

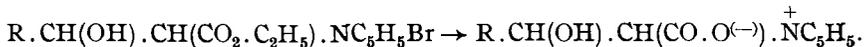
51. Fritz Kröhnke: *Synthese von Pyridiniumäthanolen, IV. Mittel. *)*: **Synthesen mit Carbäthoxymethyl-pyridiniumbromid.**

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

(Eingegangen am 27. Februar 1940.)

In einer größeren Zahl früherer Arbeiten¹⁾ ist der Nachweis geführt worden, daß der Pyridiniumrest stark reaktionsfördernd auf eine N_(Py)-Methylengruppe wirkt. Deren Wasserstoffatome kann man noch beweglicher machen, wenn man sie außerdem mit einer anderen auflockernden Gruppe verbindet. Der so erreichbare Effekt der Auflockerung gibt sich bereits durch bestimmte Farbreaktionen, besonders mit Pikrylchlorid und Chloranil²⁾, kund. Mit diesen reagiert auch, wie schon früher gezeigt wurde³⁾, das Carbäthoxymethyl-pyridiniumbromid, C₅H₅N(Br).CH₂.CO₂.C₂H₅, stark positiv. Seine danach zu erwartende Umsetzung mit Aldehyden bietet einiges Besonderes.

Nach den bisherigen Erfahrungen bei der Kondensation waren Pyridiniumäthanole der allgemeinen Formel R.CH(OH).CH(CO₂.C₂H₅).NC₅H₅Br zu erwarten. Aus dem 2,5-Dichlor-benzaldehyd (R = C₆H₃Cl₂) wird bei vorsichtiger Arbeitsweise ein solches Salz auch erhalten. Aber bereits hier, leichter noch in den anderen untersuchten Fällen, wird unter den Versuchsbedingungen die Carbäthoxygruppe verseift und dann die Carboxylgruppe betainartig an den quartären Stickstoff gebunden:



Diese neuen Äthanolbetaine enthalten zwei asymmetrische C-Atome, doch scheinen die Diastereomeren in recht verschiedenen Mengen zu entstehen.

Es ist schon früher⁴⁾ darauf hingewiesen worden, daß Pyridiniumäthanole der Formel R.CH(OH).CHR'.NC₅H₅X, also solche mit substituierter N_(Py)-Methylengruppe, bereits beim Erhitzen mit Lösungsmitteln leicht rückläufig gespalten werden. Das ist auch bei den neuen Äthanolbetainen sehr ausgeprägt der Fall. Ein Gleichgewicht aber zwischen dem Äthanolbetain und seinen Komponenten liegt in der Lösung nicht vor, denn die thermische Spaltung ergibt neben Aldehyd das sogen. Pyridiniumbetain, C₅H₅N⁺.CH₂.CO.O⁽⁻⁾, das sich nicht oder nur sehr langsam mit Aldehyden umsetzt.

Es kommt noch eine andere Nebenreaktion hinzu, die für die Ausbeuten an Pyridiniumäthanol von Bedeutung ist und die Zahl der verwendbaren Aldehyde einschränkt. Sie besteht in der in alkal. Medium sehr rasch verlaufenden Verseifung der Carbäthoxygruppe vor der Kondensation. Das dabei entstehende Pyridiniumbetain krystallisiert als bisher nicht beschriebene, in Alkohol schwerlösliche Molekülverbindung mit Natriumbromid (1:1) aus, ein Vorgang, der bei langsamer verlaufenden Kondensationen leicht zur Hauptreaktion werden kann. Die Natur des schwerlöslichen Krystallisats

*) III. Mittel. B. **72**, 2000 [1939].

¹⁾ Beispielsweise B. **67**, 656 [1934]; **68**, 1351 [1935]; **69**, 2006 [1936]; **70**, 1114 [1937]; **71**, 2583 [1938].

²⁾ B. **68**, 1182 [1935]; **70**, 1728 [1937].

³⁾ B. **70**, 546 [1937].

⁴⁾ B. **67**, 658 [1934]; **72**, 2003 [1939].

als Molekülverbindung — die übrigens Krystallalkohol enthält — wurde auch durch die Darstellung aus Pyridiniumbetain und Natriumbromid in Alkohol erwiesen.

Positiv ist auch die „Chloranil-Reaktion“ des [Anilino-formyl-methyl]-pyridiniumbromids⁵⁾; während es sich, diesem Befund entsprechend, recht glatt mit Nitrosoarylen umsetzt⁶⁾, läßt sich mit den auch sonst trägeren Aldehyden keine Kondensation bewirken, auch nicht mit dem in den anderen Fällen besonders geeigneten *m*-Nitrobenzaldehyd. Wohl aber erhält man sehr glatt eine Molekülverbindung aus dem Bromid und *m*-Nitrobenzaldehyd im Verhältnis 1:1. Das merkwürdige daran ist, daß die Molekülverbindung nur auf Zusatz von Natronlauge (etwa $\frac{1}{3}$ Mol.) zur alkohol. Lösung der Komponenten zu erhalten ist, während sie, einmal gebildet, sich aus reinem Alkohol umkrystallisieren läßt. Ein ähnlicher Fall ist kürzlich aufgefunden worden⁷⁾. Es könnte sein, daß die für die Bildung der Molekülverbindung verantwortlichen Stellen der beiden Komponenten oder der einen von ihnen erst durch den Alkali-Zusatz die nötige Polarisierung erfahren. Derartige Fälle lassen eine nähere Untersuchung lohnend erscheinen.

Die I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Ludwigs-
hafen, unterstützte die Arbeit in dankenswerter Weise durch Hergabe von Präparaten.

Beschreibung der Versuche.

[β -Oxy- α -carboxy- β -(*m*-nitrophenyl)-äthyl]-pyridiniumbetain.

($C_6H_4 \cdot NO_2$)CH(OH)·CH(CO·O⁻)·NC₅H₅⁺: 1.2 g Carbäthoxymethylpyridiniumbromid (246) und 1 g *m*-Nitrobenzaldehyd ($\frac{1}{3}$ Mol.) in 10 ccm Alkohol werden bei 0° 2-mal mit 0.25 ccm 10-*n*-Natronlauge in je 2.5 ccm Alkohol versetzt. Nach 18 Stdn. haben sich aus der dunkel-rotbraunen Lösung 0.95 g etwas schmierige Krystalle abgeschieden = 63% d. Berechnung. Geschmack bitter; wenig löslich in heißem Alkohol und in Äther, mäßig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Aceton und Chloroform; keine „Chloranil-Reaktion“. Man reinigt durch Einwerfen in 5 Tle. kochendes Wasser und sofortiges Filtrieren mit Tierkohle; zugespitzte Prismen und Zwillinge, die zur Abtrennung von etwas beim Erhitzen abgespaltenem *m*-Nitrobenzaldehyd mit Alkohol und Äther gewaschen werden. Verlust bei 70°: 6.5%, ber. für 1 H₂O; 5.9%. Schmp. unter völliger Zers.: 157°.

C₁₄H₁₃O₃N₂ (288). Ber. C 58.33, H 4.17, N 9.72.

Gef. (getr.) ,, 58.03, ,, 4.43, ,, 9.65.

Beim gleichen Ansatz, aber mit 1 ccm *o*-Chlorbenzaldehyd, wurden aus der sogleich tief-rotbraunen Lösung nach 100 Min. 0.9 g farblose, tonnenförmige und 6-seitige Blättchen abfiltriert, die bromfrei waren. Aus der Mutterlauge kamen nach 3 Tagen noch 0.15 g. Gesamtausbeute 75% der Berechnung. Reaktion gegen Lackmus neutral; ziemlich löslich in kaltem Wasser, unlöslich in heißem Aceton. Reinigung durch kurzes Kochen mit Alkohol, wobei bereits Geruch nach *o*-Chlorbenzaldehyd bemerkbar wurde. Zers. bei 145—147°, vorher verfärbt. Verlust 4%.

C₁₄H₁₂O₃NCl (277.5). Ber. C 60.54, H 4.32. Gef. C 60.48, H 4.61.

⁵⁾ B. 70, 541 [1937].

⁶⁾ B. 72, 527 [1939].

⁷⁾ Molekülverbindung aus Phenacylpyridiniumchlorid und *m*-Nitrobenzaldehyd, B. 72, 2005 [1929].

Das Betain gibt auch nach langem Stehenlassen mit Perchlorsäure keinen Niederschlag. — Das Pikrat, durch Versetzen der konz., wäbr. Lösung mit kalt gesättigter Prikinsäure erhalten, bildet prismatische Nadeln vom Schmp. 119—120°, kaum Verlust.

$C_{20}H_{15}O_10N_4Cl$ (506.5). Ber. N 11.05. Gef. N 11.00.

Versuche mit 2.5-Dichlor-benzaldehyd: 3 g Carbäthoxy-methyl-pyridiniumbromid und 3 g 2.5-Dichlor-benzaldehyd in 30 ccm absol. Alkohol werden bei 0° mit 0.6 ccm 10-n. Natronlauge (etwa $\frac{1}{2}$ Mol.) versetzt; nach 40 Min., rascher nach dem Animpfen, beginnt reichliche Krystallisation. Ausbeute nach 90 Min. 2.5 g = etwa 50% der Berechnung. Die weiteren Krystallisationen sind bromärmer. Reinigen durch kurzes Kochen mit 6 Tln. Alkohol, unter Zugabe einiger Tropfen *n*-HBr: kleine Blättchen vom Schmp. 148° unter Gasentwicklung, vorher sintern. Kein Verlust; mäßig löslich in kaltem Wasser.

Äthanol-bromid $C_{16}H_{16}O_8N_2Cl_2Br$ (421). Ber. C 45.60, H 3.80, N 3.32.
Gef. „ 45.46, „ 3.86, „ 3.32.

Gibt man zu obigem Ansatz 0.9 statt 0.6 ccm Natronlauge und läßt 2—3 Tage ohne zu reiben bei Zimmertemperatur stehen, so erhält man 0.8 g Betain in Täfelchen, die bei 65° etwa 2% verlieren. Aus 50-proz. Alkohol mit wenig *n*-NaOH: Nadeln und zweigförmige Krystalle; ab 140° unter Verfärbung und Zers. schmelzend.

Betain $C_{14}H_{11}O_3NCl_2$ (321). Ber. C 53.84, H 3.52, N 4.49.
Gef. „ 53.40, „ 3.80, „ 4.60.

Aus Carbäthoxymethyl-pyridiniumbromid in 10 Tln. absol. Alkohol erhält man mit 1 Äquivalent 10-n. Natronlauge bei 0° feine Nadeln der Molekülverbindung aus Pyridiniumbetain + Natriumbromid 1:1; man reinigt unter beträchtlichem Verlust aus 6 Tln. absol. Alkohol. Verlust im Vak. bis schließlich 65° etwa 20%. Wenig löslich in kaltem Alkohol, spielend löslich in kaltem Wasser. Geschmack salzig, kaum bitter. Schmp. (Vak.) 110°.

$C_7H_7O_2N + NaBr$ (240). Ber. C 35.00, H 2.91, N 5.83.
Gef. „ 35.30, „ 3.50, „ 5.66.

Diese Molekülverbindung entsteht auch aus 1.5 g Pyridiniumbetain in 35 ccm absol. Alkohol mit 1.03 g Natriumbromid in 35 ccm gewöhnl. Alkohol durch Zusammengeben der kochenden Lösungen. — Mit gesättigter Pikrinsäurelösung erhält man kurze, derbe Prismen des Carboxymethyl-pyridiniumpikrats vom Schmp. und Mischschmp. 143—144°.

Molekülverbindung aus [Anilino-formyl-methyl]-pyridiniumbromid und *m*-Nitrobenzaldehyd: aus 1 g des Bromids in 11 ccm 90-proz. Alkohol und 1 g Aldehyd bei 0° mit 1 ccm *n*-NaOH. Beim Reiben erscheinen sofort 6-seitige Blättchen; Ausb. nach 30 Min. 1.4 g = 93% der Berechnung. Die Mutterlauge ist tief dunkelrot. Aus 30 Tln. Alkohol erhält man Blättchen vom Schmp. 158—159°. Kaum Verlust bei 20°.

$C_{20}H_{18}O_4N_3Br$ (444). Ber. C 54.05, H 4.05, Br 18.02.
Gef. „ 54.08, „ 4.50, „ 18.20.

Durch mehrstdg. Schütteln mit Natriumperchloratlösung + Chloroform wird teilweise Zersetzung erreicht (Schmp. u. Mischschmp. des *m*-Nitrobenzaldehyds).