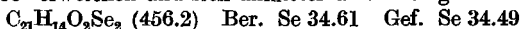


21.) Anthrachinonyl-(2)-benzyl-diselenid

Die Verbindung wurde wie die unter 20.) beschriebene dargestellt aus 1.83 g Anthrachinonyl-(2)-selenbromid und 0.94 g Benzylselenomercaptan. Es trat sehr lebhafte Reaktion bei 0° ein. Das als Bodenkörper ausgeschiedene Reaktionsprodukt (2.00 g; 88% d.Th.), Zersp. b. 170–175°, gab nach 3maliger Reinigung wie bei 19.) mikroskop. orange Blättchen, die sich im Mikroschmp.-Apparat bei 188° zu zersetzen beginnen, in der Capillare bei 183° erweichen und sich unmittelbar darauf grau färben.



Die Löslichkeit ist die gleiche wie bei 19.); löst sich in alkohol. Kalilauge mit rotvioletter Farbe, langsam in der Kälte, aber rasch in der Hitze.

63. Fritz Kröhnke und Isolde Vogt: Über Benzyl-pyridinium-Salze und ihre Umsetzungen mit aromatischen Aldehyden*)

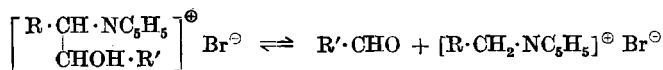
[Aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden]

(Eingegangen am 27. Dezember 1951)

Benzyl-pyridiniumbromid und seine Substitutionsprodukte geben mit Benzaldehyd, Halogen- und Nitrobenzaldehyden und mit Furfuröl bei geeigneter Arbeitsweise die entsprechenden Pyridinium-äthanoole in guter Ausbeute. Die Methoden zur Gewinnung der benötigten Benzyl-halogenide und der Benzyl-pyridiniumhalogenide werden aufgeführt; die erhaltenen Verbindungen sind in Tafeln zusammengestellt.

Kondensationen von substituierten Benzyl-pyridinium-Salzen mit aromatischen Aldehyden¹⁾ sind bisher vor allem mit durch Nitro-Gruppen substituierten Komponenten ausgeführt worden²⁾. Wir haben uns nun mit der Heranziehung auch anderer aromatischer Aldehyde beschäftigt, weil sich gezeigt hat, daß die bei dieser Reaktion entstehenden Pyridinium-äthanoole sehr geeignete Ausgangsstoffe für verschiedene Synthesen sind.

Bei Verbindungen mit Halogen in der Benzyl-Gruppe gelang die Umsetzung mit substituierten Benzaldehyden nach dem bisherigen Verfahren deutlich schlechter als mit Nitrobenzaldehyden. Um es zu verbessern, haben wir die Tatsache benutzt, daß es sich um Gleichgewichtsreaktionen handelt³⁾, die sich durch einen Überschuß einer der Komponenten zugunsten der Kondensation leiten lassen.



R und R' = (subst.) aromat. Reste

Wir haben daher durch einen Überschuß an Aldehyd (bis zum 10fachen) und durch tiefe Temperatur für die Einstellung einer günstigen Gleichgewichtslage gesorgt und diese dann, nach genügend langer Einwirkungsdauer, durch

*) Zugleich VIII. Mittel. über „Synthese von Pyridinium-äthanol“; VII. Mittel.: B. 84, 956 [1951].

¹⁾ F. Kröhnke, B. 67, 666 [1934], 68, 1359 [1935], 72, 2004, 2007 [1939], 84, 388 [1951]. ²⁾ F. Kröhnke, B. 84, 388 [1951]. ³⁾ Vergl. B. 84, 388 [1951].

Fällen mit Äther + Petroläther „eingefroren“. Als Kondensationsmittel eignete sich dafür $10n$ NaOH meist besser als Diäthylamin. Wir erhielten so sehr befriedigende Ausbeuten, vor allem auch bei den Kondensationen mit dem sonst nicht besonders günstigen *o*-Nitro-benzaldehyd, deren Reaktions-Produkte für die lichtechemischen Versuche (s. die nachstehende Arbeit) gebraucht wurden.

Die so erhaltenen Pyridinium-äthanole können, wie erwähnt, im rückläufigen Sinne zerfallen, und das geschieht mehr oder weniger z. B. beim Umkristallisieren aus Alkohol; aus Eisessig dagegen lassen sie sich fast durchweg ohne Zersetzung und ohne größeren Verlust umkristallisieren, so daß sie gut gereinigt werden können.

Es hat sich gezeigt, daß die Schmelzpunkte meistens sehr ansteigen, wenn man die Pyridinium-äthanole aus substituierten Benzyl-pyridinium-Salzen aus Eisessig unter Zusatz von etwas konz. Bromwasserstoffsäure umkristallisiert. Da die analytische Zusammensetzung dabei die gleiche bleibt, könnte man an eine Änderung an den asymmetrischen Zentren denken, denn alle diese Salze lassen ja zwei Diastereomeren-Paare erwarten. Auffallend ist es, daß die Schmelzpunkte wieder zum Wert des unbehandelten Salzes absinken, wenn man die hochschmelzenden Produkte aus Eisessig umkristallisiert.

Auch *ortho*-substituierte Halogen- und Nitrobenzyl-pyridinium-Salze waren gut zur Kondensation geeignet; aus 2,4-Dichlor-benzyl-, aus *o*-Brom-benzyl- und sogar aus *o*-Jod-benzyl-pyridinium-Salzen entstanden die Pyridinium-äthanole, selbst mit *o*-Nitro-benzaldehyd, in ganz guter Ausbeute, wobei aber ein 8 bis 10facher Überschuß an Aldehyd erforderlich war. Dagegen war das 2,6-Dichlor-benzyl-pyridiniumbromid ebensowenig in Reaktion zu bringen wie der 2,6-Dichlor-benzaldehyd. In allen Fällen läßt das Stuart-Modell keine räumliche Behinderung erkennen.

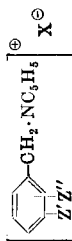
Das Gelingen der Kondensation läßt sich durch die „Pikrylchlorid-Reaktion“ feststellen: nur die Pyridinium-äthanole färben die Chloroform-Lösung des Pikrylchlorids sofort tief, wenn man Alkalicarbonat-Lösung hinzugibt und schüttelt. Bei ausgebliebener Kondensation färbt sich das Chloroform unter diesen Umständen entweder nicht oder aber langsam und schwach. Verwendet man *o*-Nitro-benzaldehyd als Aldehyd-Komponente, so ist auch die in der folgenden Arbeit beschriebene Licht-Reaktion ein gutes Diagnostikum, das sogar quantitative Schlüsse zuläßt.

Die in 22 Fällen erhaltenen Pyridinium-äthanole und deren Eigenschaften sind in der Tafel 2 (S. 374) zusammengestellt, während 11 durch frühere Arbeiten¹⁾ bereits bekannt sind.

Inzwischen hat es sich herausgestellt, daß ein typisches Pyridinium-äthanol, wohl als einziges, lange vor unseren Arbeiten von E. de Barry Barnett, J. W. Cook und W. C. Peck⁴⁾, freilich auf einem ganz anderen Wege, erhalten worden ist. Nach einem vom erstgenannten Autor mehrfach erfolgreich verwandten Verfahren haben sie Stilben mit Pyridin und Brom zu I (s. S. 373) umgesetzt und daraus mit CaCO_3 in Wasser bei 100° das $[\beta\text{-Oxy-(}\alpha\beta\text{-diphenyl-äthyl)]\text{-pyridiniumbromid}$ erhalten, wobei wohl die Ausbeute nicht sehr gut gewesen sein wird, denn das Salz wird durch heißes Wasser allmählich rückläufig gespalten. Als Schmelzpunkt geben die genannten Autoren $238\text{--}240^\circ$ an,

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **125**, 1035 [1924].

Tafel I. Benzyl-pyridinium-Salze



Erkätuterungen

Spalte 4: z. B. $\times 4 \text{ W.}^a =$ „umkryst. aus 4 Raumtl. u. Wasser“; A. = Äthanol, Me. = Methanol. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. W.A. = Wiederaufnahme an der Luft nach dem Trocknen im Vakuum.

Spalte 6: ll. = leicht löslich, k. = kalt.

Die Pikrylchlorid-Reaktion wird so ausgeführt, daß man die wädr. Lösung des Salzes mit Pikrylchlorid-Chloroform-Lösung (1:500) unterschichtet und nach Zusatz von 2% NaOH kräftig schüttelt. Bei den Salzen Nr. 1–11 und Nr. 14 beobachtet man zuerst eine tiefbraune oder rötbraune Farbe des Chloroforms, die in einigen Min. in Olivgrün übergeht. Dagegen wird das Chloroform bei der *p*-Cyan-Verb. (Nr. 12) erst braun, dann violett, beim *o*-Nitrosalz (Nr. 13) tiefblau, beim *p*-Nitrosalz (Nr. 15) tief violettblau, bei der 4-Chlor-2-nitro-Verb. (Nr. 16) tiefviolett, dann blau, beim 3,4-Dimethoxy-Derivat (Nr. 18) violettrot und beim α -Picolinium-Salz (Nr. 19) besonders intensiv violett. Die 2,4-Dinitro-Verbindung (Nr. 17) gibt schon mit Alkali allein eine tief violettblaue Farbe und es fällt das *ac*-Nitro-betaïn vom Schmp. 128–130° aus. — Die Angaben für die unter den Nummern 2, 3, 5, 13–17 aufgeführten Verbindungen ergänzen und berichtigen frühere Feststellungen.

| Nr. | Z' u. Z'' = i. Phenylring | X = Anion | Umkryst. aus X, Kristallform, Schmp., Verlust | Formel, Mol.-Gew., Analyse | Sonstiges, Pikrat | Literatur |
|-----|------------------------------|------------------------|--|---|--|--|
| 1 | -Cl(o) | Br | x 2–3 A., v. Schmp. 165/66° x 80 W., schmale Prismen v. Schmp. 117/20° | [C ₁₂ H ₁₁ NC]Br (284.6) Ber. C 50.64 H 3.89 N 4.92 Gef. C 50.80 H 3.94 N 4.85 | ll. i. k. Me. Pikrat: Nadeln v. Schmp. 106/8° | |
| 2 | -Cl(m) | Br ClO ₄ | x wenig A., flache Prismen v. Schmp. 156/7° x 10 W., lange, schmale Prismen v. Schmp. 98/100° | [C ₁₂ H ₁₁ NC]Br (284.6) | Chlorid-hydrat: Prismen aus 2 Tln. A. v. Schmp. 164/5° Pikrat: Rauten (x 10 W.) v. Schmp. 158/5° | B. 71, 2589 [1938] (Chlorid) |
| 3 | -Cl(p) | Br ClO ₄ | x 3 A., 6seitig. Prismen v. Schmp. 170/2° x W., flache Prismen v. Schmp. 106/9°, ll. i. k. Aceton | [C ₁₂ H ₁₁ NC]Br (284.6) | ll. i. k. ClO ₄ . Pikrat: Blättchen v. Schmp. 117/9° | B. 71, 2589 [1938] B. 83, 43 [1950] |
| 4 | -Br(o) | Br | x 2 A., Tafeln v. Schmp. 168/71° x 5 A., Rautentafeln v. Schmp. 121/3° | [C ₁₂ H ₁₁ NBr]Br (329.6) Ber. C 43.81 H 3.37 N 4.26 Gef. C 44.03 H 3.70 N 4.37 | Gibt, wie auch die anderen <i>o</i> -Halogen- benzyl-Verb. kein isolierbares Ferro- cyanid. Pikrat (x 10 A.) v. Schmp. 115/7° | |
| 5 | -Br(p) | Br ClO ₄ | x 2 A., kurze Prismen v. Schmp. 198/200° (Sintern) x W., Rauten v. Schmp. 110/2° | | Pikrat (x W.): Nadeln v. Schmp. 128/130° | B. 71, 2590 [1938] |

| | | | | | |
|----|----------------------|------------------------------------|--|--|---|
| 6 | -J(o) | Br | x 4 A., derbe Prismen v. Schmp. 194/5° x 10 A., schmale Blättchen v. Schmp. 143/5° | [C ₁₀ H ₇ N ₃ J]Br (376.1) Ber. C 38.32 H 2.95 N 3.73 Gef. C 38.16 H 3.05 N 3.85 | Pikrat (x 12 A.): lange Stäbchen v. Schmp. 120/2° |
| 7 | -J(m) | Br ClO ₄ | stark hygroskopisch x 10 A., rechteckige Tafeln v. Schmp. 85/88° x 6 A., Okta- und Polyeder v. Schmp. 225/7° x 85 W., schiefe Blättchen v. Schmp. 130/2° | [C ₁₀ H ₇ N ₃ J]ClO ₄ (395.6) Ber. C 38.43 H 2.30 N 3.64 Gef. C 38.92 H 2.88 N 3.16 [C ₁₀ H ₇ N ₃ J]Br (376.1) Ber. C 38.32 H 2.95 N 3.73 Gef. C 38.65 H 3.12 N 3.74 | Das Bromid kristallisiert beim Verreiben mit Dioxan Pikrat: kurze Prismen aus viel A. v. Schmp. 155/6° Pikrat (x 250 W.): Nadeln v. Schmp. 159/61° |
| 9 | -Cl(o), -Cl(p) | Br | x 4 A., 6- u. 8seitig, domat. Tafeln v. Schmp. 222/5° x 120 W., Rauteublättchen v. Schmp. 204/6° | [C ₁₀ H ₇ NCl ₂]Br (319.0) Ber. C 45.18 H 3.16 N 4.89 Gef. C 45.24 H 3.35 N 4.47 | Il.i.k.Me. Pikrat (x 100 W.): Blättchen v. Schmp. 173/5° |
| 10 | -Cl(m), -Cl(p) | Br ClO ₄ | x 3-4 A., domat. u. 6seitig, Prismen v. Schmp. 210/11° x 12 W., verwachsene, rhomb. Prismen v. Schmp. 147/9° | Gef. C 45.03 H 3.35 N 4.59 | Il.i.k.Me. Pikrat: Nadeln v. Schmp. 135/8° |
| 11 | -Cl(o), -Cl(o) | Br | x 3 A., 6seitig, Tafeln v. Schmp. 215/7° x A. oder W., rechtwinkl. Blättchen v. Schmp. 180/1° | Gef. C 45.10 H 3.36 N 4.29 | Il.i.k.Me. Pikrat: 6seitig, Tafeln v. Schmp. 140/2° |
| 12 | -CN(p) | Br (Hydrat) ClO ₄ | x 3 A., schmale Prismen v. Schmp. 203/4° Verl. 7%, W.A. 6.5% = 1 H ₂ O x 6 W., domat. Tafeln v. Schmp. 187/9° | [C ₁₅ H ₉ N ₃]Br + H ₂ O (293.1) Ber. C 53.27 H 4.47 N 9.56 Gef. C 52.97 H 4.70 N 9.49 | Pikrat: schmale Blättchen v. Schmp. 180/1° |
| 13 | -NO ₂ (o) | Cl Br ClO ₄ | x wenig A., domat. Prismen v. Schmp. 203/4° (wasserfrei); Hydrat: Schmp. 104/5° x 10 A., quadrat. Tafeln v. Schmp. 204/5° x W., Nadeln v. Schmp. 156/7° | [C ₁₀ H ₇ O ₂ N ₂]Cl (250.6) | Pikrat (x 70 W.): prismat. Nadeln v. Schmp. 145/6° Il.i.k. Aceton |

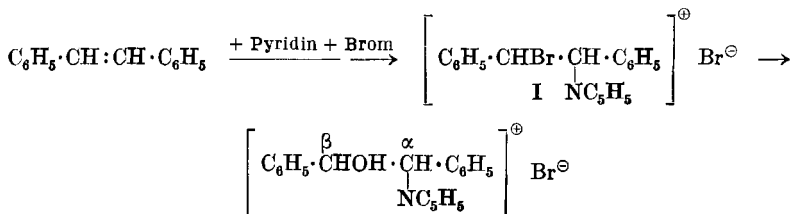
B. 71, 2589 [1938]
B. 83, 45 [1951];
dort weitere Salze

Fortsetzung von Tafel I

| Nr. | Z' u. Z'' = i. Phenylring | X = Anion | Umkrist. aus x, Kristallform, Schmp., Verlust | Formel, Mol.-Gew., Analyse | Sonstiges, Pikrat | Literatur |
|-----|--|------------------------------|--|--|--|---|
| 14 | -NO ₂ (m) | Cl Br ClO ₄ | x wenig A., Prismen v. Schmp. 181° x 2-3 A., Nadeln, dann schiefe Prismen; aus W. Hydrat v. Schmp. 185/70 x 9 W., Prismen v. Schmp. 176/70 | [C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N ₂ Cl] (250.6) [C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N ₂ Br] (295.1) Ber. C 48.84 H 3.76 N 9.50 | Pikrat (x 75 W.): Blättchen v. Schmp. 140/1° ll. i. k. Aceton + Alkohol | B. 71, 2589 [1938] B. 83, 44 [1951]; dort weitere Salze |
| 15 | -NO ₂ (p) | Br ClO ₄ | x A., nadelartige Prismen v. Schmp. 219° aus wenig Wasser Hydrat. x W., 6seitig. Prismen v. Schmp. 181/20 | [C ₁₃ H ₁₁ O ₂ N ₂ Br] (295.1) | Pikrat (x 90 W.): Nadeln v. Schmp. 172/3° Perchlorat: ll. i. k. Aceton | B. 71, 2588 [1938] B. 83, 43 [1951]; dort weitere Salze |
| 16 | -NO ₂ (o), -Cl(p) | Br ClO ₄ | x 4 A., schiefe Prismen v. Schmp. 201/20 x 80 A., rhomb., Blättchen v. Schmp. 181/20 | [C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N ₂ Cl]Br (338.6) Ber. N 8.50 Gef. N 8.49 | Pikrat (x 200 A.): lange, schiefe Prismen v. Schmp. 177/90 Beim Schmelzen der Salze mit Soda- Lösung + CHCl ₃ wird das CHCl ₃ ver- gänglichlich grün | B. 83, 49 [1950] |
| 17 | -Nitro (o) -Nitro (p) | Br ClO ₄ | x 30 A., hellgelbe Prismen v. Schmp. 196/7° x W., rhomb. Blättchen v. Schmp. 158/90 | | ll. i. k. CHCl ₃ . Pikrat (x viel A.): kleine, schmale Prismen v. Schmp. 139/201° | B. 72, 443 [1939] B. 83, 46 [1950] B. 84, 423 [1951] |
| 18 | -OCH ₃ (m) -OCH ₃ (p) | Cl | x wenig A. + Ae., Tafeln u. derbe domat. Prismen v. Schmp. 183/40 (gestr. b. 60° Verl. 6% = 1 H ₂ O) | [C ₁₄ H ₁₃ O ₂ NCl·H ₂ O] (298.7) Ber. C 59.37 H 6.40 N 4.94 Gef. C 59.40 H 6.30 N 5.02 | Intensiv gelbgrüne Lumineszenz; Per- chlorat: intens. hellblaue Lumineszenz. Pikrat (x viel A.): lange, schmale Prismen v. Schmp. 138-139,5° in A. mit blaß gelber Farbe besüßlich | |
| 19 | -Nitro(p)- <i>o</i> -picoli- minum-*) | Br ClO ₄ | x 5 A., schmale Blättchen v. Schmp. 204/50 Schmelze rotbraun x 40 Me., Tafelchen v. Schmp. 184/50 | [C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N ₂ Br] (309.1) Ber. C 50.51 H 4.24 N 9.06 Gef. C 50.28 H 4.53 N 8.97 | Pikrat (x 40 Me.): Oktaeder v. Schmp. 100/102° (kein Verl.) | |

*) *o*-Nitro-benzylchlorid und *o*-Picolin reagieren kaum merklich miteinander.

während wir⁵⁾ für wenigstens eines der Diastereomeren 234–235⁰ (unkorr.) gefunden haben.



Erwähnt sei schließlich noch, daß die Pyridinium-äthanole neuerdings als capillar-aktive Stoffe Interesse gewonnen haben, so z. B. als Hilfsmittel in der Viscose-Spinnerei⁶⁾.

Da für unsere Arbeiten zunehmend häufig (subst.) Benzyl-pyridinium-Salze herangezogen werden, bringt der Versuchsteil eine Zusammenstellung von im Laboratorium brauchbaren Methoden zur Darstellung von (subst.) Benzyl-halogeniden und den Pyridinium-Salzen daraus. Die Eigenschaften einiger häufig benutzter Benzyl-pyridinium-Salze sind in der Tafel I (S. 370) aufgeführt.

Beschreibung der Versuche

Benzyl-halogenide und Benzyl-pyridinium-Salze

Die zumeist verwendeten subst. Benzyl-bromide haben wir entweder aus den Toluolen mit Brom, z. B. in der Druckflasche gewonnen⁷⁾, oder bei etwa 145⁰ im Ölbad, oder gewöhnlich durch Erhitzen der Toluole unter Tetrachlorkohlenstoff + Wasser, wobei von unten mit einer 300 Watt UV-Lampe bestrahlt⁸⁾ und gleichzeitig erhitzt wurde (auf etwa 55–60⁰). Bei den letzterwähnten Methoden wurde das Brom langsam unter mechanischem Rühren zugetropft. Man kann neuerdings Benzyl-halogenide auch aus den subst. Benzoesäuren oder -estern durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid gewinnen, worauf dann die Benzylalkohole, z. B. mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure verestert werden⁹⁾.

Häufig wurden die (subst.) Benzyl-bromide nicht isoliert, sondern das Gemisch der Bromierungsprodukte nach Verdampfen des Kohlenstofftetrachlorids, der Bromwasserstoffsäure und des Wassers in 3–4 Tln. trockenem Aceton aufgenommen und darin mit Pyridin (50% Überschuß) umgesetzt. Die Verwendung trockener Lösungsmittel empfiehlt sich nicht nur, weil die Bildung von Pyridinium-Salzen durch Wasser allgemein stark gehemmt wird, sondern auch deshalb, weil Benzyl-halogenide bekanntlich besonders leicht verseift werden¹⁰⁾. *o*-Substituierte Benzyl-halogenide setzen sich oft schwieriger um, vor allem *o*-Nitro-benzyl-halogenid. Hier wird mit trockenem Pyridin (3facher Überschuß) längere Zeit auf dem Wasserbad erhitzt.

⁵⁾ B. 67, 666 [1934], 68, 1359 [1935].

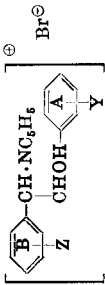
⁶⁾ N. V. Kunstzijdespinnerij Nyma, Holl. Pat. 59713 vom 15. 7. 1947; T. A. H. Blaas u. J. G. Blaas, Amer. Pat. 2451148 vom 12. 10. 1948.

⁷⁾ Im Rohr mit Brom + Magnesiumcarbonat bei 160⁰ wird das 2,4,6-Trinitro-benzyl-bromid gewonnen: L. Fieser, Journ. Amer. chem. Soc. 68, 2252 [1946].

⁸⁾ Th. Thomson u. Th. Stevens Stevens, Journ. chem. Soc. London 1932, 55; M. Weizmann u. S. Patai, Journ. Amer. chem. Soc. 68, 150 [1946], ferner ebenda 72, 3814 [1950] u. viele andere. Die Verseifung durch Wasser wird dabei wohl durch dessen rasche Sättigung mit HBr hintenangehalten.

⁹⁾ R. F. Nystrom u. W. G. Brown, Journ. Amer. chem. Soc. 69, 1197, 2548 [1947]; J. H. Hunter u. J. A. Hogg, ebenda 71, 1922 [1949]; s. a. R. Adams, ebenda 71, 1624 [1949]; F. F. Blicke, ebenda 71, 2856 [1949]; weitere Literatur s. W. Theilheimer, Synthet. Methoden V, Nr. 60, Basel [1951]. ¹⁰⁾ J. v. Braun, B. 43, 1350 [1910].

Tafel 2. Benzyl-pyridinium-äthanol



Erläuterungen:

Spalte 4, Darstellung: Meth. a" = Methode a; 2 mmol Bromid mit 2,4,6,8 oder in 6 cm Alkohol (A.) + 4 cm Methanol (Mc.) gelöst; nach Kühen auf 0° versetzt man mit 0,1 cm 10*N*NaOH in 1 cm Alkohol und läßt dann 12 Stdn. bei + 30° stehen — bei den Ansätzen wird freckmäßig im Dunkeln. Danach fällt man mit reichlich Äther bis zur starken Trübung und gibt noch etwas Petroläther hinzu. Das Pyridinium-äthanol wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert.


"Meth. b" = Methode b; Die Ansätze sind die gleichen wie bei Methode a, doch läßt man vor der Zugabe von Äther + Petroläther 3–14 Tage bei + 30° stehen und gibt dann zur Vervollständigung der Kristallisation noch Äther hinzu; Aufarbeitung wie bei Meth. a. Die Verwendung von Diäthylamin ersetzt der 10*N*NaOH gibt nur bei der Kombination Nitrosalz + *o*-Nitro-aldehyd bessere Ausbeuten; in den anderen Fällen sind sie geringer, doch sind die Rohprodukte reiner.

"Meth. c" = Methode c; Hierzu wurde nur die Kombination *m*-Chlor-benzyl-pyridinium-chlorid (4 g) + *m*-Nitro-benzaldehyd (1 g) herangezogen, die in 10 cm 90-proz. Alkohol mit 0,25 g Calciumhydroxyd 9 Stdn. geschüttelt und dann über Nacht stehengelassen wurden. Man gewann nach Abfiltrieren und Ansäuern der Mutterlauge und Versetzen mit Äther + Petroläther 0,6 g = 36%, 4. Theorie. Im Kalk waren etwa 18% enthalten, doch ließ sich daraus in lobender Weise nichts gewinnen; Schmp. aus Eisessig 137–141°. Ba. = Benzaldehyd. *o*-Chlor-b. = *o*-Chlor-benzaldehyd usw. "NaOH" = 10*N*NaOH; z. B. 0,1 NaOH = 0,1 cm 10*N*NaOH. "Ald." = arom. Aldehyd. % = Ausb. in % der Theorie.

Spalte 5; x 5 A." = umkrist. aus 5 Raum-Tln. Äthanol. "Eg." = Eisessig. "Me." = Methanol. "Verl." = Verlust, meist beim Trocknen i. Vak. über P₂O₅ bei 60°.

"W. A." = Wägereaufnahme. "Sl." = vorher Sintern.

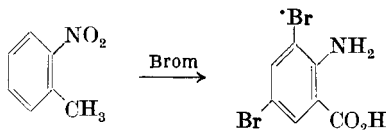
Spalte 6: Bei den Analysen wurden die ber. Werte fortgelassen, wenn die vorstehende Substanz die gleichen Analysenwerte hat.

| Nr. | Z = Substituent in B | Y = Substituent in A oder Ersatz der C ₆ H ₅ -Y-Gruppe | Darstellung | Umkrist. aus X, Kristallform, Schmp., Verlust | Formel Mol.-Gew. Analyse |
|-----|----------------------|---|---|---|---|
| 1 | -Cl(o) | -NO ₂ (o) | Meth. a) mit 4 Mol Ald.; 89% | x 12 Eg., Prismen v. Schmp. 238/90 | [C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ Cl]Br (435.7) Ber. C 52.37 H 3.70 O 11.02 Gef. C 52.30 H 3.78 O 11.35 |
| 2 | -Cl(o) | -NO ₂ (m) | Meth. a) mit 10 Mol Ald.; Ausb. quantit. | x 5 Eg., Blättchen v. Schmp. 210/30, Sl. | [C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ Cl]Br (435.7) Gef. C 52.14 H 3.56 O 11.15 |
| 3 | -Cl(m) | -Cl(o) | Meth. a) mit 2 Mol Ald.; 77% | x 5 Eg., schmale kleine Prismen v. Schmp. 209/90 (Sl.) Leuchtend gelbe Lumineszenz im Licht der Quarzlampe | [C ₁₆ H ₁₄ O ₂ NCl ₂]Br (425.1) Ber. C 53.68 H 3.79 N 3.29 Gef. C 53.73 H 3.75 N 3.05 |
| 4 | -Cl(m) |  statt | Meth. a) mit 4 Mol Ald.; 70% | x 5 Eg., Drusen kleiner Blättchen v. Schmp. 210° (Sl.) Verl. 60° 2,4%, keine W. A. | [C ₁₇ H ₁₆ O ₂ NCl]Br (390.6) Ber. C 53.85 H 3.97 N 3.68 Gef. C 53.37 H 3.90 N 3.87 |
| 5 | -Cl(m) | -NO ₂ (o) | Meth. a) mit 6 Mol Ald.; 72% | x 10 Eg., Prismen v. Schmp. 196/80 | [C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ Cl]Br (435.7) Ber. C 52.37 H 3.70 O 11.02 Gef. C 52.25 H 3.91 O 11.45 |
| 6 | -Cl(m) | -NO ₂ (m) | Meth. a) mit 4 Mol Ald.; 80% Ausb. b. Schütteln mit Kalk i. 90 Proz. A. 49% d. Th. | x 5 Eg., Drusen kleiner Blättchen v. Schmp. 137/110 (Sl.) Verl. 4,6%, W. A. 4% = 1 H ₂ O | [C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ Cl]Br + H ₂ O (458.7) Ber. C 49.30 H 4.00 O 14.10 Gef. C 49.93 H 4.04 O 14.26 |
| 7 | -Cl(p) | -NO ₂ (o) | Meth. a) mit 4 Mol Ald.; 87% | x 5 Eg., domat. Prismen v. Schmp. 227/80 (Sl.) x Eg. + konz. HBr, Schmp. 236/70 dann x Eg.: 225/30 | [C ₁₆ H ₁₄ O ₂ N ₂ Cl]Br (435.7) Ber. C 52.37 H 3.70 O 11.02 N 6.01 Gef. C 52.51 H 3.91 O 11.05 — |

| | | | | | |
|----|----------------------|----------------------|--|---|--|
| 8 | -Cl(p) | -NO ₂ (m) | Meth. a) mit 4 Mol Ald.: 98% | x 10 Egr. prismat. Nadeln v. Schmp. 200/4° (Si.) | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Cl]Br (435.7) Gef. C 52.25 H 3.70 N 6.16 |
| 9 | -Br(o) | -NO ₂ (o) | Meth. a) mit 10 Mol o-Nitro-ba.: 98% (mit 4 Mol Ald. viel weniger) | x 10 Egr., domat. Prismen v. Schmp. 236° | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Br]Br (480.1) Ber. C 47.53 H 3.36 O 10.00 Gef. C 47.48 H 3.62 O 9.95 |
| 10 | -Br(o) | -NO ₂ (m) | Meth. a) mit 10 Mol m-Nitro-ba.: 88% Meth. b) mit Diäthylamin in 14 Tagen 50% | x 12 Egr., Raute v. Schmp. 220/22° (Si.) Angenehmer, dem Wintergrün ähnlich licher Geruch, ebenso bei vielen hier aufgeführten Pyridinium-äthanolen | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Br]Br (480.1) Gef. C 47.37 H 3.65 O 10.15 |
| 11 | -Br(p) | -NO ₂ (o) | Meth. a) mit 4 Mol Ald.: 70% mit 2 Mol Ald. viel weniger | x 50 Egr., rhomb. Tafeln v. Schmp. 243/4° (Zers.) | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Br]Br (480.1) Ber. C 47.53 H 3.36 N 5.83 Gef. C 47.50 H 3.75 N 5.79 |
| 12 | -J(o) | -NO ₂ (o) | Meth. b) mit 10 Mol Ald. nach 3 Tagen Stehen: 70% | x 10 Egr., farblose Stäbchen v. Schmp. 209/11° | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ J]Br (527.1) Ber. C 43.29 H 3.06 O 9.11 N 6.31 Gef. C 43.65 H 3.24 O 9.70 |
| 13 | -J(o) | -NO ₂ (m) | Meth. b) 14 Tage mit Diäthylamin u. 10 Mol Ald.: 34% | x Egr., Mikrokristalle v. Schmp. 203/4° | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Br]J (527.1) Gef. C 43.37 H 3.37 |
| 14 | -J(p) | -NO ₂ (o) | Meth. a) mit 2 Mol Ald.: 95% | x 140 Egr., domat. Prismen v. Schmp. 255/7° (Zers.) | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Br]J (527.1) Gef. C 43.41 H 3.12 O 9.35 |
| 15 | -J(p) | -NO ₂ (m) | Meth. a) mit 4 Mol Ald.: 97% | x 100 Egr., schiefel., domat. Prismen v. Schmp. 228/7° (Si.) | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Br]J (527.1) Gef. C 42.97 H 3.41 N 5.37 |
| 16 | -J(p) | -NO ₂ (p) | Meth. a) mit 4 Mol Ald.: 48% | x 5 Egr. + Me., kleine Blättchen v. Schmp. 154/8° Verf. 2.5%; W.A. 1.5% (ber. 4.1/2H ₂ O 1.67%) | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Br] + 1/2H ₂ O (536.1) Ber. C 42.57 H 3.20 N 5.23 Gef. C 42.20 H 3.18 N 5.04 |
| 17 | -CN(p) | -NO ₂ (o) | Meth. a) mit 4 g Bromid + 8 g (= 4 Mol) Ald. in 33 ccm. A. + 12 ccm Me. + 0.5 NaOH: 48% | x 6 Egr., kleine Tafeln v. Schmp. 185/6° (Si.) | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Br] (426.3) Ber. C 56.35 H 3.78 N 9.86 Gef. C 56.20 H 3.95 N 9.84 |
| 18 | -CN(p) | -NO ₂ (m) | Ansatz wie bei Nr. 21, Ausb. quantit. | x 130 Egr., Rhomboeder v. Schmp. 228/30° (Si.) | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Br] (426.3) Gef. C 56.39 H 3.99 N 9.77 |
| 19 | -Cl(o) -Cl(p) | -NO ₂ (o) | Meth. b) mit 10 Mol Ald.: 82% | x 8 Egr., Blättchen v. Schmp. 209/7° | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Cl ₂]Br (470.1) Ber. C 48.54 H 3.22 N 5.96 O 10.21 Gef. C 48.44 H 3.30 N 5.51 O 10.56 |
| 20 | -Cl(o) -Cl(p) | -NO ₂ (m) | Meth. a) mit 4 Mol Ald.: 77% | x 84 Egr., spitze Rhomboeder v. Schmp. 237/8° Beim Umlösen aus A. + Me. erhält man Ausgangsstoff | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Cl ₂]Br (470.1) Gef. C 48.48 H 3.49 N 5.84 O 10.25 |
| 21 | -Cl(m) -Cl(p) | -NO ₂ (o) | Meth. a) mit 5 Mol Ald.: 70% | x 5 Egr., kleine Polyeder v. Schmp. 180/2°, vorher sintern | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Cl ₂]Br (470.1) Gef. C 48.35 H 3.38 N 5.90 O 10.25 |
| 22 | -NO ₂ (p) | -Cl(o) | Meth. a) mit 10 Mol Ald.: 78 % Meth. b) nach 4 Tagen 81 % 3 Mol Ald. u. Diäthylamin bei 0° in 3 Tagen: 74 % | x Egr., schiefl. 6 seig. Täfelchen v. Schmp. 169/173° x Egr. + konz. HBr. Schmp. 200/203° (Gasentw.). Beim Umkryst. aus A. Zers. in die Komponenten | [C ₁₀ H ₁₀ O ₂ N ₂ Cl]Br (435.7) Ber. C 52.37 H 3.70 N 6.43 Gef. C 52.52 H 4.06 N 6.38 |

Benzyl-halogenide können auch durch Chlormethylierung¹¹⁾ oder nach dem Verfahren von M. S. Kharasch¹²⁾ durch peroxyd-katalysierte Seitenketten-Chlorierung mit Sul-furylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff gewonnen werden.

Benzyl-halogenide mit Oxy-, Methoxy- und Amino-Gruppen im aromatischen Kern erhält man wohl am besten aus den betreffenden Alkoholen mit Thionylchlorid oder trockenem Chlorwasserstoff¹³⁾, die Alkohole z. B. aus den Aldehyden¹⁴⁾. Als Beispiel bringt die Arbeit nur die Darstellung des 3,4-Dimethoxy-benzyl-chlorids bzw. des Pyridinium-Salzes daraus. Andere, ähnliche Verbindungen, auch solche mit Methyl-Gruppen, Naphthyl-methyl-pyridinium-Salze usw. werden später beschrieben.



Schließlich sei noch erwähnt, daß die Bromierung von *o*-Nitro-toluolen reichlich, ja oft überwiegend, bromierte Anthranilsäuren entstehen läßt¹⁵⁾. So entsteht aus *o*-Nitro-toluol selbst reichlich die 3,5-Dibrom-anthranilsäure (s. oben).

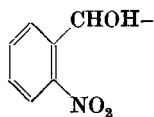
64. Fritz Kröhnke und Isolde Vogt: *Lichtchemische Synthese von Isatogenen aus Pyridinium-äthanolen*)***

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

(Eingegangen am 27. Dezember 1951)

Alle Pyridinium-, Chinolinium- und Isochinolinium-äthanole mit einer aus dem Aldehyd stammenden *ortho*-ständigen Nitro-Gruppe gehen durch Belichten mit Sonnen- oder künstlichem UV-Licht – meist schnell und vollständig – in Isatogene über.

An den Pyridinium-äthanolen, die durch Kondensation mit *o*-Nitro-benzaldehyd entstanden sind, also die nebenstehende Gruppierung enthalten, fiel auf, daß sie, auch im festen Zustand, im Tageslicht oberflächlich allmählich gelbrot wurden. Die nähere Untersuchung erwies, daß bei dieser Lichtreaktion sehr glatt Isatogene entstehen.



¹¹⁾ Vergl. z. B. B. Reichert, *Pharmazie* **4**, 483 [1949], **5**, 10 [1950]. Brommethylierung: G. Kubiczek u. L. Neugebauer, *Monatsh. Chem.* **81**, 917 [1950], ferner a. *Journ. chem. Soc. London* **1949**, 2705 (Chlormethylnaphthalin), *Chem. Abstr.* **44**, 4435a/b [1950]; Nitrobenzol wird in konz. Schwefelsäure chlormethyliert (R. Adams, *Org. Reactions* **I**, 63 [1947]). Bei der Chlormethylierung und besonders beim Behandeln von Benzylhalogeniden mit z. B. Soda können Diphenylmethan-Derivate entstehen (K. v. Auwers, *A.* **356**, 136 [1907]; Th. Zincke, *A.* **343**, 107 [1905]).

¹²⁾ *Journ. Amer. chem. Soc.* **61**, 2142 [1939].

¹³⁾ W. Theilheimer, *Synthet. Methoden der organ. Chemie* **IV**, Nr. 497, Basel [1950]; s. a. **V**, S. 530, Basel [1951] unter „Chloromethylation“.

¹⁴⁾ R. Adams, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46**, 1675 [1924].

¹⁵⁾ C. Wachendorff, *A.* **185**, 281 [1877]; Ph. Greiff, *B.* **13**, 288 [1880]; W. Gluud, *B.* **48**, 432 [1915].

*) Hrn. Prof. Dr. Adolf Windaus nachträglich zum 75. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

***) III. Mitteil. über „Neue Synthesen von Indol-Derivaten“; II. Mitteil. vergl. *B.* **84**, 941 [1951]. Zugleich IX. Mitteil. über „Synthese von Pyridinium-äthanolen“; VIII. Mitteil.: vorstehende Arbeit *B.* **85**, 368 [1952].