

455. F. Krollpfeiffer und E. Braun: Über Molekülverbindungen von *N*-Alkyl-pyridiniumpikraten mit Natriumpikrat¹⁾.

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

(Eingegangen am 21. Oktober 1936.)

Bei Abscheidung durch Einwirkung von Alkali auf Phenacylpyridinium-halogenide gebildeter *N*-Alkyl-pyridiniumsalze in Form ihrer Pikrate konnte verschiedentlich neben den normalen Pikraten Bildung höher schmelzender Pikrate beobachtet werden. So wurde bei der Spaltung des 2-Äthylmercapto-5-methyl-phenacyl-pyridinium-bromids²⁾ neben dem Methyl-pyridinium-pikrat vom Schmp. 116—117° ein Pikrat vom Schmp. 205—208° isoliert. Die nähere Untersuchung dieser hochschmelzenden Pikrate durch uns ergab, daß hierin Molekülverbindungen von *N*-Alkyl-pyridiniumpikraten mit Natriumpikrat vom Molekülverhältnis 1:1 vorliegen. Ihre Bildung erfolgt nicht nur bei Fällung von Alkyl-pyridiniumsalz-Lösungen mit Lösungen von Natriumpikrat, sondern auch bei Fällungen mit Pikrinsäure-Lösungen in Gegenwart gelöster Natriumsalze. Auch aus wäßrigen Lösungen von Pyridin-Hydrochlorid fällt wäßrige Pikrinsäure in Gegenwart von Natriumchlorid die entsprechende Molekülverbindung von Pyridin-Pikrat und Natriumpikrat. Nach unseren Beobachtungen hat man in allen Fällen, in denen Alkyl-pyridiniumpikrate in Gegenwart von Natrium-Ionen gefällt werden, mit Bildung von Molekülverbindungen der Pikrate mit Natriumpikrat zu rechnen. Mit besonderem Vorteil wird man aber ihre Bildung für Abscheidung und Nachweis von *N*-Alkyl-pyridiniumsalzen durch Verwendung von Natriumpikrat als Fällungsmittel benutzen, wenn sich die einfachen Pikrate bei Fällung mit Pikrinsäure zunächst ölig ausscheiden und nur durch verlustreiches Umkrystallisieren rein zu erhalten sind. *N*-Benzyl-pyridinium-, *N*-Alkyl-chinolinium- und *N*-Alkyl-isochinolinium-pikrate geben keine Molekülverbindungen mit Natriumpikrat.

Beschreibung der Versuche.

Die Pikrate der durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Pyridin und Alkylbromid gewonnenen Pyridiniumsalze wurden aus alkoholischen Lösungen der Bromide durch Zusatz konz. alkohol. Pikrinsäure-Lösungen gefällt. Hierbei ölig ausfallende Pikrate wusch man unter Dekantieren solange mit Alkohol, bis sie nach Abkühlung mit Kältemischung beim Anreiben erstarrten. Die Molekülverbindungen schieden sich fast quantitativ aus den mit Natriumchlorid versetzten wäßrigen Lösungen der Pyridiniumbromide bei Zusatz wäßr. Pikrinsäure-Lösungen ab. Auch kann man sie aus den wäßr. Pyridiniumsalz-Lösungen mit gesättigter wäßr. Natriumpikrat-Lösung fällen. Umkrystallisiert wurden beide aus Alkohol. Die Pikrate sind in der Regel mehr orangefarben, die Molekülverbindungen mehr citronengelb. Dieser Farbunterschied ist besonders ausgeprägt beim Äthyl-pyridiniumpikrat.

1) Nachtrag zu den Mitteil. von F. Krollpfeiffer u. A. Müller: Über Phenacylpyridiniumverbindungen, B. 66, 739 [1933]; 68, 1169 [1935].

2) B. 66, 741 [1933].

Pyridinpikrat³⁾: Schmp. 165⁰. Molekülverbindung, Zers.-Pkt. 241⁰ nach vorhergehendem Sintern⁴⁾.

0.0882 g Sbst.: 13.5 ccm N (21⁰, 738 mm). — 0.3626 g Sbst.: 0.0449 g Na₂SO₄.
C₁₁H₈O₇N₄, C₈H₂O₇N₃Na. Ber. N 17.5, Na 4.1. Gef. N 17.3, Na 4.0.

Methyl-pyridiniumpikrat⁵⁾: Schmp. 116—117⁰. Molekülverbindung, Schmp. 210—211⁰.

0.1103 g Sbst.: 16.5 ccm N (18⁰, 743 mm). — 0.3375 g Sbst.: 0.0415 g Na₂SO₄.
C₁₃H₁₀O₇N₄, C₈H₂O₇N₃Na. Ber. N 17.1, Na 4.0. Gef. N 17.1, Na 4.0.

Äthyl-pyridiniumpikrat⁶⁾: Schmp. 91—92⁰. Molekülverbindung, Schmp. 186—187⁰.

0.0904 g Sbst.: 13.4 ccm N (22⁰, 736 mm). — 0.2897 g Sbst.: 0.0346 g Na₂SO₄.
C₁₃H₁₂O₇N₄, C₈H₂O₇N₃Na. Ber. N 16.7, Na 3.9. Gef. N 16.6, Na 3.9.

n-Propyl-pyridiniumpikrat: Schmp. 61—62⁰, fällt zunächst ölig.

0.1172 g Sbst.: 16.4 ccm N (18⁰, 745 mm).

C₁₄H₁₄O₇N₄. Ber. N 16.0. Gef. N 16.1.

Molekülverbindung, Schmp. 171—172⁰.

0.1290 g Sbst.: 18.7 ccm N (25⁰, 747 mm). — 0.3163 g Sbst.: 0.0365 g Na₂SO₄.
C₁₄H₁₄O₇N₄, C₈H₂O₇N₃Na. Ber. N 16.3, Na 3.8. Gef. N 16.3, Na 3.7.

i-Propyl-pyridiniumpikrat⁷⁾: Schmp. 99—100⁰, fällt zunächst ölig.

0.1194 g Sbst.: 16.8 ccm N (20⁰, 745 mm).

C₁₄H₁₄O₇N₄. Ber. N 16.0. Gef. N 16.1.

Molekülverbindung, Schmp. 195—196⁰.

0.1390 g Sbst.: 19.9 ccm N (19⁰, 740 mm). — 0.3220 g Sbst.: 0.0380 g Na₂SO₄.
C₁₄H₁₄O₇N₄, C₈H₂O₇N₃Na. Ber. N 16.3, Na 3.8. Gef. N 16.3, Na 3.8.

Benzyl-pyridiniumpikrat⁸⁾: Schmp. 118—119⁰. Äthyl-chinoliniumpikrat⁹⁾, Schmp. 149⁰. Äthyl-isochinoliniumpikrat: Schmp. 179—180⁰.

0.1251 g Sbst.: 16.0 ccm N (20⁰, 744 mm).

C₁₇H₁₄O₇N₄. Ber. N 14.5. Gef. N 14.6.

³⁾ F. Bell, Journ. chem. Soc. London 1931, 609.

⁴⁾ F. Kröhnke u. E. Börner haben kürzlich (B. 69, 2009 [1936]) bei Abscheidung durch Einwirkung von Nitroso-Verbindungen auf Phenacylpyridinium-, chinolinium- und isochinoliniumsalze abgespaltenen Pyridins, Chinolins und Isochinolins aus den Mutterlaugen berechnete Mengen der Pikrate der beiden letzteren isolieren können, während sie neben nur 40—50% Pyridinpikrat ein nicht näher untersuchtes bei etwa 240⁰ schmelzendes Pikrat erhielten. Bei Fällung der Pikrate aus den Natrium-Ionen enthaltenden Mutterlaugen besteht über die Natur des hochschmelzenden Pikrats v. K. u. B. kein Zweifel. Die quantitative Abscheidung des Chinolin- und Isochinolinpikrats war möglich, weil diese mit Natriumpikrat keine Molekülverbindung bilden.

⁵⁾ B. 66, 742 [1933].

⁶⁾ von Wather, Journ. prakt. Chem. [2] 91, 330 [1015].

⁷⁾ B. 68, 1173 [1935] wurde versehentlich Schmp. und Analyse für die Molekülverbindung mit Natriumpikrat wiedergegeben.

⁸⁾ Magidson u. Menschikoff, B. 59, 1210 [1926].

⁹⁾ von Walther, Journ. prakt. Chem. [2] 91, 331 [1915].