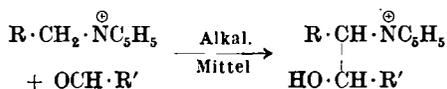


56. Fritz Kröhnke: Synthese von Pyridinium-äthanolen, V. Mitteil.*): Bildung und Spaltung der Kondensationsprodukte aus Nitrobenzyl-pyridinium-Salzen und Aldehyden

[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden]
(Eingegangen am 27. Dezember 1950)

Die Pyridinium-äthanole aus (subst.) Benzylpyridinium-Salzen und aromatischen Aldehyden werden besonders leicht rückläufig gespalten; in alkalisch-alkoholischer Lösung stehen sie im Gleichgewicht mit den Komponenten, das sich aber meistens weitgehend zugunsten der Pyridinium-äthanole verschieben läßt. Deren Acyl-Derivate sind beständiger; beim Erhitzen und unter dem Einfluß alkalischer Mittel gehen sie in *N*-Vinyl-pyridinium-Salze über. Es wird der Einfluß der Stellung von Nitro-Gruppen auf die Fähigkeit zur aldolartigen Kondensation erörtert.

Man kann die Reaktionsfähigkeit einer mit dem Pyridinium-Stickstoff verknüpften Methylene-Gruppe benutzen, um sie mit Aldehyden zu „Pyridinium-äthanole“ genannten Verbindungen umzusetzen¹⁾:



Solche aldolartigen Kondensationen wurden in alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung mit Hilfe von Alkalihydroxyd, Piperidin oder Diäthylamin ausgeführt.

Aus Salzen vom Typ des *o*-, *m*- und *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromids werden bei der Kondensation mit den Mononitro-benzaldehyden meistens mit besonderer Leichtigkeit Pyridinium-äthanole erhalten²⁾. Da man aus ihnen entweder thermisch oder etwa durch Schütteln mit Chloroform + Alkalicarbonat das Ausgangssalz zurückgewinnen kann, so schien es zeitweise, daß es sich in Wirklichkeit hier um Molekül-Verbindungen handele, zumal auch die andere Komponente, der Aldehyd, mit Fuchsinschwefliger Säure, wenn gleich langsam, nachweisbar war.

Die Konstitution der Verbindungen aus Nitrobenzyl-pyridinium-Salzen und Nitrobenzaldehyden als die wahrer Pyridinium-äthanole gemäß Formel I konnte nun aber sicher bewiesen werden: die zunächst erhaltenen Bromide ließen sich bei vorsichtigem Arbeiten in Perchlorate und Pikrate überführen, die nicht die der Ausgangssalze waren. Vor allem aber gelang die Acylierung und damit der Nachweis der durch die Aldolkondensation entstandenen OH-Gruppe.

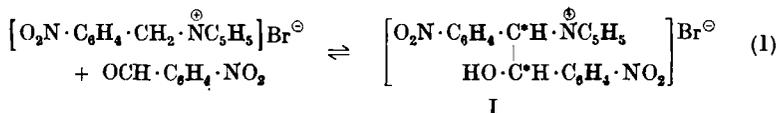
Es ist also das Besondere der in Rede stehenden Klasse von Pyridinium-äthanolen, daß sie leichter als die bisher bekannten rückläufig in die Kom-

*) IV. Mitteil.: B. 78, 310 [1940].

¹⁾ F. Kröhnke, B. 66, 607 [1933], 67, 656 [1934], 68, 1351 [1935], 72, 2000 [1939], 78, 310 [1940], Dtsch. Reichs-Pat. 641 270, 641 271, 641 475 vom 26. 1. 1936.

²⁾ Erstes beschriebenes Beispiel: *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumchlorid + *m*-Nitro-benzaldehyd, Ausb. 90% d.Th. (F. Kröhnke, B. 72, 2007 [1939]).

ponenten spaltbar sind. In alkalisch-alkoholischer Lösung stellt sich offenbar ein Gleichgewicht (1) ein:



Auf die Neigung zur rückläufigen Spaltung bei Pyridinium-äthanolen ist schon öfter hingewiesen worden³⁾, auch darauf, daß sie besonders ausgeprägt ist bei solchen der Formel $[\text{R} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHR}' \cdot \overset{\ominus}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5]^\oplus \text{Hlg}^\ominus$, wie sie hier vorliegen, also bei substituierter Methylengruppe. Ganz Entsprechendes gilt, wie früher an vielen, verschiedenen Beispielen gezeigt und begründet worden ist⁴⁾, für die zugehörigen Ketone $[\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHR}' \cdot \overset{\ominus}{\text{N}}\text{C}_5\text{H}_5]^\oplus \text{Hlg}^\ominus$; auch sie werden viel leichter als die Salze mit unsubstituierter Methylengruppe gespalten.

Aus den drei Nitrobenzyl-pyridinium-Salzen und den drei Mononitro-benzaldehyden können 9 Pyridinium-äthanole (ohne Berücksichtigung der Diastereomeren) entstehen. Man kann die Ergebnisse bei den neun im Versuchsteil behandelten Kondensationsversuchen durch Zahlengrößen illustrieren. Bezeichnet man auf Grund der Versuchsergebnisse die Reaktionsneigung von *o*-, *m*- und *p*-Nitro-benzyl-pyridinium-Salz jeweils durch die Inkremente +4, +5 und +9 und die von *o*-, *m*- und *p*-Nitro-benzaldehyd durch die Inkremente -2, ±0 und -4, so erhält man für die 9 möglichen Äthanole die folgenden Zahlen:

$o/o^5) + 2$	$m/o + 3$	$p/o + 7$
$o/m + 4$	$m/m + 5$	$p/m + 9$
$o/p \pm 0$	$m/p + 1$	$p/p + 5.$

Diese Zahlengrößen entsprechen etwa den gewonnenen Ausbeuten. Sie lassen die bevorzugte Stellung der *p*-Nitro-Salze hervortreten und sie zeigen, in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß sich aus dem *o*-Nitro-Salz mit *p*-Nitro-benzaldehyd kein Reaktionsprodukt gewinnen läßt (±0). Das Pyridinium-äthanol *m/p* (+1) konnte nicht als solches isoliert werden, wohl aber, in mäßiger Ausbeute, das Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid darauf. Alle übrigen 7 Kondensationsprodukte wurden in verschiedenen, aber hinreichend langen Zeiten in schließlich guten Ausbeuten (67–93%) erhalten.

Die oben eingesetzten Zahlenwerte und ihre Beziehung zu den Ausbeuten stellen zunächst nur ein empirisches Schema dar. Würden die erzielten Ausbeuten den Gleichgewichts-Konzentrationen der Addukte – bei den großen Reaktionsgeschwindigkeiten und den langen Reaktionszeiten kommt es wohl immer zur Einstellung des Gleichgewichts – entsprechen, dann träten die Inkrement-Summen in Beziehung zu den freien Energien der Kondensationsreaktionen. Es ist allerdings anzunehmen, daß sich in den Ausbeutezahlen auch noch Verhältnisse der Löslichkeiten von Nitrobenzyl-pyridinium-Salz und seinem Aldehyd-Addukt, vielleicht auch unterschiedliche Kristallisationsgeschwindigkeiten, Übersättigungen und dergl. geltend machen. So liefert z.B. *o*-Nitro-benzaldehyd mit *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumchlorid 80% Ausbeute an Kondensationsprodukt, das sehr viel schwerer lösliche Bromid dagegen kristallisiert unter sonst gleichen Bedingungen aus, so daß sich mit ihm keine Kondensation erreichen läßt. Für den Zusammenhang von Gleichgewichtslage und Ausbeute im oben erläuterten Sinne spricht immerhin die Tatsache, daß die Kondensation der Komponenten unter den Bedingungen der Perkinischen Synthese, die zu *N*-Vinyl-pyridinium-Salzen führt⁶⁾, der obigen Aufstellung ähnliche Ausbeutezahlen ergibt.

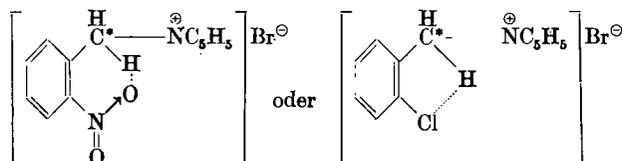
³⁾ F. Kröhnke, B. 67, 658 [1934], 72, 2003 [1939], 78, 310 [1940].

⁴⁾ F. Kröhnke u. W. Heffe, B. 70, 864 [1937].

⁵⁾ Es bedeutet z.B. *o/o*: ortho-substituiertes Salz/ortho-substituierter Aldehyd.

⁶⁾ Hierüber wird in einer folgenden Arbeit eingehend berichtet.

Der Addition der Aldehydmolekel geht eine Protonablösung seitens des Pyridinium-Salzes voraus. Die reaktionsfähige Methylene-Gruppe der Nitrobenzyl-pyridinium-Salze wird von ihren beiden Substituenten kräftig acidifiziert. Der Pyridinium-Rest polarisiert die CH-Bindung durch „induktiven Effekt“⁷⁾ und stabilisiert das bei der Protonablösung entstehende Anion durch mesomeren Effekt. Die gleichen Wirkungen haben die *p*- und *o*-ständige Nitro-Gruppe im Nitrophenyl-Rest, und so mag sich die auffallend größere Kondensationsbereitschaft des *p*-Nitrobenzyl-pyridinium-Ions im Vergleich mit der *m*-Verbindung erklären, die nur durch den induktiven Effekt sich an der Negativierung des Methylens beteiligt. In der festgestellten, geringeren Reaktivität der *o*-Verbindung bzw. der für das Addukt ungünstigeren Lage des Gleichgewichts (1) darf man wohl nicht das Wirken des sterischen Faktors erblicken, denn *o*-Chlor- und *o*-Brom-, nicht aber [2,6-Dichlorbenzyl]-pyridinium-Salze reagieren mit Aldehyden. Die stets sehr ausgesprochen hervortretende Behinderung einer reaktionsfähigen CH₂-Gruppe in *o*-substituierten Benzyl-Verbindungen läßt sich verständlich machen, wenn man eine Chelat-Bindung zwischen einem H des Methylens und dem *o*-Substituenten annimmt:



Sie macht das C-Atom praktisch zu einem tertiären, und außerdem wird die Wahrscheinlichkeit eines erfolgreichen Molekülstoßes verringert. Der Ortho-Effekt der Nitro-Gruppe äußert sich auch in der Additionsgeschwindigkeit der Nitrobenzylbromide an Pyridin und Isochinolin, viel stärker noch an Chinolin⁸⁾. Halogen- und Cyan-Substituenten im Phenylkern der Benzyl-Gruppe begünstigen übrigens die Bildung der Addukte mit Aldehyden und Nitroso-Verbindungen in alkalischem Medium.

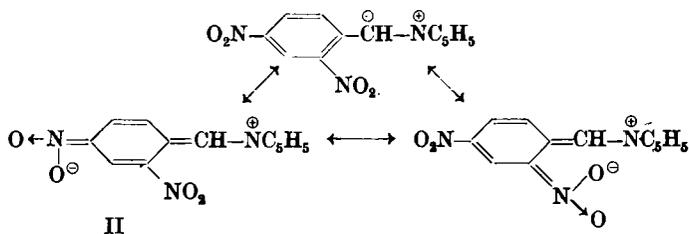
[2,4-Dinitrobenzyl]-pyridiniumbromid verbindet sich in alkalischer Lösung nicht mit aromatischen Aldehyden, obwohl hier zweifellos der Säurecharakter der Methylene-Gruppe erheblich verstärkt ist. Durch den mesomeren Effekt der beiden Nitrogruppen erreicht die Resonanz-Stabilisierung des Anions ein solches Ausmaß, daß das entstehende Carbeniat-Zwitterion⁹⁾ – die dunkelblaue Verbindung konnte in luftbeständigen Kristallen

⁷⁾ Die Elektronegativität des Stickstoffatoms, d.h. seine Fähigkeit, innerhalb des Molekularverbandes Elektronen anzuziehen, nimmt bekanntlich mit der Erlangung einer positiven Formalladung zu.

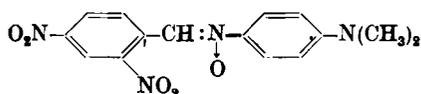
⁸⁾ F. Kröhnke, B. 83, 49 [1950]; *o*-Nitrobenzyl-chinoliniumbromid konnte nicht erhalten werden.

⁹⁾ F. Kröhnke u. H. Schmeiss, B. 72, 443 [1939]; es läßt sich glatt in das farblose Salz zurückführen. Das entsprechende, ebenfalls tiefblaue Isochinolinium-betaïn ist viel unbeständig (s. Versuchsteil).

gewonnen und analysiert werden – seine Additionsbereitschaft gegenüber Aldehyden eingebüßt hat¹⁰⁾.

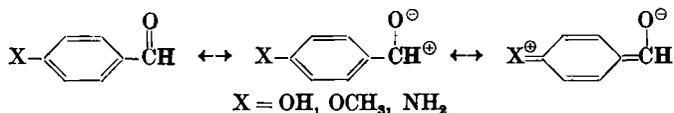


Wohl aber findet mit Nitroso-dimethylanilin nach dem für solche Verbindungen charakteristischen Mechanismus¹¹⁾ unter Abspaltung von Pyridin die Bildung des Nitrons¹²⁾ statt:



Die Mononitro-Salze reagieren mit Nitrosoaryl entsprechend, langsamer dagegen die Halogen-benzyl-pyridinium-Salze. Es scheint, daß die Geschwindigkeit des Farbumschlages mit Nitroso-dimethylanilin nach Alkali-Zugabe die Reaktionsfähigkeit des substituierten Benzyl-pyridinium-Salzes abschätzen läßt¹³⁾. Amino-, Oxy- und Methoxy-Substituenten in der Benzyl-Gruppe erschweren oder verhindern verständlicherweise die Ablösbarkeit des Protons in CH₂.

Recht klar ist der Einfluß der Struktur der Aldehyd-Komponente auf die Lage des Gleichgewichts (1) (S. 389). Alle Faktoren, die den ungesättigten Charakter der Carbonyl-Gruppe vermindern, verkleinern tatsächlich die Ausbeute an Pyridinium-äthanol, d. h. stabilisieren die Carbonyl-Verbindung relativ zum Additionsprodukt. Nitro- und Halogen-benzaldehyde liefern Pyridinium-äthanoole, Oxy-, Methoxy- und Aminobenzaldehyde dagegen nicht oder nur unter bestimmten Bedingungen. Der ungesättigte Charakter einer Carbonyl-Gruppe entspricht dem „Gewicht“, mit dem die aufgerichtete Grenzformel, die Sextett-Struktur, am Grundzustand teilhat. Die genannten reaktions-trägen Aldehyde enthalten nun sämtlich einen Substituenten erster Ordnung, dessen starker, mesomerer Effekt das Auftreten einer energetisch begünstigteren, zwitterionischen Grenzformel bedingt, wodurch also die Bedeutung der „normalen“, aufgerichteten Struktur vermindert wird:

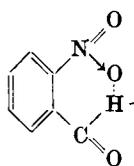


¹⁰⁾ Eine entsprechende Erklärung dürfte für eine von R. Merck kürzlich (Bull. Soc. chim. Belg. 58, 460/71 [1949]) mitgeteilte Beobachtung zutreffen, wonach sich 2,4-Dinitrophenylacetonitril i. Ggw. von Piperidin viel langsamer mit Aldehyden umsetzt als *p*-Nitrophenylacetonitril und Acetonitril.

¹¹⁾ Z. B. F. Kröhnke, B. 72, 528 [1939]; vergl. dazu B. 88, 254, Fußn. 3) [1950].

¹²⁾ F. Barrow, E. D. Griffith u. E. Bloom, Journ. chem. Soc. London 121, 1713 [1922]; F. Kröhnke, B. 72, 441, 443 [1939]. ¹³⁾ F. Kröhnke, B. 88, 52 [1950].

Ein sterischer Effekt macht sich beim *o*-Nitro-benzaldehyd nicht bemerkbar, dieser erscheint vielmehr ungesättigter, also additionsbereiter als das *p*-Isomere. Die Neigung, ein Proton aldolartig zu binden, könnte durch Chelat-Bindung des Aldehyd-H-Atoms vergrößert sein (s. nebenstehende Formel; „sterische Förderung“).

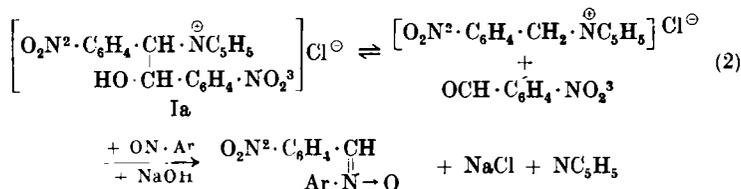


Die Beständigkeit der Pyridinium-äthanole aus (subst.) Benzyl-pyridinium-Salzen ist von Fall zu Fall beträchtlich verschieden. Es gibt solche, die schon durch kaltes Methanol vollständig in die Komponenten gespalten werden, während

andere sich -- meist am besten aus Eisessig -- umkristallisieren lassen.

Schon an den Pyridinium-äthanolen aus Benzyl-pyridinium-Salzen mit nicht substituierter Benzyl-Gruppe war es aufgefallen, daß sie positive (rote) Pikrylchlorid-Reaktion¹⁴⁾ zeigen, während die Pyridinium-äthanole aus Phenacyl-pyridinium-Salzen, im Gegensatz zu den Ausgangssalzen, die Farbreaktion nicht geben. Bei den Pyridinium-äthanolen aus Nitrobenzyl-pyridinium-Verbindungen ist das noch stärker der Fall. Sie zeigen beim Schütteln mit Pikrylchlorid + Chloroform sofort eine tiefe Färbung des Chloroforms -- meist die gleiche wie die Ausgangssalze -- und zwar schon beim Schütteln mit $2n$ Alkalicarbonat-Lösung, womit die Ausgangsstoffe nur langsam positiv reagieren, schnell und intensiv erst nach Zusatz von Natronlauge. Der Unterschied ist so charakteristisch, daß er einen gültigen Schluß erlaubt über das Eintreten oder Ausbleiben der Kondensations-Reaktion. Die Acyl-Derivate zeigen die Pikrylchlorid-Reaktion nicht mehr bzw. erst nach Maßgabe der langsam verlaufenden Verseifung.

Die positive Farbreaktion der Pyridinium-äthanole $[R \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHR}' \cdot \text{NC}_5\text{H}_5]^{\oplus} \text{X}^{\ominus}$ mit Pikrylchlorid legte den Versuch nahe, sie mit Nitroso-dimethylanilin umzusetzen. Es wirkt auf Ia unter dem Einfluß von Alkali glatt ein, doch erweist sich das entstehende Nitron (aus Ia) als identisch mit dem, das auch aus *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumchlorid erhalten wird, nämlich dem des *o*-Nitro-benzaldehyds¹⁵⁾. Es wird also dabei die eine Zerfallskomponente, das *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumchlorid, aus dem Gleichgewicht (2) durch die Umsetzung entfernt, bis das Pyridinium-äthanol zerfallen ist:

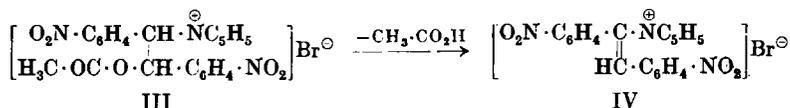


Die Methin-Gruppe des Pyridinium-äthanols I ließ sich mit Nitroso-dimethylanilin auch bei tiefer Temperatur und mit Diäthylamin nicht unmittelbar umsetzen, so daß die Ursache der positiven Pikrylchlorid-Reaktion vorerst unbekannt bleibt.

¹⁴⁾ F. Kröhnke, B. 68, 1182 [1935]; F. Kröhnke u. H. Schmeiss, B. 70, 1728 [1937].

¹⁵⁾ B. 71, 2583 usw. [1938].

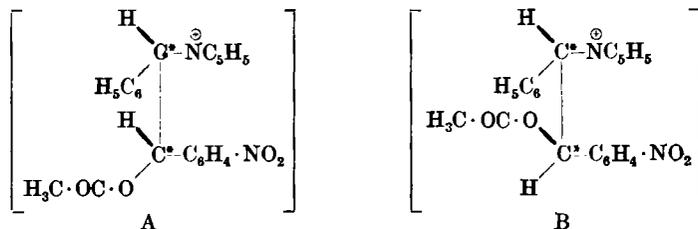
Man kann aus den so labilen Pyridinium-äthanolen des hier behandelten Typs nicht unmittelbar Wasser abspalten zu den entsprechenden Äthylen-Verbindungen¹⁶⁾; diese entstehen aber aus ihren Acyl-Derivaten (Typ III) thermisch oder unter dem Einfluß milder, alkalischer Mittel:



Man gelangt so zu „*N*-Vinyl-pyridinium“-Salzen des Typs IV, für die eine folgende Arbeit eine ergiebige Methode der Darstellung beschreibt, die unmittelbar von den Komponenten ausgeht, so daß die Pyridinium-äthano-le nicht isoliert zu werden brauchen.

Das Pyridinium-äthanol aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *o*-Nitro-benzaldehyd (Salz *p/o*⁵⁾) geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid vollständig in das entsprechende *N*-Vinyl-pyridinium-Salz über, das Salz *p/p* bereits beim kurzen Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad, ja schon in der Kälte mit Essigsäureanhydrid + Pyridin. Dagegen geben die Salze *o/m* und *m/m* mit kochendem Essigsäureanhydrid ausschließlich die Acetyl-Derivate, die erst nach Zusatz etwa von Kaliumacetat Essigsäure abspalten. Aus dem Salz *m/o* entsteht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Gemisch aus Acetyl-Derivat und *N*-Vinyl-pyridinium-Salz (Hauptprodukt).

Die unterschiedliche Abspaltungsneigung ist vielleicht auf verschiedene, sterische Anordnung an jeweils einem der beiden asymmetrischen C-Atome zurückzuführen: nur eine der beiden möglichen Anordnungen A und B bedingt leichte Abspaltung der Säure, wobei infolge des polaren Charakters der beteiligten Gruppen eine gewisse, räumliche Fixierung anzunehmen ist:

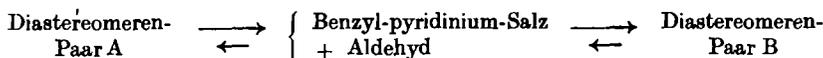


(Die Formeln A und B vertreten jeweils ein Antipoden-Paar)

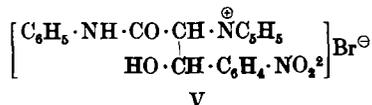
Die beiden Kohlenstoff-Atome C* in A und B werden erst durch die Kondensations-Reaktion asymmetrisch. Es wurde aber bisher in keinem Fall das

¹⁶⁾ Die entstehenden Verbindungen sollen hier und in den folgenden Arbeiten allgemein *N*-Vinyl-pyridinium- bzw. *N*-Vinyl-cyclammonium-Salze genannt werden; in besonderen Fällen werden sie als α - bzw. ω -substituierte Styrole aufgefaßt, wobei der Benzyl-Rest des Ausgangssalzes — nicht der des eingeführten Aldehyds — den Phenyl-Rest des der Bezeichnung zugrunde liegenden Styrols liefern soll. Soweit lediglich die Wasserabspaltung aus dem Äthanol ($-\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2 \rightarrow -\text{CH}:\text{CH}-$) oder sterische Verhältnisse behandelt werden, wird im allgemeinen von „Äthylenen“ bzw. „Äthylen-Verbindungen“ gesprochen.

Vorliegen von Diastereomeren-Paaren sicher festgestellt, vielmehr entstand anscheinend immer nur eines der beiden möglichen Diastereoisomeren in einer Ausbeute von bis 90% d. Theorie. Da für jedes der Diastereomeren-Paare die Lage des Gleichgewichts³⁾ mit den Komponenten zweifellos verschieden ist, erscheint die Begünstigung jeweils eines Diastereomeren verständlich.



Mit den hier behandelten Pyridinium-äthanolen hat in der Entstehungsweise und in den Eigenschaften große Ähnlichkeit die früher aus Anilinoformylmethyl-pyridiniumbromid mit *m*-Nitro-benzaldehyd erhaltene, vermeintliche Molekül-Verbindung¹⁷⁾. Die Nachprüfung hat jetzt ergeben, daß es sich hier ebenfalls um ein Pyridinium-äthanol handelt (V), wie die Darstellung des Acetyl-Derivates beweist. Auch die Verbindung V zeigt intensive Pikrylchlorid-Reaktion, und zwar im Gegensatz zum Ausgangsstoff bereits nach Zusatz von $2n \text{ Na}_2\text{CO}_3$.



Den Herren Proff. R. Huisgen und A. Lüttringhaus danke ich herzlich für fördernde Diskussionen und Anregungen.

Beschreibung der Versuche

Die im folgenden beschriebenen Verbindungen wurden in der Trockenpistole über Diphosphorpentoxyd bei den jeweils angegebenen Temperaturen getrocknet. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Pyridinium-äthanol aus *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumchlorid und *o*-Nitrobenzaldehyd, [β -Oxy- α - β -bis-(*o*-nitro-phenyl)-äthyl]-pyridiniumchlorid (I, *o/o*, Cl statt Br): Aus 0.5 g Salz (Monohydrat) und 0.5 g Aldehyd in 5 ccm Alkohol erhält man mit 0.15 ccm Diäthylamin in 12 Stdn. bei 0° 0.6 g schmale, farblose Prismen (80% d. Th.) von I., Schmp. 192° nach Auskochen mit 10 Tln. Alkohol; kein Verlust beim Trocknen bis 80°. Pikrylchlorid-Reaktion¹⁴⁾: schon beim Schütteln unter Zusatz von $2n \text{ K}_2\text{CO}_3$ wird das Chloroform empfindlich rot, dann grün.

$[\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_3] \text{Cl}$ (401.8) Ber. C 56.79 H 4.01 N 10.46 Gef. C 56.66 H 4.22 N 10.12

Wenig löslich in Wasser und nahezu unlöslich in Aceton, leicht löslich in einem Aceton-Wasser-Gemisch; das gleiche Verhalten zeigen die anderen, unten beschriebenen Kondensationsprodukte. Umkristallisieren aus Eisessig ist, wie auch zumeist bei den folgenden Verbindungen, ohne Zersetzung möglich, während andere heiße Lösungsmittel häufig Zersetzung bewirken.

Perchlorat: Man löst das vorstehend beschriebene Pyridinium-äthanol in einem Aceton-Wasser-Gemisch (2 : 1) in der Kälte und gibt bei 0° $n \text{ HClO}_4$ hinzu: vielfach verwachsene Blättchen. Schmp. bei 213°(*) (herabgelaufen, nach Sintern); kein Verlust beim Trocknen bei 20°.

$[\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_3] \text{ClO}_4$ (465.8) Ber. C 48.99 H 3.46 N 9.02 Gef. (*) C 48.68 H 3.49 N 9.31

Die Substanz wird im Glasröhrchen am Tageslicht in 14 Tagen gelb, beim Erwärmen sintert sie bald und ist bei 220° vollständig geschmolzen. Aus *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumchlorid konnte mit 2,4-Dinitro-benzaldehyd kein Pyridinium-äthanol erhalten werden.

¹⁷⁾ F. Kröhnke, B. 73, 312 [1940].

Das Pyridinium-äthanol aus *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumchlorid und *m*-Nitro-benzaldehyd (Ia) ist bereits beschrieben²⁾. Impft man den Ansatz sogleich an, so ist die Ausbeute bei 0° nahezu 100%. Die „Chloranil-Reaktion“¹⁴⁾ gelingt, wie die „Pikrylchlorid-Reaktion“¹⁴⁾, bereits mit 2 *n* Na₂CO₃; Chloroform zuerst violettbraun, dann braun.

Einwirkung von Nitroso-dimethylanilin auf Ia: Man löst 0.4 g des Pyridinium-äthanols Ia in 6 ccm Wasser + 3 ccm Alkohol in gelinder Wärme und gibt 170 mg Nitroso-dimethylanilin in 2 ccm Aceton hinzu, dann 0.62 ccm 2 *n* NaOH in etwas Alkohol. Es entsteht rasch eine braunrote Färbung, und bei 0° fallen 0.2 g + 0.04 g gebogene, schmale, orange Blättchen (71% d.Th.) aus. Das *o*-Nitro-benzaldehyd-*p*-dimethylamino-phenyl-nitron schmilzt aus Essigester bei 118°¹⁸⁾. Die Spaltung mit 2 *n* H₂SO₄ in der Kälte liefert *o*-Nitro-benzaldehyd; Schmp. und Misch-Schmp. 43° (aus Äther). Nitroso-diäthylanilin liefert, mit Diäthylamin als Kondensationsmittel, gelbe Nadeln des entsprechenden *o*-Nitro-benzaldehyd-*p*-diäthylamino-phenyl-nitrons vom Schmp. 112–114°.

Das Acetyl-Derivat des Pyridinium-äthanols (Typ III) wird durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid und Fällen mit Äther in einer Ausbeute von 70% d.Th. erhalten. Aus reichlich Alkohol fallen mit Äther warzenförmige Kristalle vom Schmp. 159–160°. Verlust beim Trocknen bei 100° nicht schnell 4.3% und weniger; ber. für 1 H₂O 3.9%.

[C₂₁H₁₈O₆N₃] Cl + H₂O (461.5) Ber. C 54.65 H 4.37 N 9.11

Gef. C 54.21 H 4.69 N 8.98 (n. Wiederaufnahme des Kristallwassers)

Die Pikrylchlorid-Reaktion¹⁴⁾ ist erst nach längerem Schütteln (Verseifung) positiv (blau).

Das Perchlorat daraus ist mikrokristallin; beim Trocknen bei 100° verliert es nicht an Gewicht, wird aber gelblich. Der Schmp. liegt danach bei 198–200°.

[C₂₁H₁₈O₆N₃] ClO₄ (507.8) Ber. C 49.64 H 3.57 N 8.27 Gef. C 49.06 H 3.63 N 8.18

Die Darstellung des Pyridinium-äthanols aus *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid + *p*-Nitro-benzaldehyd gelang in zahlreichen Versuchen nicht.

Pyridinium-äthanol aus *m*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid + *o*-Nitro-benzaldehyd (I, *m/o*): 2.5 g *m*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und 2.5 g *o*-Nitro-benzaldehyd in 25 ccm Alkohol werden bei gelinder Wärme mit 0.4 ccm Diäthylamin versetzt; man läßt langsam abkühlen, impft nach Möglichkeit an und hält 70 Stdn. bei etwa +3°; danach sind 2.07 g ausgefallen, die Mutterlauge gibt nach Zusatz weiterer 0.4 ccm Diäthylamin nach 7 Tagen bei +3° noch 0.4 g. Gesamtausbeute 67% d.Th. (Hydrat!). Aus Eisessig erscheinen kleine Prismen vom Schmp. 195°, vorher sintend (getrocknete Subst.). Beim Trocknen bei 20° bis schließlich 60° verliert die Verbindung 4.5%, die an der Luft nicht wieder aufgenommen werden; für ein Monohydrat berechnen sich 3.9%.

[C₁₉H₁₆O₅N₃] Br (446.2) Ber. C 51.13 H 3.64 N 9.42

Gef. C 51.18 H 3.70 N 9.16 (getr. Subst.)

Pikrylchlorid-Reaktion, unter Zusatz von 2 *n* K₂CO₃: sofort tief rotbraun, dann grün. Die Chloranil-Reaktion gleicht ganz der des *o/m*-Derivates.

Durch 1½ stdg. Rückkochen des Salzes mit Essigsäureanhydrid erhält man ein Gemisch aus Acetyl-Derivat und der Äthylenverbindung vom Typ IV. Diese kann man analysenrein bei Zusatz von Kaliumacetat oder aber durch ½ stdg. Kochen mit Propionsäureanhydrid erhalten; gelbliche Mikrokristalle, die beim Trocknen bei 60° nicht an Gewicht verlieren; Schmp. 242–245°.

[C₁₉H₁₄O₄N₃] Br (428.2) Ber. N 9.81 Gef. N 9.72

Pyridinium-äthanol aus *m*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *m*-Nitro-benzaldehyd (I, *m/m*): 0.5 g des Bromids und 0.5 g *m*-Nitro-benzaldehyd in 5 ccm

¹⁸⁾ B. 71, 2589 [1938] (Nitrone II): Schmp. 134.5°. Die Nacharbeitung ergab auch nach dieser Vorschrift ein Nitron vom Schmp. 118°; das Entstehen der höherschmelzenden Verbindung bedarf noch der Aufklärung.

Alkohol versetzt man bei 20° mit 0.2 ccm Diäthylamin und impft an. Nach 2 Tagen haben sich bei 0° 0.5 g Kristalle abgeschieden, nach weiteren 5 Tagen noch 0.14 g; Gesamtausb. 0.64 g (86.5% d.Th.) (Hydrat). Umkristallisieren aus etwa 6 Tln. Eisessig scheint teilweise Zersetzung zu bewirken. Schmp. des Rohprodukts 155°, nach Sintern. Kein Verlust beim Trocknen bei 20°, in einem anderen Fall 4.1%; ber. für 1 H₂O 3.9%.

[C₁₉H₁₆O₅N₃] Br (446.2) Ber. C 51.13 H 3.64 N 9.42

Gef. C 51.46 H 3.83 N 9.36 (getr. Sbst.)

Die Pikrylchlorid-Reaktion unter Zusatz von Kaliumcarbonat ist tiefbraun, später tiefgrün. Die Substanz ist lichtempfindlich.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid führt zur Äthylenverbindung vom Typ IV: Nach 1/2 stdg. Kochen von 0.5 g mit Acetanhydrid fällt Äther 0.22 g kleine Prismen, die keine Pikrylchlorid-Reaktion mehr zeigen; Schmp. 278°. Beim Trocknen bei 60° verliert das Produkt nicht an Gewicht, aus Wasser kommt dagegen ein Hydrat.

[C₁₉H₁₄O₄N₃] Br (428.2) Ber. C 53.29 H 3.29 N 9.81 Gef. C 53.40 H 3.44 N 9.76

Die Darstellung des Pyridinium-äthanols aus *m*-Nitro-benzyl-pyridinium-bromid und *p*-Nitro-benzaldehyd¹⁹⁾ gelingt unter verschiedenen Bedingungen nicht. Kocht man aber 0.3 g Bromid mit 1.2 g (8 mM) Aldehyd in 5 ccm Alkohol + 4 ccm Methanol unter Zusatz von 0.2 ccm Diäthylamin 1/2 Stde. unter Rückfluß, danach noch 1/2 Stde. mit weiteren 0.1 ccm Diäthylamin, gibt Äther hinzu und läßt 10 Tage bei 0° stehen, so erhält man eine schmierige Fällung, die schon bei Zusatz von Kaliumcarbonat-Lösung intensive Pikrylchlorid-Reaktion zeigt. Sie wird mit 3 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. rückgekocht und der Rückstand nach Vertreiben des Anhydrids in Alkohol aufgenommen und mit Äther gefällt; 125 mg kleine Blättchen, die keine Pikrylchlorid-Reaktion mehr zeigen. Es liegt die noch nicht ganz reine Äthylenverbindung (Typ IV) vor, die unscharf zwischen 230 und 275° schmilzt. Man nimmt zur Reinigung in Wasser auf, schüttelt mit Äther und filtriert mit Tierkohle; Schmp. und Misch-Schmp. mit einem auf anderem Wege⁹⁾ dargestellten Präparat 276–278°, nach Sintern. Beim Trocknen bei 60° tritt kaum Verlust auf.

[C₁₉H₁₄O₄N₃] Br (428.2) Ber. C 53.29 H 3.29 N 9.81 Gef. C 53.78 H 3.89 N 9.56

Pyridinium-äthanol aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid + *o*-Nitro-benzaldehyd (I, *p/o*): Man löst 5 g Bromid und 5 g *o*-Nitro-benzaldehyd in 50 ccm Alkohol und gibt bei 0° 1 ccm Diäthylamin hinzu; beim Reiben fallen aus roter Lösung sogleich Kristalle, nach 24 Stdn. bei –5° 6.7 g (fast 90% d.Th.). Aus 10 Tln. heißem Alkohol schiefe, domatische Prismen, daneben größere, geriefelte Blättchen vom Schmp. 190°, nach Sintern; kein Verlust beim Trocknen bei 80°.

[C₁₉H₁₆O₅N₃] Br (446.2) Ber. C 51.13 H 3.64 Gef. C 50.82 H 3.74

Unlöslich in kaltem Chloroform und in kaltem Aceton, wenig löslich in Dioxan und in kaltem Wasser, ziemlich löslich in kaltem Aceton + Wasser. Pikrylchlorid-Reaktion¹⁴⁾ mit 2*n* K₂CO₃ sogleich tiefblau (Gegensatz zum Ausgangssalz). Beim Schütteln des Pyridinium-äthanols mit 2*n* K₂CO₃-Chloroform-Lösung geht *o*-Nitro-benzaldehyd in das Chloroform (Schmp. u. Misch-Schmp. 42°). Die Einwirkung von Nitroso-diäthylanilin + Natronlauge führt zu bronzeglänzenden Blättchen des *p*-Diäthylaminophenyl-nitrons vom *p*-Nitro-benzaldehyd vom Schmp. 170°.

Perchlorat: Bei der Gewinnung des Perchlorats muß die leicht erfolgende Spaltung in die Komponenten vermieden werden. Man löst 0.5 g des Pyridinium-äthanol-bromids in Wasser + Aceton (1 : 2) in der Kälte, filtriert falls nötig, versetzt mit kalter *n*/2 HClO₄ und stellt auf Eis; es fallen 0.3 g Rhomboeder aus, die mit Alkohol gedeckt werden. Schmp. 161°, nach Sintern; kein Verlust beim Trocknen bei 20°.

[C₁₉H₁₆O₅N₃] ClO₄ (465.8) Ber. C 48.99 H 3.44 N 9.02 Gef. C 49.03 H 3.61 N 8.75

Misch-Schmp. mit *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumperchlorat 155–170°; dieses selbst bildet in kaltem Aceton lösliche, schmale, sechsseitige Prismen vom Schmp. 178 bis 179°.

¹⁹⁾ Versuch von Frau I. Vogt-Krieg.

Die Benzoylierung gelingt nur unter energischen Bedingungen: 0.5 g Pyridinium-äthanol-bromid erwärmt man mit 3 g Benzoesäureanhydrid, 1 ccm Benzoylchlorid und 0.5 g gepulvertem Zinkchlorid 30 Min. auf dem Wasserbad; danach gibt man reichlich Alkohol hinzu. Bei 0° fallen 0.62 g aus, die in 60 ccm heißem Wasser gelöst werden. Man fällt bei 20° mit 3 ccm 2*n* NaClO₄, löst den aschefreien Niederschlag in 9 ccm Aceton, filtriert von wenig Ungelöstem und fällt mit Äther einen mikrokristallinen Niederschlag des Perchlorats der Benzoylverbindung von I (*p/o*, ClO₄ statt Br) ([β-Benzoyloxy-α-*p*-nitro-phenyl-β-*o*-nitro-phenyl-äthyl]-pyridiniumperchlorat) vom Schmp. etwa 170°, vorher sinternd. Es verliert in 4–5 Stdn. bei 100–120° 9–11% (geringe Sublimation); der Schmelzpunkt ist dann 193–194°, nach Sintern. Im Licht wird die Verbindung orange.

[C₂₈H₂₀O₆N₃] ClO₄ (569.9) Ber. C 54.79 H 3.53 N 7.37

Gef. C 54.68 H 3.67 N 7.41 (nach Trocknen bei 120°)

In einem anderen Fall wurde nach der Benzoylierung mit Schwefelwasserstoff das Zink entfernt und das Reaktionsprodukt in das Perchlorat (kleine Nadeln) übergeführt. Es zeigt jetzt keinen Verlust beim Trocknen bei 60°.

[C₂₈H₂₀O₆N₃] ClO₄ (569.9) Ber. C 54.79 H 3.53 N 7.37 O 28.10 Cl 6.22

Gef. C 54.70 H 3.53 N 7.13 O 28.20 Cl 6.40

Aus der Benzoyl-Verbindung läßt sich durch die folgenden Behandlungsweisen Benzoesäure abspalten zum Äthylen-pyridiniumperchlorat IV (*p/o*, ClO₄ statt Br):

1) durch mehrstündiges Erhitzen mit 2*n* NaClO₄ und Abfiltrieren vom Ungelöstem.
2) durch Schütteln mit *n*/₄ NaOH und Chloroform; die tiefgelbe Chloroform-Schicht wird alsbald abgehoben und mit *n* HClO₄ + *n* NaClO₄ geschüttelt.

3) durch Erhitzen des Benzoyl-pyridiniumbromids I (*p/o*) i. Vak. auf etwa 150°, wobei Benzoesäure wegsublimiert; der Rückstand wird in das Perchlorat übergeführt²⁰⁾.

4) durch Lösen in Pyridin und kurzes Erwärmen, wobei im vorliegenden Fall das Äthylen-perchlorat auf Zusatz von Wasser ausfällt. Nimmt man das Benzoylpyridiniumbromid, so kristallisiert das Äthylen-bromid aus dem Pyridin gleich sehr schön aus.

In allen Fällen erhält man aus 50-proz. Alkohol domatische Prismen vom Schmp. 237 bis 239°. Sie sind nach dem Misch-Schmp. identisch mit dem [α-(*p*-Nitro-phenyl)-β-(*o*-nitro-phenyl)-äthylen]-pyridiniumperchlorat (entspr. IV), für das in der folgenden Arbeit eine einfachere Darstellungsmethode beschrieben wird. Kocht man das Benzoylperchlorat vom Schmp. 170° mit starker Na₂SO₃-Lösung, so erhält man unter Abspaltung von Benzoesäure und Pyridin das 2-[*p*-Nitro-phenyl]-isatogen, für das die folgende Arbeit ebenfalls eine glattere Darstellung angibt.

5) Durch 2stdg. Kochen des Pyridinium-äthanolbromids I (*p/o*) mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid unter Rückfluß, Verdampfen des Lösungsmittels und Kristallisierenlassen aus Alkohol wird das dem obigen Perchlorat entsprechende Styryl-pyridiniumbromid erhalten (Schmp. und Misch-Schmp. 306–308°), während andere, ähnlich gebaute Pyridinium-äthanoole bei dieser Umsetzung in die Acetyl-Derivate übergehen.

6) Durch Erhitzen der Benzoyl-Verbindung wie auch des Pyridinium-äthanoles I (*p/o*) mit Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat oder Pyridin⁶⁾.

Pyridinium-äthanol aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *m*-Nitro-benzaldehyd (I, *p/m*): 2 g Bromid und 2 g Aldehyd in 25 ccm Alkohol versetzt man bei 20° mit 0.3 ccm Diäthylamin in 2 ccm Alkohol, kühlt sogleich auf 0° und impft nach Möglichkeit unter Reiben an. Es erscheinen sehr rasch kleine, domatische Prismen des Pyridinium-äthanoles; nach 3 Stdn. sind es 2.65 g, nach weiteren 16 Stdn. im ganzen 2.8 g (fast 93% d.Th.) an hellfarbigen Kristallen. Bei Verwendung von Alkalilauge als Katalysator wird die alkohol. Lösung recht dunkel. Man kann auch 1 g Bromid mit 0.8 g Aldehyd in 12 ccm Alkohol mit 0.4 ccm Diäthylamin 1 Stde. kochen und erhält 1.3 g = 86% d.Theorie.

²⁰⁾ Versuch von Frln. Dr. M. Meyer-Delius.

Zur Analyse wird aus 6 Tln. Alkohol, dann aus Eisessig umkristallisiert; kleine Spindeln und schiefe, domatische Prismen vom Schmp. 161°, nach Sintern. Kein Verlust beim Trocknen bei 60°.

$[C_{19}H_{16}O_5N_3]Br$ (446.2) Ber. C 51.13 H 3.64 N 9.42
Gef. C 50.88 H 3.80 N 9.19 (aus Alkohol)
Gef. C 51.69 H 3.88 N 9.13 (aus Eisessig)

Das Salz ist in Aceton kaum löslich, in Chloroform unlöslich. Mit heißem Wasser tritt offenbar Zersetzung ein. Pikrylchlorid-Reaktion: bereits nach Zusatz von Kaliumcarbonat-Lösung sofort tief blauviolette Färbung. Die Einwirkung von Essig- und Propionsäureanhydrid hat bisher noch keine einheitliche Verbindung geliefert.

Pyridinium-äthanol aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *p*-Nitrobenzaldehyd (I, *p/p*): 2.5 g des Pyridinium-Salzes und 2.5 g des Aldehyds in 33 ccm Alkohol läßt man mit 1 ccm Diäthylamin 16 Stdn. bei 0° stehen, nachdem man gleich zu Beginn angeimpft und gerieben hat; es sind dann 2.75 g rötliches, sandiges Pulver (90% d.Th.) ausgefallen. Aus wenig Eisessig Prismen vom Schmp. 151° nach Sintern.

$[C_{19}H_{16}O_5N_3]Br$ (446.2) Ber. C 51.13 H 3.64
Gef. C 50.98 H 3.84 (nach Trocknen bei 60°)

Pikrylchlorid-Reaktion mit Kaliumcarbonat: sofort violettblaue Färbung.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid: 0.5 g des *p/p*-Pyridinium-äthanols (Rohprodukt) erhitzt man mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stde. auf dem Wasserbad; aus der gelben Lösung haben sich danach 0.42 g (83% d.Th.) [α,β -Bis-(*p*-nitrophenyl)-äthylen]-pyridiniumbromid (Typ IV) abgeschieden. Aus 20 Tln. 90-proz. Alkohol kanariengelbe, oktaederartige Prismen vom Schmp. 296–298°. Verlust bei 60° 3.2%; Wiederaufnahme an Wasser 2.8%, ber. für $\frac{1}{2}H_2O$ 2.1%.

$[C_{19}H_{14}O_4N_3]Br + \frac{1}{2}H_2O$ (437.3) Ber. C 52.19 H 3.46 N 9.61
Gef. C 51.97 H 3.64 N 9.38 (n. Wiederaufnahme des Wassers)

Das gleiche „Äthylen“ erhält man auch, wenn man das rohe *p/p*-Pyridinium-äthanol in der Kälte in Essigsäureanhydrid löst und nun etwas Pyridin oder Triäthylamin hinzugeibt (Schmp. u. Misch-Schmp. 297–299°). Gelegentlich treten dabei zunächst farblose Nadeln vom Schmp. bei 239° auf. Essigsäureanhydrid allein vermag in der Kälte die Anhydrierung nicht zu bewirken.

Acetylierung der „Molekül-Verbindung“ aus Anilinoformyl-methylpyridiniumbromid und *m*-Nitro-benzaldehyd¹⁷): 0.2 g der „Molekülverbindung“ erhitzt man mit 2 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm Acetylchlorid langsam auf 105°, wobei Lösung erfolgt; man beläßt noch $\frac{1}{4}$ Stde. bei dieser Temperatur und gibt dann Äther hinzu: 0.2 g. Aus 75 Tln. heißem Alkohol (Filterieren!) fällt mit wenig Äther das Acetyl-Derivat von V in kleinen, rhombischen Prismen vom Schmp. 173–175° (nach Sintern) aus, die beim Trocknen bei 60° keinen Verlust zeigen.

$[C_{22}H_{20}O_5N_3]Br$ (468.3) Ber. C 54.32 H 4.30 N 8.64 Gef. C 54.41 H 4.53 N 8.62

Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung ist das Acetyl-Derivat in kaltem Chloroform löslich; beim Schütteln mit $2n K_2CO_3$ wird dieses intensiv gelb. Die Pikrylchlorid-Reaktion ist negativ. Die in Wasser gelöste Substanz gibt mit $2n K_2CO_3$ einen tiefgelben Niederschlag.

2.4-Dinitro-benzyl-pyridinium-*aci*-nitro-betain⁹): Man kommt zu einem haltbaren Produkt auf folgende Weise: 1 g Bromid in 50 ccm Alkohol versetzt man bei 20° mit 0.5 ccm Diäthylamin in etwas Alkohol. Aus der tiefvioletten Lösung fallen bei 0° 0.7 g tiefblaue, kleine Nadeln von metallischem Oberflächenglanz, meist in Drusen; das getrocknete Pulver sieht schwarz aus. Schmp. 129–130° (Gasentwicklung). Beim Trocknen bei 60° zeigt die Verbindung (II) im allgemeinen keinen Verlust, in einem Fall aber 33%; ber. für 3 Moll. Alkohol: 34.6%.

$C_{12}H_9O_4N_3$ (259.2) Ber. C 55.60 H 3.50 N 16.21 Gef. C 55.80 H 3.56 N 15.86

Die Verbindung ist kaum löslich in kaltem Benzol, ziemlich dagegen in kaltem Nitrobenzol, Pyridin, Acetophenon und Anilin, wobei die Farbe je nach dem Einfallen des

Lichtes blau oder violett erscheint. — Das Betain ist, so bereitet, vollständig beständig. Es läßt sich in das Perchlorat überführen: Schmp. und Misch-Schmp. 150–152°.

2.4-Dinitro-benzyl-isochinoliniumbromid²¹⁾ entsteht in guter Ausbeute aus den Komponenten. Aus 25 Tln. Alkohol, dann aus Wasser mit Tierkohle kommen rhombische und sechseckige Blättchen vom Schmp. 151,5°; Sintern ab 146° (Hydrat). Beim Trocknen bei 60° verliert die Substanz 4% (ber. für 1 H₂O 4%); das Hydratwasser wird beim Liegen an der Luft vollständig wiederaufgenommen.

[C₁₆H₁₂O₄N₃] Br + H₂O (390.2) Ber. C 47.04 H 3.46 N 10.29

Gef. C 46.83 H 3.49 N 10.11 (lufttrocken)

Das schwarzblaue Betain daraus ließ sich wegen seiner Unbeständigkeit nicht isolieren. Die Zerfallsprodukte katalysieren offenbar den weiteren Zerfall; übergießt man nämlich das Salz mit Pyridin, so entsteht zunächst eine blaue, partielle Lösung, die nach einigen Sekunden gelb wird und so bleibt, obwohl zweifellos weiterhin Salz in Lösung geht.

57. Fritz Kröhnke, Johannes Wolff und Gertraude Jentzsch: Synthesen von *N*-Vinyl-pyridinium-Salzen*) (zugleich VI. Mitteil. über die Synthese von Pyridinium-äthanolen**))

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin und aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden]

(Eingegangen am 27. Dezember 1950)

Pyridinium-äthanole der Formel [R·CHOH·CH₂·NC₅H₅]⁺Br⁻ sind nach mehreren Methoden zu den *N*-Vinyl-pyridinium-Salzen dehydratisierbar, die kurz gekennzeichnet werden. — Die Hauptmethode zur Darstellung von Pyridinium-äthanolen wurde verbessert.

N-Vinyl-quartäre Salze, also solche mit einer dem quartären Stickstoff benachbarten Doppelbindung, sind bisher nur in geringer Zahl bekannt. Aus der Reihe des Pyridins scheint bis vor 1936 nur das sog. „Pyridineurin“ (I)¹⁾, als Goldsalz, beschrieben worden zu sein, dessen Darstellung aus β-Brom-äthyl-pyridiniumbromid mit Silberoxyd kaum eine lohnende Verallgemeinerung zulassen dürfte. Besser zugänglich sind seine Carboxy-Derivate, nämlich das sog. „Acrylsäure-“ bzw. „Maleinsäure-pyridiniumbetain“ von P. Pfeiffer und A. Langenberg¹⁾ und die Salze daraus. Neuerdings haben W. Reppe und Mitarbb.²⁾ *N*-Vinyl-ammonium-Verbindungen aus Ace-

²¹⁾ Das Chlorid-hydrat ist bereits beschrieben: B. 72, 444 [1939].

*) Die Methoden zur Darstellung der Vinyl-pyridinium-Salze, wie sie hier und in der in Fußnote ⁶⁾ genannten Arbeit behandelt werden, sind in dem Dtsch. Reichs-Pat. 682255 vom 10. Juli 1936, ausgegeben am 11. Oktober 1939, „Verfahren zur Darstellung von substituierten Vinyl-pyridinium-Verbindungen“, Erfinder F. Kröhnke, bereits mitgeteilt; vergl. auch Joh. Wolff, Dissertat. Universität Berlin 1936.

***) V. Mitteil.: vergl. vorstehende Arbeit, B. 84, 388 [1951].

¹⁾ E. Schmidt, Arch. Pharmaz. 251, 183 usw. [1910]; P. Pfeiffer u. A. Langenberg, B. 43, 2935 [1910].

²⁾ W. Reppe, Experientia 1949, 97; O. Hecht u. H. Kröper, „Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds“ in „Fiat Review of German Science“, Bd. 36, 30/32 [1948]; Dtsch. Reichs-Pat. 744414 vom 18. Aug. 1939; Franz. Pat. 879320 vom 16. Febr. 1942. Die entstehenden *N*-Vinyl-quartären Salze scheinen vor allem für die Schädlingsbekämpfung geeignet zu sein.