-Verhältnis zueinander stehen. Über diese Frage gibt auch eine zweite Synthese des Betains keine Auskunft. Versetzt man nämlich das Cyanmethyl-pyridiniumbromid (IX) mit Alkali, so erhält man eine gelbe, nicht krystallisierte Fällung<sup>6)</sup>, die in ihren Eigenschaften sehr an die Enolbetaeine erinnert und sich mit Säurehalogeniden und mit Nitrosarylens entsprechend umsetzt. Mit Benzoylchlorid wurde eine gelbe, krystallisierte Verbindung erhalten, die sich mit dem Betain VII bzw. VIII identisch erwies. Nach den bei den Enolbetaeinen getroffenen Feststellungen<sup>7)</sup> muß man annehmen, daß sich das H-Atom der Eniminform X mit Benzoylchlorid



zum Enimin-betaein VIII umgesetzt hat. Bezuglich dessen Mesomerie mit der Enolbetaeinform VII ist daran zu erinnern, daß es bei Diacylmethyl-pyridinium-enolbetaeinen mit zwei verschiedenen Acylresten im Molekül nicht gelungen ist, die Enolbetaein-Gruppierung der einen oder der anderen möglichen Form zuzuweisen<sup>7)</sup>. — Die Umsetzung mit Benzoylchlorid und die unten beschriebene mit Nitrosodimethylanilin stellen es zudem außer Zweifel, daß in der gelben Fällung aus Cyanmethyl-pyridiniumbromid (IX) mit Alkali das Eniminbetaein der Formel X vorliegt. Allein diese Annahme erklärt auch nach den bei den Methin-enolbetaeinen gemachten Ausführungen die Farbigkeit. Entsprechendes gilt für die orange Fällung aus der Isochinoliniumverbindung. Die Natur der heterocyclischen Base hat auf die Farbe denselben Einfluß wie bei den Methin-enolbetaeinen.

Versetzt man das Betain VII bzw. VIII in Benzol mit Benzoësäure, so erhält man das Benzoat V zurück. Desgleichen ist das Pikrat darstellbar, nicht aber Salze mit Mineralsäuren, weil mit diesen Spaltung eintritt in Benzoësäure und das Cyanmethyl-pyridiniumsalz:



Das letztere wurde als Pikrat nachgewiesen.

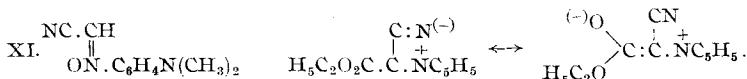
Von dem Eniminbetaein X, das die Reaktionsfähigkeit seines „typischen“ H-Atoms gegenüber Benzoylchlorid gezeigt hatte, war auch Um-

<sup>6)</sup> Diese Fällung hat hier und beim entsprechenden Isochinoliniumsalz bereits J. v. Braun, B. 41, 2120 [1908], beobachtet. Er nahm als Ursache Übergang in die Dihydropyridon-Form an. Doch wären damit weder die Farbigkeit noch die Umsetzungen zu erklären.

<sup>7)</sup> B. 70, 1115 [1937].

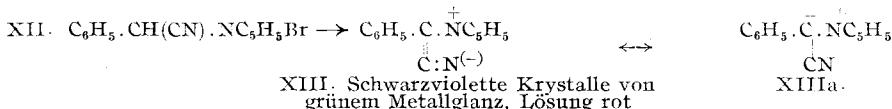
setzung mit Nitroso-arylen zu erwarten. Mit Nitrosodimethylanilin entstand daher glatt das grüne Nitron XI. Seine Spaltung, die zum lange gesuchten Cyanformaldehyd führen müßte, wird noch untersucht.

Ähnliche Erfahrungen wie bei der Umsetzung von  $\omega$ -Brom- $\omega$ -cyanacetophenon mit Pyridin wurden auch bei der des Bromcyanessigesters,  $\text{CHBr}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , gemacht: es entstand nicht das Salz, sondern unmittelbar das Betain, für das wegen der Ähnlichkeit des „elektromeren Effektes“ von Cyan- und Carbäthoxygruppe<sup>8)</sup> die mesomere Formulierung besonders nahe liegt:



Auch dieses Betain gibt ein normales Pikrat. Als Nebenprodukt bei seiner Darstellung wurde der Trimethylen-tricyan-tricarbonsäure-ester isoliert (Schmp. 119—120°)<sup>9)</sup>, der durch Vereinigung dreier Reste  $\text{CN} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  entstanden ist.

Von den bisher aufgeführten Verbindungen sind nur die aus Bromacetonitril und Pyridin bzw. Isochinolin sicher Eniminbetaine, die aber nicht kry stallisiert zu erhalten waren. Einen weiteren interessanten Vertreter lehrte das Studium des Cyanbenzyl-pyridiniumbromids (XII) kennen. Mit Kaliumcarbonat-Lösung wird es violettrot, und es fallen schwarzviolette Krystalle von grünem Metallglanz aus, deren Formel auf das Eniminbetain XIII stimmt:



Dieses Betain ist an der Luft zersetztlich; im Vakuum hält es sich länger. Mit Perchlorsäure gibt es das Perchlorat des Ausgangsstoffes zurück. Auf fallend ist die starke Farbvertiefung gegenüber dem gelben Eniminbetain X. Indes findet man bei den Enolbetainen ganz entsprechende Verhältnisse: das Methin-enol-betain I ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) ist in Lösung gelb, während die in der Methingruppe durch Phenyl substituierte Base in Lösung dunkelrot ist<sup>10)</sup>. Auch das Phenyl-carbäthoxymethyl-pyridinium-enolbetain (IV,  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) ist dunkelrot<sup>11)</sup>. Die starke Vertiefung der Farbe hat hier die Möglichkeit diskutieren lassen, daß C-Betaine vorliegen. Das gleiche könnte für das Betain aus dem Cyanbenzyl-pyridiniumsalz zutreffen (XIIIa); auch Mesomerie kommt in Betracht. — Das entsprechende Eniminbetain aus der Isochinolinium-Verbindung ist dunkel violettrot, das der Chinoliniumreihe zeigt gemäß der schon früher betonten Regelmäßigkeit eine „tiefere“ Farbe und ist grün.

Es sei schließlich noch eine Spaltungsreaktion erwähnt, die an einigen der neu dargestellten Pyridiniumsalze aufgefunden wurde. Das Cyan-phenacyl-pyridiniumsalz V spaltet, wie oben erwähnt, mit Mineralsäuren leicht Benzoësäure aus der Phenacylgruppe ab. Dies wird, wie das Formelbild XIV

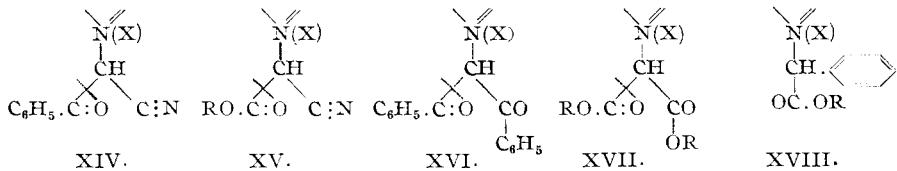
<sup>8)</sup> F. Arndt u. L. Loewe, B. **71**, 1627 [1938].

<sup>9)</sup> G. Errera u. F. Perciabosco, B. **33**, 2979 [1900].

<sup>10)</sup> B. **68**, 1193 [1935]; die wasserfreie Verbindung ist dunkelviolett.

<sup>11)</sup> B. **70**, 544 u. 546 [1937].

erkennen läßt, nach der „Doppelbindungsregel“ verständlich, wenn man annimmt, daß die C:N-Dreifach-Bindung auf die benachbarten Bindungen entsprechend einwirkt, wie eine C:C-Doppelbindung.



Etwas weniger leicht, aber immerhin schon beim längeren Aufbewahren mit *n*-Perchlorsäure bei 20°, spaltet das [Cyan-carbäthoxy-methyl]-pyridinium-iminbetain Kohlensäure ab, und man erhält ebenfalls das Cyanmethyl-pyridiniumsalz. Die Erklärung ist hier die gleiche (Formel XV). Schon früher wurde festgestellt<sup>12)</sup>, daß Dibenzoylmethyl-pyridiniumsalze mit Mineralsäuren Benzoesäure abspalten: Formel XVI. Daraufhin wurde nun auch das Biscarbäthoxy-methyl-pyridiniumsalz (XVII)<sup>13)</sup> auf seine Spaltung mit Säuren untersucht und gefunden, daß es mit heißer *n*-Schwefelsäure tatsächlich ebenfalls CO<sub>2</sub> verliert und in das Carbäthoxymethyl-pyridiniumsalz übergeht; dieses wurde durch seine charakteristischen Farbreaktionen mit Pikrylchlorid und Chloranil<sup>13)</sup> nachgewiesen, die die Verbindung XVII wegen des Fehlens einer Methingruppe in alkalischer Lösung nicht zeigen kann. Dagegen reicht im Phenylcarbäthoxymethyl-pyridiniumsalz (XVIII) die Lockerung durch die aromatische Doppelbindung nicht aus, um mit heißer 5-*n*. Schwefelsäure Abspaltung zu bewirken.

Die vorliegende Arbeit wurde wieder durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt, der ich dafür meinen verbindlichsten Dank ausspreche. In der präparativen Arbeit halfen mir dankenswerterweise die HHrn. H. Hügin und R. Irrgang, in der analytischen Hr. F. Koswig.

#### Beschreibung der Versuche.

Enolform des  $\omega$ -Cyanphenacyl-pyridiniumbenzoats: 2.9 g ( $\frac{2}{100}$  Mol)  $\omega$ -Cyan-acetophenon<sup>14)</sup> in 12 ccm Chloroform versetzte man im Schütteltrichter mit 3.2 g Brom ( $\frac{2}{100}$  Mol) in 8 ccm Chloroform. Nachdem nach 4 Min. Reaktion eingetreten war, wurde sogleich mit Wasser geschüttelt, wobei die Chloroformschicht hellgelb wurde. Man ließ sie über Nacht mit 4 ccm Pyridin stehen, schüttelte mit wenig Wasser aus und versetzte den Chloroformrückstand mit 2 g Benzoesäure in Äther; nach Abpressen auf Ton: 3 g gelbliche Krystalle (44% d. Th.). Ohne Zusatz von Benzoesäure war die Ausbeute an der gleichen Verbindung nur etwa halb so groß. Aus 35 Tln. Wasser, dann 20 Tln. Benzol erhält man rechtwinklige, citronengelbe Täfelchen von saurer Reaktion gegen Lackmus; Schmp. 149—150°. Eisenchlorid-Reaktion in Alkohol ohne Alkali: rotbraun.

$C_{21}H_{16}O_3N_2$ (344). Ber. N 8.14. Gef. (Kein Verlust) N 8.22.

Enolbetaïn daraus: 0.5 g Benzoat suspendierte man in 4 ccm Wasser und versetzte mit 2 ccm *n*-Natronlauge; nach vorübergehender Lösung fielen

<sup>12)</sup> F. Kröhnke, B. **68**, 1181 [1935]; **70**, 1115/16 [1937].

<sup>13)</sup> B. **70**, 546 u. 547 [1937].

<sup>14)</sup> S. Gabriel u. G. Eschenbach, B. **30**, 1127 [1897].

bei 0° 250 mg Krystalle (80 % d. Th.); aus 10 Tln. Wasser schmale, domatische, dunkelgelbe Prismen von neutraler Reaktion gegen Lackmus. Schmp. 142—143°; ziemlich löslich in Alkohol. Eisenchlorid-Reaktion in Alkohol: rotbraun.

$C_{14}H_{10}ON_2$ (222). Ber. C 75.67, H 4.50, N 12.61. Gef. (Kein Verlust) C 75.71, H 4.57, N 12.52.

Durch Versetzen der heißen Benzol-Lösung mit Benzoësäure erhielt man das obige Benzoat zurück (Misch-Schmp.).

Pikrat: Verwachsene, schiefe Prismen aus 85 Tln. Alkohol. Schmp. 173° (vorher sinternd).

$C_{20}H_{18}O_8N_5$ (451). Ber. N 15.52. Gef. (Kein Verlust) N 15.66.

Das Pikrat liegt wohl in der Ketoform vor, denn die Farbe ist nur rein gelb. Schon beim Erhitzen mit überschüss. Pikrinsäure tritt allmählich Abspaltung von Benzoësäure ein. Rascher wird die Benzoësäure beim Erwärmen mit *n*-Mineralsäuren abgespalten; das entstehende  $\omega$ -Cyanmethylpyridiniumsalz wurde als Pikrat isoliert: verwachsene Rauten vom Schmp. 142—143° (65° — trocken).

$C_{13}H_9O_7N_5$ (347). Ber. N 20.17. Gef. N 19.93.

**Cyanmethyl-pyridiniumbromid<sup>15)</sup>:** Aus 6 g Brom-acetonitril in 6 ccm Benzol mit 6 ccm Pyridin durch 2-tägig. Stehenlassen in einer dickwandigen Flasche; Ausbeute (mit Ätherzusatz): über 9 g (> 90 % d. Th.). Aus 12 Tln. Alkohol mit Tierkohle: verästelte Blättchen. Kaum Verlust. Schmp. 161°; leicht löslich in Wasser.

$C_7H_7N_2Br$ (199). Ber. Br 40.20. Gef. (titr.) Br 39.92.

Mit *n*-Natronlauge entsteht eine amorphe, gelbe Fällung, die in Chloroform leicht löslich ist. Farbreaktion mit Chloranil dunkelgrün, mit Pikrylchlorid dunkelrot. — Das Perchlorat bildet federförmig verästelte, rhombische Blättchen vom Schmp. 125° (aus Wasser).

Einwirkung von Benzoylchlorid: Zu 0.6 g Bromid in 6 ccm Wasser und 0.4 ccm = 0.48 g (statt 1 Mol. = 0.42 g) Benzoylchlorid in 6 ccm Chloroform gab man portionsweise unter jedesmaligem längeren Umschütteln 6 ccm (2 Mol.) *n*-Natronlauge; dann wurde das Chloroform mit Wasser geschüttelt und mit Petroläther gefällt: 0.45 g (45 % d. Th.). Die Substanz erwies sich nach dem Umkristallisieren nach Löslichkeit, Krystallform, Eisenchloridreaktion, Schmp. und Misch-Schmp. als die oben beschriebene Enolform des  $\omega$ -Cyanphenacyl-pyridinium-benzoats.

Einwirkung von Nitroso-dimethylanilin: 1 g Cyanmethylpyridiniumbromid in 4 ccm Wasser versetzte man mit 0.8 g der Nitrosoverbindung in 12 ccm Alkohol und dann bei 0° unter Umrühren tropfenweise mit 0.4 ccm Diäthylamin: rascher Farbumschlag nach Tiefbraun und Ausscheidung von Krystallen. Nach 1½-stdg. Stehenlassen bei 0° versetzte man mit Wasser, beließ noch 1 Stde. bei 0° und deckte mit Wasser: 0.8 g (85 % d. Th.). Aus 15 Tln. absol. Alkohol grünliche Blättchen, Schmp. (unt. Zers.) über 140°, aber von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig.

$C_{10}H_{11}ON_3$ (189). Ber. N 22.22. Gef. (kein Verlust) N 22.02.

**Cyanmethyl-isochinoliniumbromid<sup>15)</sup>:** Aus den Komponenten in Benzol; aus 15 Tln. Alkohol spindelförmige Krystalle; Schmp. 196—197°. Chloranilreaktion blau, dann violett, Pikrylchloridreaktion dunkelrot.

<sup>15)</sup> J. v. Braun, B. 41, 2120 [1908].

Cyanbenzyl-pyridiniumbromid: 10.2 g Phenyl-brom-acetonitril<sup>16)</sup> läßt man mit 10 ccm Pyridin und 5 ccm Äther 75 Min. stehen und gibt danach Alkohol und Äther hinzu: 8 g. Aus 6 Tln. Alkohol schmale, domatische Prismen vom Schmp. 160°.

$C_{13}H_{11}N_2Br$ (275). Ber. N 10.18, Br. 28.98. Gef. (kein Verlust) N 10.59, Br (gravim.) 29.13.

Das Perchlorat bildet aus Wasser verwachsene Rautenblättchen vom Schmp. 121°.

Betain daraus<sup>17)</sup>: 1 g gut gereinigtes Bromid in 11 ccm Wasser versetzte man mit 4 ccm *n*-Kaliumcarbonat, filtrierte von etwas Harz rasch ab und rieb das Filtrat: metallisch grünglänzende, in der Durchsicht rote Prismen; in organischen Mitteln, auch Äther, rot löslich. Man trocknete sogleich 2 Stdn. im Vak. über  $P_2O_5$  bei 20°; bei energischerem Trocknen trat Zersetzung ein.

$C_{13}H_{10}N_2$ (194). Ber. C 80.41, H 5.15, N 14.43. Gef. C 80.29, H 5.35, N 14.41.

Mit Perchlorsäure erhielt man wieder die Rautenblättchen (Schmp. und Misch-Schmp.).

Cyanbenzyl-isochinoliniumbromid: Man ließ gleiche Gewichtsmengen der Komponenten mit etwas Äther über Nacht stehen und arbeitete mit Alkohol und Äther auf: 80% d. Theorie. Reinigung durch Auskochen mit Aceton, dann Umkristallisieren aus 9 Tln. Alkohol zu schmalen, kleinen Prismen. Schmp. 176° (Zers.). Kein Verlust.

$C_{17}H_{13}N_2$ (325). Ber. Br 24.61. Gef. (titr.) Br 24.60.

Mit *n*-Carbonat entsteht eine dunkelviolette Fällung, die sich violett in Chloroform löst.

Cyanbenzyl-chinolinium-perchlorat: Aus 1.5 g frisch dest. Cyanid und 1.5 g Chinolin in 3 ccm absol. Alkohol durch 1-stdg. Erhitzen in der Druckflasche: dunkelrote Lösung. Man versetzte mit Alkohol und Äther und dekantierte von der Fällung, die mit Wasser ausgekocht wurde; die wäßr. Lösung wurde mit Tierkohle geklärt und mit Perchlorsäure versetzt: Über Nacht 0.32 g hellgelbe Prismen. Schmp. 159°.

$C_{17}H_{13}N_2Br$ (325). Ber. N 8.61. Gef. (kein Verlust) N 8.43.

*n*-Kaliumcarbonat erzeugt aus der wäßrigen Lösung eine grüne Fällung, die sich dunkelgrün in Chloroform löst.

[Cyan-carbäthoxy-methyl]-pyridinium-betain: 5.65 g ( $\frac{5}{100}$  Mol) frisch dest. Cyanessigsäure-äthylester (Sdp. 206°) in 36 ccm Chloroform versetzte man mit 8 g ( $\frac{5}{100}$  Mol) Brom; etwa 2 ccm davon erhitzte man über freier Flamme bis zur Reaktion und gab diesen Anteil sogleich zur Hauptmenge, die kurz zum Kochen erhitzt wurde. Nach dem Verbrauch des Broms schüttelte man sogleich 2-mal mit Wasser, bis das Chloroform farblos war, und dampfte ohne Trocknung im Vak. auf etwa 15 ccm ein. Zugabe von 9 ccm Pyridin bewirkte starke Erwärmung, nach deren Nachlassen man noch 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzte. Das ausgefallene Pyridin-hydrobromid wurde durch 2-maliges Ausschütteln mit je 10 ccm Wasser beseitigt und die ungetrocknete Lösung nach Fällung mit viel Petroläther 1 Stde. bei 0° unter gelegentlichem Reiben stehen gelassen. Die überstehende Lösung wurde dann abgegossen und die mit etwas Harz vermengten Krystalle mit wenig Alkohol digeriert: 4.2 g (44% d. Th.). Aus 5 Tln. Alkohol, dann aus

<sup>16)</sup> W. Steinkopf, B. **53**, 1146 [1920].

<sup>17)</sup> F. Kröhnke, Angew. Chem. **51**, 149 [1938].

5 Tln. Wasser mit Tierkohle erhält man feine, hellgelbe Nadeln, die trocken stark elektrisch sind. Kein Verlust, Schmp. 112—113°.



Reagiert gegen Lackmus neutral; spielend löslich in kaltem Aceton und Chloroform, leicht auch mit dunkelgelber Farbe in Benzol, ziemlich leicht in kaltem Äther.

Pikrat aus dem Betain: Aus 20 Tln. Alkohol derbe, domatische Prismen vom Schmp. 123—124°.



Aus dem zum Digerieren benutzten Alkohol wurde der Trimethylen-tricyan-tricarbonsäure-ester<sup>9)</sup> isoliert als farblose, auch in 5-n. Säuren kaum lösliche Substanz, spielend löslich in Aceton und Chloroform, leicht in Benzol, mäßig in Äther und Petroläther; Schmp. aus 15 Tln. Alkohol 119—120°. Kein Verlust.

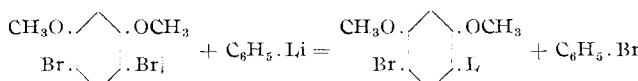


Beim Stehenlassen des Iminbeträts mit *n*-Perchlorsäure und etwas Alkohol wurde das Cyanmethyl-pyridinium-perchlorat erhalten (Ab-spaltung von CO<sub>2</sub>): Schmp. und Misch-Schmp. nach dem Umkristallisieren aus Wasser 125°.

## 19. Georg Wittig und Utta Pockels: Über den Austausch von aromatisch gebundenem Brom gegen Lithium mittels Phenyl-lithiums (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. Br.]  
(Eingegangen am 12. Dezember 1938.)

Vor einiger Zeit wurde mitgeteilt<sup>1)</sup>, daß bei der Umsetzung von 4,6-Dibrom-resorcin-dimethyläther mit der äquivalenten Menge Phenyl-lithium in wenigen Minuten das eine Bromatom gegen Lithium entsprechend dem folgenden Schema:



ausgetauscht wird. Daß das Lithium an die Stelle des einen verdrängten Bromsubstituenten tritt, konnte dadurch sichergestellt werden, daß beim Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Lösung von 4-Lithium-6-brom-resorcin-dimethyläther die 5-Brom-2,4-dimethoxy-benzosäure entsteht, die mit dem Vergleichspräparat<sup>2)</sup> keine Schmelzpunkts-depression liefert<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Wittig, Pockels u. Dröge, B. **71**, 1903 [1938].

<sup>2)</sup> G. P. Rice, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 3125 [1926].

<sup>3)</sup> Das aus dem 5-Brom-2,4-dimethoxy-benzoat des Lithiums und Lithium-brom-resorcin-dimethyläther in einer Folgereaktion entstehende 5,5'-Dibrom-2,2'-4,4'-tetramethoxy-benzophenon und Tris-[5-brom-2,4-dimethoxy-phenyl]-carbinol wurden durch Trennung mittels Essigesters und Umkristallisieren aus Dioxan völlig gereinigt. Das Keton schmilzt bei 224.2—225.2°, das Tritanel bei 255.5—256.5°.