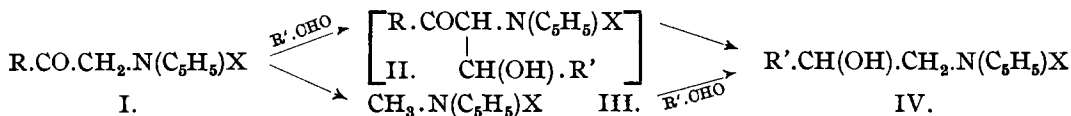


**271. Fritz Kröhnke: Synthese von Pyridinium-äthanolen, II. Mittel.: Über den Mechanismus der Kondensations-Reaktion. — Über Isochinolinium-äthanoole.**

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

(Eingegangen am 25. Juni 1935.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> wurde festgestellt, daß sich Phenacyl-pyridiniumbromid (I) vermöge seiner reaktions-fähigen *N*-Methylen-Gruppe mit Aldehyden zu Pyridinium-äthanolen kondensieren läßt. Für den Mechanismus dieser Reaktion kann man zwei Möglichkeiten in Betracht ziehen: entweder verknüpft sich zuerst die Methylengruppe des Phenacyl-restes aldol-artig mit dem Aldehyd zu II, und es tritt dann Abspaltung des Säure-Restes zum Pyridinium-äthanol (IV) ein, oder aber es erfolgt zuerst Säure-Spaltung zum Alkyl-pyridiniumsalz (III), und das letztere kondensiert sich in zweiter Phase mit dem Aldehyd:



Für die zweite Möglichkeit scheint zu sprechen, daß sich die Säure-Spaltung von Phenacyl-pyridiniumbromid (I) unter den Reaktions-Bedingungen tatsächlich vollzieht, obwohl weniger leicht als im wäßrigen Medium, und ferner, daß sich das dabei entstehende Methyl-pyridiniumbromid (III), wie früher mitgeteilt, recht glatt seinerseits mit Aldehyden zu Äthanolen kondensieren läßt. Bei Annahme eines solchen Reaktions-Verlaufes ist zu erwarten, daß Kondensationen mit Methyl-pyridiniumsalz (III) allgemein glatter verlaufen als die mit Phenacyl-pyridiniumsalzen. Erfahrungsgemäß ist aber das Gegenteil der Fall: aromatische und heterocyclische Aldehyde reagieren durchweg glatter mit Phenacyl-pyridiniumsalzen, während Aldehyde mit aliphatisch gebundener Aldehydgruppe nach den bisherigen Feststellungen überhaupt nur mit Aalkyl-pyridiniumsalzen in Reaktion zu bringen sind. Dieser Unterschied in der Reaktionsweise von aliphatischen gegenüber aromatischen und heterocyclischen Aldehyden ist sehr auffällig. Der Grund für die größere Umsatz-bereitschaft der Phenacyl-pyridiniumsalze gegenüber aromatischen Aldehyden könnte nun darin liegen, daß sie mit Alkali in die Enolbetaine<sup>2)</sup> übergehen, und daß diese sehr reaktionsfähigen Verbindungen sich dann ihrerseits mit Aldehyden kondensieren. Diese Möglichkeit muß aber außer Betracht bleiben, denn, wie nächstens gezeigt werden soll, reagieren die Enolbetaine mit Aldehyden nicht zu Pyridinium-äthanolen, sondern in anderer Weise.

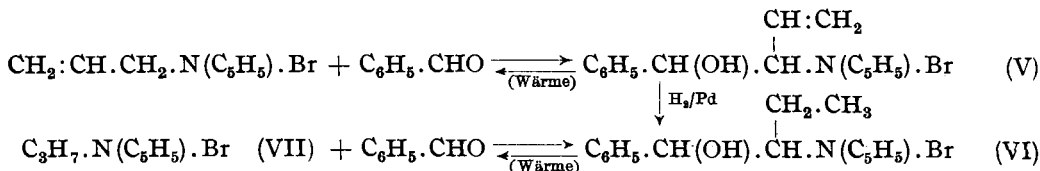
<sup>1)</sup> B. 67, 656 [1934].

<sup>2)</sup> B. 68, 1177 [1935].

Es bleibt daher als Erklärung für die Hauptreaktion nur die zuerst diskutierte Möglichkeit übrig, wonach sich die durch den Benzoyl (allgemein Acyl)-Rest aktivierte Methylengruppe aldol-artig mit dem Aldehyd zur nicht isolierten Verbindung II verknüpft, worauf der saure Rest noch leichter als bei dem nicht substituierten Acalkyl-pyridiniumsalz (I) hydrolytisch bzw. alkoholytisch abgespalten wird zum Äthanol (IV). Daneben wird in einem Umfang, den die gewählten Versuchs-Bedingungen bestimmen, eine Nebenreaktion über das Methyl-pyridiniumsalz (III) verlaufen; schließlich werden auch Enolbetaine auftreten, durch deren Zersetzung sich das Auftreten von Pyridin, sowie die oft beobachtete Dunkelfärbung der Lösung — vielleicht nicht ausschließlich — erklären. Der letztere Vorgang wird in den Fällen ein größeres Ausmaß annehmen, in denen infolge der Natur des betreffenden Aldehyds die Kondensation nur langsam vonstatten geht.

Eine solche Auffassung des Reaktions-Mechanismus bei der Aldehyd-Kondensation findet eine Stütze durch die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten, weiteren experimentellen Tatsachen. Wenn nämlich die größere Reaktions-Fähigkeit der [Benzoyl-methyl]-gruppe,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2$  —, daher kommt, daß der Benzoylrest die Wasserstoffatome der Methylengruppe positiviert und damit zur Anlagerung an die negative Carbonylgruppe der Aldehyde fähiger macht, so muß sich die gleiche Wirkung auch mit anderen Resten erreichen lassen, die die Methylen-Wasserstoffatome „aufzulockern“ vermögen. Daher war besonders von Allyl-pyridiniumsalzen eine große Kondensationsfähigkeit gegenüber Aldehyden zu erwarten, eine größere jedenfalls, als sie bei den einfachen Alkyl-pyridiniumsalzen festgestellt ist.

Diesen Schluß haben die Versuche vollkommen bestätigt, und sie haben darüber hinaus ergeben, daß Kondensationen mit aromatischen und heterocyclischen Aldehyden sich bei Allyl-pyridiniumsalzen sogar noch wesentlich leichter und vollständiger bewirken lassen, als selbst bei Phenacyl-pyridiniumsalzen. Während diese Tage brauchen, bis das Maximum an Ausbeute erreicht ist, setzen sich jene in vielen Fällen bereits nach wenigen Minuten bei etwa 10° quantitativ zu den vinyl-substituierten Pyridinium-äthanolen um; auch sind hier die Möglichkeiten zu Nebenreaktionen gering, zumal die benötigte Alkalimenge kleiner ist als bei den Phenacyl-Verbindungen. Stets werden übrigens die beiden zu erwartenden Diastereomeren entstehen, deren Trennung nicht versucht wurde. Daß die Kondensationen tatsächlich im angenommenen Sinne vor sich gegangen und daß nicht etwa Umlagerungen eingetreten sind, folgt aus der auch hier stattfindenden, rückläufigen, thermischen Spaltung, die allen in der  $N-CH_2$ -Gruppe substituierten Äthanolen gemeinsam ist und oft ihre Reinigung erschwert, und ferner daraus, daß sich die Vinyl-gruppe im 1-Phenyl-2-vinyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) (V) mit Palladium-Bariumsulfat-Katalysator unter Aufnahme von einem Molekül Wasserstoff — also leichter als der Pyridin-Kern — hydrieren läßt zum 2-Äthyl-äthanol (VI), das auch (J. Wolff) aus Propyl-pyridiniumbromid (VII) und Benzaldehyd erhalten wird:



Die besonders große Reaktions-Fähigkeit der Allyl-pyridiniumsalze ermutigte zu dem Versuch, auch andere Allyl-cyclammoniumsalze mit Aldehyden in Reaktion zu bringen. Er war erfolgreich beim Allyl-isochinoliniumbromid, wofür bei den Versuchen drei Beispiele gebracht werden. Die Ausbeuten übersteigen hier nicht  $\frac{1}{3}$  der theoretischen. Die entstehenden Verbindungen zeigen charakteristische Farbreaktionen mit Chloranil und Pikrylchlorid. Es ließ sich dann auch das Benzyl-isochinoliniumbromid zu Kondensationen heranziehen, denn auch der Benzylrest ist aromatischen und heterocyclischen Aldehyden gegenüber reaktionsfähiger als der Phenacylrest. Dies ging aus dem betreffenden Beispiel der ersten Mitteilung nicht hervor, denn die Ausbeute an dem Äthanol aus Benzyl-pyridiniumbromid und Benzaldehyd war danach nicht sehr groß; sie hat sich aber durch einen kleinen Kunstgriff, der auch in anderen Fällen nützlich war, nämlich durch rechtzeitiges Animpfen, vervierfachen lassen. Auch sonst bringt der Versuchsteil einige Ergänzungen und weitere Beispiele zur ersten Mitteilung. Hervorgehoben sei der Fall des Hydrozimaldehyds, der sich mit wesentlich besserer Ausbeute mit Phenacyl-pyridiniumbromid umgesetzt, wenn man einen weniger großen Aldehyd-Überschuß wie früher anwendet, der in den meisten anderen Fällen günstig ist.

Die Kondensationen des Benzyl-isochinoliniumbromids gehen, verglichen mit den entsprechenden der Pyridiniumsalze, recht träge vor sich. Benzyl-isochinoliniumbromid hat sich nach 3 Monaten mit *o*-Chlorbenzaldehyd erst zu 33% umgesetzt; die Reaktion ist auch danach nicht zum Stillstand gekommen. Die entstehenden Äthanole werden beim Kochen mit Wasser nicht gespalten. Phenacyl-isochinoliniumbromid war auch unter sehr energischen Bedingungen mit Aldehyden nicht zur Reaktion zu bringen. Desgleichen sind bisher Versuche mit Picolinium- und Chinoliniumsalzen erfolglos geblieben, wenigstens was die Äthanol-Bildung anbelangt. Es entstehen vielmehr tief rote Farbstoffe; bei den Chinoliniumsalzen ist zudem eine Ring-Aufspaltung sicher festgestellt. Das 1-Phenyl-2- $\alpha$ - und - $\beta$ -picoliniumbromid-äthanol-(1) wurden daher auf dem zweiten aufgefundenen Wege der Cyclammonium-äthanol-Synthese, nämlich durch Umsatz von Styrol-bromhydrin mit  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Picolin erhalten.

Bei der Ausführung der Versuche erfreute ich mich wieder der wertvollen Mitarbeit von Frä. Edith Schöne. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie der Firma C. F. Boehringer & Soehne, Mannheim-Waldhof, danke ich ergebenst für ihre Unterstützungen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### Beschreibung der Versuche.

Für die Kondensationen mit Phenacyl-pyridiniumbromid wurden im allgemeinen 1 g davon und 1 ccm bzw. 1 g Aldehyd in 11 ccm 90-proz. Alkohol mit 0.36 ccm 10-n. Natronlauge (= 1 Mol., bezogen auf das Pyridin-salz) bei 0° versetzt und stehen gelassen („Typischer Ansatz“). Der damit besonders bei den niedrigmolekularen Aldehyden angewandte, erhebliche Überschuß ist im allgemeinen vorteilhaft, da sich gerade bei ihnen ein großer Teil durch Cannizzarose Reaktion, Selbstkondensation usf. der gewünschten Reaktion entzieht. Die Alkalimenge bei Verwendung von Alkyl- bzw. Alkylen-pyridinium- und -isochinoliniumsalzen war stets geringer. Die Aufarbeitung wurde gegen früher insofern abgeändert, als

nach dem Verwässern der alkohol. Lösung zunächst 2-mal alkalisch ausgeäthert, dann erst angesäuert, wieder ausgeäthert und im Vakuum eingedampft, bei den empfindlicheren Äthanolen im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet wurde. Die Ausbeuten beziehen sich stets auf das angewandte Pyridinsalz.

Phenacyl-pyridiniumbromid und *p*-Chlor-benzaldehyd: Der typische Ansatz lieferte nach 5 Tagen durch Aufarbeitung 76% d. Th. an Krystallen. Bei einem anderen Versuch mit nur 8 ccm absol. Alkohol, 0.5 ccm Wasser und 0.5 g *p*-Chlor-benzaldehyd wurden nach 3 Tagen 50% d. Th. an Krystallen erhalten. Aus 5 Tln. Alkohol: Schmale, zugespitzte Prismen. Schmp. 182—183°.

1-[*p*-Chlor-phenyl]-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1), C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>ONClBr (314.5)  
Ber. C 49.60, H 4.13. Gef. (kaum Verlust) C 49.34, H 4.41.

1-[2'.5'-Dichlor-phenyl]-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1): Der typische Ansatz mit 2.5-Dichlor-benzaldehyd lieferte nach 6 Stdn. 60% d. Th. an Krystallen. Aufarbeitung der Mutterlauge ergab nur wenig mehr. Aus 33 Tln. 90-proz. Alkohol erhält man derbe, 6-seitige Prismen. Schmp. 259—261°.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>ONCl<sub>2</sub>Br (349). Ber. C 44.70, H 3.44. Gef. (Kein Verlust) C 44.81, H 3.32.

1 - [2' - Chlor - 5' - nitro - phenyl] - 2 - pyridiniumbromid-äthanol-(1): Wie die vorhergehende Verbindung mit 2-Chlor-5-nitro-benzaldehyd dargestellt. Ausbeute (zur Hälfte durch Aufarbeiten): 50% d. Th. Aus 5 Tln. Wasser kommen feine Nadeln des Hydrats. Schmp. (auch wasser-frei) 238—239°, vorher stark sinternd.

Verlust bei 100°: 4.7%; ber. für 1H<sub>2</sub>O: 4.8%.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>ClBr (359.5). Ber. C 43.39, H 3.34. Gef. C 43.46, H 3.33.

1-[*o*-Methoxy-phenyl]-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1): Typischer Ansatz mit *o*-Methoxy-benzaldehyd. Ausbeute nach 2 Tagen (durch Aufarbeiten): 27% d. Th.; leicht löslich in Wasser; aus 15 Tln. Alkohol erhält man kleine zugespitzte Prismen. Schmp. 208°.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NBr (310). Ber. Br 25.81. Gef. (kein Verlust) Br 25.65.

1 - [3'.4'.5' - Trimethoxy - phenyl] - 2 - pyridiniumbromid - äthanol-(1): Erhalten aus 5 g Phenacyl-pyridiniumbromid und 4 g 3.4.5-Trimethoxy-benzaldehyd in 50 ccm Alkohol + 3 ccm Wasser auf Zusatz von 1.5 ccm 10-*n*. Natronlauge durch 2 tägiges Stehen bei 0—10° und Aufarbeiten wie sonst: 2.40 g Tafeln des Hydrats; ber. H<sub>2</sub>O = 4.6%, gef. (Gelbfärbung beim Trocknen!) 4.6%; Ausbeute etwa 35%. Aus 30 Tln. absol. Alkohol erhält man kleine domatische Prismen und Nadeln. Schmp. 200—202°.

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>NBr (370). Ber. C 51.89, H 5.40.  
Gef. (Kein Verlust) „ 51.70, „ 5.75.

Das Perchlorat bildet schmale Prismen.

1-[*p*-Äthoxy-phenyl]-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1): Erhalten aus 11 g Phenacyl-pyridiniumbromid und 5.4 g *p*-Äthoxy-benzaldehyd in 90 ccm Alkohol + 4 ccm Wasser auf Zusatz von 4 ccm 10-*n*. Natronlauge durch 2-tägiges Stehen bei 0—10° und Aufarbeiten wie sonst: 2.5 g. Die zunächst noch schwach positive „Chloranil-Reaktion“ ist nach dem Umkrystallisieren aus 4 Tln. absol. Alkohol verschwunden: Schmale, domatische Prismen. Schmp. 166°.

Verlust bei 80°: 4.8 % (dabei Gelbfärbung!); Schmp. dann unscharf um 150°. Ber. für 1 H<sub>2</sub>O: 5.2 %.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NBr (324). Ber. C 55.55, H 5.55.  
Gef. (getr.) „ 55.23, „ 5.56.

Das Bromid löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluoreszenz, die auf Wasser-Zusatz verschwindet. Am Licht bräunt es sich etwas.

1- $\alpha$ -Naphthyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1): Typischer Ansatz mit  $\alpha$ -Naphthaldehyd. Ausbeute, größtenteils durch Aufarbeiten, 55% d. Th., rechtwinklige, manchmal 6-seitige Täfelchen aus 12 Tln. 90-proz. Alkohol; wenig löslich in kaltem Aceton. Schmp. 208—211°, vorher sinternd.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>ONBr (330). Ber. C 61.82, H 4.85, Br 24.24.  
Gef. (Kein Verlust) „ 61.24, „ 4.81, „ 24.20.

Auch das entsprechende Keton, das  $\alpha$ -Naphthacyl-pyridiniumbromid<sup>3)</sup>, hatte infolge Schwerverbrennlichkeit zu niedrige Analysenwerte gegeben.

Das Perchlorat bildet aus Wasser Spindeln vom Schmp. 181°.

[2-Oxy-3.3.4-trichlor-pentyl]-pyridiniumbromid: Typischer Ansatz mit Butyrchloral-Hydrat. Ausbeute nach 24 Stdn. durch Aufarbeiten (zum Schluß vorsichtig im Vakuum eindampfen!): 0.75 g = 60% d. Th.; schmale 6-, seltener 4-seitige Prismen aus 7 Tln. Alkohol. Zers.-Pkt. 219°.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ONCl<sub>3</sub>Br (349.5). Ber. C 34.33, H 3.72.  
Gef. (Kein Verlust) „ 34.46, „ 3.80.

1-Isobutyl-2-pyridiniumpikrat-äthanol-(1): Aus Isovaleraldehyd; es wurde nach 3 Tagen wie sonst aufgearbeitet, die wäßrige Lösung zum Schluß im Vakuum vollständig verdampft und der Rückstand mit Aceton ausgezogen, der beim Eindunsten im Exsiccator das sehr hygroskopische Bromid kristallisiert hinterließ. Es wurde in das Pikrat übergeführt: Schiefe, derbe Prismen aus 60 Tln. Wasser. Schmp. 125—126°.

C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub> (408). Ber. N 13.72. Gef. (Kaum Verlust) N 14.07.

1-*n*-Hexyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1): Es wird zunächst ganz wie bei der vorher genannten Verbindung verfahren. Der zum Schluß erhaltene Rückstand wird im Exsiccator getrocknet und mit Aceton heiß ausgezogen, dieses mit Tierkohle geklärt und vorsichtig mit Äther gefällt. Reinigung aus Aceton + Äther: Nadeln des Hydrats vom Schmp. 53—54°. Ausbeute 42%. Schmp. nach dem Trocknen: 223° (unt. Zers. und Aufschäumen).

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>ONBr (288). Ber. C 54.16, H 7.64.  
Gef. (Verlust bei 20° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 6.5%) „ 54.21, „ 7.98.

Das Perchlorat bildet aus Wasser große, 6-seitige Blätter; beim Trocknen kein Verlust. Schmp. unscharf um 54°. Beim Verreiben mit dem Hydrat des Bromids tritt Verflüssigung ein. Das Pikrat ist früher<sup>4)</sup> beschrieben.

1 - [o - Chlor - phenyl] - 2 - phenyl - 2 - pyridiniumbromid - äthanol-(1): Aus 2 g Benzyl-pyridiniumbromid und 1.5 ccm *o*-Chlorbenzaldehyd in 10 ccm Alkohol mit 0.2 ccm 10-*n*. Natronlauge bei 0° in 2 Tagen: 2.95 g = 95% d. Th.; man wäscht mit Alkohol, worin die Substanz kalt ziemlich wenig löslich ist; aus Methanol und etwas Äther bildet sie gerade,

<sup>3)</sup> B. 66, 608 [1933]; der dort angegebene Schmp. des  $\alpha$ -Naphthacyl-pyridiniumbromids von 170° ist in 202° abzuändern.

<sup>4)</sup> B. 67, 664 [1934].

kleine, domatische Prismen; sie sintert ab 160°, ist aber erst bei 222° herabgelaufen.

$C_{18}H_{17}ONClBr$  (390.5). Ber. C 58.39, H 4.35.  
Gef. (Kein Verlust) „ 58.25, „ 4.53.

Allyl-pyridiniumbromid: 5 ccm Allylbromid läßt man mit 5 ccm Pyridin (7-proz. Überschuß) 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. verschlossen und eis-gekühlt stehen: es scheidet sich ein Öl ab, das bald völlig krystallin erstarrt. Bei gewöhnlicher Temperatur geht der Umsatz unter starker Erhitzung und nach kurzer Zeit explosions-artig heftig vor sich. Man löst in etwa 4 Tln. absol. Alkohol und fällt langsam unter Eis-Kühlung mit absol. Äther schmale, verwachsene, rechtwinklige Blättchen, die nach Wiederholung des Lösens und Fällens farblos sind. Die ersten Anteile sind manchmal weniger rein und werden nötigenfalls verworfen. Die mit absol. Äther gedeckte Substanz wird noch äther-feucht in den Exsiccator über Chlorcalcium gebracht, da sie sehr hygroskopisch ist. Schmp. (im Vakuum): 92—94°.

$C_8H_{10}NBr$  (200). Ber. Br 40.00. Gef. (getr.) Br 40.00.

Das Perchlorat bildet große, schmale, in kaltem Wasser recht leicht lösliche Blätter. Schmp. 71.5—72.5°. Kein Verlust.

Das Pikrat fällt aus Wasser oder aus 6 Tln. Alkohol in 6-seitigen Prismen vom Schmp. 69.5—70.5°. Kein Verlust.

1-Phenyl-2-vinyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1): Nach Zugabe von 0.1 ccm 10-n. Natronlauge zu 1 g Allyl-pyridiniumbromid und 1 ccm Benzaldehyd in 10 ccm Alkohol bei 0° kommen beim Reiben bald gerade, kleine Prismen, später feine Nadeln; man läßt  $\frac{3}{4}$  Stdn. bei 0°, filtriert und wäscht mit kaltem Alkohol und Äther; Ausbeute fast quantitativ; Reinigung durch Suspendieren in 4 Tln. kaltem Alkohol, dann Umkrystallisieren aus 6 R.-Tln. Methanol zu kurzen, geraden, domatischen Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich löslich sind; beim Erhitzen damit tritt Benzaldehyd-Geruch auf. Schmp. 227°, vorher Sintern und Verärfbung.

$C_{16}H_{16}ONBr$  (306). Ber. C 58.82, H 5.22, Br 26.14.  
Gef. (Kein Verlust) „ 58.85, „ 5.21, „ 25.98.

Katalytische Reduktion: 0.3 g = 1 MM. in 15 ccm Wasser nahmen mit 350 mg Palladium-Bariumsulfat-Katalysator (mit 4.8% Pd) in 7 Min. 1 Mol. Wasserstoff auf; man filtrierte mit Tierkohle und gab zum Filtrat 2 ccm 2-n. Perchlorsäure: es krystallisierten rhombische Tafeln, später schmale Prismen; man löste in wenig kaltem Aceton und fällte mit reichlich Wasser unter Zusatz von etwas Perchlorsäure schmale, domatische Prismen, die brom-frei waren; Schmp. und Misch-Schmp. mit dem 1-Phenyl-2-äthyl-2-pyridiniumperchlorat-äthanol-(1): 142—142.5°.

1-Phenyl-2-äthyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) (Joh. Wolff): 1 g Propyl-pyridiniumbromid<sup>5)</sup> und 1 ccm Benzaldehyd blieben in 10 ccm Alkohol nach Zusatz von 0.2 ccm 10-n. Natronlauge 2 Tage stehen: es wurde wie sonst aufgearbeitet und beim Einengen der wäßrigen Lösung — wie bei allen in der N-Methylen-Gruppe substituierten Verbindungen — möglichst niedrige Temperatur innegehalten. Ausbeute: 20% d. Th. Umlösen aus 3—4 Tln. Alkohol zu Okta- und Polyedern. Schmp. 199—202°.

$C_{16}H_{18}ONBr$  (308). Ber. C 58.44, H 5.84.  
Gef. (Kein Verlust) „ 58.50, „ 6.28.

<sup>5)</sup> H. Decker, Journ. prakt. Chem. [2] 84, 436 [1911].

Das Perchlorat ist mit dem zuvor erwähnten, durch katalytische Reduktion gewonnenen, in allen Eigenschaften identisch.

1-[*o*-Chlor-phenyl]-2-vinyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1): Entsprechend der 1-Phenyl-Verbindung (s. o.) mit *o*-Chlor-benzaldehyd dargestellt. Ausbeute nach 1 Stde. bei 0°: 77% d. Th. Gereinigt aus Alkohol + Äther: kleine, gerade Stäbchen, dann aus sehr wenig Methanol: derbe, domatische Prismen. Schmp. 203—204°, vorher stark sinternd.

$C_{15}H_{15}ONClBr$  (340.5). Ber. C 52.86, H 4.41.  
Gef. (Kein Verlust) „ 53.07, „ 4.77.

1-[*o*-Nitro-phenyl]-2-vinyl-2-pyridiniumbromid-äthanol - (1) entstand zu 77% d. Th. durch 1-stdg. Stehen von 1.5 g Allyl-pyridiniumbromid und 1.2 g *o*-Nitro-benzaldehyd in 7 ccm Alkohol mit 0.12 ccm 10-*n*. Natronlauge; leicht löslich in kaltem Alkohol und Wasser. Man löste 2-mal aus sehr wenig Methanol um zu 4-seitigen Blättchen, die sich oberhalb 200° langsam zersetzen.

$C_{16}H_{15}O_3N_2Br$  (351). Ber. Br 22.79. Gef. (Kaum Verlust) Br 23.01.

1- $\alpha$ -Naphthyl-2-vinyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) wurde erhalten aus 1 g  $\alpha$ -Naphthaldehyd und 1.2 g Allyl-pyridiniumbromid (Unterschub) in 7 ccm Sprit auf Zusatz von 0.1 ccm 10-*n*. Natronlauge bei 0°; nach 40 Min. wurden 0.7 g Krystalle abfiltriert. Die hier wie in anderen Ansätzen mit Allyl-pyridiniumbromid beim längeren Stehen grün werdende Lösung schied auf Äther-Zusatz noch mehr Krystallat aus, das aber weniger rein war. Schmp. in der Hauptmenge, die aus wenig Methanol zu kleinen Prismen umgelöst wurde: 190—192°, vorher sinternd.

$C_{19}H_{18}ONBr$  (356). Ber. C 64.04, H 5.06.  
Gef. (Verlust 6.9%) „ 64.13, „ 5.10.

Das in kaltem Wasser wenig lösliche Perchlorat bildet zweigförmig angeordnete Nadelchen.

1- $\alpha$ -Furyl-2-vinyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1). 1 g Allyl-pyridiniumbromid in 5 ccm Alkohol und 0.6 g Furfurol bleiben nach Zusatz von 0.05 ccm 10-*n*. Natronlauge 10 Min. bei 0°; man setzt dann 0.1 ccm konz. Bromwasserstoffsäure und Äther hinzu: 1.25 g Krystalle; aus Alkohol + Äther krystallisieren aschefreie kleine Prismen. Schmp. unscharf um 140°.

$C_{13}H_{14}O_2NBr$  (296). Ber. C 52.70, H 4.73.  
Gef. (etwas Verlust) „ 52.95, „ 4.73.

Allyl-isochinoliniumbromid: Aus den Komponenten zu gleichen Raumteilen durch Einstellen in Eiswasser: es scheidet sich ein Öl ab, das dann erstarrt. Aus Sprit + Äther und aus viel heißem Aceton erhält man hygroskopische Blättchen von sehr bitterem Geschmack. Schmp. 99—100°.

$C_{12}H_{12}NBr$  (250). Ber. Br 32.00. Gef. (wenig Verlust) Br 32.19.

Das Perchlorat bildet aus Wasser kurze, schiefe Prismen, daneben wenig Nadeln. Schmp. 111°. Kein Verlust.

1 - [*o*-Chlor-phenyl] - 2 - vinyl - 2 - isochinoliniumbromid-äthanol-(1) wurde erhalten durch 40-stdg. Stehen von 1 g Allyl-isochinoliniumbromid in 4 ccm Alkohol mit 1 ccm *o*-Chlor-benzaldehyd und 0.2 ccm 10-*n*. Natronlauge bei 0°; Ausbeute 0.34 g. Der Stoff ist kaum löslich in kaltem Wasser; aus 30 Tln. Methanol erhält man winzige Krystalle, die

sich um 225° zersetzen. Bei der „Chloranil-Reaktion“<sup>6)</sup> damit wird das Chloroform erst grün, dann braun, beim Schütteln wieder grün; „Pikrylchlorid-Reaktion“: tiefbraunrot.

$C_{19}H_{17}ONClBr$  (390.5). Ber. C 58.39, H 4.35.  
Gef. (Kein Verlust) „ 58.61, „ 4.41.

1 - [*o* - Nitro - phenyl] - 2 - vinyl - 2 - isochinoliniumbromid - äthanol-(1): wie die vorhergehende Verbindung dargestellt mit 1 g *o*-Nitrobenzaldehyd; Ausbeute nach 20 Stdn. 0.25 g (nach Waschen mit Wasser zur Entfernung von *o*-nitro-benzoesaurem Natrium). Aus 35 Tln. Methanol kommen kleine, domatische Prismen, Zers.-Pkt. 220°, vorher verfärbt. Farbreaktionen wie bei der *o*-Chlor-phenylverbindung.

$C_{19}H_{17}O_3N_2Br$  (401). Ber. C 56.86, H 4.24.  
Gef. (luft-trocken) „ 57.24, „ 4.47.

1 - [*m* - Nitro - phenyl] - 2 vinyl - 2 - isochinoliniumbromid - äthanol-(1): Nach 20 Stdn. wurden aus einem Ansatz von 5 g Allyl-isochinoliniumbromid und 5 g *m*-Nitro-benzaldehyd in 40 ccm Alkohol mit 0.8 ccm 10-*n*. Natronlauge bei 0° 0.7 g abfiltriert; aus 20 R.-Tln. Methanol: schmale Prismen; Zersetzung bei 213—215°. Chloranil-Reaktion grünlich-braun; Pikrylchlorid-Reaktion rot.

$C_{19}H_{17}O_3N_2Br$  (401). Ber. C 56.86, H 4.24.  
Gef. (Kaum Verlust) „ 57.02, „ 4.41.

Benzyl-isochinoliniumbromid, erhalten durch Stehenlassen von 5 g Benzylbromid in 20 ccm trockenem Benzol mit 5 g (ber. 3.8 g) Isochinolin bei 20° in 24 Stdn. Blätter und Rauten-Tafeln aus Wasser. Schmp. 110—111.5°. Chloranil-Reaktion: schwach violettstichig-braun, dann violett; Pikrylchlorid-Reaktion: langsam zunehmend rot.

$C_{16}H_{14}NBr$  (300). Ber. Br 26.66. Gef. (etwas Verlust) Br 26.49.

Das auch in heißem Alkohol wenig lösliche Pikrat bildet daraus Rhomboeder vom Schmp. 177°, vorher sinternd.

Das Perchlorat bildet rhombische Prismen; Schmp. 167—168°; kein Verlust.

1 - [*o* - Chlor - phenyl] - 2 - phenyl - 2 - isochinoliniumbromid - äthanol-(1): Aus 1 g Benzyl-isochinoliniumbromid und 0.54 ccm *o*-Chlor-benzaldehyd in 3.6 ccm Alkohol mit 0.18 ccm 10-*n*. Natronlauge bei 0°; nach 9 Tagen haben sich 0.34 g Krystalle abgeschieden, nach weiteren 70 Tagen bei 0° noch 0.25 g = insgesamt  $\frac{1}{3}$  d. Th. Aus 20 Tln. absol. Alkohol kommen schief abgeschnittene Blättchen vom Schmp. 223° (unt. Zers.); kaum löslich in kaltem Wasser, aus heißem krystallisieren langsam kleine Warzen vom gleichen Schmp. „Chloranil-Reaktion“<sup>6)</sup> violett nach einiger Zeit bräunlich; „Pikrylchlorid Reaktion“ grün, nach kurzer Zeit bräunlich-gelb, beim Schütteln wieder grün.

$C_{23}H_{19}ONClBr$  (440.5). Ber. C 62.65, H 4.31.  
Gef. (Kaum Verlust) „ 62.43, „ 4.53.

1.2-Diphenyl-2-isochinoliniumbromid-äthanol-(1): Beim Aufarbeiten des Ansatzes aus 2 g Benzyl-isochinoliniumbromid und 2 ccm Benzaldehyd in 10 ccm Alkohol + 0.5 ccm Wasser mit 0.36 ccm 10-*n*. Natronlauge nach 5 Tagen schied sich nach dem Ansäuern ein Öl ab das in wenig Alkohol aufgenommen. bei 0° etwa 0.2 g Krystalle ausschied. Sie wurden aus absol. Alkohol oder Wasser (auch beim Kochen damit kein

<sup>6)</sup> B. 68, 1177 [1935], u. zw. S. 1182 u. 1185.



Benzaldehyd-Geruch!) zu kleinen, körnigen Krystallen umgelöst. Schmp. 218° unt. Zers.). Die saure, wäßrige Mutterlauge lieferte beim Einengen bei 40° im Vakuum noch mehr gelbliches Öl, das ebenso behandelt wurde. Chloranil-Reaktion: violett, dann blau; Pikrylchlorid-Reaktion: gelbgrün, dann gelb.

$C_{23}H_{20}ONBr$  (406). Ber. C 67.98, H 4.92.

Gef. (Kein Verlust) „ 67.59, „ 5.04.

1-Phenyl-2- $\alpha$ -picoliniumbromid-äthanol-(1): 2 g Styrol-bromhydrin mischte man mit 2 ccm  $\alpha$ -Picolin (Erwärmung dabei!) und erhitzte 2 Stdn. auf 90°, wobei sich 0.32 g Krystalle ausschieden; aus der 3 Stdn. auf 120—130° erhitzten Mutterlauge kamen noch 0.55 g. Die vereinten Fraktionen wurden aus 16 Tln. Alkohol zu Rhomben umgelöst · Schmp. 218—221°, vorher sinternd.

$C_{14}H_{16}ONBr$  (294). Ber. C 57.14, H 5.44.

Gef. (Kein Verlust) „ 57.49, „ 5.37.

1-Phenyl-2- $\beta$ -picoliniumbromid-äthanol-(1), erhalten aus 3 ccm Styrol-bromhydrin mit 2 ccm  $\beta$ -Picolin (Erwärmung beim Zusammengeben!) in 6 Tagen bei 43°; danach wurde die dunkelbraune Lösung mit Alkohol und langsam mit Äther versetzt: nach 48 Stdn. bei 0° hatten sich 0.55 g abgeschieden. Aus 5 ccm Alkohol (mit Tierkohle klären!) und Äther-Zusatz kommen winzige Nadel-Aggregate. Schmp. 153—155°; leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in kaltem Wasser, wenig in kaltem Aceton.

$C_{14}H_{16}ONBr$  (294). Ber. C 57.14, H 5.44.

Gef. (Verlust bei 50°: 1.7%) „ 56.93, „ 5.45.

#### Anhang.

1-[*p*-Isopropyl-phenyl]-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1). Ansatz und Aufarbeitung wie sonst. Ausbeute 50% d. Th. Domatische Prismen aus Alkohol. Schmp. 190—192°.

$C_{14}H_{20}ONBr$  (322). Ber. Br 24.84. Gef. (Kaum Verlust) Br 24.91.

Aus 3 Tln. Wasser krystallisieren verfilzte Nadeln des Hydrats; ber. für 1 H<sub>2</sub>O: 5.6%; gef. 5.6%. — Chloranil-Chloroform-Lösung färbt sich beim Schütteln mit der wäßrigen Lösung auf Zusatz von Carbonat schwach bräunlich-violett. — Das Perchlorat ist früher<sup>7)</sup> beschrieben.

1-[ $\beta$ -Phenyl-äthyl]-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1)<sup>8)</sup>: Die Ausbeute ist wesentlich besser als nach früheren Verfahren, wenn man nur 60% der dort verwandten Aldehyd-Menge nimmt: 30% d. Th. nach 3-tägigem Stehen.

1.2-Diphenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1)<sup>9)</sup>: Die Ausbeute ist etwa 4-mal so groß wie früher angegeben, wenn man durch 5-tägiges Stehen unter gelegentlichem Reiben direkt bei 0° krystallisieren läßt. Zur Reinigung eignet sich Ausziehen mit 3—4 Tln. 66-proz. Alkohol bei 40—45°. Trennung in die Diastereomeren gelang nicht. Das Perchlorat bildet Rauten vom Schmp. 160—161°.

Das 1-Anisyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1)<sup>7)</sup> entstand in 20% Ausbeute, statt 30%, wenn statt des Phenacyl- das Methyl-pyridiniumbromid verwandt wurde. — Bei der gleichen Abänderung war die Ausbeute an 1-[*o*-Chlor-phenyl]-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1)<sup>7)</sup> nur 20% statt 70%.

<sup>7)</sup> B. 67, 663 [1934].

<sup>8)</sup> ebenda, S. 664.

<sup>9)</sup> ebenda, S. 666