

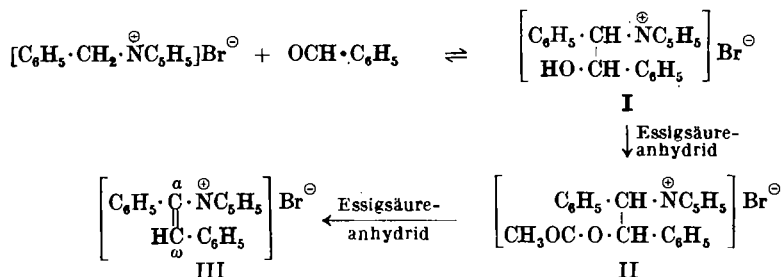
Besonders günstig ist das „Kalkverfahren“ auch für die Darstellung des bisher (mit NaOH<sup>20</sup>) schlecht (23% d.Th.) zu bereitenden Pyridinium-äthanols mit *o*-Nitro-benzaldehyd. Verwendet man 15 g Aldehyd, 20 g Phenacyl-pyridiniumbromid und 15 g Calciumhydroxyd in 300 ccm 90-proz. Alkohol, so ist die Pikrylchlorid-Reaktion<sup>21</sup> 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  $\omega$ -substituierten  $\alpha$ -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-äthanole<sup>1)</sup> hingewiesen worden ist.



Eine eingehendere Untersuchung gerade der Pyridinium-äthanole aus Benzyl-pyridinium-Salzen<sup>2)</sup> (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.

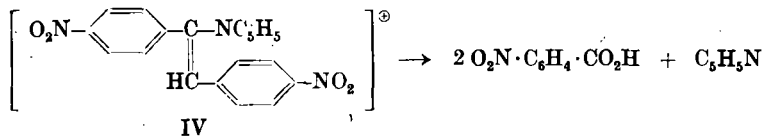
1) F. Kröhnke, B. 67, 658 [1934]; ferner z. B. B. 68, 1352 [1935].

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

das vielfach nicht begünstigte Pyridinium-äthanol (I) durch gleichzeitige Acylierung festzulegen und so das Gleichgewicht zugunsten des Kondensationsprodukts zu verschieben.

Versuche in dieser Richtung sind tatsächlich erfolgreich, wenn man die Komponenten in Essigsäureanhydrid mit alkalischen Katalysatoren erhitzt, womit Kondensation und meist sogleich Acylierung eintritt. Aber die Einwirkung des Essigsäureanhydrids beschränkt sich nicht auf die Bildung des Acetyläthanol (II), sondern es wird unter diesen, der Perkinschen Zimtsäure-Synthese entsprechenden Bedingungen aus II 1 Mol. Essigsäure bereits bei 20°, besser bei höherer Temperatur, abgespalten zur Äthylen-Verbindung III, einem  $\omega$ -substituierten  $\alpha$ -Styryl-pyridiniumsalz<sup>3)</sup>. Erst damit ist die endgültige Stabilisierung in der oben durch Formeln veranschaulichten Reaktionsfolge erreicht: die Reaktion II  $\rightarrow$  III ist irreversibel, während von II aus ein rückläufiger Zerfall in die Komponenten offenbar möglich ist; denn in Fällen, in denen die Folge II  $\rightarrow$  III nicht gelingt, wie bei *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *o*-Nitro-benzaldehyd, findet man nicht das Acetyl-äthanol II, obwohl es sich auf anderem Wege erhalten läßt, sondern die Ausgangsstoffe.

Alle Erfahrungen sprechen dafür, daß die obige Formelreihe (I bis III) auch den tatsächlichen Reaktionsmechanismus wiedergibt. Es gehen nämlich die Acetyl- und Benzoyl-Derivate der in üblicher Weise – mit Alkali in Alkohol – gewonnenen Pyridinium-äthanol (I) in Essigsäureanhydrid entweder thermisch oder unter dem katalytischen Einfluß von Kaliumacetat usw. leicht in die gleichen Äthylen-pyridiniumbromide III über<sup>2)</sup>. Da aber die Acylierung der Pyridinium-äthanol (I) im allgemeinen recht energische Bedingungen verlangt, so ist es verständlich, daß dabei meistens gleichzeitig ein quantitativer Übergang in die Styryl-pyridinium-Verbindung III erfolgt. Bestehen schon hiernach keine Zweifel über die Konstitution der neuen Verbindungen, so wird diese vollends bewiesen durch den oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung, die das Salz IV erwartungsgemäß zu Pyridin und 2 Moll. *p*-Nitro-benzoesäure abbaut:



Die optimalen Bedingungen für die neue Synthese wurden besonders am *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid ermittelt. Es zeigte sich, daß bereits ohne Katalysator, in kochendem Essigsäureanhydrid allein, wenngleich langsam und in geringem Umfang, Kondensation mit *m*- und mit *p*-Nitro- sowie *o*-Chlor-benzaldehyd eintritt. Als Katalysator war sorgfältig getrocknetes Kaliumacetat deutlich besser geeignet als Natriumacetat, doch gelang die Synthese auch bei Zusatz von Kaliumcarbonat sowie Pyridin, weniger gut mit

<sup>3)</sup> Zur Nomenklatur vergl. die vorangehende V. Mitteil. über die Synthese von Pyridinium-äthanol, B. 84, 393, Fußn. <sup>16)</sup> [1951].

Triäthylamin. Ähnliche Erfahrungen hat P. Kalnin<sup>4)</sup> bei einer eingehenden Untersuchung über die Bedingungen der Perkinschen Reaktion gemacht. Da bei unserer Synthese die Endprodukte selbst durch Kaliumacetat unter den Versuchsbedingungen allmählich angegriffen werden, setzten wir mit Erfolg ein wenig Eisessig (etwa 5%) hinzu. Die erforderliche Zeit betrug bei Temperaturen von am besten 75–100°, je nach der Natur des Aldehyds, 3 bis 16 Stunden. Bei 140°, im allgemeinen der unteren Grenze für die eigentliche Perkin-Reaktion, war ein deutliches Abfallen der Ausbeute festzustellen. Außerdem entstanden bei längerem Erhitzen auf etwa 140° natürlich mehr oder minder reichlich die betreffenden Zimtsäuren, zumal stets der Aldehyd im Überschuß (1½ Moll.) angewendet wurde. Das Wesen unserer Kondensation beruht aber gerade darin, daß bei ihr die Aldehyde weitaus leichter mit der N-Methylen-Gruppe reagieren als mit Essigsäureanhydrid.

Damit reiht sich die neue Synthese der beträchtlichen Zahl der der Perkin-Reaktion ähnlichen Synthesen an, wie sie Verbindungen mit reaktiven Methylen-Gruppen zeigen, wie Bernsteinsäure, Malonsäure, Thioglykolsäure, die Rhodanine, Hippursäure usw., Hydantoine und Thiohydantoine, Cyanessigsäure und Benzylecyanid<sup>5)</sup>.

Es lassen sich alle<sup>6)</sup> aromatischen Aldehyde heranziehen, die die Synthese zu Pyridinium-äthanolen eingehen, so nitrierte<sup>6)</sup> und halogenierte Benzaldehyde und auch Furfurol. Darüber hinaus ist die Synthese aber auch erfolgreich bei aromatischen Aldehyden mit Oxy- und mit Amino-Gruppen, so mit Salicylaldehyd, Vanillin und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd, mit denen sich – bei Verwendung von Äthanol + Alkali – bisher keine faßbaren Produkte erhalten ließen. Verwendbar ist auch Zimtaldehyd, dagegen hier so wenig wie sonst der 2,4-Dinitro-benzaldehyd. Aliphatische Aldehyde lassen sich ebenfalls nicht kondensieren; ferner kann man die Aldehyde nicht durch die entsprechenden Benzalbröme ersetzen.

Bisher wurden 7 verschiedene Benzyl-pyridinium-Salze erfolgreich herangezogen, nämlich das Benzyl-pyridiniumbromid selbst, sein *m*-Chlor-Derivat, seine *o*-, *m*- und *p*-Nitro-, seine 2-Nitro-4-chlor- und seine 2,4-Dinitro-Verbindungen<sup>7)</sup>. Unter ihnen erwies sich das *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid als besonders geeignet, da in ihm die Methylen-Gruppe durch die *p*-Nitro-Gruppe stark aktiviert ist<sup>2)</sup>; die Ausbeuten betragen hier durchschnittlich 70% d. Theorie. Dagegen war mit dem [3,4-Dimethoxy-benzyl]-pyridiniumchlorid keine Kondensation durchführbar, ebensowenig mit dem [2,6-Dichlor-benzyl]-pyridiniumbromid.

<sup>4)</sup> Helv. chim. Acta 11, 977 [1928]; s. auch H. Meyer u. R. Beer, Monatsh. Chem. 34, 649 [1913]; J. Dippy u. R. M. Evans, Journ. org. Chem. 15, 451 [1950].

<sup>5)</sup> Vergl. dazu J. R. Johnson in „Organic Reactions“ Bd. I, S. 210 usw., New York [1942]. Über Hydantoine und Thiohydantoine s. bes. die Zusammenstellung von E. Ware in Chemical Reviews 46, 431 [1950], über Rhodanine: Ch. Gränacher, Helv. chim. Acta 5, 610 [1922].

<sup>6)</sup> Eine Ausnahme bildet lediglich die Verbindung aus *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid + *o*-Nitro-benzaldehyd; s. darüber weiter unten.

<sup>7)</sup> Einige Kondensationsprodukte werden später in anderem Zusammenhang beschrieben:

Tafel. Synthesen von *N*-Vinyl-pyridinium-Salzen

R (Benzyl-Komponente)	R' (Aldehyd-Komponente)	Ausbeute in % (Bromid oder Perchlorat)	R (Benzyl-Komponente)	R' (Aldehyd-Komponente)	Ausbeute in % (Bromid oder Perchlorat)
Phenyl	Phenyl	16	<i>p</i> -Nitro-phenyl	<i>m</i> -Chlor-phenyl	87
Phenyl	<i>o</i> -Chlor-phenyl	40–50	<i>p</i> -Nitro-phenyl	<i>p</i> -Chlor-phenyl	64
Phenyl	<i>o</i> -Nitro-phenyl <sup>*)</sup>	bis 25%	<i>p</i> -Nitro-phenyl	<i>o</i> -Nitro-phenyl <sup>*)</sup>	82
<i>m</i> -Chlor-phenyl	<i>m</i> -Chlor-phenyl	17	<i>p</i> -Nitro-phenyl	<i>m</i> -Nitro-phenyl	82
<i>m</i> -Chlor-phenyl	<i>m</i> -Nitro-phenyl	26	<i>p</i> -Nitro-phenyl	<i>p</i> -Nitro-phenyl	74
<i>o</i> -Nitro-phenyl	<i>o</i> -Nitro-phenyl	0	<i>p</i> -Nitro-phenyl	<i>o</i> -Oxy-phenyl	82
<i>o</i> -Nitro-phenyl	<i>m</i> -Nitro-phenyl	56	<i>p</i> -Nitro-phenyl	<i>p</i> -Methoxy-phenyl	52
<i>o</i> -Nitro-phenyl	<i>p</i> -Nitro-phenyl	0	<i>p</i> -Nitro-phenyl	<i>p</i> -Oxy- <i>m</i> -methoxy-phenyl	81–92
<i>m</i> -Nitro-phenyl	<i>o</i> -Chlor-phenyl	66	<i>p</i> -Nitro-phenyl	3,4-Methylenedioxy-phenyl <sup>*)</sup>	86
<i>m</i> -Nitro-phenyl	<i>m</i> -Nitro-phenyl	32	<i>p</i> -Nitro-phenyl	<i>p</i> -Dimethylamino-phenyl	18
<i>m</i> -Nitro-phenyl	<i>p</i> -Nitro-phenyl	17	<i>p</i> -Nitro-phenyl	$\omega$ -Styryl	53
<i>m</i> -Nitro-phenyl	<i>p</i> -Methoxy-phenyl	20	<i>p</i> -Nitro-phenyl	$\alpha$ -Furyl	55
<i>p</i> -Nitro-phenyl	Phenyl	60	4-Chlor-2-nitro-phenyl	<i>m</i> -Nitro-phenyl	58
<i>p</i> -Nitro-phenyl	<i>o</i> -Chlor-phenyl	82	2,4-Dinitro-phenyl	Phenyl	43
			2,4-Dinitro-phenyl	<i>o</i> -Nitro-phenyl	29

\*) Wird später beschrieben

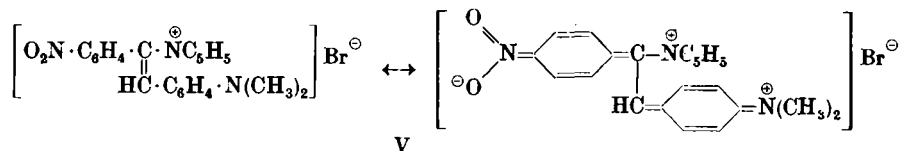
Die bei der Kondensation von Nitro-benzyl-pyridinium-Salzen mit Nitro-benzaldehyden gewonnenen Ergebnisse stimmen gut mit dem Schema überein, das kürzlich<sup>2)</sup> bei der Erörterung der Kondensation der gleichen Komponenten zu Pyridinium-äthanolen (mit Alkali und Alkohol) aufgestellt worden ist; es zeigt sich die gleiche Bevorzugung des *p*-Nitro-benzyl-pyridinium-Salzes, während z. B. die *o/p*-Kombination<sup>8)</sup> keine Kondensation zuläßt und die *m/p*-Verbindung nur geringe Ausbeute ergibt. Eine Ausnahme macht nur die *o/o*-Kombination: hier war die zum Pyridinium-äthanol führende Kondensation sehr ergiebig, während die zum substituierten *N*-Vinyl-Salz führende nicht gelang. Aber dieser Widerspruch läßt sich leicht erklären: die *o*-ständige Nitro-Gruppe bietet nämlich eine starke Hinderung für die Wasserabspaltung zur Äthylen-Verbindung, wie bereits der vergebliche Versuch gezeigt hat<sup>9)</sup>, das *o*-Nitro-styryl-pyridinium-Salz aus dem Pyridinium-äthanol zu erhalten: es war mit Benzoylchlorid unter energischen Bedingungen nur das Acyl-Derivat erhalten worden. Daß aber nicht allein sterische Gründe im Spiel sind, zeigt der Fall des 2,4-Dinitro-benzyl-pyridiniumbromids, das sich mit *o*-Nitro-benzaldehyd, wengleich in mäßiger Ausbeute (29%), kondensieren läßt. Nach dem genannten Schema sollte dagegen die *o/m*-Kombination erfolgreich sein; in der Tat gelang die Kondensation mit einer Ausbeute von 55% d. Theorie<sup>10)</sup>.

Durch die hier beschriebene neue Synthese gesellt sich zu dem früher<sup>9)</sup> beschriebenen Typus von Vinyl-pyridinium-Verbindungen,  $[R \cdot CH : CH \cdot NC_5H_5]^{\oplus} Hlg^{\ominus}$ , ein zweiter,  $[R' \cdot CH : C(R) \cdot NC_5H_5]^{\oplus} Hlg^{\ominus}$  (z. B. III) hinzu<sup>3)</sup>.

Die nebenstehende Tafel unterrichtet über die nach der neuen Synthese bisher erhaltenen Verbindungen<sup>7)</sup>.

Aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid wurden mit *m*- und *p*-Nitro-benzaldehyd, sowie mit *o*-Chlor-benzaldehyd und Zimtaldehyd die erwarteten *cis-trans*-isomeren Äthylen-Verbindungen in jeweils sehr unterschiedlichen Mengen erhalten.

Die Farbe der *N*-Vinyl-pyridinium-Salze wird entscheidend beeinflusst durch die Natur der Substituenten an den beiden Phenylkernen. Wenn die Benzyl-Hälfte Nitro-Gruppen trägt, so geben Aldehyde mit „auxochromen“ Gruppen in der Aldehyd-Komponente tiefgelbe (Salicylaldehyd, Anisaldehyd, Piperonal) oder rote (*p*-Dimethylamino-benzaldehyd) Kondensationsprodukte; die Verbindung mit Vanillin als Komponente ist als Dihydrat und als Tetrahydrat bichromatfarben. Man wird etwa die rote (getrocknet violette) Verbindung aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd (V) als mesomer auffassen gemäß

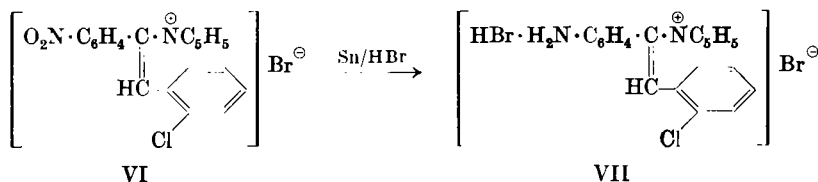


<sup>8)</sup> Es wird z. B. unter *o/p* usw. die Kombination *o*-Nitro-benzylpyridinium-Salz mit *p*-Nitro-benzaldehyd usw. verstanden. <sup>9)</sup> Vergl. vorstehende Arbeit, B. 84, 400 [1951].

<sup>10)</sup> Versuch von Frln. Dipl.-chem. G. Jentzsch.

Ist die Aldehyd-Hälfte unsubstituiert oder trägt sie Chlor-, Nitro-Gruppen usw., so sind die Kondensationsprodukte farblos bis gelb. Nicht selten zeigen die *N*-Vinyl-pyridinium-Salze starke Lumineszenz im UV-Licht.

Einige der neuen Verbindungen mit *p*-ständiger Nitro-Gruppe wurden mit Zinn und Bromwasserstoff reduziert, so das [*p*-Nitro- $\omega$ -(*o*-chlor-phenyl)-styryl]-pyridiniumbromid (VI); in fast quantitativer Ausbeute entstand das Hydrobromid der *p*-Amino-Verbindung VII. Die Reduktion verläuft also ohne Veränderung der Doppelbindung oder des *o*-ständigen Chlors.



Mit den sonstigen, z.Tl. bemerkenswerten Reaktionen dieser interessanten Körperklasse werden sich weitere Arbeiten beschäftigen. Im Anschluß an einige neuere Veröffentlichungen<sup>11,12)</sup> seien hier nur die schwer löslichen Ferrocyanide erwähnt, die erwartungsgemäß tieffarbig sind<sup>11)</sup>; die meisten sind violett, aber etwa das Ferrocyanid aus V bildet dunkelgrüne Blättchen von lebhaftem Goldglanz, der „Strich“ ist braunrot. Alle diese Ferrocyanide geben mit den wäßrigen Lösungen von Schwermetall-Salzen besonders gut beobachtbare Pseudomorphosen<sup>12)</sup>. Das kanten-parallele Eindringen des Zn-Ions in die großen, graublauen Blätter des Ferrocyanids von VI etwa läßt sich unter dem Mikroskop ausgezeichnet beobachten<sup>12)</sup>.

#### Beschreibung der Versuche

Die Kondensationen wurden folgendermaßen ausgeführt: 0.8 g sorgfältig i. Vak. über Diphosphorpentoxyd bei 100° entwässertes Kaliumacetat als Katalysator wurden in einem Schliffkolben mit Steigrohr und Calciumchlorid-Aufsatz in 25 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm Eisessig heiß gelöst, nach Abkühlen das Pyridinium-Salz (2.0 g) und das 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> fache der ber. Menge an Aldehyd hinzugefügt und nun auf 70–90°, seltener unter Rückfluß, eine oder mehrere Stunden erhitzt, wobei sich die Lösung zunehmend rotbraun färbte. Der Zusatz von etwa 4% des Essigsäureanhydrids an Eisessig hielt die Verfärbung hinten und verminderte den Anteil an harzigen Produkten. Die Aufarbeitung geschah durch Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak.; der Rückstand wurde in Wasser und Äther aufgenommen, wobei meist wechselnde Mengen Harz hinterblieben. Die mit Tierkohle geklärte, mit etwas Bromwasserstoff versetzte, wäßr. Lösung ließ nach dem Eindampfen i. Vak. die Vinyl-Verbindung auskristallisieren. Von den zahlreichen Versuchen, die mit jedem der aufgeführten Aldehyde angestellt wurden, ist jeweils derjenige angeführt, der die besten Ausbeuten ergeben hatte, doch war die Ausbeute-Verringerung bei geringer Abweichung vom normalen Ansatz meist unbeträchtlich. Zahlenangaben werden im folgenden nur gemacht, insoweit sie von der allgemeinen Vorschrift abweichen. Alle „Verluste“ wurden in der Trockenpistole i. Vak. über Diphosphorpentoxyd bei 20 bis 100° ermittelt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

<sup>11)</sup> F. Kröhnke, B. 83, 35 [1950].

<sup>12)</sup> F. Kröhnke, Angew. Chem. 62, 222–231 [1950]; [die dortigen Mikrophotographien „Stadien einer Pseudomorphose“ beziehen sich auf die Einwanderung von Zn<sup>2+</sup> in das Ferrocyanid von VI = [(C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl)<sub>4</sub>]Fe(CN)<sub>6</sub> + 10 aq.

Vinylpyridinium-Salz aus Benzyl-pyridiniumbromid und Benzaldehyd,  $\omega$ -Phenyl- $\alpha$ -styryl-pyridiniumbromid (III): Der Ansatz wird mit 1.0 g Kaliumacetat 2 Stdn. gekocht. Die wäbr. Lösung versetzt man mit Bromwasserstoffsäure, dampft ein, nimmt den Rückstand in Alkohol auf, filtriert von Kaliumbromid ab und dampft wieder ein; mit etwas Alkohol und Aceton kristallisieren 0.22 g = 16% d.Th. von III aus. Aus  $n$  HBr kaum gelbe Platten vom Schmp. 286–288°.

$[C_{19}H_{16}N]Br + \frac{1}{4} H_2O$  (342.8) Ber. C 66.58 H 4.85 N 4.09  
Gef. C 66.47 H 5.10 N 4.34 (lufttr.)

Gelbgrüne Luminescenz im UV-Licht.

In einem anderen Ansatz wurden 2.0 g Benzyl-pyridiniumbromid und 0.9 g Natriumacetat in 40 ccm Essigsäureanhydrid mit 2.2 ccm Benzaldehyd 70 Min. gekocht und der Rückstand dann in das Perchlorat übergeführt. Ausb. 0.44 g (15% d.Th.). Kein Verlust beim Trocknen; Schmp. 155°. Intensive, grünlich-gelbe Luminescenz im UV-Licht.

$[C_{19}H_{16}N]ClO_4$  (357.8) Ber. C 63.78 H 4.47 N 3.91 Gef. C 63.71 H 4.51 N 4.35

Benzyl-pyridiniumbromid selbst ist kalt leicht löslich in Chloroform; das Perchlorat daraus ist leicht löslich in kaltem Aceton; aus 4 Tln. Wasser Blättchen vom Schmp. 89–92°. Verlust beim Trocknen 1%; keine Luminescenz im UV-Licht.

Vinylpyridinium-Salz aus Benzyl-pyridiniumbromid und *o*-Chlor-benzaldehyd,  $\omega$ -[*o*-Chlor-phenyl]- $\alpha$ -styryl-pyridiniumbromid (entspr. III): Der Ansatz wird mit 0.86 g Natriumacetat  $2\frac{1}{2}$  Stdn. gekocht. Die mit Bromwasserstoffsäure versetzte, wäbr. Lösung wird auf einige ccm eingedampft, dann mit Wasser verdünnt, wobei ein Öl ausfällt, das schließlich kristallisiert; Ausb. 0.31 g (10% d.Th.). Aus  $n$  HBr Prismen vom Schmp. 256–261°. Verlust bei 100° 2.7%, keine Wiederaufnahme von Wasser; ber. für  $\frac{3}{4} H_2O$  3.5%.

$[C_{19}H_{15}NCl]Br + \frac{3}{4} H_2O$  (386.2) Ber. C 59.09 H 4.31 N 3.63  
Gef. C 59.03 H 4.60 N 3.94 (lufttr.)

Die Substanz zeigt gelb-grüne Luminescenz im UV-Licht.

Beim Fällern des Perchlorats aus der wäbr. Lösung betrug die Ausbeute 40–50% der Berechnung. Aus 15 Tln. Alkohol kristallisieren kurze, domatische Prismen und Tafeln von intensiv weißer Luminescenz im UV-Licht; sie sind leicht löslich in kaltem Aceton. Kein Verlust beim Trocknen; Schmp. 157–165°.

$[C_{19}H_{15}NCl]ClO_4$  (392.2) Ber. C 58.18 H 3.85 N 3.57 Gef. C 58.02 H 4.12 N 3.66

Vinylpyridinium-Salz aus *m*-Chlor-benzyl-pyridiniumbromid und *m*-Chlor-benzaldehyd: Nach 30 Min. Kochen beträgt die Ausbeute 0.49 g (17% d.Th.). Aus 1 Tl.  $n$  HBr kristallisieren fast farblose, verwachsene Spieße. Kein Verlust beim Trocknen; Schmp. 235–237°.

$[C_{19}H_{14}NCl_2]Br$  (407.1) Ber. C 56.05 H 3.47 N 3.44 Gef. C 56.10 H 3.59 N 3.87

Die Substanz zeigt blaue Luminescenz im UV-Licht.

Pikrat: Nadeln vom Schmp. 210–212°.

Vinylpyridinium-Salz aus *m*-Chlor-benzyl-pyridiniumbromid und *m*-Nitro-benzaldehyd: Das Reaktions-Produkt, das in  $14\frac{1}{2}$  Stdn. bei 100° in einer Ausbeute von 0.79 g = 26% d.Th. entsteht, bildet aus 2 Tln.  $n$  HBr fast farblose, lange, breite Prismen. Verlust bei 100° 2.3%; Wiederaufnahme von Wasser 1.7%, ber. für  $\frac{1}{2} H_2O$  2.1%. Schmp. 226–228°.

$[C_{19}H_{14}O_2N_2Cl]Br + \frac{1}{2} H_2O$  (426.7) Ber. C 53.48 H 3.54 N 6.57  
Gef. C 53.47 H 3.91 N 6.97 (lufttr.)

Pikrat: Nadeln vom Schmp. 219–220°.

Das entsprechende Ferrocyanid bildet Drusen dunkelvioletter Nadeln,

Vinylpyridinium-Salz aus *o*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *m*-Nitro-benzaldehyd<sup>13)</sup>: Der übliche Ansatz wird 64.5 Stdn. auf 80° gehalten. Beim Aufarbeiten der rotbraunen Lösung entsteht viel Harz. Das Vinylpyridiniumbromid war weder aus der bromwasserstoffsäuren, wäbr., noch – nach Entfernen des Kaliumbromids – aus der alkohol. Lösung unter Zusatz von Äther erhältlich.

<sup>13)</sup> Versuch von Frln. Dipl.-chem. G. Jentzsch.

Man fällt daher das Perchlorat aus der alkohol. Lösung nach Verdünnen mit Wasser; Ausb. 1.34 g (55.5% d.Th.) an Rohprodukt. Die mikrokristalline Substanz dunkelt beim längeren Liegen bei 20° im Licht; sie luminesciert nicht im UV-Licht. Gewichtsverlust bei 56° über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1.95%; keine Wiederaufnahme von Wasser, ber. für 1/2 H<sub>2</sub>O 1.93%. Schmp. (getr. Sbst.): nach Sintern ab 85° bildet sich ein Meniskus erst bei 135°.

[C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub> + 1/2 H<sub>2</sub>O (456.8) Ber. C 49.95 H 3.31 N 9.30

Gef. C 50.20 H 3.29 N 9.32<sup>1)</sup> (getr. Sbst.)

Vinylpyridinium-Salz aus *m*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *o*-Chlor-benzaldehyd: Mit 1.0 g Kaliumacetat erhält man in 5 Stdn. bei 100° 1.88 g (66% d.Th.). Aus 2 Tln. Wasser kommen schwach gelblich gefärbte, 4seitige Blättchen. Verlust bei 100° 1.3%; Wiederaufnahme von Wasser 1.1%; ber. für 1/4 H<sub>2</sub>O 1.1%. Schmp. 262° nach Sintern ab 240°.

[C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl]Br + 1/4 H<sub>2</sub>O (422.2) Ber. C 54.05 H 3.46 N 6.64

Gef. C 53.75 H 3.62 N 6.90 (lufttr.)

Pikrat: Büschelförmig angeordnete Nadeln vom Schmp. 169–171°.

Vinylpyridinium-Salz aus *m*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *m*-Nitro-benzaldehyd: 1.) 10.0 g *m*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid, 7.5 g *m*-Nitro-benzaldehyd, 4.0 g Kaliumacetat, 120 ccm Essigsäureanhydrid und 6.0 ccm Eisessig erhitzt man 14 Stdn. auf 85°, dann 10 Stdn. auf 100°; es bildet sich viel Harz. Aus der nicht eingedampften wäbr. Lösung (250 ccm) kristallisieren auf Zusatz von 10 ccm 8.7 *n* HBr 4.76 g farbloses Pyridinium-Salz (31.5% d.Th.). Aus der eingedampften Mutterlauge scheidet sich nichts mehr aus. Aus 2–3 Tln. Wasser kristallisieren stark lichtbrechende, schief abgeschnittene Prismen. Verlust bei 100° 4.2%; Wiederaufnahme von Wasser 2.1%, ber. für 1 H<sub>2</sub>O 4.0%. Schmp. (getr. Sbst.) 276–278°.

[C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>]Br + 1 H<sub>2</sub>O (446.3) Ber. C 51.13 H 3.61 N 9.42

Gef. C 51.23 H 3.59 N 9.62 (lufttr.)

Der gleiche Ansatz liefert in 18 Stdn. bei 85° nur 9.4% d.Th. und in 24 Stdn. bei 100° 21.5% d. Theorie.

Pikrat: Nadeln vom Schmp. 239–240°.

Vinylpyridinium-Salz aus *m*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *p*-Nitro-benzaldehyd<sup>14)</sup>: 0.5 g Kaliumacetat, 20 ccm Essigsäureanhydrid und 1 ccm Eisessig erhitzt man bis zur Lösung des Acetats, fügt nach Abkühlen 1.48 g *m*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und 3.0 g (entspr. 4 Moll.) *p*-Nitro-benzaldehyd hinzu und hält 9 Stdn. bei 100°. Nach üblichem Aufarbeiten erhält man 0.33 g, aus der Mutterlauge noch 40 mg = 370 mg (17% d.Th.). Kein Verlust beim Trocknen bei 60°; Schmp. 277–278° (Gasentw.).

[C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>]Br (428.2) Ber. C 53.29 H 3.29 N 9.81 Gef. C 53.11 H 3.48 N 10.26

Vinylpyridinium-Salz aus *m*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und Anisaldehyd: Ausb. nach 1 1/2 stdg. Kochen 0.62 g = 20.2% d. Theorie. Aus 3 Tln. *n* HBr kommen gelbe, lanzettförmige Kristalle. Verlust bei 100° 8.2%; Wiederaufnahme von Wasser 6.4%, ber. für 2 H<sub>2</sub>O 8.0%. Schmp. (getr. Sbst.) 236° (Zers.).

[C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>]Br + 2 H<sub>2</sub>O (449.3) Ber. C 53.46 H 4.71 N 6.24

Gef. C 53.86 H 4.79 N 6.36 (lufttr.)

Die Substanz zeigt gelbe Lumineszenz im UV-Licht.

Pikrat: Nadeln vom Schmp. 247–248°.

Das entsprechende Ferrocyanid bildet braunrote, große, längliche Blättchen.

Vinylpyridinium-Salz aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und Benzaldehyd, ω-[*p*-Nitro-phenyl]-α-styryl-pyridiniumbromid: Mit 1.0 g Kaliumacetat erhält man aus dem üblichen Ansatz in 5 1/2 Stdn. bei 80° 1.63 g = 60.0% d. Theorie. Aus 4 Tln. Wasser oder 3–4 Tln. Alkohol kommen gelbliche, derbe, domatische Prismen, die in heißem Aceton, Chloroform und Dioxan unlöslich sind. Verlust bei 100° langsam 3.9%; Wiederaufnahme von Wasser 3.9%, ber. für 1 H<sub>2</sub>O 4.5%. Die Substanz wird bei 145° weich, später wieder fest; Schmp. 228–229°.

[C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>]Br + 1 H<sub>2</sub>O (401.3) Ber. C 56.87 H 4.27 N 6.98

Gef. C 56.81 H 4.29 N 7.02 (lufttr.)

<sup>14)</sup> Versuch von Frau I. Vogt-Krieg.



Die Verbindung entsteht in 7.5% d. Th. schon bei 20°, wenn man obigen Ansatz 14 Tage bei 20° stehen läßt.

Pikrat: Nadeln vom Schmp. 238°.

Vinylpyridinium-Salz aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *o*-Chlor-benzaldehyd: Ohne Eisessig entstehen nach 4 Stdn. bei 75° 2.29 g = 81.0% d. Th.; mit Eisessig-Zusatz erhält man nach 8 Stdn. bei 75° 2.32 g = 82.0% d. Th. des Gemisches der beiden Stereoisomeren. 19 weitere Versuche mit Ansätzen, die davon mehr oder minder abwichen, gaben etwas oder beträchtlich geringere Ausbeuten. Natriumacetat als Katalysator erweist sich auch hier als weniger günstig. Die Verwendung von Pyridin (bis zu 4 ccm) statt Kaliumacetat liefert nach 3stdg. Erhitzen auf 110° bis zu 72% d. Th.; es treten reichlicher Nebenprodukte auf. Ungeeignet ist Piperidin. Die Ausbeute ohne Katalysator beträgt nach 5stdg. Erhitzen auf 140° 10% d. Theorie.

Aus 3 Tln. heißem Wasser kommen gelbliche, domatische Prismen des Stereoisomeren A vom Schmp. 280–283°, die in heißem Aceton unlöslich sind. Kein Verlust beim Trocknen.

$[C_{19}H_{14}O_2N_2Cl]Br$  (417.7) Ber. C 54.63 H 3.38 N 6.71 Gef. C 54.55 H 3.47 N 6.62

Pikrat: Lange, schmale Prismen vom Schmp. 219–220°.

Die großen, blaugrauen, rhombischen und 6seitigen Blätter des Ferrocyanids<sup>15)</sup> werden aus heißem Wasser umkristallisiert.

$[C_{19}H_{14}O_2N_2Cl]_4 Fe(CN)_6 + 10 H_2O$  (1743.2) Ber. C 56.50 H 4.39 N 11.25

Gef. C 56.51 H 4.26 N 11.51 (lufttr.)

Das Ferricyanid bildet tiefgelbe, schwerlösliche Kristalle.

$[C_{19}H_{14}O_2N_2Cl]_3 Fe(CN)_6 + 5 H_2O$  (1315.4) Ber. C 57.52 H 3.99 N 12.78 O 13.70

Gef. C 57.73 H 3.99 N 12.52 O 13.90 (lufttr.)

In der Mutterlauge des wie oben beschrieben aus 3 Tln. Wasser umkristallisierten Rohbromids liegt in etwa 5-proz. Menge von A die stereoisomere Äthylen-Verbindung B vor mit dem Schmp. 195–198°. Aus 2 Tln. verd. Alkohol bildet sie farblose, derbe Rauten mit 1 Mol. Kristallwasser, das bei 100° über Diphosphorpentoxyd abgegeben, beim Stehen an der Luft aber rasch wieder aufgenommen wird.

$[C_{19}H_{14}O_2N_2Cl]Br + 1 H_2O$  (435.7) Ber. C 52.37 H 3.70 N 6.43

Gef. C 52.49 H 3.93 N 6.31 (lufttr.)

$[C_{19}H_{14}O_2N_2Cl]Br$  (417.7)

Ber. Br 19.13 Gef. Br 19.31 (über  $P_2O_5$  getr.)

Reduktion zum *p*-Amino- $\omega$ -[*o*-chlor-phenyl]- $\alpha$ -styryl-pyridiniumbromid-hydrobromid: 2.35 g des oben beschriebenen Stereoisomeren A vom Schmp. 280 bis 283° werden in 6 ccm 8*n* HBr + 4 ccm Wasser heiß gelöst und 1.4 g reines Zinn<sup>15)</sup> (2 Moll. = 1.34 g) anteilweise zugesetzt. Es scheidet sich zunehmend eine kristallisierte Zinn-Doppelverbindung aus, die sich gegen Ende der Reaktion in ein schweres, klares Öl umwandelt. In die heiße, mit Wasser verd. Flüssigkeit leitet man Schwefelwasserstoff ein, bis aus einer filtrierten Probe kein Zinnsulfid mehr ausfällt. Das Filtrat wird darauf i. Vak. eingedampft; der Rückstand kristallisiert nach Zugabe von Methanol: 2.5 g = fast 95% d. Theorie. Aus 5 Tln. Methanol unter Zusatz von etwas Bromwasserstoffsäure erhält man derbe, fast farblose Prismen vom Schmp. 239–240° (Zers.), die sich am Licht ziemlich rasch gelb bis bräunlich färben; gelbgrüne Lumineszenz im UV-Licht.

$[C_{19}H_{17}N_2Cl]Br \cdot HBr$  (468.6) Ber. C 48.69 H 3.66 N 5.98 Br 34.11

Gef. C 48.50 H 3.69 N 6.16 Br 34.10 (getr. Sbst.)

*p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *m*-Chlor-benzaldehyd: Nach 14 Stdn. bei 80° lassen sich 2.66 g = 86.6% d. Th. der Styrylpyridinium-Verbindung isolieren. Aus 4 Tln. Wasser fast farblose, domatische Prismen. Verlust beim Trocknen bei 100° 9%, Wiederaufnahme von Wasser 6.5%; ber. für 2 H<sub>2</sub>O 7.9%. Schmp. der getr. Sbst. 198–222°.

$[C_{19}H_{14}O_2N_2Cl]Br + 2 H_2O$  (453.7) Ber. C 50.29 H 4.00 N 6.18

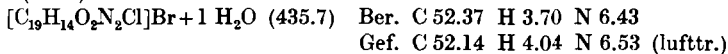
Gef. C 49.85 H 4.40 N 6.25 (lufttr.)

Pikrat: Nadeln vom Schmp. 254–255°.

Das Ferrocyanid bildet violette Blättchen.

<sup>15)</sup> Eine der käuflichen Zinn-Qualitäten erwies sich stark durch Thallium verunreinigt.

Vinylpyridinium-Salz aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *p*-Chlor-benzaldehyd: Nach 8 Stdn. bei 80° beträgt die Ausbeute 1.88 g = 63.8% d. Theorie. Aus 2 Tln. Wasser gelbe, quadratische Tafeln, die bei 100° 3.4% verlieren und an der Luft 3.1% Wasser wieder aufnehmen; ber. für 1 H<sub>2</sub>O 4.1%. Schmp. (getr. Sb.st.) 295–300° (Zers.).



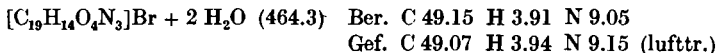
Gelbe Luminescenz im UV-Licht.

Pikrat: Prismen vom Schmp. 269–270° (Zers.).

Die Verbindung aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *o*-Nitro-benzaldehyd (Ausb. 81.5%, Schmp. 306–308° (Zers.)) wird später beschrieben.

Vinylpyridinium-Salz aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *m*-Nitro-benzaldehyd: Nach 21 Stdn. bei 70° erhält man 2.59 g (82.4% d.Th.). Es wurden 2 isomere Vinylpyridinium-Verbindungen, die eine als Dihydrat, die andere als Halbhydrat, erhalten.

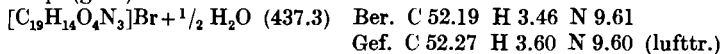
1.) Die Hauptmenge lieferte aus 5 Tln. Wasser oder 15 Tln. Alkohol Prismen; Verlust bei 100° 7.7%, Wiederaufnahme von Wasser 7.5%; ber. für 2 H<sub>2</sub>O 7.7%. Schmp. (getr.) 247–248°.



Pikrat: Nadeln vom Schmp. 257–261° (Zers.).

Das Ferrocyanid (violette, sechsseitige Tafeln) ließ sich nicht frei vom Bromid erhalten.

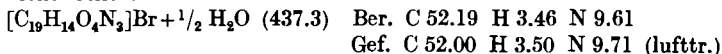
2.) Aus der 1. Mutterlauge des Bromids vom Schmp. 247–248° kommen derbe, würfelförmige Kristalle, die in Wasser und Alkohol leichter löslich sind als das unter 1.) beschriebene Präparat. Verlust bei 100° 1.7%, Wiederaufnahme von Wasser 1.7%; ber. für 1/2 H<sub>2</sub>O 2.1%. Schmp. (getr.) 186–188°.



Bei der Umsetzung ohne Kaliumacetat bei 140° wurden in 4 1/2 Stdn. 28.4% d.Th. der unter 1.) beschriebenen Vinyl-Verbindung erhalten.

Vinylpyridinium-Salz aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *p*-Nitro-benzaldehyd: Nach 18 Stdn. bei 70° entstehen 2.20 g = 74.3% d. Theorie. Nach dem Ausschütteln mit Chloroform statt Äther wurden auch hier 2 isomere Vinyl-Verbindungen isoliert.

1.) Die Hauptmenge besteht aus gelblichen, derben Prismen (aus 5 Tln. Wasser oder 20 Tln. 90-proz. Alkohol); Schmp. 299–301° (Zers.). Verlust bei 100° 2.8%, Wiederaufnahme von Wasser 2.5%; ber. für 1/2 H<sub>2</sub>O 2.1%. Die Verbindung ist schon in kaltem Eisessig leicht löslich.

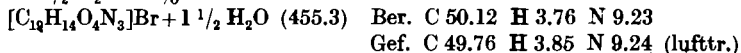


Pikrat: Nadeln vom Schmp. 255–258°. Perchlorat: Spindelförmige Prismen vom Schmp. 264–266°. Das Nitrat ist leicht löslich.

Perbromid: Nadeln aus heißem Eisessig; mit 2*n* NaOH entsteht eine schwarze, mikrokristalline Fällung; auch mit Ammoniak wird die Substanz langsam schwarz.

Das Ferrocyanid bildet große, grauviolette Blätter.

2.) Aus der Mutterlauge des Bromids vom Schmp. 299–301° erhält man Blättchen vom Schmp. (getr.) 120–130°. Verlust bei 100° 5.9%; Wiederaufnahme von Wasser 5.9%, ber. für 1 1/2 H<sub>2</sub>O 5.9%.



Oxydation mit Kaliumpermanganat: 1/1000 Mol Perchlorat = 448 mg werden in 400 ccm heißem Wasser gelöst, 60 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann anteilweise eine wäbr. Lösung von 316 mg (2 Moll. = 6 OH) Permanganat hinzugefügt. Die Permanganat-Lösung wird edesmal sofort entfärbt und es scheidet sich Mangandioxyd ab. Dieses wird abfiltriert,

ausgewaschen und die klare Lösung auf 50 ccm eingedampft. Die ausgeschiedenen, farblosen Kristalle werden abgesaugt und man erhält 90.7% d.Th. an *p*-Nitro-benzoesäure. Diese löst sich ohne Rückstand in Natriumhydrogencarbonat-Lösung; aus 100 ccm Wasser Prismen vom Schmp. 232–233°, die mit *p*-Nitro-benzoesäure keine Schmp.-Erniedrigung zeigen. In der alkal. gemachten Mutterlauge tritt deutlich Geruch nach Pyridin auf.

Vinylpyridinium-Salz aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und Salicylaldehyd: Nach 23 Stdn. bei 80° erhält man 2.22 g = 82.0% d.Theorie. Es scheidet sich zuerst das ölige Acetat aus, das beim längeren Stehenlassen in der Mutterlauge langsam, sofort nach  $\frac{1}{4}$ stdg. Kochen mit *n* HBr, verseift wird. Aus 4 Tln. Wasser, 7 Tln. Methanol oder 50 Tln. Alkohol gelbe, domatische Prismen vom Schmp. 261–262° (Zers.); kein Verlust beim Trocknen.

[C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>]Br (399.3) Ber. C 57.15 H 3.79 N 7.02 O 12.02 Br 20.02

Gef. C 57.55, 57.40 H 4.05, 4.04 N 6.66, 7.20 O 12.30 Br 20.70

Die Substanz zeigt keine Eisenchlorid-Reaktion, jedoch gelbe Lumineszenz im UV-Licht. Pikrat: Büschelförmig angeordnete Prismen vom Schmp. 221°.

Vinylpyridinium-Salz aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und Anisaldehyd: Unter Standardbedingungen beträgt die Ausbeute nach 27 Stdn. bei 80° und dann 6 Stdn. bei 100° 1.45 g (51.7% d.Th.); 19 weitere Versuche mit mehr oder minder veränderten Ansätzen gaben etwas oder beträchtlich geringere Ausbeuten, z.B. bei der Umsetzung bei 95° in 22 Stdn. 46.5%, mit Triäthylamin als Katalysator etwa 26% d.Theorie. Aus 20 Tln. Alkohol gelbe, intensiv gelb lumineszierende, rautenförmige, flache Blättchen vom Schmp. 267–268° (Zers. u. Aufschäumen); kein Verlust beim Trocknen.

[C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>]Br (413.3) Ber. C 58.12 H 4.15 N 6.78 Gef. C 58.26 H 4.14 N 6.94

Pikrat: Nadeln vom Schmp. 247–248°. Das Ferrocyanid entsteht zunächst als voluminöse Fällung gelber Nadeln; diese gehen nach kurzer Zeit in braune Blättchen von metallisch grünem Glanz über.

*p*-Amino- $\omega$ -[*p*-methoxy-phenyl]- $\alpha$ -styryl-pyridiniumbromid-hydrobromid: 2.0 g der vorstehend beschriebenen Nitro-Verbindung werden in 10 ccm 8 *n* HBr und 7 ccm Wasser warm gelöst und 1.2 g Zinn teilweise zugesetzt. Die Zinn-Doppelverbindung fällt in gelben Kristallen aus, die sich nicht wieder lösen oder schmelzen. Das Filtrat von der mit Schwefelwasserstoff in der Wärme entzintnen Suspension wird eingedampft, worauf gelbe, derbe Prismen auskristallisieren; Ausb. 2.1 g = 93.7% d. Theorie. Aus 2 anderen Ansätzen wurden Ausbeuten von 81.9% und 81.7% erhalten. Kaum Verlust beim Erwärmen; Schmp. (aus 3 Tln. Wasser) 238–239° (Zers.). Die Verbindung zeigt unter der UV-Lampe intensives, dunkelgelbes Leuchten und färbt sich am Licht rot.

[C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>]Br·HBr (464.2) Ber. C 51.74 H 4.34 N 6.04 Gef. C 51.76 H 4.34 N 6.08

Vinylpyridinium-Salz aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und Vanillin: Nach 17 Stdn. bei 85–90° werden in einer Gesamtausbeute von 81–92% 2 Stoffe erhalten, eine rote Vinyl-Verbindung und ein gelbes Acetat der Äthylen-Verbindung; dieses ließ sich mit heißer *n* HBr zum roten Äthylen-Salz verseifen. Aus Alkohol kristallisieren große, rote Rhomboeder des Tetrahydrats der Äthylen-Verbindung; merkwürdigerweise wurde beim Umkristallisieren aus Wasser das Dihydrat in roten, derben Platten erhalten; diese Tatsache wurde durch viele wiederholende Versuche erhärtet.

Acetat: Aus 4 Tln. Alkohol gelbe, derbe Prismen vom Schmp. 226° (Zers.). Verlust bei 100° 7.9%, ber. für 2 H<sub>2</sub>O 7.1%; Wiederaufnahme von Wasser etwa 1 Mol. H<sub>2</sub>O.

[C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>]Br + 1½ H<sub>2</sub>O (498.3) Ber. C 53.02 H 4.45 N 5.62

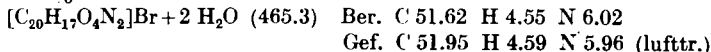
Gef. C 53.04 H 4.54 N 5.47 (lufttr.)

Das Tetrahydrat bildet aus 45 Tln. 94-proz. Alkohol, mit ganz wenig HBr-Zusatz große, bichromat-farbene Tafeln, die gepulvert zinnoberrot sind. Die Substanz wird bei 90° gelb und zersetzt sich bei 268°. Verlust bei 100° 14.4%, ber. für 4 H<sub>2</sub>O 14.4%; Wiederaufnahme von Wasser 3.9%, ber. für 1 H<sub>2</sub>O 4.0%.

[C<sub>20</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>]Br + 4 H<sub>2</sub>O (501.3) Ber. C 47.91 H 5.03 N 5.59

Gef. C 48.15 H 5.34 N 5.74 (lufttr.)

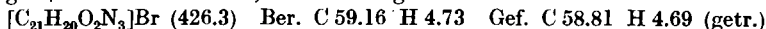
Das Dihydrat wird aus 3 Tln. Wasser mit etwas Bromwasserstoffsäure erhalten und bildet rote, derbe Platten vom Schmp. 267° (Zers.); Verlust beim Trocknen 7.6%, ber. für 2 H<sub>2</sub>O 7.7%.



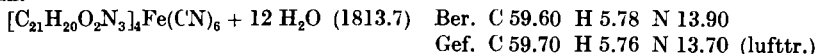
Pikrat: Nadeln vom Schmp. 258–260° (Zers.).

Mit Kaliumferrocyanid scheidet sich aus der Lösung des Bromids das Ferrocyanid zunächst als rote Gallerte ab, die nach Stunden teilweise in stahlblaue Nadeln übergeht.

Vinylpyridinium-Salz aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *p*-Dimethylamino-benzaldehyd: Mit 1.2 g Kaliumacetat erhält man nach 17 Stdn. bei 85° 0.55 g (18.3% d.Th.). Nach Abdampfen des Essigsäureanhydrids wird der Rückstand in etwas *n* HBr gelöst, ausgeäthert, dann mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert, der Niederschlag getrocknet und aus ihm der nicht umgesetzte Aldehyd mit Äther herausgewaschen. Aus 20 Tln. Alkohol erscheinen schmale, rote Prismen von rhombischem Umriß. Die Verbindung verliert bei 100° 4.6% an Gewicht und wird dabei dunkelviolett; ber. für 1 H<sub>2</sub>O 4.1%. Wiederaufnahme von Wasser 4.0% unter Rotfärbung. Die Verbindung schmilzt bei 268–269°; sie wird lange vorher dunkelviolett.



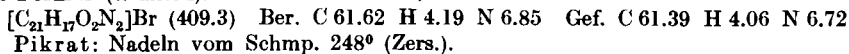
Das Ferrocyanid kommt besonders schön aus sehr verd. Lösung in dunkelgrünen Blättchen mit Goldglanz; der „Strich“ ist braunrot. Es verliert i.Vak. bei 20° 11.1% (ber. für 12 H<sub>2</sub>O 11.9%) und nimmt an der Luft 5.9% (ber. für 6 H<sub>2</sub>O 6.3%) wieder auf. Dabei bleibt die Kristallform erhalten; die getrockneten Kristalle sind dunkelbraun.



An Pseudomorphosen mit Schwermetallsalzen läßt sich besonders die vom Kristallrand her erfolgende mit Eisen(II)-Salz unter dem Mikroskop gut verfolgen.

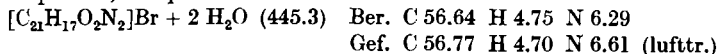
Vinylpyridinium-Salz aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und Zimtaldehyd: Ein Ansatz mit 1.2 g Kaliumacetat ergibt nach 24stdg. Stehen bei 70° 1.47 g Ausbeute (53.2% d.Th., nach 4 Stdn. 43.5% d.Th.). Es konnten 2 isomere Vinylverbindungen isoliert werden.

1.) Hauptmenge (A): Leuchtend gelbe, derbe Prismen mit schiefer End-doma aus 25 Tln. Wasser oder 30 Tln. Alkohol; Schmp. 270–271° (Zers.). Kein Verlust beim Trocknen; kaum löslich in heißem Aceton. Luminesciert im UV-Licht etwas stärker gelb als die Form B (s. unten).

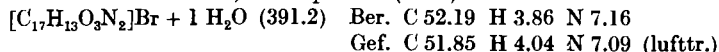


Das entsprechende Ferrocyanid bildet rhombische, metallisch grün schimmernde Blättchen; mit Kobaltsulfat-Lösung von 2% Co<sup>2+</sup> tritt vom Rand her, recht langsam, pseudomorphe Umwandlung ein (grün), schnell mit Silbernitrat-Lösung (tiefgelb).

2.) Aus der Mutterlauge von A: Hellgelbe, schmale Prismen mit geradem End-doma. Verlust bei 100° 7.9%<sub>4</sub> die an der Luft wieder aufgenommen werden, ber. für 2 H<sub>2</sub>O 8.1%; Schmp. 245°, Zersp. bei 250°.



Vinylpyridinium-Salz aus *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und Furfuröl: Man erhitzt den Standard-Ansatz mit 2 g Kaliumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid ohne Eisessig 2 Stdn. auf dem Wasserbad, gibt noch 0.4 ccm Furfuröl hinzu und erhitzt weiter 1 Stde. Es werden 1.46 g (55.1% d.Th.) Reaktionsprodukt erhalten. Aus 3 Tln. Wasser erscheinen dunkelgelbe, derbe, domatische Prismen. Verlust bei 100° 5.0%; Wiederaufnahme 4.9%, ber. für 1 H<sub>2</sub>O 4.6%. Ziemlich löslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in heißem Aceton; Schmp. 228° (Zers.).



Pikrat: Ockerfarbene Nadeln vom Schmp. 246–247° (Zers.); es zeigt überraschenderweise, im Gegensatz zum Bromid, eine starke, orangefarbene Lumineszenz im UV-Licht.

Vinylpyridinium-Salz aus 4-Chlor-2-nitro-benzyl-pyridiniumbromid und *m*-Nitro-benzaldehyd: Die Ausbeute beträgt nach 6 $\frac{1}{2}$  Stdn. bei 80° 1.68 g (57.6% d.Th.). Aus 2 Tln. *n* HBr erscheinen fast farblose, große Prismen mit geradem Endoma. Verlust bei 100° 3.6%; Wiederaufnahme von Wasser 3.6%, ber. für 1 H<sub>2</sub>O 3.8%. Schmp. 131–141° (langsame Gasentwicklung).

[C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Cl]Br + 1 H<sub>2</sub>O (480.7) Ber. C 47.47 H 3.15 N 8.74  
Gef. C 47.23 H 3.42 N 9.17 (lufttr.)

Pikrat: Prismen vom Schmp. 158–160°.

Vinylpyridinium-Salz aus 2.4-Dinitro-benzyl-pyridiniumbromid und Benzaldehyd: 1.0 g 2.4-Dinitro-benzyl-pyridiniumbromid, 0.6 ccm Benzaldehyd, 0.4 g Kaliumacetat, 16 ccm Essigsäureanhydrid und 0.8 ccm Eisessig hält man 8 Stdn. bei 80°. Die Reaktionslösung färbt sich schnell dunkel. Nach Zugabe von 1 ccm 8 *n* HBr wird auf wenige ccm eingedampft. Es fällt ein Öl aus, das bei 0° langsam kristallin erstarrt; Ausb. 545 mg (43.3% d.Th.). Das in Aceton leicht lösliche Vinylpyridiniumbromid ließ sich nicht umkristallisieren.

Das mehrmals aus 50-proz. Alkohol umkristallisierte Perchlorat bildet in Drusen vereinigte Blättchen. Kein Verlust bei 100°; Schmp. 154–164°, Meniskus bei 180°.

[C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>O<sub>8</sub>N<sub>3</sub>]Cl (447.8) Ber. C 50.96 H 3.15 N 9.38 Gef. C 51.30 H 3.51 N 9.15

Vinylpyridinium-Salz aus 2.4-Dinitro-benzyl-pyridiniumbromid und *o*-Nitro-benzaldehyd: Der Ansatz von 1.0 g 2.4-Dinitro-benzyl-pyridiniumbromid, 0.7 g *o*-Nitro-benzaldehyd, 0.4 g Kaliumacetat, 16 ccm Essigsäureanhydrid und 0.8 ccm Eisessig ergibt nach 8stdg. Erhitzen auf 80° 28.6% d.Th., gewogen als Perchlorat, das zur Reinigung mehrfach aus verd. Alkohol und Aceton umkristallisiert wird. Rhombische Blättchen vom Schmp. 205–209°, die bei 100° keinen Verlust zeigen.

[C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub>]Cl (492.8) Ber. C 46.31 H 2.66 N 11.37 Gef. C 46.72 H 2.92 N 11.42

2.4-Dinitro-benzyl-pyridiniumperchlorat bildet aus Wasser farblose, rhombische Blättchen vom Schmp. 158–159°.

## 59. Otto Dann und Harry Distler: Die Willgerodt-Reaktion mit 2-Acetyl-thiophen

[Aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen]

(Eingegangen am 3. Dezember 1950)

Die verschiedentlich erfolglos versuchte Willgerodt-Reaktion mit 2-Acetyl-thiophen, welche zum  $\alpha$ -Thienylessigsäureamid führen sollte, gelingt glatt bei verbesserten Versuchsbedingungen.

Unter den vielen, substituierten Essigsäuren, welche in den Lilly-Forschungslaboratorien als Zusatz zum Nährmedium bei der Biosynthese von Penicillinen an Stelle von Phenylelessigsäure in Form der *N*- $\beta$ -Oxy-äthylamide geprüft wurden<sup>1,2,3</sup>), zeichnete sich ein Zusatz des *N*- $\beta$ -Oxy-äthylamids der  $\alpha$ -Thienylessigsäure<sup>2,5</sup>) oder auch des  $\alpha$ -Thienylessigsäureamids<sup>4</sup>)

<sup>1</sup>) J. W. Corse, R. G. Jones, Q. F. Soper, C. W. Whitehead u. O. K. Behrens, Journ. Amer. chem. Soc. **70**, 2837 [1948].

<sup>2</sup>) R. G. Jones, Q. F. Soper, O. K. Behrens. u. J. W. Corse, Journ. Amer. chem. Soc. **70**, 2843 [1948].

<sup>3</sup>) Q. F. Soper, C. W. Whitehead, O. K. Behrens, J. W. Corse u. R. G. Jones, Journ. Amer. chem. Soc. **70**, 2849 [1948].

<sup>4</sup>) J. H. Ford, G. C. Prescott u. D. R. Colingsworth, Journ. Amer. chem. Soc. **72**, 2109 [1950] (Forschungslaboratorium der Upjohn Co.).

<sup>5</sup>) O. K. Behrens, J. Corse, J. P. Edwards, L. Garrison, R. G. Jones, Q. F. Soper, F. R. van Abeele u. C. W. Whitehead, Journ. Biol. Chem. **175**, 793 [1948].