

Schließlich wurde das Butadien noch als Gas aufgefangen und gemessen. Als Sperrflüssigkeit diente eine konz. Kochsalzlösung, die vorher mit Butadien gesättigt wurde. Aus 15.5 g Butandiol-(1.3) und 67 g Phthalsäureanhydrid wurden nach 3 Stdn. 50 Min. 960 ccm (18°/742 Torr) Butadien (23% d.Th.) gewonnen.

b) Beim Arbeiten unter Zusatz von Benzolsulfonsäure wurde die Reaktionsdauer auf ein Drittel herabgesetzt; die Butadienmenge verdoppelte sich und die Bildung von Allylcarbinol war gering. 45 g Butandiol-(1.3), 200 g Phthalsäureanhydrid und 5 g Benzolsulfonsäure gaben nach 2 Stdn. 47% d.Th. an Butadien (best. durch 12.6 g Gewichtszunahme und als Tetrabromid). 15.5 g Butandiol, 67 g Phthalsäureanhydrid und 2 g Benzolsulfonsäure gaben nach 2 Stdn. 20 Min. 2040 ccm (17°/757 Torr) Butadien = 49% d.Theorie.

Butandiol-(2.3): Ein Gemisch von 45 g Butandiol-(2.3) und 200 g Phthalsäureanhydrid wurde 3 Stdn. zu gelindem Sieden erhitzt. In der gut gekühlten Vorlage sammelten sich 31 g Rohbutanon. Der Hauptanteil, Methyl-äthyl-keton, siedete bei 77–80°. Sein 2.4-Dinitro-phenylhydrazon schmolz bei 116–117° wie in der Literatur<sup>13)</sup> angegeben. Aus der vorgelegten Lösung von Brom (5 ccm) in Chloroform (50 ccm) wurden 1.5 g Butadientetrabromid vom Schmp. 117–118° gewonnen. Auf Zusatz von Benzolsulfonsäure (5 g) war der Versuch nach 55 Min. beendet. Erhalten wurden 33 g Rohbutanon und 0.8 g Butadientetrabromid.

Pinakon: Beim Erhitzen eines Gemisches aus 118 g Pinakon und 400 g Phthalsäureanhydrid entstanden bei lebhafter Reaktion nach 2 Stdn. 85 g eines farblosen Öls, dessen Hauptanteil Pinakolin vom Sdp. 103–106° war<sup>14)</sup>; Ausb. 73.3 g (68% d.Th.). Die Fraktion bis 70° enthielt 5.7 g 2.3-Dimethyl-butadien vom Sdp.<sub>752</sub> 68–69°. Sein Addukt mit Maleinsäureanhydrid schmolz, wie in der Literatur<sup>15)</sup> angegeben, bei 77–78°.

Setzte man bei diesem Versuch 5 g Benzolsulfonsäure hinzu, so wurden nach 3 Stdn. 35.1 g reines Pinakolin (35% d.Th.) und 15.3 g Dimethyl-butadien gewonnen.

Glycerin: In einem Claisen-Kolben wurden 100 g Phthalsäureanhydrid und 3 g Benzolsulfonsäure zu gelindem Sieden erhitzt und 50 g Glycerin während 2 Stdn. zugetropft. Es entstanden 13.5 g Acrolein.

#### 54. Fritz Kröhnke: Carbenat-Zwitter-Ionen, III. Mitteil.\*): Tieifarbige, mesomere Phosphonium-betaine.

[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden.]  
(Eingegangen am 4. Februar 1950.)

*o*- und *p*-Nitro-benzyl-phosphonium- und -arsonium-Salze geben mit Alkali leuchtend violette bzw. rote Betaine, die als mesomere Zwitter-Ionen aufgefaßt werden.

Versetzt man die Krystalle oder die wäßrigen Lösungen von Benzyl-, *m*-Nitro-benzyl- und *p*-Chlor-benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid sowie den entsprechenden Arsonium-Salzen mit Natriumcarbonat-Lösung oder *n* NaOH, so tritt keinerlei Farberscheinung auf. Schüttelt man die Lösungen sogleich mit Chloroform, so färbt sich dieses blaßrosa oder hellbraun-gelb; die Farbe

<sup>13)</sup> Ch. F. H. Allen, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 2957 [1930].

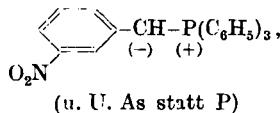
<sup>14)</sup> J. Ostomysslenski, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **47**, 1947 [1915].

<sup>15)</sup> E. H. Farmer u. F. L. Warren, Journ. chem. Soc. London **1929**, 902.

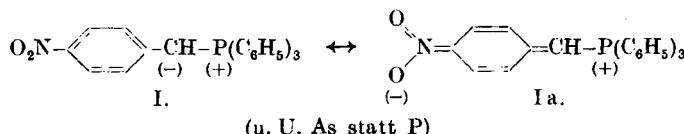
\*) II. Mitteil.: Vergl. die vorangehende Abhandlung, B. **83**, 253 [1950].

verschwindet allmählich. Dagegen geben die *o*- und *p*-Nitro-benzyl-triphenyl-phosphonium- und -arsonium-Salze auch in sehr verdünnter Lösung mit *n*-NaOH intensiv leuchtend rote oder violette Niederschläge, die sich rot bzw. violett in Chloroform lösen.

Es ist anzunehmen, daß sich bei der ersterwähnten Gruppe von Verbindungen die sehr unbeständigen Carbeniat-Zwitter-Ionen bilden, etwa



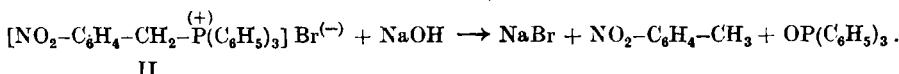
die wenig intensiv farbig sind, wie im allgemeinen derartige Verbindungen, die am negativierten C-Atom noch ein H-Atom tragen. Bei den *p*- und *o*-Nitro-benzyl-Salzen aber entsteht ein Zwitter-Ion zwischen zwei inesomeren Grenzformen (I bzw. Ia), deren eine (Ia) das leuchtend zinnoberrote bzw. violette *p* (bzw. *o*-) *aci*-Nitro-betaein<sup>1</sup>) ist:



Das Betain aus *p*-Nitro-benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid (I) läßt sich als prachtvoll zinnoberrotes Pulver von grüngelbem Goldglanz isolieren. Die wäßrige Suspension erscheint im durchfallenden Licht violettblau. Das getrocknete Betain ist einige Zeit haltbar. Seine zinnoberrote Chloroform-Lösung ist recht unbeständig. Zusatz von Nitro- oder *m*-Dinitro-benzol läßt tiefrote oder violette Farblösungen entstehen, die beständig sind; vielleicht bilden sich Molekülverbindungen.

Man kann die Bildung des roten Betains aus dem Salz unter Pseudomorphose vor sich gehen lassen<sup>2</sup>), wenn man das krystallisierte Bromid mit 2*n* K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> übergießt. Allerdings bestehen die roten Krystalle dann nur zu 1/4 aus Betain und zu 3/4 aus Bromid; das Produkt ist im Dunkeln längere Zeit beständig, wird aber im Tageslicht langsam gelb, wobei Geruch nach Nitrotoluol auftritt. Licht ruft offenbar die gleiche Spaltung hervor wie Alkali (s. weiter unten). Zugleich mit der pseudomorphen Umwandlung wird Wasser eingeschleppt, das den durch das herausdiffundierende Brom-Ion frei werden den Raum einnimmt. Die Verhältnisse sind bei den analogen Arsoniumsalzen entsprechend.

Benzyl-phosphonium- und -arsonium-Salze werden durch Alkali vorzugsweise oder ausschließlich in Triphenyl-phosphin-(bzw. arsin-)oxyd und Nitrotoluol gespalten, z. B.:



<sup>1)</sup> Über *aci*-Nitro-betaeine vergl. E. de Barry-Barnet, J. W. Cook u. E. P. Driscol, Journ. chem. Soc. London **123**, 503 u. 510, Formel XX [1923], **125**, 1035 [1924]; F. Kröhnke u. H. Schmeiß, B. **72**, 440 [1939]. <sup>2)</sup> F. Kröhnke, Angew. Chem., i. Druck.

Die analoge Spaltung haben für die unsubstituierten Benzylverbindungen bereits A. Michaelis u. H. v. Soden<sup>3)</sup> kennen gelehrt. Bei den Benzyl-ammonium-Salzen scheint eine entsprechende Spaltung nicht bekannt zu sein. Dagegen wird das Phenacyl-triphenyl-phosphoniumbromid<sup>4)</sup> durch heiße  $n$  NaOH weder unter Bildung von Acetophenon und Triphenylphosphinoxyd noch unter Abspaltung von Benzoesäure gespalten; es geht vielmehr nur in die wenig wasserlösliche Phosphoniumbase über<sup>5)</sup>. Wohl aber lassen sich die beiden Komponenten, Acetophenon und Triphenylphosphinoxyd, bei der Bildung aus  $\omega$ -Brom-acetophenon und Triphenylphosphin nachweisen.

#### Beschreibung der Versuche.

Triphenylphosphin in Chloroform färbt, mit Pikrylchlorid +  $n$  NaOH geschüttelt, das Chloroform zunehmend rot (ohne Alkali gelb); die Farbe verblaßt langsam. Triphenylarsin zeigt unter gleichen Umständen keinerlei Farbreaktion.

Triphenyl-phosphonium- und arsonium-Salze werden viel besser in Chloroform als in Aceton hergestellt.

Phenacyl-triphenyl-phosphoniumbromid<sup>6)</sup>: Das in kaltem Chloroform beträchtlich lösliche Salz gibt darin nach Schütteln mit 2  $n$  NaOH keine Spur einer Färbung. Auch nach langem Erhitzen mit 2  $n$  NaOH auf dem Wasserbad tritt keine Säurespaltung ein, und es ist kein Acetophenon-Geruch zu bemerken; vielmehr wird mit Bromwasserstoffsäure der Ausgangsstoff zurück erhalten (Schmp. 272°). Die Entstehung von Acetophenon und Triphenylphosphinoxyd bei der Bildung des Salzes<sup>6)</sup> ist noch nicht geklärt.

Benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid<sup>3)</sup>: Man läßt 0.5 g Benzylbromid auf 0.5 g Triphenylphosphin in 2.5 ccm Chloroform 1 Stde. bei 20° einwirken, fällt dann mit Äther und läßt über Nacht stehen; Ausb. 0.69 g (84% d.Th.). Aus 3 Tln. Alkohol 6-seitige Tafeln; leicht löslich in kaltem Chloroform. Schmp. 280.5° (vorher sinternd) (Lit.<sup>2)</sup>: 274–275°). Mit Pikrylchlorid sowie mit 2.4-Dinitro-chlorbenzol in Chloroform + 2  $n$   $K_2CO_3$  tiefrote Färbung.

Beim Übergießen der Krystalle mit 2  $n$   $Na_2CO_3$  tritt keinerlei Farberscheinung auf; schüttelt man dann mit Chloroform, so bleibt dieses farblos, bei Verwendung von 2  $n$  NaOH wird es vorübergehend tiefgelb, über Rosa rasch verblassend.

*p*-Nitro-benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid<sup>7)</sup> (II): 2 g Triphenylphosphin in 10 ccm Chloroform und 2 g *p*-Nitro-benzylbromid in 5 ccm Chloroform erhitzt man einige Min. auf dem Wasserbad und fällt dann mit reichlich Äther. Gelbes Harz, das schließlich krystallisiert; Ausb. 2.9 g (80% d.Th.). Aus 4–5 Tln. Alkohol rhombische Prismen; auch aus Wasser umkrystallisierbar. Mäßig löslich in kaltem Alkohol und kaltem Aceton, leicht löslich in der Mischung von Alkohol und Aceton; intensiv bitterer Geschmack. Verlust bei 100° 0.5%; Schmp. 261° (Zers., Aufschäumen, vorher sinternd).

$[C_{25}H_{24}O_2NP]Br$  (478.3) Ber. C 62.77 H 4.40 N 2.93 Gef. C 62.76 H 4.66 N 3.08  
(b. 100° getr. Prap.).

Das Nitrat (Drusen nadeldünner Prismen) ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in kaltem Alkohol; Schmp. 158° (unter Rotfärbung und Gasentwicklung).

<sup>3)</sup> A. 229, 320 [1885].

<sup>4)</sup> A. Michaelis u. E. Köhler, B. 82, 1566 [1899]; A. Michaelis, A. 321, 178 [1902]; F. Kröhnke, B. 68, 1195 [1935]; N. N. Melnikow, A. J. Kretow u. B. J. Melzer, C. 1937 II, 1564; Nguyen-Hoán u. Buu-Hoi, Compt. rend. Acad. Sciences 224, 1363 [1947], stellten zahlreiche, im Phenylkern substituierte Acetophenone nach der Methode von Friedel-Crafts her und setzten ihre  $\omega$ -Brom-Verbindungen mit Triarylphosphin und -arsin zu quartären Phosphonium- und Arsonium-Salzen um.

<sup>5)</sup> A. Michaelis, Fußn. 4).

<sup>6)</sup> F. Kröhnke, Fußn. 4).

<sup>7)</sup> *p*-, *m*- und *o*-Nitro-benzyl-triphenyl-phosphoniumchlorid haben N. N. Melnikow, A. J. Kretow u. B. J. Melzer erhalten 4).

Die Lösung von wenig *p*-Nitro-benzyl-phosphoniumbromid in Wasser bleibt auf Zusatz von 2*n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unverändert. Schüttelt man sogleich mit Chloroform, so wird dieses leuchtend zinnoberrot; die Farbe verblaßt allmählich. Pikrylchlorid-Reaktion: langsam zunehmend tiefrot.

Rotes Betain (I): 0.2 g Bromid II werden kalt in 3 ccm Alkohol + 15 ccm Wasser gelöst; man fällt mit 2*n* NaOH bei 0° einen leuchtend zinnoberroten Niederschlag von goldgrünem Oberflächenglanz. Die Suspension in Wasser erscheint im durchfallenden Licht blauviolett. Es wird mit Wasser gedeckt und auf Ton getrocknet. Verlust bei 20° in 1½ Stdn. 16%; das Gewicht bleibt dann konstant. Leicht löslich in organ. Lösungsmitteln mit roter Farbe, in Benzol goldgelb; unlöslich in Petroläther und Cyclohexan. Die Chloroform-Lösung ist bei Ggw. von etwas Nitrobenzol oder *m*-Dinitro-benzol tiefrot mit violettem Farbablauf, später tiefviolet; dann bleibt die Färbung viel beständiger. Der gleiche Effekt zeigt sich bei den anderen tieffarbigen Betainen dieser Reihe; kein Schmp., Zers. kurz über 50°. Zur Analyse wurde bei 20° getrocknet (Verlust 1.5%).

C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NP (397.4) Ber. C 75.56 H 5.07 N 3.52 Gef. C 71.73 H 4.92 N 3.60.

Das Analysenergebnis entspricht dem Vorliegen von etwa 70% Betain.

Die Betainisierung kann unter Pseudomorphose erfolgen: Übergießt man die rhombischen Prismen von II mit 2*n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, so färben sie sich augenblicklich rot, ohne ihre Form zu verändern. Zur Analyse werden 0.4 g gepulv. Salz mit 6 ccm *n*/<sub>3</sub> K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (besser als 2*n* NaOH) bei 0° übergossen, dann mit 1 ccm Alkohol (z. Benetzen) verrührt; das mit Wasser gedeckte Produkt ist noch stark bromhaltig (Verlust bei 20° i. Vak. 8.9%).

Ber. für 3/4 Bromid + 1/4 Betain C 66.00 H 4.58 N 3.07 Br 12.5

Gef. C 65.24 H 4.57 N 3.46 Br 12.5.

Das pseudomorphe Betain-bromid hält sich getrocknet im Dunkeln lange, im diffusen Tageslicht wird es unter Entwicklung von Nitrotoluol-Geruch im Laufe von Tagen gelb.

Alkalische Spaltung des Bromids: Die Lösung von 0.5 g Bromid in 10 ccm 50-proz. Alkohol gibt mit 5 ccm 2*n* NaOH einen dicken, roten Niederschlag des Betains. Nach 20 Min. ist unter deutlichem Geruch nach *p*-Nitro-toluol das meiste gelöst (Rückstand R). Äther entzieht der Lösung Nadeln einer nicht näher untersuchten Substanz vom Schmp. 169°.

Dem Ätherrückstand entzieht Petroläther *p*-Nitro-toluol; Schmp. und Misch-Schmp. 51.5°. Der Rückstand R wird kalt mit Petroläther behandelt, der Triphenyl-phosphinoxid hinterläßt; aus Benzol Schmp. 154–155° (Mischprobe).

*m*-Nitro-benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid: 5 g *m*-Nitro-benzylbromid in 25 ccm Chloroform bleiben mit 5 g Triphenylphosphin über Nacht bei 20° stehen. Äther fällt dann 8.85 g (teilweise Krystall-Chloroform enthaltend; ber. 8.6 g) vom Schmp. 269° (Zers.). Aus 10 Tln. verd. Alkohol prismatische Nadeln von sehr bitterem Geschmack. Leicht löslich in kaltem Chloroform, sehr wenig löslich in Wasser. Aus Chloroform + Äther Drusen und rhombische Tafeln.

Verlust (Präp. aus Alkohol) bei 100° 8–11%; ein Präp. aus Chloroform + Äther zeigte keinen Verlust bei 100°.

[C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>NP]Br (478.3) Ber. C 62.77 H 4.40 N 2.93 Gef. C 62.48 H 4.60 N 3.39.

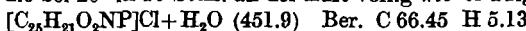
Beim Übergießen der Krystalle mit 2*n* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bemerkt man keinerlei Farberscheinung oder Pseudomorphose; schüttelt man dann mit Chloroform, so wird dieses vorübergehend braun.

Mit Chloroform + *n* NaOH uncharakteristisch hellbraun, mit Nitrobenzol oder bei dessen Gegenwart tiefer braun. Pikrylchlorid-Reaktion (NaOH) dunkelrot. Mit *p*-Nitrobenzylcyanid + Natriumcarbonat in Chloroform tiefrote, in dünner Schicht violette Färbung; mit 2*n* NaOH sind die Färbungen dieselben, nur intensiver.

Das Jodid ist blaßgelb.

*o*-Nitro-benzyl-triphenyl-phosphoniumchlorid: Man läßt über Nacht 3 g *o*-Nitro-benzylchlorid in 10 ccm Chloroform mit 3 g Triphenylphosphin stehen. Äther fällt am folgenden Tage 3.37 g (68.3% d.Th.). Aus 2 Tln. Alkohol nach Ätherzusatz bei 0° schmale, rechtwinklige Blätter, die spielend löslich in kaltem Chloroform sind; Schmp. 230° (Zers.; vergl. Melnikow, Kretow, Melzer<sup>4</sup>). Durch Eindampfen der

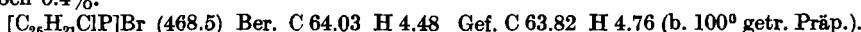
ersten Mutterlauge, Aufnehmen in wenig Alkohol und Fällen mit viel Äther erhält man noch etwas mehr. Kein Verlust in 13 Stdn. bei 20°, bis 100° aber 4.2% (ber. für 1 H<sub>2</sub>O 3.99%), die bei 20° in 16 Stdn. an der Luft völlig wieder aufgenommen werden.



Gef. C 66.42 H 5.28 (b. 20° getr. Präp.).

Eine Spur Salz, in viel Wasser gelöst, gibt mit 2 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> keine Färbung. Beim Schütteln mit Chloroform wird dieses empfindlich violett; die Farbe hält sich bei Gegenwart von Nitrobenzol oder *m*-Dinitro-benzol längere Zeit. Das feste Salz geht beim Übergießen mit 2 n K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> unter sehr glatter Pseudomorphose in das violette Betain über, das sich aber in der Trockenpistole bei 20° zersetzt, wobei *o*-Nitro-toluol-Geruch auftritt.

*p*-Chlor-benzyl-triphenyl-phosphoniumbromid: 0.5 g *p*-Chlor-benzylbromid + 0.5 g Triphenylphosphin in 2.5 ccm Chloroform läßt man 16 Stdn. bei 20° stehen; man fällt dann mit Äther 1.1 g, jedenfalls Krystall-Chloroform enthaltend (ber. 0.89 g). Aus 3–4 Tln. Alkohol schmale, 6-seitige Prismen vom Schmp. 273°; leicht löslich in kaltem Chloroform. Verlust in 1½ Stdn. bei 100° 0.3%, in weiteren 1½ Stdn. noch 0.4%.



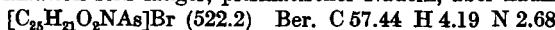
Beim Übergießen der Krystalle mit 2 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tritt keinerlei Farberscheinung oder Pseudomorphose auf; schüttelt man dann mit Chloroform, so wird dieses blaßgelb.

Mit Alkali + Chloroform: orange-gelbe, in 2–3 Min. über Hellgelb verblaßende Färbung. Wird mit Pikrylchlorid + Chloroform auf Zusatz von Natronlauge dunkelrot, mit Diphenylcarbazon + Chloroform und Natronlauge rot, mit Nitrobenzol + Natronlauge tiefbraun, dann violett.

Phenacyl-triphenyl-aroniumbromid<sup>8)</sup>: 3 g Triphenylarsin in 12.5 ccm Chloroform und 3 g  $\omega$ -Brom-acetophenon in 12.5 ccm Chloroform geben bei 2-stdg. Stehenlassen bei 70° keinen Niederschlag. Mit Äther fallen zu Drusen vereinigte Prismen. Man dekantiert, digeriert mit Wasser und deckt mit Aceton: 3.2 g schneeweisse, schmale Prismen, aus der Mutterlauge durch längeres Erhitzen noch 0.47 g + 0.42 g, zusammen 4.09 g (80% d. Th.). Leicht löslich in kaltem Chloroform, in kaltem Alkohol beträchtlich löslich. Aus wenig Alkohol schmale 8-seitige Blättchen; Geschmack intensiv bitter. Mit Pikrylchlorid + Chloroform entsteht langsam eine rote, beständige, mit Natriumcarbonat + Chloroform keine farbige Lösung. Schmp. 182–183°; kaum Verlust bei 100°.

Nitroso-dimethylanilin (+ Alkali) wirkt auch in heißem Alkohol nicht ein. Das Phenacyl-triphenyl-aroniumchlorid bildet aus 2–3 Tln. Alkohol mit viel Äther schmale, schiefre, 6-seitige Blättchen vom Schmp. 166° (Michaelis<sup>4)</sup>).

*p*-Nitro-benzyl-triphenyl-aroniumbromid: Nach 2-stdg. Stehenlassen von 2 g *p*-Nitro-benzylbromid und 2 g Triphenylarsin in 7 ccm Chloroform in der Druckflasche bei 65° fallen beim Erkalten 2.71 g (fast 80% d. Th.) der Verbindung aus. Aus sehr wenig Alkohol rechtwinklige Blättchen und Tafeln. Unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Alkohol + Äther, unlöslich in Aceton, aber auf Zusatz von Alkohol so gleich leicht löslich. Schmp. 93–94° (Hydrat); nach dem Trocknen Schmp. 150–152°. Verlust in 8 Stdn. bei 20° 3%; Wiederaufnahme in 19 Stdn. 3%. Bei 65° i. Vak. langsam Sublimation sehr langer, prismatischer Nadeln, aber kaum weiterer Verlust.



Gef. C 57.19 H 4.02 N 2.89, 2.61 (b. 65° getr. Präp.).

Aus Alkohol mit Petroläther domatische Prismen; Verlust bei 60° 7.3%, keine Wiederaufnahme. Mit 2 n Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> übergossen zeigen die Krystalle des Bromids kaum eine Veränderung; mit 2 n NaOH werden sie, nicht besonders glatt, pseudomorph rot. Die wässr. Lösung gibt mit 2 n NaOH eine rote Fällung, die in der Durchsicht blau erscheint.

Das Nitrat ist schwer löslich in Wasser.

*m*-Nitro-benzyl-triphenyl-aroniumbromid: 2 g Triphenylarsin und 2 g *m*-Nitro-benzylbromid erhitzt man 40 Min. auf 100°. Man digeriert mit Äther, der

<sup>8)</sup> A. Michaelis, A. 821, 178 [1902]: Schmp. 178°; mit Natronlauge oder Natriumcarbonat-Lösung entsteht die Arsoniumbase vom Schmp. 176°.

2.7 g (80% d.Th.) zurückläßt. Aus Alkohol kurze prismatische Nadeln, ziemlich wenig löslich in heißem Wasser. Nach 2-maligem UmkrySTALLISIEREN zeigt die Substanz mit Natriumcarbonat + Chloroform nur noch einen rasch vergänglichen, rötlichen Hauch. Geschmack intensiv bitter. Verlust (Präp. aus Alkohol) bei 100°, meist bei 20°, 16%; keine Wiederaufnahme. Schmp. der getrockneten Verbindung 167–168°.

$[C_{25}H_{21}O_2NAs]Br$  (522.2) Ber. C 57.44 H 4.19 Gef. C 57.56 H 4.18 (getr. Präp.).

Mit  $n$  NaOH + Chloroform blaßrote Färbung des Chloroforms (möglicherweise von Spuren der *p*-Nitro-Verbindung herrührend).

*o*-Nitro-benzyl-triphenyl-aroniumchlorid: Es zeigt sich bei der Reaktion eine äußerst kräftige sterische Hinderung, viel stärker als bei den entsprechenden Phosphonium-Verbindungen.

0.5 g *o*-Nitro-benzylchlorid und 0.5 g Triphenylarsin hält man 18 Stdn. bei 100°, dann 6 Tage bei 20°; Äther fällt danach etwa 30 mg (fast 4% d.Th.). Aus sehr wenig Alkohol gerade abgeschnittene Prismen und Täfelchen vom Schmp. 135°. Mit Natriumcarbonat + Chloroform prachtvoll tiefviolettt; die Farbe des Chloroforms verblaßt nach wenigen Sek. – rascher als die der entsprechenden Phosphonium-Verbindung –, kehrt nach dem Schütteln aber wieder zurück. Die Krystalle zeigen beim Übergießen mit 2  $n$   $Na_2CO_3$  weder Farberscheinung noch Pseudomorphose; mit 2  $n$  NaOH werden sie pseudomorph tiefviolettt.

Erhitzt man die Komponenten bei höherer Temperatur, so tritt u. U. eine heftige Reaktion unter Gasentwicklung und starker Bräunung ein.

## 55. Karl Freudenberg und Friedrich Cramer: Über die Schardinger-Dextreine aus Stärke.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg.]

(Eingegangen am 18. Februar 1950.)

Die Schardinger-Dextreine sind cyclische Glucane.  $\alpha$ -Dextrin hat 6,  $\beta$ -Dextrin 7,  $\gamma$ -Dextrin 8 Ringglieder; *s*- und *r*-Dextrin sind Addukte von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Dextrin mit höheren Alkoholen. Der Unterschied in dem optischen Drehungsvermögen zwischen den Cycloglucanen und der Amylose beruht auf der Konstellation der Glucaneinheit, die bei den Cycloglucanen bestimmte Wannenformen einnehmen muß.

Nachdem das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dextrin als ringförmige Oligosaccharide der Maltosereihe erkannt waren<sup>1)</sup>, mußte die Frage beantwortet werden, in welchem Zusammenhang das schön krySTALLISIERENDE  $\gamma$ -Dextrin, das uns bei der Bearbeitung der anderen Dextreine begegnet war<sup>2)</sup>, mit den übrigen Dextrinen steht<sup>3)</sup>. Zunächst zeigte sich nach erneuter Reinigung, daß auch das  $\gamma$ -Dextrin ein Polyglucan ist, und es war zu fragen, ob es ein Ringhomologes des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dextrins ist oder sich von diesen durch einen seitlich angehängten Glucoserest unterscheidet.

Mit Perjodsäure liefert  $\gamma$ -Dextrin ebensowenig wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dextrin Ameisensäure; es ist daher als Ringhomologes der anderen Dextreine anzusehen.

<sup>1)</sup> K. Freudenberg u. M. Meyer-Delius, B. 71, 1596 [1938].

<sup>2)</sup> K. Freudenberg u. R. Jacobi, A. 518, 102 [1935]; K. Freudenberg, E. Planckenhorn u. H. Knauber, A. 558, 1 [1941].

<sup>3)</sup> K. Freudenberg u. F. Cramer, Ztschr. Naturforsch. 3b, 464 [1948].