

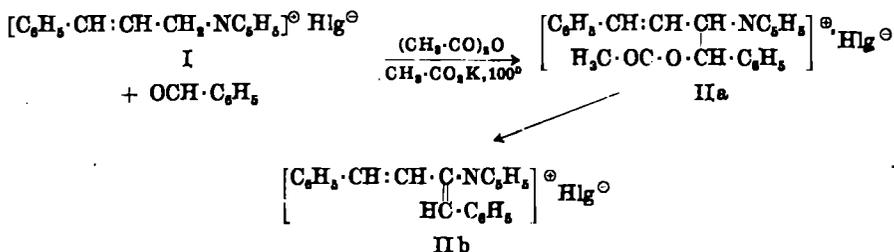
137. Fritz Kröhnke und Gertraude Jentzsch: Kondensationen von Allyl- und Cinnamyl-pyridinium-Salzen mit Aldehyden*)

[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden]

(Eingegangen am 28. August 1951)

Wie Benzyl-pyridinium-Salze lassen sich auch Allyl- und Cinnamyl-pyridinium-Salze mittels Essigsäureanhydrids und Kaliumacetats in guter Ausbeute, etwas weniger günstig Cinnamyl-isochinolinium-Salze, mit Aldehyden zu subst. Vinyl-pyridinium-Salzen kondensieren. In einigen Fällen bleibt die Reaktion bei der Stufe des acetylierten Pyridinium-äthanol stehen.

Die zu subst. Vinyl-pyridinium-Salzen führende Synthese¹⁾ haben wir nun auch auf Cinnamyl- und Allyl-pyridinium-Salze angewandt. Läßt man etwa Cinnamyl-pyridiniumchlorid (I, Hlg = Cl) und Benzaldehyd in Essigsäureanhydrid mit Kaliumacetat als Katalysator bei 100° einige Stunden reagieren, so erhält man nach dem Aufarbeiten 80% d. Th. an [ω -Benzal-cinnamyl]-pyridinium-Salz II b. Die Reaktion verläuft hier wie



stets zweifellos über das Acetyl-Derivat des Pyridinium-äthanol (II a). Manchmal, so bei der Einwirkung von *p*-Nitro-benzaldehyd und von Vanillin auf I, bleibt sie auf dieser Stufe stehen, so daß bei der Aufarbeitung (man behandelt zum Schluß mit heißer Bromwasserstoffsäure) das Pyridinium-äthanol gewonnen wird.

Salze vom Typus II b haben erklärlicherweise gelbe Farbe; das mit Zimtaldehyd hat 12 konjugierte Doppelbindungen und ist orangerot. Die Salze zeigen meistens ausgeprägte Lumineszenz im Quarz-Licht.

Cinnamyl-isochinolinium-Salze reagieren mit aromatischen Aldehyden unter den der „Perkin-Reaktion“ ähnlichen Bedingungen ebenfalls mit einigermaßen befriedigenden Ausbeuten.

Weiter haben wir auch das Allyl-pyridiniumbromid, das bei früheren Versuchen²⁾ in Alkohol mit Natronlauge sich mit Aldehyden zu Pyridinium-äthanol kondensiert hatte, nun in Essigsäureanhydrid umgesetzt und

*) V. Mitteil. über *N*-Vinyl-pyridinium-Salze; IV. Mitteil. s. vorstehende Abhandl., B. 84, 941 [1951].

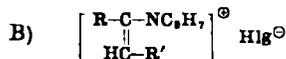
¹⁾ F. Kröhnke u. M. Meyer-Delius, B. 84, 411 [1951].

²⁾ B. 68, 1362 [1935].

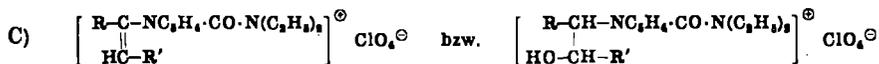
Tafel. Synthesen von *N*-Vinyl-cyclammonium-Salzen bzw. Cyclammonium-äthanolen

Pyridiniumsalze					
A) $\left[\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}-\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HC}-\text{R}' \end{array} \right]^{\oplus} \text{Hlg}^{\ominus}$ bzw. $\left[\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}-\text{NC}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}-\text{R}' \end{array} \right]^{\oplus} \text{Hlg}^{\ominus}$					
	R	R'	isoliert als	Schmp.	Ausb.
II b	Styryl	Phenyl	Bromid	aus Alkohol: 220° aus Wasser: 78°	78%
V	"	<i>o</i> -Chlor-phenyl	Bromid	246°	40%
VI	"	"	Perchlorat	199°	28%
VII	"	<i>m</i> - " "	Bromid	232°	68%
VIII	"	<i>o</i> -Nitro-phenyl*)	"	265°	77.5%
IX	"	<i>m</i> - " "	"	234°	90.5%
X	"	<i>p</i> - " "	Äthanol-Bromid	249°	78%
XI	"	<i>o</i> -Oxy-phenyl	Bromid	241°	43%
XII	"	<i>m</i> - " "	"	231°	50%
XIII	"	<i>p</i> -Methoxy-phenyl	Bromid	236°	50%
XIV	"	"	Perchlorat	214°	26%
XV	"	Styryl	Bromid	238°	38%
XVI	"	4-Oxy-3-methoxy-phenyl	Äthanol-Bromid	78°	84%
XVII	"	α -Furyl	Bromid	209°	21.5%
XVIII	"	"	Pikrat	232°	42%
XIX	Vinyl	<i>o</i> -Chlor-phenyl	Äthanol-Bromid	208°	36.5%
XX	"	"	Äthanol-Perchlorat	166°	73%
XXI	"	<i>o</i> -Nitro-phenyl*)	Äthanol-Bromid	186°	81.3%
XXII	"	<i>m</i> - " "	Perchlorat	163°	57%
XXIII	"	<i>p</i> - " "	Perchlorat	194°	48%

Isochinolinium-Salze



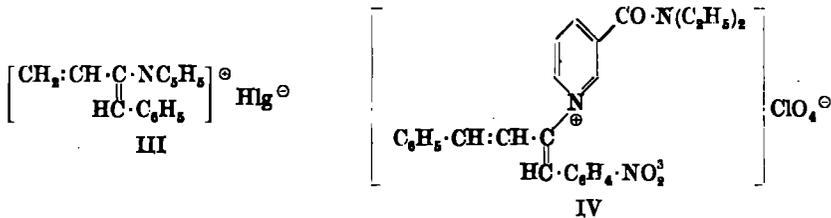
	R	R'	isoliert als	Schmp.	Ausb.
XXIV	Styryl	<i>o</i> -Chlor-phenyl	Bromid	145°	28%
XXV	"	<i>m</i> -Nitro-phenyl	Perchlorat	198°	66%

3-[*N,N*-Diäthyl-carbamido]-pyridinium-Salze

	R	R'	isoliert als	Schmp.	Ausb.
XXVI	<i>p</i> -Nitro-phenyl	<i>m</i> -Nitro-phenyl	Äthanol-Perchlorat	173°	40%
IV	Styryl	<i>m</i> - " "	Perchlorat	163°	61%

*) Näheres über diese Substanzen wird später mitgeteilt.

erhielten so in einer trotz der großen Löslichkeit der Salze ganz guten Ausbeute die α -Benzal-allyl-pyridinium-Salze vom Typ III.



Der Versuchsteil beschreibt schließlich noch die erfolgreichen Umsetzungen von *p*-Nitro-benzyl-pyridiniumbromid und die zu IV führende Umsetzung von Cinnamyl-3-[*N,N*-diäthyl-carbamido]-pyridiniumchlorid mit *m*-Nitro-benzaldehyd; sie sind weitere Beispiele dafür, daß auch Pyridinium-Salze mit substituiertem Pyridinkern grundsätzlich mit Aldehyden reagieren:

Die erhaltenen Verbindungen und die Ausbeuten sind in der Tafel (S. 9:9) zusammengestellt. Mit den interessanten Umsetzungen der neu erhaltenen Typen von Vinyl-pyridinium-Salzen werden sich spätere Arbeiten beschäftigen.

Beschreibung der Versuche

Alle Verluste wurden durch Trocknen i. Vak. über Diphosphorpentoxyd ermittelt; die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Als Ausgangsstoff der Cinnamyl-Verbindungen nahmen wir meistens Cinnamylchlorid³⁾, das dann mit Pyridin umgesetzt wurde.

Cinnamyl-pyridiniumchlorid (I, Hg = Cl): Zu 9.25 g Cinnamylchlorid gibt man 6.25 ccm Pyridin (entspr. 1.35 Moll.). Nach etwa 2stdg. Stehen im Exsiccator über Diphosphorpentoxyd tritt vollständige Kristallisation ein; es ist ratsam, öfter zu reiben, damit sich keine steinharten Krusten bilden. Cinnamyl-pyridiniumchlorid bildet farblose, glänzende Blättchen und ist, wenn nicht völlig trocken, sehr hygroskopisch. Es zeigt keine Luminescenz im Quarz-Licht. Die Hygroskopizität machte es unmöglich, den Schmelzpunkt zu bestimmen. Pikrylchlorid-Reaktion nach 1 Min. Stehenlassen mit $2n$ K_2CO_3 : Chloroform wird rot.

Für die folgenden Kondensationen nahm man 1 g Ausgangssalz + 0.49 g wasserfreies Kaliumacetat in 16 ccm Essigsäureanhydrid + 0,8 ccm Eisessig; die Aldehyd-Menge wechselte zwischen 1.5 und 4 Moll. Die bei der Kondensation mit Benzaldehyd beschriebene Aufarbeitung wurde auch in den folgenden Fällen angewandt. Die Ausbeuten beziehen sich auf das Cinnamyl-pyridinium-Salz.

³⁾ A. Klages u. K. Klenk, B. 89, 2553 [1906]; T. Clark u. W. Streight, Trans. Roy. Soc. Canada Sect. III [3] 23, 77 [1929]; H. Gilman u. F. Harris, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 50, 1052 [1931]; M. F. Coiell, Journ. chem. Soc. London 1940, 1266; H. P. Koch, Journ. chem. Soc. London 1948, 1115; L. F. Hatch u. H. E. Alexander, Journ. Amer. chem. Soc. 72, 5643 [1950].

Über Cinnamylbromid s. A. Klages u. K. Klenk, B. 89, 2553 [1906]; H. Rupe u. J. Bürgin, B. 48, 173 [1910] (unsere eigene Ausbeute nach dieser Vorschrift war 71.3% d.Th.; sofort Kristallisation weißer Blättchen vom Schmp. 8–9°). K. Ziegler u. Mitarb., A. 551, 109, 112 [1942].

Cinnamyl-pyridiniumperchlorat: F. Kröhnke, B. 71, 2587 [1938].

[ω -Benzal-cinnamyl]-pyridiniumbromid (IIb): Entsteht nach der obigen, allgemeinen Vorschrift mit 1.5 Moll. Benzaldehyd nach 8 Stdn. Erhitzen auf dem Wasserbad. Das Essigsäureanhydrid wird i. Vak. abgesaugt, der Rückstand mit Äther und Wasser ausgeschüttelt, die wäBr. Lösung mit Tierkohle geklärt und mit 8 ccm *n* HBr versetzt. Das zunächst sich abscheidende Öl kristallisiert bei 0°: 78% d. Th. vom Schmp. 220° (aus Alkohol). Aus Wasser lange, schmale, hellgelbe, stumpf endende Prismen vom Schmp. 78°. Verlust i. Vak. nach 20 Stdn. bei Zimmertemperatur 5.7%, die an der Luft wieder aufgenommen werden; ber. für 1 Mol. H₂O 4.8%. Kein Verlust bei 100°.

[C₂₁H₁₈N]Br (364.3) Ber. C 69.24 H 4.98 N 3.85

Gef. C 69.16 H 5.16 N 4.05 (aus Alkohol umkrist. Präp.)

Löslichkeit in Wasser bei 20° 1 : 50, spielend löslich in einem Gemisch von Wasser und Aceton; leicht löslich in kaltem Eisessig. In Alkohol entsteht mit viel konz. Schwefelsäure eine blauviolette, vergängliche Farbe. Das Bromid zeigt gelbgrüne Lumineszenz im Quarz-Licht. Die Pikrylchlorid-Reaktion ist uncharakteristisch.

Perchlorat: Aus Alkohol hellgelbe, dreiseitige Blättchen, die ab 200° sintern; Schmp. 210°. Starke gelbgrüne Lumineszenz im Quarz-Licht.

Pikrat: Aus Alkohol leuchtend gelbe, feine Nadeln vom Schmp. 199°; zeigt, wie nahezu alle Pikrate, keine Lumineszenz im Quarz-Licht.

Perbromid: Aus dem Bromid in kaltem Eisessig + *n* Brom-Eisessig. Es entsteht zunächst ein Öl, das nach wenigen Stunden in orangegelben, schmalen Prismen kristallisiert; diese schmelzen bei 140° zu einer roten Flüssigkeit.

[ω -(*o*-Chlor-benzal)-cinnamyl]-pyridiniumbromid (V): Nach 4 stdg. Erhitzen eines normalen Ansatzes mit 1.5 Moll. frisch dest. *o*-Chlor-benzaldehyd auf dem Wasserbad und der üblichen Aufarbeitung gibt man 4 ccm *n* HBr hinzu. Bei 0° erhält man 39.8% d. Th. blaßgelbe Stäbchen; Schmp. aus Wasser 246°. Aus der Mutterlauge wurden noch 28.4% des Perchlorats gewonnen. Kein Verlust bei 100°.

[C₂₁H₁₇NCl]Br (398.7) Ber. C 63.25 H 4.30 N 3.51 Gef. C 63.10 H 4.26 N 3.66

Löslichkeit des Bromids in Wasser bei 20° etwa 1 : 130. Gelbe Lumineszenz im Quarz-Licht.

Das Perchlorat (VI) bildet aus Wasser + Alkohol (1 : 1) blaßgelbe, 6 seitige Stäbchen vom Schmp. 199°; starke hellgrüne Lumineszenz im Quarz-Licht.

Pikrat: Aus 50-proz. Alkohol leuchtend gelbe, feine Nadeln. Schmp. klar an der Wandung bei 151°, nach Dunkelbraunfärbung Meniskus bei 283°.

[ω -(*m*-Chlor-benzal)-cinnamyl]-pyridiniumbromid (VII): Entsteht nach 7½ stdg. Erhitzen des norm. Ansatzes mit 1.5 Moll. *m*-Chlor-benzaldehyd auf dem Wasserbad. Nach der üblichen Aufarbeitung und nach Zugabe von 8 ccm *n* HBr erscheinen sogleich schiefe, vierseitige, hellgelbe Blättchen in einer Ausbeute von 68% d. Th. vom Schmp. 232° (aus Alkohol). Kein Verlust bei 100°.

[C₂₁H₁₇NCl]Br (398.7) Ber. C 63.25 H 4.30 Gef. C 63.14 H 4.46

Löslichkeit in Wasser bei 20° etwa 1 : 150; starke, gelbgrüne Lumineszenz im UV-Licht.

Perchlorat: Aus 50-proz. Alkohol blaßgelbe Würfel von stark hellgrüner Lumineszenz im Quarz-Licht; Schmp. 211°.

Pikrat: Aus 50-proz. Alkohol leuchtend gelbe, feine Nadeln. Ab 202° beginnendes Sintern und zunehmende Zersetzung, bis 290° keine Meniskusbildung.

Vinyl-pyridiniumbromid aus Cinnamyl-pyridiniumchlorid + *m*-Nitrobenzaldehyd (IX): Der normale Ansatz mit 0.98 g (1.5 Moll.) *m*-Nitrobenzaldehyd ergibt nach 8 stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad, dann Einengen und Zugeben von 6.7 ccm *n* HBr hellgelbe, vier- und sechseitige Blättchen (90.5% d. Th.). Löslichkeit in Wasser bei 20° 1 : 260; Schmp. 234°. Kein Verlust bei 100°.

[C₂₁H₁₇O₂N₂]Br (409.3) Ber. C 61.62 H 4.19 N 6.85 Gef. C 61.30 H 4.35 N 7.18

Die Substanz ist spielend löslich in einem Gemisch von Wasser und Aceton; sie zeigt keine Lumineszenz im UV-Licht.

Das Perchlorat kristallisiert aus verd. Alkohol in blaßgelben, sechseitigen Prismen vom Schmp. 221°, die keine Luminescenz im UV-Licht zeigen.

Pikrat: Leuchtend gelbe, feine Nadeln aus verd. Alkohol vom Schmp. 181°.

[β -Oxy- β -(*p*-nitro-phenyl)- α -(ω -styryl)-äthyl]-pyridiniumbromid (X): Der norm. Ansatz mit 1 g Cinnamyl-pyridiniumchlorid und 1.5 Moll. *p*-Nitro-benzaldehyd liefert nach 20 Stdn. bei 70°, nach üblicher Aufarbeitung und Zugabe von 8 cm π HBr, sofort das Äthanol-pyridiniumbromid in vier- und mehrseitigen, dunkelgelben Blättchen mit 78% d.Th. Ausbeute. Schmp. aus Wasser (Löslichkeit darin bei 20° 1:400) 249° (Zers.).

[C₂₇H₁₉O₂N₂]Br (427.3) Ber. C 59.02 H 4.48 N 6.56 Gef. C 59.10 H 4.50 N 6.68

Das Perchlorat erhält man aus Wasser + Alkohol (1:1) als leuchtend gelbe Blättchen, die nach Sintern bei 235° schmelzen; starke, gelbgrüne Luminescenz im Quarz-Licht.

Pikrat: Aus Wasser + Alkohol (1:1) bildet es leuchtend gelbe, feine Nadeln vom Schmp. 260°.

Vinyl-pyridiniumbromid aus Cinnamyl-pyridiniumchlorid + Salicylaldehyd (XI): Der norm. Ansatz lieferte die beste Ausb. mit 1.5 Moll. Salicylaldehyd nach 10stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad mit 42.7% d.Theorie. Die Aufarbeitung war zunächst die gleiche wie in den vorher genannten Verbindungen. Nach Zugabe von 8 cm π HBr wurde i. Vak. eingedampft, mit Alkohol aufgenommen, das sich abscheidende Kaliumbromid abfiltriert, der Alkohol i. Vak. abgedunstet; letztere Operation wurde ein- bis zweimal wiederholt, bis das gesamte Kaliumbromid entfernt war. Nach Eindampfen des Alkohols i. Vak. wurde das Öl in Aceton aufgenommen, wobei hellgelbe Stäbchen vom Schmp. 241° kristallisierten. Kein Verlust bei 100°.

[C₂₁H₁₈ON]Br (380.3) Ber. C 66.32 H 4.77 N 3.68 Gef. C 66.08 H 4.90 N 3.78

Die Löslichkeit in Wasser ist bei 20° 1:250; sehr starke, gelbe Luminescenz im Quarz-Licht.

Das Perchlorat bildet aus Wasser blaßgelbe, schmale Prismen vom Schmp. 175.5°; es zeigt starke, hellgelbe Luminescenz im UV-Licht.

Pikrat: Aus 600 Tln. 50-proz. Alkohol gelbe, rhombische Prismen vom Schmp. 237°.

Das Vinyl-pyridiniumbromid aus Cinnamyl-pyridiniumchlorid + *m*-Oxybenzaldehyd (XII) wird in gleicher Weise dargestellt. Ausb. 49.5% d.Th.; aus Aceton gelbe, vierseitige, domatische Prismen vom Schmp. 231°. Kein Verlust bei 100°.

[C₂₀H₁₈ON]Br (380.3) Ber. C 66.32 H 4.77 N 3.68 Gef. C 65.98 H 4.99 N 3.60

Die Löslichkeit in Wasser bei 20° ist 1:120; gelbgrüne Luminescenz im Quarz-Licht. Perchlorat: Aus Wasser helle, grünlich-gelbe Blättchen, die im Quarz-Licht gelbgrün luminescieren; Schmp. 195°, vorher sinternd.

Pikrat: Aus 50-proz. Alkohol gelbe, feine, schmale Prismen vom Schmp. 227°.

Vinyl-pyridiniumbromid aus Cinnamyl-pyridiniumchlorid + Anisaldehyd (XIII): Die beste Ausbeute, 49.6% d.Th., wurde nach 20stdg. Erhitzen auf 90° mit dem Ansatz mit 1.5 Moll. Anisaldehyd erhalten. Nach üblicher Aufarbeitung, zuletzt Zugabe von 8 cm π HBr, schied sich ein Öl ab, das nach einigen Stunden Stehen bei 0° zu dunkelgelben, vierseitigen, rechtwinkligen Blättchen (lichtempfindlich!) kristallisierte. Aus der Mutterlauge konnten noch 26.2% des Perchlorates der Verbindung isoliert werden (Gesamtausb. 75.8%); Schmp. des Bromids 236°. Kein Verlust bei 100°.

[C₂₂H₂₀ON]Br (394.3) Ber. C 67.01 H 5.11 N 3.55 Gef. C 66.64 H 5.27 N 3.57

Die Löslichkeit des Bromids in Wasser bei 20° ist 1:120; rötlich-gelbe Luminescenz im Quarz-Licht.

Perchlorat (XIV): Aus 50-proz. Alkohol tiefgelbe Rhomboeder vom Schmp. 214° und von gelbgrüner Luminescenz im Quarz-Licht.

Pikrat: Aus 50-proz. Alkohol gelbe, sehr feine Nadeln vom Schmp. 199°.

Vinyl-pyridiniumbromid aus Cinnamyl-pyridiniumchlorid + Zimtaldehyd (XV): Die beste Ausbeute erhielten wir mit dem normalen Ansatz bei tropfenweiser Zugabe einer insgesamt 4 Moll. entsprechenden Menge Zimtaldehyd in einer Stunde

unter Rückkochen. Nach der üblichen Aufarbeitung kristallisierten bei Zugabe von 8 ccm n HBr braunrote Rhomben; Ausb. 37.6% d.Th. Die Substanz wird bei 20° im Licht langsam orangegelb; Schmp. der aus Wasser hell gelbroten, aus Alkohol biochromatfarbenen Substanz 238°. Verlust bei 100° 1 Mol. H_2O , danach Wiederaufnahme an der Luft von $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O .

$[C_{11}H_{11}N]Br + \frac{1}{2}H_2O$ (399.3) Ber. C 69.17 H 5.30 N 3.51 Gef. C 68.98 H 5.37 N 3.55

Die Löslichkeit in Wasser bei 20° ist 1 : 120; rötlichgelbe Lumineszenz im Quarz-Licht.

Perchlorat: Aus 50-proz. Alkohol hellgelbe Blättchen vom Schmp. 215°; gelbgrüne Lumineszenz im Quarz-Licht.

Pikrat: Tiefgelbe, schmale Prismen aus 50-proz. Alkohol vom Schmp. 211°.

Pyridiniumbromid-äthanol aus Cinnamyl-pyridiniumchlorid + Vanillin (XVI): Entsteht im normalen Ansatz mit 1.5 Moll. Vanillin bei $4\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen im Wasserbad. Das nach der üblichen Aufarbeitung und nach Ansäuern mit 8 ccm n HBr erhaltene Öl kristallisiert langsam bei 0° in gelben, feinen, verfilzten Nadeln. Ausb. 84.2% d.Theorie. Aus 3 Tln. Isopropylalkohol gelbe, kleine, schmale Blättchen vom Schmp. 78°, vorher sinternd. Nach Verlust von 3.5 Moll. H_2O bei 20° wird an der Luft 1 Mol. H_2O wieder aufgenommen.

$[C_{11}H_{11}O_2N]Br + H_2O$ (446.3) Ber. C 59.20 H 5.42 N 3.14 Gef. C 58.81 H 5.32 N 3.08

Die Löslichkeit in Wasser bei 20° ist 1 : 90. Das Bromid zeigt orangegelbe Lumineszenz im Quarz-Licht.

Perchlorat: Aus Wasser dreiseitige, gelbe Tafeln vom Schmp. 228°, vorher sinternd. Es zeigt keine Lumineszenz im Quarz-Licht.

Vinyl-pyridiniumpikrat aus Cinnamyl-pyridiniumchlorid + Furfurol (XVIII): Wurde in üblicher Weise mit 1.5 Moll. Furfurol dargestellt. Nach 1 stdg. Kochen wurde aufgearbeitet; zuletzt wurden 18.5 ccm n HBr zur wäBr. Lösung zugegeben. Eine Reinigung der dunkelbraunen Mikrokristalle des Bromids (XVII) gelang nicht. Ausb. 22.5%; Schmp. 209°. Aus der Mutterlauge konnten noch 42% des Pikrats erhalten werden; aus Aceton (Tierkohle) gelbe, gerade, seidig glänzende, lichtempfindliche Prismen vom Schmp. 232°. Kein Verlust bei 100°.

$[C_{11}H_{11}ON]C_6H_4O_7N_3$ (502.4) Ber. C 59.76 H 3.61 N 11.15 Gef. C 59.73 H 3.89 N 11.06

Das Perchlorat bildet gelbe Prismen aus Alkohol vom Schmp. 194–195°.

$[\beta$ -Oxy- α -vinyl- β -(*o*-chlor-phenyl)-äthyl]-pyridiniumbromid⁴⁾ (XIX): 1 g Allyl-pyridiniumbromid in 20 ccm Essigsäureanhydrid hält man mit *o*-Chlorbenzaldehyd (1.5 Moll.) und 0.49 g Kaliumacetat (1 Mol.) 2 Stdn. bei 60°. Das Anhydrid wird dann aus der rostbraunen Reaktionslösung i. Vak. abgedunstet, der Rückstand mit Äther und Wasser ausgeschüttelt, die wäBr. Lösung mit Tierkohle geklärt, nach Zugabe von 4 ccm n HBr i. Vak. eingedampft, mit Aceton aufgenommen und von dem sich abscheidenden Kaliumbromid abfiltriert. Nach 3 tägig. Stehenlassen im Exsiccator über Diphosphorpentoxyd und Kaliumhydroxyd 31.8% d.Th. farblose, rechtwinklige Blättchen von stark bitterem Geschmack, aus der Mutterlauge nach einigen Tagen noch 4.7%. Aus Methanol, dann etwas Äther farblose, vierseitige Blättchen und Stäbchen vom Schmp. 208°. Kein Verlust bei 100°.

$[C_{11}H_{11}ONCl]Br$ (340.7) Ber. C 52.88 H 4.44 N 4.11 Gef. C 52.74 H 4.60 N 4.44

Die Substanz zeigt keine Lumineszenz im Quarz-Licht; die Pikrylchlorid-Reaktion ist positiv.

Perchlorat (XX): Aus Wasser schmale, weiße, 6kantige Prismen vom Schmp. 166°; keine Lumineszenz im Quarz-Licht; färbt sich im Dunkeln langsam gelb.

Pikrat: Aus Wasser kräftig gelbe, lange Nadeln vom Schmp. 136°.

Zahlreiche Kondensationen von Allyl-pyridiniumbromid mit *o*-Chlorbenzaldehyd, wobei die Reaktionsprodukte jeweils als Perchlorate gefällt wurden, zeigten, daß die Ausbeuten beim Arbeiten unter Stickstoff nicht besser sind als i. Ggw. von Luft.

⁴⁾ F. Kröhnke, B. 68, 1357 [1935]; die dort auf andere Weise dargestellte Substanz vom Schmp. 203–204° schmilzt nach zweimaligem Umkristallisieren ebenfalls bei 208°; Misch-Schmp. 208°.

Als Kondensationsmittel erwies sich Kaliumacetat mit etwas Eisessig-Zusatz am wirksamsten, gleich stark waren Pyridin und Triäthylamin, schwächer Natriumacetat. Die beste Ausbeute an Perchlorat der Verbindung, 72.6% d.Th., ergab folgender Ansatz: 1.0 g Pyridinium-Salz in 16 ccm Essigsäureanhydrid + 1.5 Moll. Aldehyd + 0.49 g Kaliumacetat u. 0.8 ccm Eisessig nach 15stdg, Erhitzen bei 70°. Ein gleicher Ansatz lieferte nach 24 Tagen bei 20° nur 14.6% d.Th. an Perchlorat.

Vinyl-pyridiniumperchlorat aus Allyl-pyridiniumbromid und *m*-Nitrobenzaldehyd (XXII): Die beste Ausbeute (57.4%) wurde erzielt beim 20tägig. Stehenlassen bei 20° von 1g Allyl-pyridiniumbromid mit *m*-Nitrobenzaldehyd (1.5 Moll.) in 16 ccm Essigsäureanhydrid + Kaliumacetat (1 Mol.) u. 0.8 ccm Eisessig. Nach Absaugen des Essigsäureanhydrids i. Vak., Ausschütteln des Rückstandes mit Wasser und Äther, Klären der wädr. Lösung mit Tierkohle und Versetzen mit der ber. Menge n HClO₄ erhielt man zunächst ein rötlichbraunes Öl, das bei 0° rasch durchkristallisierte; farblose, derbe Prismen aus Wasser vom Schmp. 163°. Kein Verlust bei 100°.

[C₁₅H₁₃O₂N₂]ClO₄ (352.7) Ber. C 51.07 H 3.72 N 7.94 Gef. C 50.98 H 4.02 N 8.38

Die Substanz zeigt keine Luminescenz im Quarz-Licht.

Pikrat: Aus Wasser + Alkohol gelbe, keilförmige Prismen vom Schmp. 166°.

Das Bromid war nicht kristallisiert zu erhalten.

Vinyl-pyridiniumperchlorat aus Allyl-pyridiniumbromid + *p*-Nitrobenzaldehyd (XXIII): Ansatz und Aufarbeitung waren die gleichen wie beim *m*-Derivat; es wurde 2 Stdn. unter Stickstoff auf 60° erhitzt. Ausb. 47.5% d.Th. an aus Wasser fast farblosen, stark bitter schmeckenden Nadeln vom Schmp. 194°. Kein Verlust bei 100°.

[C₁₅H₁₃O₂N₂]ClO₄ (352.7) Ber. C 51.07 H 3.72 N 7.94 Gef. C 50.95 H 4.12 N 7.78

Das Pikrat bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 143°.

Auch hier war kein Bromid zu erhalten. Ohne Kaliumacetat erfolgte trotz 8stdg. Erhitzen auf 60° unter Stickstoff keine Umsetzung; durch Erhitzen unter Luft betrug die Ausbeute nur 17.1% d.Theorie.

Vinyl-isochinoliniumbromid aus Cinnamyl-isochinoliniumchlorid⁵⁾ + *o*-Chlorbenzaldehyd (XXIV): 0.75 g Chlorid und 0.35 ccm Aldehyd in 10 ccm Essigsäureanhydrid + 0.6 ccm Eisessig erhitzt man mit 0.23 g Kaliumacetat (1 Mol.) 2 Stdn. auf dem Wasserbad und arbeitet wie üblich auf; nach Zugabe von 7.0 ccm *n* HBr kristallisiert das Bromid. Aus Chloroform + Petroläther leuchtend gelbe Mikrokristalle. Ausb. 27.6% d.Th.; Schmp. (wasserfrei) 145°. Aus der Mutterlauge erhält man nach Entfernen des Kaliumbromids weitere 17.8% d.Th. an Perchlorat. Gesamtausb. 45.4% d.Theorie. Verlust im Vak. bei 20° 6.45%; Wiederaufnahme (ber. 2H₂O = 7.43%): 1.2%.

[C₂₅H₁₉NCl]Br + 2H₂O (484.8) Ber. C 61.33 H 4.78 N 2.89 Gef. C 61.62 H 5.05 N 2.90

Das Bromid zeigt starke, gelbe Luminescenz im Quarz-Licht; es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol, Dioxan und Chloroform.

Vinyl-isochinoliniumperchlorat aus Cinnamyl-isochinoliniumchlorid⁵⁾ + *m*-Nitrobenzaldehyd (XXV): Den dem obigem Versuch entsprechenden Ansatz erhitzt man 2 Stdn. auf dem Wasserbad. Nach der üblichen Aufarbeitung der braunroten Lösung und nach Entfernen des Kaliumbromids erhält man aus Alkohol. Lösung schwach gelblich-braune, domatische Prismen des Perchlorats in einer Ausbeute von 66% d.Th.; Schmp. aus 200 Tln. 50-proz. Alkohol 198°. Kein Verlust bei 100°.

[C₂₅H₁₉O₂N₂]ClO₄ + ½ H₂O (487.9) Ber. C 61.64 H 4.13 O 21.32 N 5.74

Gef. C 61.29 H 4.33 O 21.50 N 5.99

Das Salz luminesciert im Quarz-Licht.

1-[*p*-Nitrobenzyl]-3-[*N,N*-diäthyl-carbamido]-pyridiniumbromid: 5.0 g *p*-Nitrobenzylbromid werden in 50 ccm über Natrium getrocknetem Benzol gelöst

⁵⁾ Darstellung und Eigenschaften des Cinnamyl-isochinoliniumchlorids werden später beschrieben.

und mit 4.15 g Nicotinsäurediäthylamid (1 Mol.) versetzt. Nach 17 tägig. Stehenlassen bei 20° werden 5.74 g (63% d. Th.) stark bitter schmeckende, sechseckige Blättchen abfiltriert, die tief violette Pikrylchlorid-Reaktion zeigen. Die gleiche Ausbeute erhält man, wenn man obigen Ansatz 2½ Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Substanz wird viermal mit Äther ausgeschüttelt, dann ihre wäbr. Lösung mit Tierkohle geklärt und das Wasser zum Schluß im Exsiccator entfernt; Schmp. 151°. Kein Verlust bei 100°.

[C₁₇H₂₀O₂N₂]Br (394.3) Ber. C 51.78 H 5.11 N 10.66 Gef. C 51.64 H 5.14 N 10.54

Löslichkeit in Wasser bei 20° etwa 1 : 4.

Perchlorat: Domatische Prismen, die sich im Licht langsam gelb färben; Löslichkeit in Wasser bei 100° etwa 1 : 40.

Pikrat: Gelbe, prismatische Nadeln vom Schmp. 90–91°.

Kondensation des vorstehenden Pyridiniumbromids mit *m*-Nitro-benzaldehyd: 0.7 g Salz + 0.4 g Aldehyd (1.5 Moll.) in 12.0 ccm Essigsäureanhydrid + 0.8 ccm Eisessig und 0.26 g wasserfreies Kaliumacetat (1.5 Moll.) werden 30 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Die dunkelbraune Reaktions-Lösung wird i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Wasser + Äther ausgeschüttelt, wobei sehr viel Schmiere zurückbleibt. Die mit Tierkohle geklärte, fast farblose, wäbr. Lösung wird nach Zugabe von 4.0–8.0 ccm *n*HBr i. Vak. eingedampft, das mit Alkohol abgeschiedene Kaliumbromid abfiltriert, danach diese Operation wiederholt, und das Perchlorat (XXVI) gefällt; Ausb. 40% d. Theorie. Die aus Wasser + Tierkohle erhaltene Verbindung ist bei 173° klar geschmolzen; ab 176° Zersetzung. Kein Verlust bei 20°.

[C₂₄H₂₅O₈N₄]ClO₄ + ½ H₂O (573.9) Ber. C 50.22 H 4.57 N 9.72

Gef. C 50.14 H 4.31 N 10.12

Das Perchlorat ist beim Liegen etwas veränderlich (Braun-Färbung). Pikrylchlorid-Reaktion: schmutzig grünstichig braun.

Ohne Eisessig, sowie bei Ersatz des Kalium- durch Natriumacetat war die Ausbeute sehr gering; Triäthylamin war wirkungslos. Unter 70° wurde die Ausbeute nicht erreicht.

1-Cinnamyl-3-[*N,N*-diäthyl-carbamido]-pyridiniumchlorid: 5.0 g Cinnamylchlorid in 15 ccm trockenem Benzol + 5.4 ccm Nicotinsäurediäthylamid (1 Mol.) ergeben nach 10 tägig. Stehen bei 20° 34% d. Th. an farblosen, achtseitigen, stark bitter schmeckenden Blättchen. Schmp. aus 63 Tln. Aceton + Tierkohle 145°. Kein Verlust bei 58°.

[C₁₉H₂₂N₂O]Cl (330.9) Ber. C 68.97 H 7.01 N 8.47 Gef. C 68.29 H 6.74 N 8.07

Die Substanz zeigt schwache Luminescenz im Quarz-Licht; beim Stehen an der Luft nimmt sie nach Tagen bei gleichzeitiger Braunfärbung Wasser auf.

Pikrat: Aus Alkohol kurze domatische Prismen vom Schmp. 112°.

Kondensation des vorstehenden Pyridiniumchlorids mit *m*-Nitro-benzaldehyd: 0.70 g Chlorid + 0.48 g Aldehyd (1.5 Moll.) + 0.35 g wasserfreies Kaliumacetat (etwa 1.6 Moll.) in 12.0 ccm Essigsäureanhydrid und 0.6 ccm Eisessig ergeben nach 90 Min. auf dem Wasserbad und Aufarbeiten der dunkelbraunen Reaktions-Lösung wie üblich 60.9% d. Th. als Vinyl-perchlorat (IV) in tiefgelben Stäbchen vom Schmp. 163°.

[C₂₆H₂₆O₈N₂]ClO₄ + ½ H₂O (537.0) Ber. C 58.15 H 5.07 N 7.83

Gef. C 57.53 H 4.90 N 7.66

Die Substanz zeigt starke, gelbgrüne Luminescenz im Quarz-Licht; keine Pikrylchlorid-Reaktion.

1-Allyl-3-[*N,N*-diäthyl-carbamido]-pyridiniumbromid: Entsteht beim Stehenlassen einer Mischung von je 1 Mol. der Komponenten in Äther während 24 Stdn. und langsamem Steigern der Temperatur von 0 bis 20° in sehr guter Ausbeute; das hygroscopische Salz schmilzt bei 92°.

[C₁₃H₁₉ON₂]Br + ½ H₂O (308.2) Ber. C 50.66 H 6.54 N 9.09

Gef. C 50.81 H 6.77 N 9.67 (getr. i. Vak. bei 20°)