

2-Phenylhydrazino-4-phenyl-5-carbäthoxy-thiazol<sup>16</sup>) (I, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>): 16.7 g 1-Phenyl-thiosemicarbazid (<sup>1</sup>/<sub>10</sub> Mol) und 22.6 g Benzoylchlor-essigester<sup>17</sup>) (<sup>1</sup>/<sub>10</sub> Mol) werden entsprechend den obigen Angaben in 80 ccm absol. Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt. Die gelblich-weiße Substanz ist in Aceton, Chloroform, Essigester und Eisessig ziemlich löslich, schwerer in Wasser und Äther. Das Hydrochlorid wird durch Wasser hydrolysiert; es fällt gleich die freie Base aus, aus verd. Aceton gelbliche Nadeln vom Schmp. 184°.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S (339.1) Ber. C 63.70 H 5.04 N 12.39 Gef. C 64.24 H 5.22 N 12.93.

2-Phenylazo-4-phenyl-5-carbäthoxy-thiazol<sup>18</sup>) (II, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R'=CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>): Darstellung wie üblich mit rauchender Salpetersäure. Die Azo-Verbindung krystallisiert aus 96-proz. Alkohol in orangefarbenen Nadeln vom Schmp. 109–110°.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>S (337.1) Ber. C 64.08 H 4.49 N 12.46 Gef. C 64.71 H 4.36 N 12.48.

#### 44. Fritz Kröhnke: Carbeniat-Zwitter-Ionen, II. Mitteil.\*).

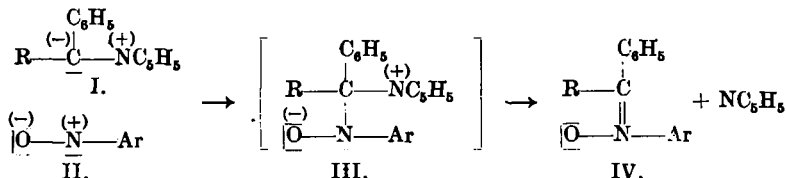
[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden.]

(Eingegangen am 17. Januar 1950.)

Aus Fluorenyl-(9)-cyclammonium-Salzen fällt Alkali tiefblaue Basen, die in Wasser im Gleichgewicht stehen mit den farblosen Ammonium- und deren Pseudobasen. Sie werden als Carbeniat-Zwitter-Ionen aufgefaßt und mit Nitrosodimethylanilin zum Nitron umgesetzt.

Die I. Mitteilung über Carbeniat-Zwitter-Ionen\*) hatte den Nachweis erbracht, daß Pyridinium-Salze der Formel [R·CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>(+)</sup>·NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>(-)</sup>]Br (I), worin R einen aktivierenden Rest bedeutet, der ein Proton aufnehmen kann, zwei kennzeichnende Eigenschaften aufweisen: sie bilden mit Alkalien (am besten in Gegenwart von Chloroform) tieffarbige, meist rote bis violette Betaine; diese lassen sich sehr leicht mit Nitrosobenzol und seinen Derivaten zu Nitronen umsetzen.

Da es nach den Untersuchungen über die Methin-Enolbetaine<sup>1</sup>) keinem Zweifel unterliegt, daß die tieffarbigen Basen Pyridinium-betaine sind, und da es sich ferner zeigen ließ, daß auch die farbigen Chloroform-Lösungen dieser Betaine mit aromatischen Nitroso-Verbindungen reagieren, so wurde angenommen, daß Carbeniat-Zwitter-Ionen vorliegen; die Umsetzung mit aromatischen Nitroso-Verbindungen kommt dann dadurch zustande, daß das einsame Elektronenpaar des Zwitter-Ions I sich in die Oktett-Lücke der mesomeren



Grenzform der Nitroso-Verbindung II einlagert. Aus der so gebildeten Zwischenverbindung III kommt dann das Nitron IV durch einfache Elektronenverschiebung unter Abspaltung von Pyridin zustande.

<sup>16</sup>) Bearb. v. A. Kreutzberger, vergl. Fußn. <sup>11</sup>).

<sup>17</sup>) A. Peratoner, Gazz. chim. Ital. **22** II, 41 [1892].

\*) I. Mitteil.: B. **72**, 527 [1939].

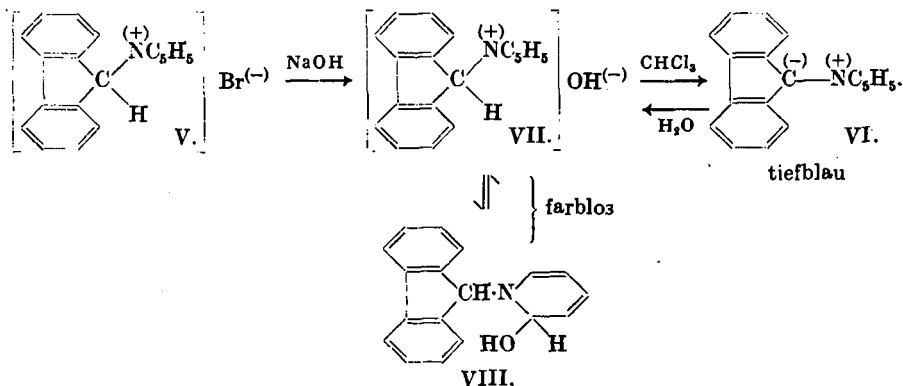
<sup>1</sup>) F. Kröhnke, B. **68**, 1177 [1935] u. 6 spätere Arbeiten, zuletzt B. **70**, 1723 [1937].

Für die bisher gebrachten Beispiele war Mesomerie angenommen worden, bei der die Enol- oder eine andere *aci*-Form A) sowie B) die Grenzformeln darstellen:



Ob sich die Mesomerie mehr der Grenzformel A) oder B) nähert, hängt von der Art der Substitution am „Carb-Anion“<sup>2)</sup> ab; die Carbeniat-Formel B) erscheint besonders dann begünstigt, wenn der Substituent R' etwa Phenyl ist; die Farbe wird dadurch vertieft, die Umsetzung mit aromatischen Nitroso-Verbindungen erleichtert oder überhaupt erst ermöglicht. Mesomere Betaine von entsprechendem Bau, die sich der Grenzformel A) nähern, sind gelb bis orange, dagegen solche, deren Verhalten sich vorzugsweise durch B) darstellen läßt, etwa tiefviolett oder blau<sup>3)</sup>.

Zur Unterstützung dieser Vorstellungen wurden nun Pyridiniumsalze herangezogen, die wohl die Ausbildung eines Carbeniat-Zwitter-Ions, nicht aber die einer *aci*-Form zulassen. Ein derartiges Salz ist das Fluorenyl-(9)-pyridiniumbromid (V). Einfache Versuche geben Auskunft über die Verhältnisse bei der Einwirkung von Alkali: Versetzt man die farblose, wäßrige Lösung des Salzes mit 10 *n* NaOH, so fällt sogleich das Betain VI in dunkelblauen Flocken, das an der Luft einige Zeit haltbar ist. Frisch gefällt, geht es auf Zusatz von viel Wasser farblos wieder in Lösung; Wasser begünstigt die Ausbildung der farblosen, ungemein wasserlöslichen Ammonium-Form VII, die ihrerseits zweifellos mit der ebenfalls farblosen Pseudo-Form (Dihydro-pyridon-Form VIII) im Gleichgewicht steht:



<sup>2)</sup> Derartige, eine negative Ladung tragende Kohlenstoffatome werden in der anglo-amerikanischen Literatur, sicher zweckmäßig, als „Carb-Anionen“ bezeichnet.

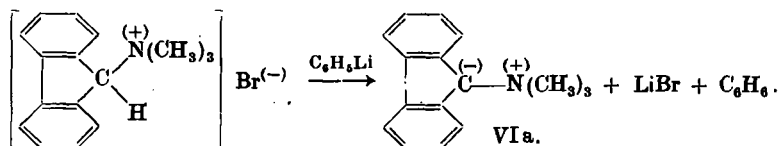
<sup>3)</sup> Vergl. dazu die Formeln III bis IX der I. Mitt., B. 72, 527 [1939]. In der Formel auf S. 528 dieser Arbeit muß es heißen:



entsprechend in der nächsten Formel-Reihe; in Formel XVII bedeutet das Zeichen : links eine Doppelbindung, rechts ein Elektronenpaar.

Gibt man nun zu der durch Verdünnen farblos gewordenen, alkalisch-wäßrigen Lösung 10 *n* NaOH, so tritt wieder das tiefblaue Carbeniat-Zwitter-Ion auf; schüttelt man die farblose, alkalische Lösung mit Chloroform, so geht beim Schütteln die Farbbase mit prachtvoll blauer Farbe in dieses über. Starke Natronlauge sowie Chloroform verschieben also das Gleichgewicht VI  $\rightleftharpoons$  VII nach VI hin, letzteres, weil das blaue Carbeniat-Zwitter-Ion in ihm viel leichter löslich ist als die Ammoniumbase; die Natronlauge verschiebt das Gleichgewicht zwischen dem Salz und der Ammoniumbase zugunsten von VII bzw. VI. Die blaue Chloroform-Lösung wird durch Schütteln mit Wasser wieder entfärbt (Übergang in VII) usw. Der Versuch gelingt mit der alkalisch-wäßrigen Lösung noch nach 2 Tagen, während die Farbbase in Chloroform (und erst recht in Wasser) sich nur einige Stunden hält und weiterhin unter Gelbfärbung zersetzt wird; danach läßt sich merkwürdigerweise das Entstehen von Fluorenon nachweisen. Ganz entsprechende Erscheinungen zeigen das Fluorenyl-(9)-chinolinium- und -isochinolinium-Salz; die Farbbasen sind hier noch unbeständiger.

Vor einigen Jahren haben G. Wittig und G. Felletschin<sup>4)</sup> in einer in ihren Zielen anders gerichteten Untersuchung den Beweis für die Existenz derartiger *C*-Betaine, von ihnen „Ylide“ genannt, erbracht. Sie erhielten aus Trimethyl-fluorenyl-(9)-ammoniumbromid mit Phenyl-lithium ein ockergelbes, unbeständiges, insbesondere luftempfindliches Betain, für das nur die Annahme eines Carbeniat-Zwitter-Ions (VIa) übrig bleibt:



Diese Verbindungen sind später von den genannten Autoren nach mehreren, interessanten Richtungen untersucht worden<sup>5)</sup>. Man sieht, daß die Einführung des Pyridin-Ringes an Stelle des Trimethylamins eine erhebliche Vertiefung der Farbe und eine Stabilisierung bewirkt.

Schon vor vielen Jahren haben C. K. Ingold und J. A. Jessop<sup>6)</sup> sich bemüht, das Betain aus dem Trimethylammonium-Salz zu isolieren, doch gelang ihnen das in wäßriger Lösung nicht. Wohl aber erhielten sie später<sup>7)</sup> das VIa entsprechende Schwefel-Analogon VIb, das Dimethyl-fluorenyl-(9)-sulfoniumbetain, in Form gelber, recht unbeständiger Blättchen, die übrigens keine Anlagerung von Methyljodid erlaubten. Die entsprechende 2-Nitro-fluorenyl-Verbindung<sup>8)</sup> bildet purpurrote Nadeln und ist viel haltbarer; die 2,7-Dinitro-Verbindung<sup>8)</sup> (permanganatfarbene Prismen) ist völlig beständig.

Bereits 1937 haben F. Krollpfeiffer u. K. Schneider<sup>9)</sup> sich mit dem blauen Betain VI beschäftigt. Sie schreiben darüber: „Farbige Betaine der

<sup>4)</sup> A. 555, 133 [1944].

<sup>5)</sup> G. Wittig u. Mitarbb., A. 557, 193, 201 [1947], 560, 116 [1948], 562, 177, 192 [1949]. <sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London 1929, 2357. <sup>7)</sup> Journ. chem. Soc. London 1930, 713.

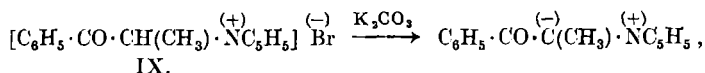
<sup>8)</sup> E. D. Hughes u. K. J. Kurian, Journ. chem. Soc. London 1935, 1609.

<sup>9)</sup> A. 580, 38 [1937].

Atomgruppierung  $\text{=C} \begin{smallmatrix} (-) \\ \text{---} \end{smallmatrix} \text{---} \text{N} \begin{smallmatrix} (+) \\ \text{---} \end{smallmatrix}$  liegen sicherlich in den von uns gewonnenen tiefblauen Alkaliprodukten“ (folgt Formel, gemäß VI) „von Fluorenyl-(9)-pyridinium-Salzen vor, über die aber erst später berichtet werden soll.“ Inzwischen haben auch G. Wittig u. Mitarbb. das Pyridinium-Salz und sein Alkaliprodukt in ihre Untersuchungen einbezogen<sup>10)</sup>.

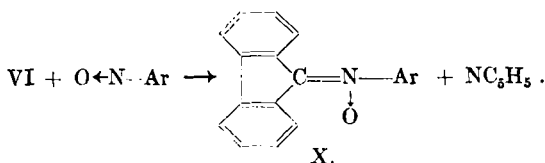
An weiteren vergleichbaren Verbindungen wurde bisher nur das Inden herangezogen: frisch aus der Natriumverbindung dargestelltes Inden wurde mit Bromsuccinimid bromiert. Das vermutlich entstandene 3-Brom-inden wurde mit Pyridin (sowie Isochinolin) umgesetzt. Leider krystallisierte das Pyridinium-Salz nicht, doch zeigte seine wäßrige Lösung die erwarteten Reaktionen: mit 2 *n* NaOH wurde sie violett, das farbige Betain ging mit tiefblauer Farbe ins Chloroform. Die farblose Ammonium- bzw. Pseudosalz-Form erscheint hier weniger begünstigt als bei der Fluoren-Verbindung.

Mit diesen Anschauungen fällt Licht auf eine am  $\alpha$ -Methylphenacyl-pyridinium-bromid (IX)<sup>11)</sup> gemachte Beobachtung: Versetzt man die Lösung des Salzes mit Kaliumcarbonat-Lösung, so entsteht eine rotgelbe Farbe, die beim Schütteln mit Luft nach Hellgelb verblaßt. Hört man mit dem Schütteln auf, so kehrt die orange Farbe in der Lösung zurück; die Erscheinung läßt sich oft wiederholen. Die orange Verbindung wird das C-Betain sein



da vom Enolbetain nicht die große Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff zu erwarten ist. Das C-Betain wird durch das Schütteln mit Luft zu hellgelben Zersetzungs- oder Oxydationsprodukten verändert, doch wird das rotgelbe Betain aus dem Salz oder der Ammoniumbase bis zu deren Verbrauch nachgeliefert.

Interesse kommt der Reaktion des Fluorenyl-(9)-pyridinium-C-betains (VI) mit Nitrosoaryl zu, deren schon bei 20° äußerst schneller Verlauf erneut<sup>12)</sup> zeigt, daß sich solche Carb-Anionen sehr glatt zu Nitronen umsetzen:



Die Reaktion vollzieht sich auch mit der tiefblauen Chloroform-Lösung momentan, was den Schluß erlaubt, daß das Carb-Anion reagiert und nicht, oder allenfalls auch, die Ammoniumbase. Die Zersetzung des tiefgelben Nitrons X mit Mineralsäuren liefert in guter Ausbeute Fluorenon. Vielleicht steht die Reaktion VI  $\rightarrow$  X im Zusammenhang mit der bekannten Umset-

<sup>10)</sup> Privatmittel. von Hrn. Prof. G. Wittig, Tübingen. Die vorliegende Mittel. erfolgt mit dankenswerter, freundlicher Zustimmung der Herren Proff. F. Krollpfeiffer u. G. Wittig, nachdem ich bereits im Mai u. September 1946 in Göttingen darüber vortragen hatte. F. K.

<sup>11)</sup> F. Kröhnke, B. **69**, 935 [1936].

<sup>12)</sup> Vergl. F. Kröhnke, B. **72**, 528 [1939].

zung von Nitrosoaryl mit Doppelbindungen<sup>13)</sup>, indem auch diese in erster Phase aus ihrem „aufgerichteten Zustand“<sup>14)</sup> heraus die Oktett-Lücke des Nitrosostickstoff-Atoms ausfüllen.

Der Übergang etwa des Fluorenyl-(9)-pyridinium-perchlorats in das blaue C-Betain mit (z. B. 2 n) Natronlauge vollzieht sich unter Pseudomorphose, wenn man die Krystalle des Perchlorats mit der Lauge schüttelt; auch die weiteren Veränderungen (Hellgrün-Färbung) lassen die äußere Form des Krystalls zunächst intakt.

Ein Teil dieser Arbeit wurde im Herbst 1944 im nach Liebenberg (Mark) verlagerten Kaiser-Wilhelm-Institut für Zellphysiologie ausgeführt. Hrn. Prof. Dr. O. Warburg danke ich ergebenst für die gewährte Gastfreundschaft.

### Beschreibung der Versuche.

Fluorenyl-(9)-pyridiniumbromid (V): Durch 1-stdg. Rückkochen von 1 g 9-Brom-fluoren<sup>15)</sup> in 3 ccm Benzol + 3 ccm Äther mit 1 ccm Pyridin wurden 1.3 g V erhalten. Aus Isopropylalkohol + etwas Äther kleine, sechsseitige Tafeln; leicht löslich in kaltem Methanol und in heißem Eisessig, löslich in kaltem Wasser. Schmp. 199–200°; die orange Schmelze (Dibiphenylen-äthylen?) riecht nach Pyridin. Gelegentlich wird ein Hydrat erhalten.

[C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N]Br (324.2) Ber. N 4.32 Br 24.66 Gef. N 4.39 Br 24.50 (titrimetr.).

Das Salz setzt sich mit Schwefelkohlenstoff in alkal. Lösung in noch nicht untersuchter Weise um.

Perchlorat: Aus 40 Tln. Wasser rhombische Tafeln vom Schmp. 202–203° (Zers.), vorher sinternd; kein Verlust bei 65°. Gelbgrüne Luminescenz.

[C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N]ClO<sub>4</sub> (343.7) Ber. N 4.08 Gef. N 4.00.

Wird das Salz in 50-proz. Alkohol mit 2 n NaOH 1 Stde. geschüttelt, die Lösung angesäuert und ausgeäthert, so erhält man nach Ausziehen des Äther-Rückstandes mit Petroläther Fluorenon. Schmp. und Misch-Schmp. 83–84°; intensiv gelbe Luminescenz. Der Mechanismus dieser Reaktion (Oxydation zunächst durch etwa entstehendes Pyridin-N-oxyd?) soll noch untersucht werden<sup>16)</sup>.

Das Pikrat bildet kurze, gedrungene Prismen aus Alkohol vom Schmp. 142°.

Das ziemlich schwer lösliche Jodid ist farblos.

Nitron aus dem Bromid: 0.16 g Bromid in 2 ccm Alkohol + 0.12 g Nitrosodimethylanilin in 3 ccm Alkohol werden mit 0.5 ccm 2 n NaOH in 2 ccm Alkohol sogleich tiefbraun. Nach vorsichtiger Zugabe von etwa 4 ccm Wasser krystallisieren 0.13 g (83% d. Th.). Aus etwa 10 Tln. Benzoesäuremethylester krystallisiert das Biphenylen-N-[p-dimethylamino-phenyl]-nitron (X) in dunkelgelben, kurzen, domatischen Prismen; schwer löslich in heißem Essigester und in Propanol. Schmp. 201°, wenn langsam erhitzt.

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> (314.4) Ber. C 80.25 H 5.73 Gef. C 80.12 H 5.63.

Das Nitron X entsteht auch sofort, wenn man die frische, blaue Chloroform-Lösung des Betains VI mit der Chloroform-Lösung von Nitrosodimethylanilin zusammenbringt.

Die Spaltung mit warmer 5 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ergab nach dem Ausäthern und Umkrystallisieren aus Petroläther Blättchen vom Schmp. 83–84°; Misch-Schmp. mit Fluorenon 83–84°.

<sup>13)</sup> L. Alessandri u. A. Angeli, C. 1910 II, 302; L. Alessandri, C. 1915 I, 1210, 1922 III, 259 u. zahlreiche spätere Arbeiten.

<sup>14)</sup> Vergl. B. Eistert, Chemismus u. Konstitution I, 35 [1948].

<sup>15)</sup> G. Wittig u. F. Vidal, B. 81, 368 [1948].

<sup>16)</sup> Ingold u. Jessop (Fußn. \*) finden bei der therm. Zersetzung ihrer Fluorenyl-(9)-trimethylammoniumbase u.a. Fluorenol und dessen Äther, aber weder Fluorenon, noch Fluoren, noch Trimethylaminoxid.

Fluorenyl-(9)-isochinoliniumbromid: Bildet sich aus 1 g 9-Brom-fluoren in 2 ccm Benzol mit 1 ccm Isochinolin in 8 Tagen beim Stehenlassen bei 20°; Ausb. 1.25 g (82% d.Th.). Aus 10 Tln. Wasser mit Tierkohle farblose, verfilzte Nadeln, löslich in kaltem Alkohol und in kaltem Chloroform; daraus erscheinen mit Äther quadratische Tafeln der wasserfreien Verbindung, die im polarisierten Licht ein prachtvolles Farbenspiel zeigen. Schmp. (aus Chloroform + Äther) 233° (Zers.).

$[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}]\text{Br} + 2 \text{H}_2\text{O}$  (410.3) Ber. N 3.41 Br 19.47 Gef. N 3.32 Br 19.30

(aus Wasser, lufttrocken).

Das Salz zeigt gelbrote Lumineszenz. In Wasser 1 : 1000 gibt es indigoblaue Flocken mit Natronlauge. Mit 2 n  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bleibt das Wasser farblos, doch schüttelt Chloroform die blaue Base aus; diese ist noch empfindlicher als die aus dem Pyridiniumsalz gewonnene.

Fluorenyl-(9)-chinoliniumbromid wird in mäßiger Ausbeute aus den Komponenten durch 2 Monate langes Stehenlassen in Äther gewonnen. Die aus Wasser erhaltenen Nadeln sind das Dihydrat; Verlust bis 60° 9.8%, die beim Liegen an der Luft wieder aufgenommen werden (ber. für 2  $\text{H}_2\text{O}$  9%). Aus Chloroform + Äther erhält man Blättchen, wohl der wasserfreien Form, vom Schmp. 216–218° (vorher sinternd).

$[\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}]\text{Br} + 2 \text{H}_2\text{O}$  (410.3) Ber. N 3.41 Br 19.47 Gef. N 3.47 Br 19.20

(aus Wasser, lufttrocken).

Das Salz zeigt gelbrote Lumineszenz. Aus der wäßr. Lösung fallen mit 2 n NaOH sich rasch verändernde, blaue Flocken.

Das Perchlorat bildet aus viel Wasser kurze, zugespitzte Prismen vom Schmp. 193 bis 194° (Zers.).

#### 45. Günter Hagelloch: Umsetzungen von Kohlenoxysulfid mit Aminen.

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 19. Januar 1950.)

Die Reaktion von Kohlenoxysulfid mit aliphatischen Aminen, die zu Carbinthiolsäuren führt, wird auf araliphatische und aromatische Amine übertragen. Benzylamin gibt ebenfalls die entsprechende Carbinthiolsäure, bzw. deren Salz, das sich aber leicht unter Schwefelwasserstoff-Abgabe über Benzylisocyanat als Zwischenstufe weiterverändert. Aromatische Amine geben nur symmetrisch substituierte Harnstoffe.

Die in der Literatur bisher beschriebenen Umsetzungen von Kohlenoxysulfid mit Ammoniak<sup>1)</sup> und primären aliphatischen Aminen<sup>2,3)</sup> sowie mit Piperidin<sup>4)</sup>, bei denen ausschließlich Harnstoff bzw. die carbinthiolsauren Salze der betreffenden Amine erhalten wurden, lassen sich durch die auf anderen Wegen gefundenen Ergebnisse über die Verschiedenheit der CO- und der CS-Bindung im Kohlenoxysulfid vollauf erklären. So ist die CO-Bindung wesentlich stabiler als die CS-Bindung<sup>5)</sup>; auch verläuft in Übereinstimmung damit die photochemische Dissoziation nach  $\text{CO} + \text{S}^6)$ . Beide Reaktionsweisen erklären, warum nur CO.SH-Derivate, nicht aber daneben auch CS.OH-Derivate erhalten werden.

<sup>1)</sup> Z. B. I.G.-Farbenindustrie Französ., Pat. 675 493, Engl. Pat. 327 026 (C. 1930 I, 2479, II, 135). <sup>2)</sup> M. Freund u. E. Asbrand, A. 285, 173 [1895].

<sup>3)</sup> R. Anschütz, A. 359, 202 [1908].

<sup>4)</sup> L. I. Brady, Analyt. Chem. 20, 512 [1948].

<sup>5)</sup> Z. B. W. Lochte-Holtgreven u. Mitarbb., C. 1932 II, 1418, 1934 I, 353.

<sup>6)</sup> Z. B. W. Kondratjew u. A. Jakowlewa, C. 1941 I, 2906.