

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.

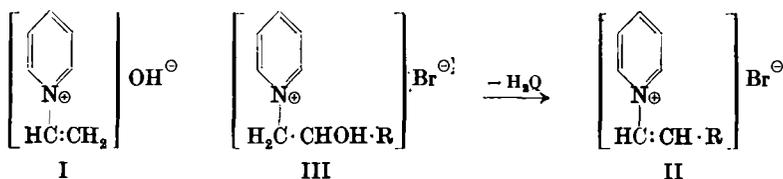
***) V. Mitteil.: vergl. vorstehende Arbeit, B. 84, 388 [1951].

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

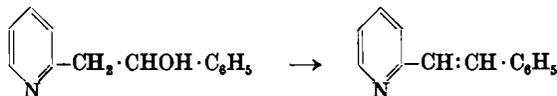
²⁾ W. Reppe, Experientia 1949, 97; O. Hecht u. H. Kröper, „Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds“ in „Fiat Review of German Science“, Bd. 36, 30/32 [1948]; Dtsch. Reichs-Pat. 744414 vom 18. Aug. 1939; Franz. Pat. 879320 vom 16. Febr. 1942. Die entstehenden *N*-Vinyl-quartären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

tylen und tertiären Aminen erhalten. Bei dieser sog. „Vinylierungs-Reaktion“ läßt man auf die wäßrige Lösung bzw. Suspension von tertiären Aminen, vor allem den einfachen, aliphatischen sowie den *N*-Alkyl-pyrrolidinen, Acetylen unter Druck von etwa 15 atü. bei 60° und einem $pH > 7$ einwirken; so entsteht z.B. Neurin in fast quantitativer Ausbeute aus Trimethylamin und Acetylen. Es ist bisher nicht bekannt geworden, ob auf diese Weise etwa ω -Styryl-pyridinium-Salz aus Phenylacetylen und Pyridin synthetisiert werden kann.

Bereits vor vielen Jahren*) sind von uns mehrere, allgemeine Wege zu subst. *N*-Vinyl-pyridinium-Salzen (II)³⁾ angegeben worden; sie gehen alle von den „Pyridinium-äthanolen“⁴⁾ aus, die meist glatt dehydratisierbar sind (III \rightarrow II):



aber nur unter recht energischen Bedingungen. Es sei daran erinnert, daß die Bildung des α -Stilbazols aus dem entsprechenden Äthanol:



schon mit milden Mitteln gelingt⁵⁾.

In den meisten Fällen führt mehrstündiges Erhitzen der Pyridinium-äthano-le mit Benzoylchlorid auf 190° in befriedigender Weise zum Ziel. Mindestens ebenso gut eignet sich längeres Erhitzen mit Essigsäureanhydrid + Eisessig (1 : 1) im Autoklaven auf 210–220° in zugeschmolzenen Ampullen („Ampullen-Verfahren“). Nach diesen beiden Methoden wurden in Ausbeuten von meist 80–90% d.Th. die in der Tafel auf S. 401 aufgeführten *N*-Vinyl-pyridinium-Salze dargestellt.

Bei Pyridinium-äthanolen mit aliphatischem Rest R (Formel III) gelang bisher die Wassererspaltung noch nicht. So bleibt bei dem Pyridinium-äthanol aus Chloral, $[\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5]^{\oplus} \text{Br}^{\ominus}$, selbst die energische Einwirkung von Benzoylchlorid bei der Bildung des Benzoyl-Derivates stehen. Das gleiche gilt übrigens für das Pyridinium-äthanol aus *o*-Nitro-benzaldehyd (III, $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$).

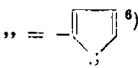
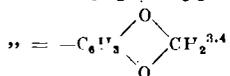
*) Man kann die meisten auch als ω -Styryl-pyridinium-Salze auffassen. Das „Styryl-pyridiniumchlorid“ von H. Emde u. K. Franke, Arch. Pharmaz. 247, 333 [1909], ist übrigens in Wirklichkeit Cinnamyl-pyridiniumchlorid, $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5] \text{Cl}$.

4) F. Kröhnke, B. 67, 656 [1934], 68, 1351 [1935], 72, 2000 [1939], 78, 310 [1940]; vergl. auch die vorstehende Mitteilung.

5) V. Baurath, B. 20, 2719 [1887], 21, 818 [1888]; E. Roth, B. 33, 3478 [1908]; K. Löffler u. H. Grunert, B. 40, 1342 [1907]; nach den letztgenannten Autoren ent- steht bereits bei 135° hauptsächlich Stilbazol.

Tafel: Synthese von N-Vinyl-pyridinium-Salzen

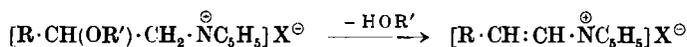


R = $-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}^2$	R = $-\text{C}_6\text{H}_5$	R = $-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}^3$
" = $-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}^4$	" = 	" = $-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3^4$
" = $-\text{C}_6\text{H}_3 : \text{Cl}_2^{2,5}$		" = $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2^{3,4,7}$
" = $-\text{C}_6\text{H}_3 : \text{Cl}_2^{2,6}$		" = $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_3^{3,4,5}$
" = $-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2^3$		" = 
" = $-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2^4$		" = 

L. C. King und W. B. Brownell⁶⁾ beschreiben in einer kürzlich erschienenen Arbeit die nach unserer erstgenannten Methode durchgeführte Darstellung von einigen solchen ω -Styryl-pyridinium-, 4-ämyl-pyridinium-, β -picolinium- und isochinolinium-Salzen; der Zweck war deren Untersuchung auf tumorschädigende Wirkung.

Durch Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin läßt sich die Säure-Abspaltung nicht in glatter Weise durchführen; vielmehr entstehen dabei, wie auch mit den Pyridinium-äthanolen selbst, und mit den Styryl-pyridinium-Verbindungen, tiefrote bis violette Farblösungen. Da die Pyridinium-äthanole meist als Bromide oder Jodide anfallen, so ist die Anwendung von konz. Schwefelsäure nicht ohne weiteres möglich; wasserfreies Zinkbromid macht die nachfolgende Beseitigung des Zinks nötig, da Zinkbromid mit den Styryl-pyridinium-Salzen natürlich Doppelsalze bildet. Während wasserfreie Oxalsäure erst bei 195° einwirkt und dabei Zersetzung verursacht, führt Zusammenschmelzen mit Oxalsäure dihydrat bei Temperaturen von 140–180° bei der Darstellung der Verbindungen zum Ziel, die in der Tafel rechts aufgeführt sind. Doch fällt so das Oxalat an, aus dem erst durch Umsetzen mit Calciumbromid das Bromid zu erhalten ist; Erhitzen mit β -Naphthalin-sulfonsäure ist ebenfalls als Dehydratisierungsmethode geeignet. Mit ganz gutem Erfolg (64% Ausb.) konnten King u. Brownell⁶⁾ das ω -Styryl-pyridiniumbromid aus dem [2-Phenyl-2-chlor-äthyl]-pyridiniumbromid mit alkoholischer Kalilauge erhalten, das aber selbst erst wieder aus dem Pyridinium-äthanol dargestellt werden muß (Ausb. 51%), so daß dieser Umweg präparativ nicht lohnend ist.

Die beiden, zur Darstellung geeignetsten, oben erwähnten Methoden führen sicher über die Acyl-Derivate, die wir durch Kochen der Pyridinium-äthanole mit Eisessig-Essigsäureanhydrid darstellen und anschließend im Autoklaven unter Abspaltung von 1 Mol. Säure in die N-Vinyl-Salze überführen konnten:



Die Gruppe der in obiger Tafel auf der rechten Seite aufgeführten Salze unterscheidet sich von den links stehenden übereinstimmend dadurch, daß sie sich unter deutlich mildereren Bedingungen aus den Pyridinium-äthanolen bil-

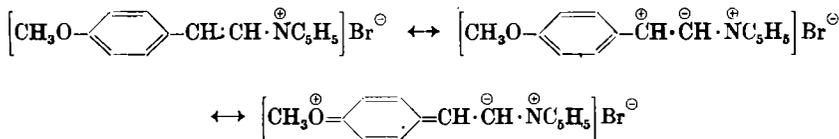
⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 72, 2507 [1950].

⁷⁾ L. C. King u. W. B. Brownell (vergl. Fußnote ⁶⁾) haben bei der Darstellung des Pyridinium-äthanols aus Phenacyl-pyridiniumbromid und Veratrumaldehyd mit Natronlauge als Katalysator das entsprechende Styryl-Derivat in einer Ausbeute von 10% erhalten.

den; so werden aus der Mutterlauge der Darstellung des Pyridinium-äthanol aus Phenacyl-pyridiniumbromid und Anisaldehyd $[\text{CH}_3\text{O}^{\ominus}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_5]\text{Br}$, stets einige Prozente d. Th. von der *N*-Vinyl-Verbindung, $[\text{CH}_3\text{O}^{\ominus}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{NC}_5\text{H}_5]\text{Br}$, isoliert⁷⁾. Die Dehydratisierung des mit Furfurol entstehenden Pyridinium-äthanol, $[\text{C}_4\text{H}_3\text{O}(\alpha)\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NC}_5\text{H}_5]\text{Br}$ erfolgt bereits beim Kochen mit dem Acetylierungsgemisch. Dagegen erfordern die auf der linken Seite der Tafel aufgeführten Salze energiereichere Bedingungen zu ihrer Bildung.

Es ist nicht gelungen, unter den Bedingungen der „Perkin-Reaktion“, also mit Essigsäureanhydrid und Alkaliacetat, die Pyridinium-äthanole zur Wasserabspaltung zu zwingen. Die mit Dunkelfärbung und Verharzung verbundene Reaktion läßt aus III (z. B. mit $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2^{\ominus}$) bei 75° nur die Acetyl-Derivate entstehen. Ist aber in III eines der H-Atome der CH_2 -Gruppe durch Phenyl-, Nitrophenyl- usw. substituiert, so gelingt die Wasserabspaltung mit Essigsäureanhydrid und Alkaliacetat in präparativ lohnender Weise; damit beschäftigt sich die folgende Arbeit.

Außer durch die Bildungsgeschwindigkeit unterscheiden sich die in der Tafel links stehenden, „saure“ Substituenten tragenden Salze von den anderen durch die Farbe: sie sind blaßgelb oder (z. B. die Verbindung mit dem 2.6-Dichlor-phenyl-Rest) farblos, die mit „basischen“ Substituenten (rechts in der Tafel) sind mehr oder minder intensiv gelb oder tiefgelb. Für sie kann man die mesomeren Grenzformeln in Betracht ziehen:



Das unsubstituierte Salz, das ω -Styryl-pyridiniumbromid selbst, ist getrocknet (Schmp. 159–160°) grünstichig hellgelb; es luminesciert im UV-Licht ebensowenig, wie meist die anderen, kristallwasserfreien Styrylpyridinium-Salze. Das entsprechende ω -Styryl-isochinoliniumbromid-hydrat⁶⁾ ist citronengelb, sein Perchlorat blaßgelb. Allgemein sind die hydratwasserfreien Salze tiefer farbig als die Hydrate, ferner sind durchweg die Perchlorate heller gelb als die Bromide.

ω -Styryl-cyclammonium-Salze – mit Ausnahme der durch Nitro-Gruppen substituierten – zeigen in wäßriger oder alkoholischer Lösung eine meist intensive Fluorescenz. Das Styrylpyridiniumbromid etwa fluoresciert in Wasser noch in der Verdünnung 1 : 50000 blau, im UV-Licht (Quarzlampe, Heräus) noch bei einer Verdünnung 1 : 1 Million stark, bei 1 : 50 Millionen eben gut erkennbar blau, also etwa so intensiv wie das Fluoresceinnatrium. Die in der Tafel links stehenden Salze fluorescieren in Lösung blau, die rechts stehenden dagegen gelb oder grün.

Der Konstitutionsbeweis für die ω -Styryl-pyridinium-Salze liegt in ihrer Bildungsweise; er wurde außerdem durch die Hydrierung erbracht. Das

ω -Styryl-pyridiniumbromid nimmt bei 20° und Atmosphärendruck mit Platinoxyd als Katalysator glatt 4 Mol. H₂ auf zum β -Phenäthyl-piperidin-hydrobromid, das identisch ist mit einem aus β -Phenäthyl-pyridiniumbromid durch Hydrierung unter Aufnahme von 3 Moll. H₂ erhaltenen Salz.

Das Styryl-pyridiniumbromid wurde weiterhin durch sein Verhalten gegenüber Brom charakterisiert. Es bildet sich damit zunächst ein N-Bromperbromid. In warmen Lösungsmitteln, z. B. auch in heißem Aceton, findet Addition des „Perbroms“ an die Doppelbindung statt zum α,ω -Dibromstyryl-pyridiniumbromid:



Das gleiche Bromadditionsprodukt kann man, zunächst als dunkelorange-farbenes Perbromid, unmittelbar erhalten, wenn man etwa Styryl-pyridiniumbromid in Wasser oder Eisessig mit einem Bromüberschuß erwärmt oder noch einfacher dadurch, daß man das Perbromid im geschlossenen Gefäß auf unter 160° erhitzt. Die Doppelbindung nimmt leichter, nämlich schon in kaltem Aceton, das „Perbrom“ auf, wenn der Phenyl-Kern der Styryl-Gruppe durch Methoxy-Gruppen usw. substituiert ist; schwerer dagegen, wenn er Chlor- oder Nitro-Gruppen trägt.

Styryl-pyridiniumbromid-perbromid liefert mit kaltem Aceton nicht einfach Styryl-pyridiniumbromid, Bromaceton und Bromwasserstoff, sondern es entsteht eine Molekül-Verbindung der komplizierten Zusammensetzung: 3 Styryl-pyridiniumbromid + 2 H₂O + HBr vom Schmp. 129–130°. Sie reagiert sauer gegen Lackmus, zeigt keine Lumineszenz im UV-Licht und verliert i. Vak. bei 20° nicht an Gewicht, bei 60–100° aber langsam das 2 Moll. Wasser + 1 Mol. HBr entsprechende Gewicht. An der Luft nimmt sie dann 1 Mol. Kristallwasser auf zum Styryl-pyridiniumbromid-monohydrat. In der Kälte ist also Aceton der gegenüber der Styryl-Doppelbindung bevorzugte Brom-Acceptor. Es ist übrigens möglich, daß auch in heißem Aceton zunächst das Bromketon entsteht, und daß dann dieses sein Brom auf die Doppelbindung überträgt; denn Bromketone sind in Gegenwart von Bromwasserstoff Bromierungsmittel⁸⁾.

Von den weiteren Styryl-pyridinium-Derivaten seien hier einstweilen nur die Ferrocyanide erwähnt. Sie sind aus dem früher⁹⁾ eingehend diskutierten Grunde „tiefblau“; z. B. bildet das *p*-Chlor-styryl-pyridiniumferrocyanid-hydrat prachtvoll amethystfarbene, rhombische Blätter, die vor allem mit Co³⁺ besonders gut verfolgbare Pseudomorphosen¹⁰⁾ geben.

Für die Ausgangsstoffe der Styryl-pyridinium-Verbindungen, die „Pyridinium-äthanol“⁴⁾, stehen bisher drei Darstellungsverfahren zur Verfügung: 1) Die Umsetzung von Methyl-pyridiniumbromid mit aromatischen Aldehyden, vor allem Benzaldehyd selbst, in Gegenwart von Diäthylamin usw.¹¹⁾ (Ausb. 75–85% d. Th.), 2) die Reaktion des Styrol-bromhydrins mit Pyridin, Chinolin, Isochinolin usw.¹²⁾, 3) die Kondensation von Aldehyden mit Phenacyl-pyridinium-Salzen⁴⁾ mit meist Natronlauge als Katalysator. Für viele Kondensationen nach dem dritten, universellsten Verfahren

⁸⁾ F. Kröhnke u. H. Timmler, B. 69, 614 [1936]. ⁹⁾ B. 83, 35 [1950].

¹⁰⁾ Angew. Chem. 62, 222 [1950]. ¹¹⁾ F. Kröhnke, B. 66, 607 [1933].

¹²⁾ F. Kröhnke, B. 67, 661/2 [1934]; A. Gautier, Compt. rend. Acad. Sciences 198, 1430 [1934]; L. C. King, N. W. Berst u. F. N. Hayes, Amer. chem. Journ. 71, 3498 [1949].

bringt der Anhang des Versuchsteils eine wesentliche Verbesserung, die darin besteht, daß man als Katalysator statt der Natronlauge die alkoholische Aufschlammung von Calciumhydroxyd benutzt. Die Reagenzien werden auf der Maschine geschüttelt; man erhält so in kürzerer Zeit bessere und gleichmäßigere Ausbeuten an reinem Produkt.

Frau I. Vogt-Krieg und Hrn. Dr. F. Pressel danken wir für ihre wertvolle Hilfe bei den Versuchen.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert; die Verluste wurden ermittelt durch Trocknen der Substanzen in der Trockenpistole i. Vak. über Diphosphorpentoxyd bei der jeweils angegebenen Temperatur.

ω -Styryl-pyridiniumbromid (II, $R=C_6H_5$). Darstellung 1): 10 g [β -Oxy- β -phenyl-äthyl]-pyridiniumbromid¹³⁾ erhitzt man mit 40 ccm Benzoylchlorid 3 Stdn. auf 190°. Die Hauptmenge (7.1 g) kristallisiert dann durch Stehenlassen bei 0° aus. Die Waschflüssigkeit (Aceton + Äther, dann Äther) fällt aus der Mutterlauge ein Harz, das aus Alkohol + Äther kristallisiert; Ausb. 1.2 g. Das Roh-Bromid enthält stets einen gewissen Anteil an Chlorid. Falls dessen Beseitigung durch Umkristallisieren, z. B. für analytische Zwecke, nicht genügt, löst man in Alkohol, gibt einige Tropfen konz. Bromwasserstoffsäure hinzu und fällt mit Äther. Bei den im Styryl-Rest Cl- oder NO₂-Gruppen tragenden Salzen kann man das beigemengte Chlorid auch vorteilhaft beseitigen, indem man in der kürzlich¹⁴⁾ mitgeteilten Weise über das Perbromid reinigt. Die Verwendung von Benzoylbromid statt -chlorid ist nicht günstig.

Darstellung 2) („Ampullen-Verfahren“): 2 g des unter 1) verwendeten Pyridinium-äthanol¹³⁾ werden mit 5 ccm Eisessig und 5 ccm Essigsäureanhydrid in einer Ampulle von etwa 100 ccm Inhalt eingeschmolzen und sodann 5 Stdn. im Autoklaven im Ölbad auf 220° (Badtemp.) erhitzt. Die hellbraune Lösung wird dann mit 10 ccm Wasser verdünnt, mit Tierkohle heiß filtriert, i. Vak. eingeengt und im Exsiccator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd eingedunstet; 1.7 g gelbliche Nadeln (80% d. Th., bez. auf das Dihydrat). Aus sehr wenig Wasser kommen fast farblose, lange, flache Prismen des Tetrahydrats vom Schmp. 76–78°. Aus wenig Alkohol oder aus Alkohol + Äther kristallisieren meist kaum gelbe, prismatische Nadeln des Dihydrats vom Schmp. 93–95°.

$[C_{13}H_{12}N]Br + 2 H_2O$ (298.2) Ber. C 52.36 H 5.41 N 4.70

Gef. C 52.56 H 5.21 N 4.69 (lufttr. aus Alkohol)

Dihydrat und Tetrahydrat sind leicht löslich in Eisessig, wenig in kaltem Aceton; die Kristalle zeigen grüngelbe Lumineszenz im UV-Licht (Heräus-Quarzlampe). Nach dem Bestrahlen mit der Quarzlampe tritt Geruch nach Phenylacetaldehyd auf¹⁵⁾, nicht aber während des Bestrahleens, wohl weil der Aldehyd dabei gleich wieder zerstört wird. Die nicht zu konzentrierte wäbr. und alkohol. Lösung zeigt blaue Fluoreszenz, die bei einer Verdünnung 1 : 1000 stark, bei 1 : 50000 noch gut erkennbar ist; im UV-Licht sieht man noch bei 1 : 1000000 starke, blaue Fluoreszenz, die noch bei 1 : 50000000 eben deutlich ist. Sie wird durch Säuren oder 2*n*-Basen oder H₂O₂ nicht vermindert. In der Trockenpistole verliert das Tetrahydrat bei 20°, dann 60° 22.1%, ber. für 4 H₂O 21.6%. Die Wiederaufnahme beim Liegen an der Luft beträgt etwa 7.6–8.6%, ber. für 1½ Moll. H₂O 9.3%; ebenso für das Dihydrat, das bei 60° 12.0% verliert, ber. für 2 H₂O 12.1%. Der Schmelzpunkt der kristallwasserfreien, mattgelben Verbindung liegt bei etwa 156°

¹³⁾ Im Anhang des Versuchsteils wird eine verbesserte Darstellung dieses Salzes beschrieben.

¹⁴⁾ F. Kröhnke, B. 84, 133 [1951].

¹⁵⁾ Vergl. die ähnlichen Versuche mit 1-Phenyl-2-piperidino-äthanol-(1), B. 75, 1156 [1942].

(King u. Brownell⁶): 154–156°); die Schmelze ist hellgelb. Die getrocknete Substanz zeigt nur eine ganz schwache, stumpf-gelbe Lumineszenz im UV-Licht.

$[C_{13}H_{12}N] Br$ (262.2) Ber. C 59.55 H 4.61

Gef. C 59.49 H 4.72 (b. 60° getr.)

Aus Amylalkohol⁶), meist auch aus Butanol, erhält man rhomboedrische Tafeln eines Monohydrats vom Schmp. 99–101.8° (King u. Brownell⁶): 99–100°); es zeigt i. Vak. bei 20° kaum Verlust, bei 65° aber 6.3% (ber. für 1 H₂O 6.4%). Die Lumineszenz im UV-Licht ist grünlich-gelb. Das Styryl-pyridiniumbromid besitzt bitteren Geschmack.

Das Pikrat bildet feine Nadeln vom Schmp. 206°, das Fluoborat schmale Blättchen vom Schmp. 140°, nach Sintern ab 133°.

Darstellung 3) (Oxalsäure-Schmelze): Durch 1stdg. Zusammenschmelzen von 1 g des Pyridinium-äthanol mit 4 g Oxalsäure-dihydrat im Ölbad bei 170–175° erhält man nach Lösen in Wasser und Klären mit Tierkohle in einer Ausbeute von 80% d.Th. blaßgelbe Täfelchen des Oxalats. Aus ihm kann man durch Umsatz mit Calciumbromid das Bromid erhalten.

Darstellung 4) (Eisessig/Schwefelsäure): Man kocht 2 g des Pyridinium-äthanol-perchlorats mit 8 ccm Eisessig und 4 ccm konz. Schwefelsäure 1 Stde. unter Rückfluß; schon anfangs tritt charakteristische, blaue Fluoreszenz auf, die auch die wäbr. Lösung zeigt. Die Ausbeute ist nach Verdünnen mit Wasser und Zugabe von Perchlorsäure fast quantitativ. Das Perchlorat bildet aus viel Wasser schmale Blättchen und domatische Prismen vom Schmp. 171–172°; es zeigt beim Trocknen keinen Verlust.

$[C_{13}H_{12}N]ClO_4$ (281.5) Ber. C 55.42 H 4.26 Gef. C 55.23 H 4.69

Gelbe Lumineszenz, die nach kurzer Zeit prachtvoll weißblau erscheint.

Darstellung 5) (Zinkbromid-Schmelze): Durch Zusammenschmelzen mit Zinkbromid oder durch 6stdg. Kochen von 1 g des Pyridinium-äthanol mit 7 g Zinkbromid und 7 ccm Eisessig erhält man das Doppelsalz aus ω -Styryl-pyridiniumbromid + Zinkbromid; blaßgelbe Blättchen aus 15 Tln. Wasser vom Schmp. 211–212° (Ausb. gut).

Katalytische Hydrierung zum N- β -Phenäthyl-piperidinhydrobromid: 520 mg Styryl-pyridiniumbromid in 25 ccm Wasser werden mit 50 mg Platinoxid unter Wasserstoff bei 20° 8 Stdn. geschüttelt; danach ist die 4 Moll. H₂ entsprechende Menge aufgenommen. Nach Filtern und Einengen i. Vak. gewinnt man 410 mg (87% d.Th.) an farblosen Nadeln. Schmp. aus 5 Tln. Alkohol 229°; leicht löslich in Wasser.

$C_{13}H_{16}N \cdot HBr$ (270.2) Ber. C 57.78 H 7.46 Gef. C 57.55 H 7.85 (getr.)

Die gleiche Verbindung (Schmp. und Misch-Schmp. aus Alkohol 228–229°) wird auch durch katalytische Hydrierung von N- β -Phenäthyl-pyridiniumbromid unter Aufnahme von 3 Moll. H₂ mit Platinoxid als Katalysator bei 20° in 75 Min., also erheblich schneller als bei der Styryl-Verbindung, erhalten. Die Ausbeute ist quantitativ.

ω -Styryl-pyridiniumbromid-perbromid, aus dem Bromid in Eisessig oder Wasser mit 1½ der ber. Menge Brom erhalten, bildet goldgelbe Blättchen. Es geht im Schmelzpunktsröhrchen zwischen 150 und 160° unter Entfärbung in das Dibromstyryl-pyridiniumbromid (s. unten) über.

$[C_{13}H_{12}N]Br \cdot Br_2$ (422.0) Ber. C 36.97 H 2.85 Gef. C 36.99 H 2.92

Wird 1 g Styryl-pyridiniumbromid-perbromid mit Aceton in der Kälte verrieben, so geht es in wenigen Minuten in fast farblose, stumpf endende, domatische Prismen vom Schmp. 129–130° über; Ausbeute nach dem Waschen und Digerieren mit Aceton 0.56 g. Diese Substanz ist offenbar eine Molekül-Verbindung der ziemlich komplizierten Zusammensetzung: 3 Styryl-pyridiniumbromid + 2 H₂O + HBr. Sie reagiert sauer gegen Lackmus und zeigt keine Lumineszenz im UV-Licht. Die gleiche Verbindung (Schmp. und Misch-Schmp.) erhält man auch, wenn man Styryl-pyridiniumbromid in kaltem Eisessig löst und das gleiche Vol. Eisessig + Bromwasserstoff (etwa 10:1) hinzusetzt; man fällt nach 4 Stdn. bei 20° mit viel Äther ein Öl, das alsbald nach Maßgabe der H₂O-Aufnahme – aus der Luft – kristallin erstarrt.

$3[C_{13}H_{12}N]Br + HBr + 2H_2O$ (903.4) Ber. C 51.85 H 4.57 O 3.54 N 4.56 Br 35.40

Gef. C 51.94 H 4.49 O 4.10 N 4.83 Br 34.75 (lufttr.)

Verlust bei 20° i. Vak. 0%, bei 60–100° i. Vak. langsam 12.5%, größtenteils HBr; ber. für 2 H₂O + HBr 12.9%. Schmp. dann 157°, nach Sintern ab 150°. Merkwürdigerweise

ist auch die so getrocknete Substanz kaum gelb. Die Wiederaufnahme an der Luft beträgt nach etwa 3 Tagen 6.6% (bez. auf das Endgewicht); ber. für Styryl-pyridiniumbromid + H₂O (Mol.-Gew. 280.2) 6.4%. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 98.5–101.8°, der Misch-Schmp. mit Styryl-pyridiniumbromid-monohydrat (Schmp. 99–101.8°) ist 98–100.5°.

[C₁₃H₁₂N]Br + H₂O (280.2) Ber. C 55.72 H 5.04 N 5.00

Gef. C 55.50 H 5.00 N 5.15 (nach Wiederaufnahme
des Kristallwassers)

Trocknet man nach der Wiederaufnahme erneut, so ist die Substanz nun gelb, schmilzt bei 157° (nach Sintern) und zeigt mit getrocknetem Styryl-pyridiniumbromid den Misch-Schmp. 157° (nach Sintern).

Perbromid des ω-Dibrom-styryl-pyridiniumbromids: Entsteht aus dem Styryl-pyridiniumbromid mit 6 Atomen (ber. 4 Atome) Brom in Eisessig in der Hitze. Ausb. quantitativ; gelbe Blättchen vom Schmp. 182° (Rotfärbung), kein Verlust bei 20°.

[C₁₃H₁₂NBr₂]Br · Br₂ (581.9) Ber. C 26.84 H 2.08 Gef. C 27.34 H 2.21

ω-Dibrom-styryl-pyridiniumbromid bildet sich aus der vorgenannten Verbindung durch Kochen mit Aceton bis zur Entfärbung in einer Ausbeute von 93% d. Theorie. Es entsteht auch aus dem ω-Styryl-pyridiniumbromid-perbromid mit heißem Aceton; es bildet aus Eisessig sechseckige Täfelchen vom Schmp. 193–194° (Rotfärbung), die in Wasser ziemlich leicht löslich sind und beim Trocknen bis 60° keinen Verlust zeigen.

[C₁₃H₁₂NBr₂]Br (422.0) Ber. C 36.97 H 2.85 Gef. C 37.31 H 2.95

Es ist bisher nur eines der beiden möglichen Diastereomeren gefaßt worden.

[β-Acetoxy-β-phenyl-äthyl]-pyridiniumbromid: 1g [β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-pyridiniumbromid erhitzt man im Ölbad bei 140° (außen gemessen) 3 Stdn. mit je 5 ccm Eisessig und Essigsäureanhydrid. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleiben 1.0 g = 82.4% d. Theorie. Es liegt das Monohydrat vor, das aus 2 Tln. Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 98° bildet. Verlust bei 60° 6%, Wiedezunahme 5.9%; ber. für 1 H₂O 5.3%.

[C₁₅H₁₆O₂N]Br + H₂O (340.2) Ber. C 52.95 H 5.33 N 4.12

Gef. C 52.90 H 5.20 N 4.11 (lufttr.)

Die getr. Substanz schmilzt bei 156°.

[C₁₅H₁₆O₂N]Br (322.2) Ber. C 55.90 H 4.97 Gef. C 55.78 H 5.30

Wird das Acetyl-Derivat mit Eisessig + Essigsäureanhydrid im Autoklaven 5 Stdn. auf 220° erhitzt, so erhält man Styryl-pyridiniumbromid.

Das Perchlorat¹⁶⁾ bildet aus Wasser prismatische Nadeln vom Schmp. 158–159°.

[β-Benzoyloxy-β-phenyl-äthyl]-pyridiniumbromid: 0.5 g [β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-pyridiniumbromid in 7 ccm Wasser versetzt man bei 0° mit 2.5 ccm 10% NaOH und dann unter Umschütteln mit 1.2 ccm Benzöylbromid (etwa 10facher Überschuß); es kristallisieren alsbald Tafeln in einer Ausbeute von über 90% d. Theorie. Aus 5 Tln. Alkohol oder aus 5 Tln. Wasser Rautentafeln vom Schmp. 124–125°. Sie zeigen bei 65° i. Vak. den 1 Mol. H₂O entsprechenden Gew.-Verlust (4.7%).

[C₂₀H₁₈O₂N]Br (384.2) Ber. C 62.51 H 4.72 Gef. C 62.45 H 4.85 (getr.)

Das Perchlorat bildet aus 50-proz. Alkohol Blättchen vom Schmp. 159°.

ω-[o-Chlor-styryl]-pyridiniumbromid (II, R = C₆H₄Cl¹⁷⁾: 0.5 g [β-Oxy-β-(o-chlor-phenyl)-äthyl]-pyridiniumbromid¹⁷⁾ und 2 ccm frisch dest. Benzoylchlorid erhitzt man im Ölbad 3 Stdn. auf 190° (außen gem.). Das danach bei 0° in guter Ausbeute erhaltene Kristallinat wird abgesaugt und auf Ton getrocknet. Man reinigt durch Lösen in Alkohol, Zugabe einiger Tropfen konz. Bromwasserstoffsäure, dann Fällen mit Äther. Aus verd. Alkohol kristallisieren farblose Prismen des Monohydrats vom Schmp. 95°. Verlust bei 20° i. Vak. sehr langsam 4.0%; Wiedezunahme 4.0%, ber. für 1 H₂O 5.7%.

[C₁₃H₁₁NCl]Br + H₂O (314.6) Ber. C 49.63 H 4.17 N 4.45

Gef. C 49.64 H 4.30 N 4.60 (nach Wiederaufnahme
des Kristallwassers)

¹⁶⁾ Vergl. B. 67, 659 [1934]; der dort angegebene Schmelzpunkt ist auf 158–159° zu berichtigen.

¹⁷⁾ B. 67, 662/4 [1934].

Das Monohydrat zeigt wie die wäßr. Lösung im UV-Licht eine starke, blaue Lumineszenz bzw. Fluoreszenz. Schmp. der getr. Substanz 169–170°.

Das Perchlorat bildet vierseitige Blättchen aus 50-proz. Alkohol vom Schmp. 145 bis 146°; es luminesciert im UV-Licht hellblau.

Pikrat: sechsseitige Blättchen sowie Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 173°.

ω -[*p*-Chlor-styryl]-pyridiniumbromid (II, R = C₆H₄·Cl⁴): Die Verbindung wird ganz entsprechend der *o*-Chlor-Verbindung aus dem *p*-Chlor-phenyl-pyridiniumbromid-äthanol¹⁸) in einer Rohausbeute von über 90% d.Th. erhalten und über das Perbromid (tiefgelbe, schmale Prismen vom Schmp. 129°) gereinigt. Aus 3 Tln. Wasser schmale Blättchen, aus 4–5 Tln. verd. Alkohol kaum gelbe Stäbchen des Dihydrats von stark gelbgrüner Lumineszenz im UV-Licht, Schmp. 98–100°. Gew.-Verlust beim Trocknen bei 60° 10.7%, ber. für 2 H₂O 10.8%; Wiederzunahme 7.8%. Schmp. der getr. Substanz 227°, vorher sintern; das getrocknete Salz zeigt keine Lumineszenz im UV-Licht.

[C₁₃H₁₁NCl]Br (296.6) Ber. C 52.61 H 3.71 Gef. C 52.59 H 4.00 (getr.)

Die Analyse der getr. Substanz entspricht nach Wiederaufnahme von Wasser eher einer Verbindung mit 1½ H₂O. Das Salz kann ebensogut nach dem „Ampullen-Verfahren“ (mit Eisessig/Essigsäureanhydrid) dargestellt werden. Es zeigt blaue Fluoreszenz der wäßr. und alkohol. Lösung, sehr ähnlich der des unsubstituierten Styryl-pyridiniumbromids.

Das Perbromid gibt mit kaltem Aceton das unveränderte Chlorstyryl-pyridiniumbromid zurück; Schmp. und Misch-Schmp. 227°.

Das Perchlorat bildet kaum gelbe Prismen vom Schmp. 161–162°.

Pikrat: prismatische Nadeln vom Schmp. 215°.

Das Ferrocyanid (aus 0.3 g Bromid in 10 cm³ Wasser bei 20° mit 0.5 g Kaliumferrocyanid in 5 cm³ Wasser, dann Köhlen auf Eis; 0.2 g) bildet prächtvoll amethystfarbene, große, rhombische Blätter. Verlust bei 20° 7.7%, dabei grünblau, bei 60° noch 4.2%, dabei grün, später grünbraun infolge beginnender, geringer Zersetzung. Gesamtverlust beim Trocknen 11.9% (ber. für 8 H₂O 11.7%, für 9 H₂O 13.07%); das letzte Mol. Wasser wird offenbar nur unter Zers. abgegeben.

[(C₁₃H₁₁NCl)₄]Fe(CN)₆ + 9 H₂O (1240.8) Ber. C 56.14 H 5.04 O 11.61
Gef. C 55.93 H 5.07 O 11.90 (lufttr.)

Das Ferrocyanid zeigt unter dem Mikroskop, besonders gut beobachtbar, die charakteristischen Pseudomorphosen¹⁹) mit Schwermetall-Ionen; sehr schnell wirken Cu²⁺ und Fe³⁺, langsam dagegen Co³⁺ und Zn²⁺ ein.

ω -[2.5-Dichlor-styryl]-pyridiniumbromid (II, R = C₆H₃Cl₂^{2,5}) wird aus dem entspr. Pyridinium-äthanol¹⁸) in fast quantitativer Ausbeute nach dem „Ampullen-Verfahren“ gewonnen; es bildet lange, kaum gelbe Nadeln vom Schmp. etwa 260° (Zers.). Kein Verlust beim Trocknen.

[C₁₃H₁₀NCl₂]Br (331.1) Ber. C 47.16 H 3.05 Gef. C 47.30 H 3.26

ω -[2.6-Dichlor-styryl]-pyridiniumbromid (II, R = C₆H₃Cl₂^{2,6}) entsteht aus dem entspr. Pyridinium-äthanol¹⁹) nach dem „Ampullen-Verfahren“ mit 85% d.Th., durch Erhitzen mit Benzoylchlorid (3 Stdn. 185°, außen) mit etwa 50% Ausbeute. Reinigung über das Perbromid. Aus 20 Tln. Alkohol erscheinen farblose Prismen eines Halbhhydrats, das bei 100° i. Vak. 3% verliert; ber. für ½ H₂O 2.7%. Die getrocknete Substanz schmilzt bei 278–280° und nimmt an der Luft nicht wieder Wasser auf. Auch das Halbhhydrat zeigt keine Lumineszenz im UV-Licht.

[C₁₃H₁₀NCl₂]Br (331.1) Ber. C 47.16 H 3.05 N 4.23
Gef. C 47.12 H 3.04 N 4.27 (getr.)

Das Perchlorat bildet aus Wasser sechsseitige Blättchen vom Schmp. 222°, das Pikrat aus 50-proz. Alkohol vierseitige Blättchen vom Schmp. 204–205°.

¹⁸) B. 68, 1354 [1935].

¹⁹) B. 70, 876 [1937].

[β -Benzoyloxy- β -*o*-nitro-phenyl-äthyl]-pyridiniumbromid wird durch 2-stdg. Erhitzen von 2 g des entsprechenden Pyridinium-äthanols²⁰⁾ mit 8 ccm Benzoylchlorid im Ölbad auf 190–195° erhalten. Die Einwirkung beschränkt sich hier also auf die Benzoylierung, während in anderen Fällen unter ganz gleichen Bedingungen das Pyridinium-äthylen entsteht. Nach Vertreiben der Hauptmenge des Benzoylchlorids erhält man 2 g (75.7%) Rohausbeute. Die Reinigung erfolgt auch hier über das Perbromid (Schmp. 153°), das in Aceton das reine Bromid auskristallisieren läßt; es bildet aus 3 Tln. Alkohol vierseitige Blättchen vom Schmp. 208°, die keinen Verlust beim Trocknen und keine Luminescenz im UV-Licht zeigen.

[C₂₀H₁₇O₄N₂]Br (429.3) Ber. O 14.91 N 6.53 Gef. O 15.10 N 6.93

Das Perchlorat bildet aus 50-proz. Alkohol vierseitige Blättchen vom Schmp. 188°, die beim Trocknen bei 100° keinen Verlust zeigen.

[C₂₀H₁₇O₄N₂]ClO₄ (448.8) Ber. C 53.52 H 3.82 O 28.52 N 6.24
Gef. C 53.33 H 3.84 O 28.20 N 6.00

ω -[*m*-Nitro-styryl]-pyridiniumbromid (II, R = C₆H₄·NO₂³⁾): 0.5 g des entsprechenden Pyridinium-äthanols²¹⁾ erhitzt man mit 2 ccm Benzoylchlorid 3 Stdn. im Ölbad auf 195°. Nach Abkühlen und Absaugen erhält man 72% d.Theorie; die Substanz wird über das Perbromid gereinigt und bildet aus Alkohol kaum gelbe Prismen vom Schmp. 243°; sie zeigt keinen Verlust beim Trocknen und keine Luminescenz im UV-Licht.

[C₁₃H₁₁O₂N₂]Br (307.2) Ber. C 50.82 H 3.62 N 9.12 Gef. C 50.72 H 3.73 N 9.45

Das Pikrat bildet aus 50-proz. Alkohol Nadeln und Blättchen vom Schmp. 242°.

ω -[*p*-Nitro-styryl]-pyridiniumbromid (II, R = C₆H₄·NO₂⁴⁾ wird durch 3stdg. Erhitzen von 0.5 g des entspr. Pyridinium-äthanols¹⁷⁾ mit 2 ccm Benzoylchlorid im Ölbad auf 190° in einer Ausbeute von 53% d.Th. erhalten. Nach dem „Ampullen-Verfahren“ entsteht es in einer Ausbeute von 83% d.Theorie. Über das Perbromid gereinigt, aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmp. 271° (vorher sinternd). Kein Verlust i. Vak. und keine Luminescenz im UV-Licht.

[C₁₃H₁₁O₂N₂]Br (307.2) Ber. C 50.82 H 3.62 Gef. C 50.46 H 3.77

Ziemlich schwer löslich in Wasser und von stark blauer Luminescenz sind die farblosen prismat. Nadeln des Nitrats.

Das Perchlorat bildet aus Wasser hellgelbe, nadelförmige Prismen vom Schmp. 212°; es zeigt keine Luminescenz im UV-Licht.

Pikrat: Blättchen vom Schmp. 208–209°.

Das Ferrocyanid bildet schwarzblaue, unter dem Mikroskop blaugrau erscheinende rhombische Blättchen und Prismen, die sehr eindrucksvolle Pseudomorphosen mit Schwermetall-Ionen zeigen.

N- ω -[*m*-Oxy-styryl]-pyridiniumbromid (II, R = C₆H₄·OH³⁾): 0.5 g des Pyridinium-äthanols²²⁾ werden mit 2 g Oxalsäure-dihydrat innig gemischt, in einem Destillierkolben langsam auf 170° (außen, Ölbad) erhitzt, dann weitere 40 Min. bei dieser Temperatur belassen. Man nimmt die Schmelze in 15 ccm Wasser auf und klärt mit Tierkohle: schmale, sechseitige, citronengelbe Prismen von leicht bitterem Geschmack; es liegt nicht das Oxalat, sondern das Bromid-dihydrat vor. Ausb. 53% d.Theorie; Schmp. aus Wasser 117°. Verlust bei 60° 7.2%, Wiedernahme 7.2%; ber. für 1½H₂O 8.8%.

[C₁₃H₁₆O₃N]Br (314.2) Ber. Br 25.43 Gef. Br 25.57 (getr.)

Das Perchlorat bildet schmale, hellgelbe Prismen von stark grüngelber Luminescenz im UV-Licht; Schmp. aus Wasser 109°.

Wird die Oxalsäure-Schmelze in gleicher Weise bei nur 140° vorgenommen, so erfolgt die Wasserabspaltung nicht. *o*-Nitro- und *o*-Chlor-styryl-pyridiniumbromid können durch Oxalsäure-Schmelze aus den entsprechenden Pyridinium-äthanolen auch nicht bei 180° erhalten werden.

²⁰⁾ Vergl. B. 67, 662 [1934]; über die wesentlich bessere Ausbeute bei Anwendung des Kalkverfahrens s. weiter unten.

²¹⁾ B. 66, 607 [1933], 67, 659 [1934], 72, 2005 [1939].

²²⁾ B. 72, 2005 [1939].

ω -[p-Methoxy-styryl]-pyridiniumbromid (II, $R = C_6H_4 \cdot OCH_3^4$) entsteht aus dem Pyridinium-äthanol¹⁷⁾ nach dem „Ampullen-Verfahren“ in einer Ausb. von 90% d. Theorie. Aus 8 Tln. 95-proz. Alkohol erscheinen lange, gelbe Nadeln des Dihydrats vom Schmp. etwa 111°. Verlust bei 60° i. Vak. 10.1%, ber. für 2 H₂O 11%; Wiederrzunahme 10.1%. Schmp. der getr. Substanz 201°, Sintern ab 183°.

[C₁₄H₁₄ON]Br (292.2) Ber. Br 27.39 Gef. Br 27.12 (getr., titr.)

Das gleiche Styryl-Salz entsteht auch bei der normalen Darstellung des Pyridinium-äthanol¹⁷⁾ vom Schmp. 180–181° durch Einengen der Mutterlauge und recht mühsames Aufarbeiten in einer Ausbeute bis zu 10% d. Theorie.

Im UV-Licht zeigt das Dihydrat eine leuchtend gelbe, die wasserfreie Verbindung eine stumpfgelbe Lumineszenz, die wäbr. und die alkohol. Lösung eine stark grünlich-gelbe Fluoreszenz.

Das Perchlorat bildet aus Wasser intensiv gelbe Nadeln vom Schmp. 158°; es zeigt keinen Verlust beim Trocknen; starke grünlich-gelbe Lumineszenz im UV-Licht.

[C₁₄H₁₄ON]ClO₄ (311.7) Ber. C 53.94 H 4.53 N 4.49 Gef. C 53.53 H 4.17 N 4.49

Die tiefgelben Blättchen des Perbromids gehen, in Aceton gelöst, in der Kälte in einigen Minuten unter Entfärbung in Rautenblättchen der α,ω -Dibrom-Verbindung über, die bei 161° unter Zers. schmilzt.

[C₁₄H₁₄ON]Br·Br₂ (452.0) Ber. Br 53.04 Gef. Br 53.30

ω -[3.4-Methylenedioxy-styryl]-pyridiniumbromid (II, $R = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{array} CH_2^4$)

wird aus dem Pyridinium-äthanol¹⁷⁾ nach dem „Ampullen-Verfahren“ in einer Ausbeute von 86% d. Th. dargestellt. Nach dem „Benzoylchlorid-Verfahren“ ist die Ausbeute ebenfalls sehr gut. Aus Alkohol erscheinen nadeldünne, citronengelbe Prismen mit wohl 1½ Moll. H₂O, wovon 1 Mol. bei 100° abgegeben wird; ber. für 1 H₂O 5.4%, gef. 5.4%, Wiederaufnahme 5.4%. Die getrocknete Substanz schmilzt bei 273°.

[C₁₄H₁₂O₂N]Br + ½ H₂O (315.2) Ber. C 53.27 H 4.14 N 4.44

Gef. C 53.59 H 4.34 N 4.31 (getr.)

Im UV-Licht zeigt die Substanz leuchtend gelbe Lumineszenz, die alkohol. Lösung gelbe Fluoreszenz.

Das Perchlorat bildet aus Wasser haarfeine, gelbe Nadeln vom Schmp. 229°.

Das Pikrat schmilzt bei 210–211°.

Das in wäbr. Lösung erhaltene Perbromid gibt beim Entbromen mit kaltem Aceton das α,ω -Dibrom-3.4-methylenedioxy-styryl-pyridiniumbromid, das in Alkohol und in Wasser schwer löslich ist. Aus Eisessig + etwas Äther kommen kleine, blaßgelbe Prismen vom Schmp. um 200° (Zers.); sie zeigen keinen Verlust beim Trocknen bei 100°.

[C₁₄H₁₂O₂NBr₂]Br (466.9) Ber. C 36.08 H 2.60 N 3.01 Gef. C 36.86 H 2.94 N 3.09

Das nach dem „Ampullen-Verfahren“ aus dem entsprechenden Pyridinium-äthanol¹⁸⁾ gewonnene ω -[3.4.5-Trimethoxy-styryl]-pyridiniumbromid bildet aus Alkohol gelbe, rhombische Tafeln vom Schmp. 211°.

[C₁₄H₁₈O₃N]Br (352.2) Ber. C 54.56 H 5.15 Gef. C 53.81 H 5.04 (getr.)

1-[α -Furyl]-äthylen-(2)-pyridiniumbromid (II, $R = C_4H_3O$): 3 g des Pyridinium-äthanol¹⁷⁾ werden mit je 10 ccm Eisessig und Essigsäureanhydrid 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die kastanienbraune Lösung wird dann nach Wasserzugabe mit Tierkohle heiß filtriert und i. Vak. bei 60–70°, weiter im Exsiccator bis fast zur Trockne eingedampft. Man erhält etwa 90% d. Th. an Monohydrat. Es bildet aus Alkohol mit etwas Äther tiefgelbe, sechsseitige Tafeln vom Schmp. 92° (noch nicht herabgelaufen). Das Monohydrat verliert bei 20° i. Vak. langsam 6% und nimmt an der Luft 5.6% wieder auf; ber. für 1 H₂O 6.7%. Schmp. der wasserfreien Substanz 186–188°. Aus Chloroform + Alkohol erscheinen dunkelgelbe Nadeln der wasserfreien Verbindung.

[C₁₁H₁₀ON]Br (252.2) Ber. C 52.38 H 3.97 Gef. C 52.43 H 4.23 (getr.)

Im UV-Licht zeigt das Hydrat schwach braungelbe Lumineszenz, während die wäbr. und die alkohol. Lösung leuchtend hellgrün fluorescieren; im Tageslicht zeigen die wäbr. und vor allem die alkohol. Lösung grüne Fluoreszenz.

Das Perchlorat bildet hellgelbe Nadeln vom Schmp. 148°.

[I-Acetoxy-1-trichlormethyl-äthyl-(2)]-pyridiniumbromid wird erhalten durch 3stdg. Kochen des Pyridinium-äthanol¹⁷⁾ mit je 5 Tln. Eisessig und Essigsäureanhydrid; 85% d.Th. Ausbeute. Aus 5 Tln. Alkohol erscheinen rautenförmige Tafelchen vom Schmp. 208–209° (Zers.). Der Geschmack ist süßlich, daneben etwas bitter; Verlust bei 60° 4.8%, entsprechend 1 Mol. H₂O.

[C₁₀H₁₁O₂NC₃]Br (363.5) Ber. C 33.00 H 3.03 Gef. C 33.29 H 3.36 (getr.)

Das Perchlorat bildet Blättchen vom Schmp. 205–206°.

A n h a n g

Verbesserte Darstellung von Pyridinium-äthanol

Für die Kondensationen von Phenacyl-pyridiniumbromid mit Benzaldehyd und mit durch Halogen oder Nitro-Gruppen substituierte Benzaldehyde hat sich Calciumhydroxyd als Kondensationsmittel geeigneter erwiesen als die früher verwendete Natronlauge. Es wurde so verfahren, daß das Phenacyl-pyridiniumbromid mit der gleichen Gewichtsmenge an Aldehyd in 90-proz. Alkohol und der halben an Ca(OH)₂ auf der Maschine geschüttelt wurde bis zum Verschwinden der „Pikrylchlorid-Reaktion“²³⁾. Der weitaus größte Teil des Reaktionsprodukts war danach vom Calciumhydroxyd adsorbiert und wurde daraus durch Auskochen mit Wasser gewonnen.

Als Beispiel sei die Gewinnung des [1-Oxy-1-phenyl-äthyl-(2)]-pyridiniumbromids ausführlicher beschrieben:

Man gibt zu der Mischung von 30 ccm frisch dest. (wichtig!) Benzaldehyd und 15 g Calciumhydroxyd in 300 ccm 90-proz. Alkohol 30 g Phenacyl-pyridiniumbromid in 4 Anteilen in Abständen von je etwa 70 Minuten, wobei man von Anfang an, etwa in einer Flasche mit Glasstopfen, auf der Maschine schüttelt. Nach etwa 7stdg. Schütteln läßt man bei 20° über Nacht stehen; die „Pikrylchlorid-Reaktion“²³⁾ ist danach negativ. Es zeigt sich, daß praktisch das gesamte Pyridinium-äthanol an das Calciumhydroxyd adsorbiert ist. Der abgesaugte Kalkniederschlag wird daher mit 150 + 50 + 50 ccm heißem Wasser ausgekocht, woraus 16.7 g kristallisieren; durch Einengen erhält man noch 1.3 + 0.5 g. Aus der alkohol. Mutterlauge kristallisieren nach 6 Tagen nur 0.25 g. Die Gesamtausbeute an Rohprodukt (das aber bereits von der Hauptmenge der Benzoesäure befreit ist) beträgt also 18.8 g. Aus 4 Tln. Wasser mit Tierkohle + etwas HBr erhält man über 17 g an nahezu reinem Produkt = etwa 55% d.Theorie. Man sieht, daß die sorgfältige Aufarbeitung der alkohol. und wäßr. Mutterlaugen nicht lohnend ist.

Speziell für das soeben dargestellte Pyridinium-äthanol gibt außerdem die folgende, früher kurz angegebene²⁴⁾ Vorschrift besonders gute Ausbeuten, die in etwa 80stdg. Kochen von 1 g Methyl-pyridiniumbromid in 10 ccm Alkohol mit 0.66 g frisch dest. Benzaldehyd und 10 Tropfen Piperidin beruht. Man filtriert zwischendurch mehrmals ab und setzt danach wieder Benzaldehyd (0.2 ccm) und einige Tropfen Piperidin hinzu. Die Ausbeute beträgt so schließlich bis zu 86% d.Theorie.

Entsprechend verfährt man zur Gewinnung der *p*-Chlor-, der *o*-Chlor-, der *m*-Chlor- und der *m*-Nitro-phenyl-Verbindung. Die Pikrylchlorid-Reaktion²³⁾ ist hier bereits nach wenigen Stdn. negativ. Zur Darstellung der *p*-Nitro-phenyl-Verbindung wurde die halbe Menge an Aldehyd verwandt, nämlich 10 g für 20 g Phenacyl-pyridiniumbromid; die Ausbeute allein aus dem Calciumhydroxyd betrug 80% d.Th., bezogen auf den *p*-Nitro-benzaldehyd.

Die Verwendung frisch aus Calciumbromid mit Natronlauge gefällten Calciumhydroxyds verbessert die Ausbeute nicht nennenswert, jedenfalls nicht für die Phenyl-, *p*-Chlor-phenyl- und *p*-Nitro-phenyl-Verbindung. Sehr viel schlechter eignen sich Natriumcarbonat (14% Ausb.) und Magnesiumoxyd; mit Calciumcarbonat ließ sich keine Kondensation nachweisen. Dagegen kommt man zu ebenfalls guten Ausbeuten, wenn man statt des Calciumhydroxyds das Doppelte der Gewichtsmenge des Pyridiniumsalzes an Baryt, Ba(OH)₂ + 8 H₂O, nimmt.

²³⁾ B. 68, 1182 [1935].

²⁴⁾ B. 67, 659 [1934]; vergl. auch B. 66, 607 [1933].

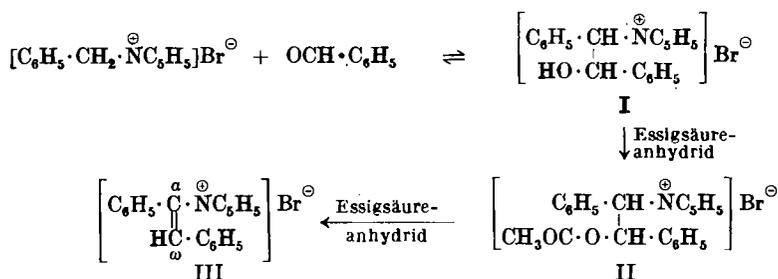
Besonders günstig ist das „Kalkverfahren“ auch für die Darstellung des bisher (mit NaOH²⁰) schlecht (23% d.Th.) zu bereitlebenden Pyridinium-äthanols mit *o*-Nitro-benzaldehyd. Verwendet man 15 g Aldehyd, 20 g Phenacyl-pyridiniumbromid und 15 g Calciumhydroxyd in 300 ccm 90-proz. Alkohol, so ist die Pikrylchlorid-Reaktion²¹ schon nach 2stdg. Schütteln negativ; es befindet sich danach die überwiegende Hauptmenge des Pyridinium-äthanols in der alkohol. Lösung, die mit Wasser versetzt, angesäuert, ausgeäthert und eingeeengt wird (u. U. nach Zugabe einiger Tropfen Octylalkohol). Die Ausbeute beträgt 45–50% d.Th.; aus dem Calciumhydroxyd erhält man durch Auskochen noch etwas über 6% d.Theorie. Das Perchlorat bildet Blättchen vom Schmp. 180°.

58. Fritz Kröhnke und Margot Meyer-Delius: Synthesen von *N*-Vinyl-pyridinium-Salzen, II. Mittel.*): Synthese mit Hilfe von Essigsäureanhydrid

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

Benzyl-pyridinium-Salze lassen sich in Essigsäureanhydrid bei Gegenwart alkalischer Katalysatoren mit aromatischen Aldehyden zu den bisher nicht bekannten ω -substituierten α -Styryl-pyridinium-Salzen kondensieren. Die Reaktion, deren präparative Voraussetzungen eingehend untersucht wurden, verläuft über die Acyl-Derivate der Pyridinium-äthanole.

Die sog. Pyridinium-äthanole weisen unter sich chemische Verschiedenheiten auf, je nachdem, ob sie aus Phenacyl-, Benzyl-, Allyl- oder anders substituierten Pyridinium-Salzen mit Aldehyden dargestellt wurden. Besonders deutlich zeigt sich das hinsichtlich der Tendenz zur rückläufigen Spaltung, auf die bereits in der I. Mittel. über Pyridinium-äthanole¹) hingewiesen worden ist.



Eine eingehendere Untersuchung gerade der Pyridinium-äthanole aus Benzyl-pyridinium-Salzen²) (I) hat erneut gezeigt, daß es sich um Gleichgewichtsreaktionen handelt, wobei das Gleichgewicht nicht immer auf der Seite der Kondensationsprodukte I liegt. Diese Erkenntnis legte den Gedanken nahe,

*) I. Mittel. vergl. vorstehende Arbeit.

¹) F. Kröhnke, B. 67, 658 [1934]; ferner z. B. B. 68, 1352 [1935].

²) Vergl. F. Kröhnke, V. Mittel. über Pyridinium-äthanole, B. 84, 388 [1951].