

WILFRIED ZECHER *) und FRITZ KRÖHNKE

Eine neue Synthese substituierter Pyridine, I

Grundzüge der Synthese

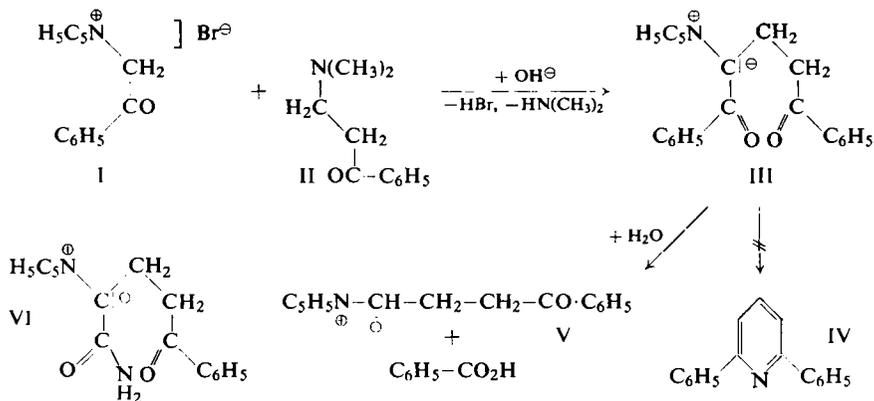
Aus dem Chemischen Institut der Universität Gießen

(Eingegangen am 28. September 1960)

Phenacyl-pyridiniumsalze geben mit α,β -ungesättigten Ketonen oder den zugehörigen Mannich-Basen in *einem* Arbeitsgang und in meist sehr guter Ausbeute substituierte Pyridine, wenn man Eisessig/Ammoniumacetat als Kondensationsmittel heranzieht.

Schon mehrfach sind die *Phenacyl-pyridinium-betaine* hinsichtlich ihres Baues und ihrer Reaktivität mit den β -Diketonen verglichen worden¹⁾, eine Parallele, die auch bei der Michael-Addition dieser Pyridinium-betaine an die Zwillinge-Doppelbindungen des Phenylisocyanats und des Phenylsenföls²⁾ hervorgetreten war. Die spätere Beobachtung unseres damaligen Mitarbeiters, Herrn Dr. W. HEFFE³⁾, daß Diaroyläthylene⁴⁾ leicht Phenacyl-pyridiniumsalze an die Doppelbindung anlagern, und ferner Arbeiten von J. THESING⁵⁾ über eine neue Pyridon-Synthese haben uns zu einer näheren Untersuchung von Michael-Additionen methylen-aktiver Pyridiniumbetaine veranlaßt.

THESING und Mitarbb.⁵⁾ wollten aus *Phenacylpyridiniumbromid* (I) und der Mannich-Base ω -Dimethylamino-propiofenon (II) ein 1,5-Diketon gewinnen. Das Diketon sollte mit Am-



*) Teil der Dipl.-Arbeit und Dissertat. W. ZECHER, Univ. Gießen 1958 bzw. 1960.

1) F. KRÖHNKE und H. TIMMLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 615/6 [1936]; F. KRÖHNKE und W. HEFFE, ebenda 70, 867 [1937]; F. KRÖHNKE und H. KÜBLER, ebenda 70, 539 [1937].

2) F. KRÖHNKE und H. KÜBLER, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 538 [1937].

3) W. HEFFE, 1952, unveröffentlicht.

4) W. HEFFE und F. KRÖHNKE, Chem. Ber. 89, 822 [1956].

5) J. THESING und A. MÜLLER, Chem. Ber. 90, 711 [1957]; s. auch J. THESING, Angew. Chem. 68, 338, 577 [1956]; 69, 106 [1957].

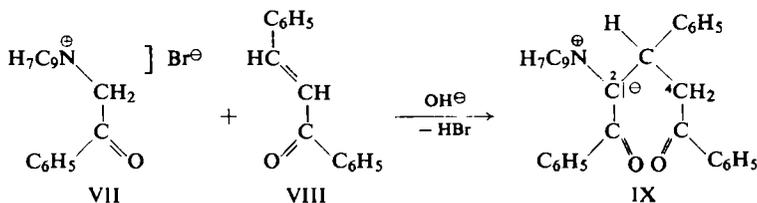
moniak unter Abspaltung von Wasser und Pyridin in das 2.6-Diphenyl-pyridin (IV) übergehen.

Eine derartige Pyridin-Synthese ließ sich aber nicht verwirklichen, da das Zwischenprodukt III durch Alkalien zu schnell in Benzoesäure und Benzoylpropyl-pyridiniumbetain (V) gespalten wird. Nach früheren Untersuchungen von uns⁶⁾ muß in der Tat ein Pyridiniumsalz, dessen *N*-Methylen-Gruppe durch einen Alkylrest substituiert ist, in selbst sehr schwach alkalischer Lösung noch leichter als das Betain aus I die Säurespaltung erleiden.

Wir haben ohne Erfolg versucht, die Reaktion (I + II → III) mit *schwächeren* Basen, wie Magnesiumoxyd, Calciumcarbonat, Urotropin usw., zu katalysieren; entweder erfolgte gar keine Addition, oder aber das Zwischenprodukt III erlitt sofort wieder die „Säurespaltung“. Ihre Ursache ist in der elektrophilen Natur des Carbonyl-C-Atoms, verbunden mit dem Elektronensog des Pyridinium-N-Atoms, zu suchen⁷⁾. Diese Auffassung, die durch viele experimentelle Befunde⁸⁾ bestätigt wird, ließ Thesing erwarten, daß die Ersetzung des Phenyls in I durch die Aminogruppe die Elektrophilie der Carbonylgruppe und damit die Bereitschaft zur Solvolyse entscheidend herabsetzen würde⁶⁾. Tatsächlich erwies sich das Additionsprodukt VI aus *Aminoformylmethyl-pyridiniumhalogenid* (I, NH₂ statt C₆H₅) und der Mannich-Base II unter den Bedingungen der Michael-Addition als beständig⁵⁾; es war erwartungsgemäß lediglich Dimethylamin abgespalten worden.

Analog der Mannich-Base II reagierten, wie auch sonst, α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen. Mit ihnen gelangten THESING und MÜLLER⁵⁾ allgemein zu α -Pyridonen. Ein besonders schönes Resultat dieser neuen Pyridon-Synthese war der Aufbau des Tabak-Nebenkaloids *Nicotellin*⁵⁾.

Wir haben, fußend auf unseren Erfahrungen mit Phenacyl-cyclimmoniumsalzen⁹⁾, in anderer Weise die Klippe zu überwinden gesucht, die die Ausführung der ursprünglichen Idee von Thesing zum Scheitern gebracht hatte. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Phenacyl-*isochinolinium*salze bedeutend schwerer die Säurespaltung erleiden als die Pyridiniumsalze des Typs I¹⁰⁾, erhielten wir aus Phenacyl-*isochinolinium*bromid (VII) und Benzalacetophenon (VIII) mit Kaliumhydroxyd in



⁶⁾ F. KRÖHNKE und W. HEFFE, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 864 [1937]; F. KRÖHNKE, Angew. Chem. **65**, 607 [1957].

⁷⁾ S. dazu auch F. KRÖHNKE, Chem. Ber. **92**, CIV/CV [1959] (Nachruf auf F. KRÖHNKE-PFEIFFER).

⁸⁾ F. KRÖHNKE und W. HEFFE, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 864 [1937]; A. G. PEARSON und E. A. MAYERLE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 926, 931 [1951].

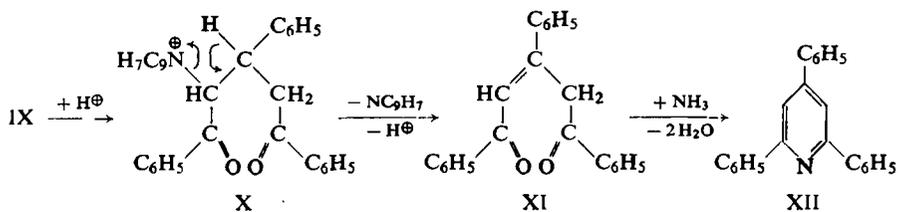
⁹⁾ Den Ausdruck „Cyclimmonium“ (nicht „ammonium“) gebrauchen wir nunmehr für Salze mit dem cyclischen Kation N^{\oplus} ; s. dazu F. KLAGES, Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, 2. Hälfte, S. 549, Verlag W. de Gruyter & Co., Berlin 1953.

¹⁰⁾ F. KRÖHNKE, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 609 [1933]; F. KRÖHNKE und W. HEFFE, ebenda **70**, 866 [1937]; W. ZECHER, Dissertat. Univ. Gießen 1960.

methanolischer Lösung in guter Ausbeute das III entsprechende Isochinoliniumbetain IX, das sich als recht beständig erwies, sogar gegen heiße $2n$ KOH¹¹⁾.

Bei dieser Reaktion lagert sich das stark nucleophile Phenacyl-isochinoliniumbetain aus VII an die polarisierte Doppelbindung von VIII an, wobei das aus der 2-Stellung abgelöste Proton sich in Position 4 begibt. Versuche, aus IX *pyrolytisch* Isochinolin abzuspalten zu einem Pyranol, der Pseudobase eines Pyryliumsalzes, scheiterten an der thermischen Empfindlichkeit des Triphenylpyranols¹²⁾. Ebenso wenig gelangen alle Versuche, vom *Monoxim* von IX aus den Ring zu schließen. Auch die Einwirkung von *Ammoniak* führte in alkalischem oder neutralem Milieu nur zu Schmierien.

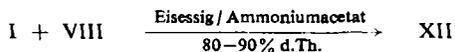
Nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir schließlich in der Lösung von *Ammoniumacetat* in *Eisessig* das geeignete Reagenz: durch Kochen des Michael-Adduktes IX damit konnten wir in einer Ausbeute von über 40% d. Th. das 2,4,6-Triphenyl-pyridin (XII) erhalten. Die nachstehende, über ein Pyranol (XI) verlaufende Reaktionsfolge veranschaulicht *eine* mögliche Deutung der Vorgänge:



Doch könnte die Isochinolin-Abspaltung auch *nach* dem Ringschluß, von einem Dihydropyridin aus, erfolgen.

Es hat sich dann gezeigt, daß eine Verbesserung der Ausbeute an Triphenylpyridin möglich ist, wenn man auf die Isolierung des Betains IX verzichtet und unmittelbar Phenacyl-isochinoliniumbromid mit Benzalacetophenon in Eisessig/Ammoniumacetat umsetzt: man erhält so in *einem* Arbeitsgang 60% d. Th. an reinem Triphenylpyridin.

Bei der Reaktion in Eisessig/Ammoniumacetat bleibt der p_{H} -Wert der Lösung kleiner als 7; die „Säurespaltung“ tritt also auch bei Verwendung der Phenacylpyridiniumsalze (I) nicht ein. Mit ihnen lassen sich vielmehr die Ausbeuten so verbessern (auf 80–90% d. Th.), daß es sich bei diesem Verfahren um eine brauchbare, neue *Synthese substituierter Pyridine* handeln dürfte.



Verwendet man statt VIII äquimolekulare Mengen von Benzaldehyd und Acetophenon, so ist die Ausbeute etwas geringer. In einer folgenden Arbeit¹³⁾ zeigen wir, daß man hier, wie bei der Pyridon-Synthese von THESING⁵⁾, an Stelle des α,β -unge-sättigten Ketons auch die zugehörige Mannich-Base verwenden kann.

¹¹⁾ Zwei weitere, analog gewonnene substituierte Isochinoliniumbetaine werden im Ver-suchsteil beschrieben.

¹²⁾ Vgl. dazu W. DILTNEY, J. prakt. Chem. [2] **102**, 219 [1921].

¹³⁾ Vgl. die II. Mittel.: W. ZECHER und F. KRÖHNKE, Chem. Ber. **94**, 698 [1961].

Das Gemisch Eisessig/Ammoniumacetat wirkt als „Ammoniak-Reservoir“ und als Katalysator¹⁴⁾. Seine katalytische Wirksamkeit, die schon mehrmals bei Synthesen benutzt wurde¹⁵⁾, dürfte davon herrühren, daß das System nebeneinander NH_4^+ , NH_3 , CH_3COOH , CH_3COO^- und H^+ enthält. Es vermag also zugleich als Protonen-Donator wie als Protonen-Acceptor (etwa zum Abfangen des abgespaltenen Halogenwasserstoffs) zu dienen. Michael-Addition, Ringschluß und Abspaltung von Pyridin (Isochinolin), nach der oben gegebenen Formulierung säure-basen-katalysierte Reaktionen, werden daher günstig beeinflusst. Auf die Abhängigkeit der Ausbeute von der Reaktionsdauer und vom Verhältnis Eisessig:Ammoniumacetat wird im Versuchsteil eingegangen.

Das Gleichgewicht zwischen dem Salz (I) und seinem Betain dürfte, im Gegensatz zur Reaktion in alkalischem Medium, ganz auf der Seite des Cyclimmoniumsalzes liegen. Die Claisen-Michael-Addition erfolgt trotzdem, weil die *N*-Methylengruppe im Salz hinreichend sauer ist. Ersetzt man aber im Gemisch den Eisessig durch die zehnmal stärkere Ameisensäure, so wird unter vergleichbaren Bedingungen die Ausbeute an Triphenylpyridin erheblich vermindert; die Methylengruppe vermag nicht mehr hinreichend Protonen abzuspalten. Gleichzeitig wird der Ringschluß, der ja durch den nucleophilen Angriff eines Ammoniak-Moleküls eingeleitet wird, erschwert: ein größerer Teil des Ammoniaks liegt nun als Ammonium-Ion vor.

Die nachfolgend aufgeführten Triarylpyridine wurden nach dem neuen Verfahren unmittelbar aus dem Pyridiniumsalz und der α,β -ungesättigten Carbonylverbindung dargestellt, da, wie erwähnt, so die besten Ausbeuten erzielt werden.

	Ausbeute (% d. Th.)
2.4.6-Triphenyl-pyridin	80—90
2.6-Diphenyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyridin	80
2.6-Diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-pyridin	78
2.6-Diphenyl-4-[4-nitro-phenyl]-pyridin	85
2-[4-Brom-phenyl]-4-[4-nitro-phenyl]-6-[4-methoxy-phenyl]-pyridin (XIII)	79

Die große Zahl der Umsetzungen, die zu Triarylpyridinen führen¹⁶⁾, sind meist auf wenige spezielle Derivate beschränkt, die Ausbeuten durchweg sehr niedrig. Auf zwei Ausnahmen sei kurz eingegangen: *Pyryliumsalze* werden durch Ammoniak fast quantitativ in Pyridine übergeführt, jedoch bereitet die Darstellung der Pyryliumsalze¹⁷⁾ Schwierigkeiten. Dadurch wird der Vorteil, daß gegenüber der Synthese mit Pyridiniumsalzen etwas einfachere und billigere Ausgangsprodukte verwendet werden können, mehr als ausgeglichen. So werden z. B. nach W. DILTHEY¹⁸⁾ Arylmethylketone mit Aldehyden oder mit α,β -ungesättigten

¹⁴⁾ Die Umsetzung des Michael-Addukts IX zum Triphenylpyridin ließ sich z. B. in ammoniakalischem Isopropylalkohol nicht durchführen.

¹⁵⁾ M. WEISS, J. Amer. chem. Soc. **74**, 200 [1952], dort weitere Literaturangaben; J. A. LEBEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1673 [1896]; J. FRIED und R. C. ELDERFIELD, J. org. Chemistry **6**, 566 [1941]. — Ammoniumacetat allein und die alkyl-substituierten Ammoniumsalze wirken in vielen Fällen ähnlich; s. z. B. R. KUHN, W. BADSTÜBNER und G. GRUNDMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 98 [1936]; A. C. COPE, J. Amer. chem. Soc. **59**, 2327 [1937]; H. FIESELMANN und W. EHMANN, Chem. Ber. **91**, 1713 [1958].

¹⁶⁾ Zusammenfassende Darstellung: R. C. ELDERFIELD, Heterocyclic Compounds, Vol. I, S. 462, J. Wiley & Sons, New York 1950.

¹⁷⁾ A. v. BAEYER und J. PICCARD, Liebigs Ann. Chem. **384**, 211 [1911]; W. DILTHEY, J. prakt. Chem. **94**, 57 [1916]; O. DIELS und K. ALDER, Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 716 [1927]; A. TREIBS und H. BADER, ebenda **90**, 789 [1957]; R. WIZINGER, S. LOSINGER und P. ULRICH, Helv. chim. Acta **39**, 5 [1956]; **34**, 2290 [1951]. — W. SCHNEIDER und F. SEEBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **54**, 2296 [1921]; **61**, 2445 [1928]; **74**, 1252 [1941]. — K. DIMROTH, Angew. Chem. **72**, 331 [1960].

¹⁸⁾ J. prakt. Chem. [2] **111**, 158 [1925].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

N-[1.3.5-Triphenyl-pentandion-(1.5)-yl-(2)]-isochinoliniumbetain (IX): Zur Lösung von 0.98 g (3 mMol) *Phenacyl-isochinoliniumbromid* (VII) und 0.62 g (3 mMol) *Benzalacetophenon* (VIII)²¹⁾ in 5 ccm Methanol läßt man unter mechanischem Rühren tropfenweise 3 ccm methanol. *n*KOH (3 mMol) zufließen. Die Lösung erwärmt sich schwach, ihre Farbe wird tiefrot. Das Reaktionsprodukt fällt zuerst als Schmiere aus und wird nach wenigen Min. kristallin. Nun wird mit Eis gekühlt. Nach etwa 1/4 Stde. wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Methanol, danach mit Wasser/Methanol (1:1) ausgewaschen. Das noch mit Kaliumbromid verunreinigte Rohprodukt wiegt 1.04 g (74% d. Th.); durch vorsichtiges Anspritzen mit Wasser lassen sich noch ca. 0.31 g (22% d. Th.) IX gewinnen, allerdings stärker verunreinigt. Man erhält die Substanz analysenrein in Form schmutzig-gelber Nadeln, wenn man in 6 Tln. Pyridin bei nicht über 30° löst, filtriert und dann vorsichtig mit Wasser ausfällt. Man wäscht mit wenig eiskaltem Methanol nach und trocknet bei Raumtemperatur i. Vak. über Diphosphorpentoxyd. Schmp. 154–156° (Zers.).

C₃₂H₂₅NO₂ (455.5) Ber. C 84.36 H 5.43 N 3.08
Gef. C 84.21, 83.91 H 5.61, 5.40 N 3.04, 3.24

Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin, Eisessig, Benzol und Dimethylformamid, mäßig in Aceton, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Äthanol, Methanol und Petroläther und unlöslich in Wasser. Sie wird am Tageslicht langsam orangefarben. Die Lösung in Eisessig zeigt im Quarzlicht grüne Fluoreszenz.

N-[1.5-Diphenyl-3-(4-chlor-phenyl)-pentandion-(1.5)-yl-(2)]-isochinoliniumbetain: 1.64 g (5 mMol) VII und 1.21 g (5 mMol) *ω*-[4-Chlor-benzyliden]-acetophenon werden in 13 ccm Methanol gelöst und in der beim Betain IX beschriebenen Weise mit 5 ccm (5 mMol) methanol. *n*KOH umgesetzt: 2.02 g (82% d. Th.). Aus 8 Tln. Pyridin wird die Substanz beim Ausfällen mit Wasser in gelben Nadeln vom Schmp. 155–156° (unter Zers.) erhalten.

C₃₂H₂₄ClNO₂ (490.0) Ber. N 2.87 Cl 7.25 Gef. N 3.05, 3.01 Cl 7.10, 6.99

N-[1-Methyl-3-(4-nitro-phenyl)-5-phenyl-pentandion-(1.5)-yl-(2)]-isochinoliniumbetain: 1.33 g (5 mMol) *Acetonyl-isochinoliniumbromid* und 1.27 g (5 mMol) *ω*-[4-Nitro-benzyliden]-acetophenon werden in 5 ccm Äthanol suspendiert und tropfenweise mit 5 ccm methanol. *n*KOH versetzt. Die Lösung wird schwarzviolett, beim Ansäuern mit wenig konz. Salzsäure fallen 1.5 g (68% d. Th.) als zähe, rotbraune Masse aus.

Aus 7 Tln. kaltem Pyridin wird die Substanz beim Ausfällen mit Methanol in Form bräunlich-gelber Prismen erhalten. Die Ausbeute daran betrug nach zwei Umfällungen 0.46 g (21% d. Th.) vom Schmp. 154–156° (Zers.).

C₂₇H₂₂N₂O₄ (438.5) Ber. N 6.40 Gef. N 6.28, 6.17

2.4.6-Triphenyl-pyridin (XII)

a) aus dem Betain IX: 1.37 g (3 mMol) IX werden mit 1 g *Ammoniumacetat* und 4 ccm *Eisessig* 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Dem Reaktionsgemisch wird noch heiß 1 ccm Wasser zugefügt. Die so erhaltene Fällung wird nach Lösen in 5 Tln. siedendem Pyridin bis zur Trübung mit Wasser versetzt. XII fällt in weißen Nadeln aus: 0.39 g (42% d. Th.). Schmp. und Misch-Schmp. 138°²²⁾.

C₂₃H₁₇N (307.4) Ber. N 4.56 Gef. N 4.45, 4.66

²¹⁾ E. P. KOHLER und H. M. CHADWELL in R. ADAMS, *Org. Syntheses* Vol. I, 78, J. Wiley & Sons, New York 1948.

²²⁾ Z. B. W. DILTHEY, *J. prakt. Chem.* [2] **94**, 71 [1916]; R. L. FRANK und R. P. SEVEN, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2633 [1949].

b) *in einer Stufe*: 0.98 g (3 mMol) VII, 0.63 g (3 mMol) VIII, 1 g Ammoniumacetat und 4 ccm Eisessig werden 3 Stdn. am Rückflußkühler im Ölbad erhitzt. Dann wird der Eisessig auf dem Wasserbad i. Vak. abdestilliert und der Rückstand mit 5 ccm Methanol aufgeköcht. Das Gemisch wird abgekühlt, filtriert und aus 5 ccm heißem Pyridin mit Wasser umgefällt: 0.56 g (60% d. Th.) weiße Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 137°.

Ber. N 4.56 Gef. N 4.72

c) *aus Phenacyl-pyridiniumbromid und Benzalacetophenon*²³⁾: 0.84 g (3 mMol) Phenacyl-pyridiniumbromid, 0.63 g (3 mMol) VIII, 3 g Ammoniumacetat und 4 ccm Eisessig werden 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt, der Niederschlag abgetrennt und aus Pyridin/Wasser oder aus Pyridin/Methanol umkristallisiert. Man erhält 0.81 g (88% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 137°.

Abhängigkeit der Ausbeute an XII von der Reaktionsdauer und vom Verhältnis Eisessig/Ammoniumacetat

	Reakt.-Dauer (Stdn.)	Ausb. (% d. Th.)
1. Ansatz wie oben	1/2	84
	1	92
	2	88
	6	91
2. Ansatz wie oben, aber mit 1 g Ammoniumacetat und 5 ccm Eisessig	2	68
	6	81
	12	79

Wird an Stelle von Eisessig/Ammoniumacetat eine Mischung von 3 g Ammoniumformiat und 4 ccm 100-proz. Ameisensäure als Reaktionsmedium verwendet, so sinkt die Ausbeute an Triphenylpyridin bei einer Reaktionsdauer von 1 Stde. auf 50% d. Th. ab.

d) *aus Phenacyl-pyridiniumbromid, Benzaldehyd und Acetophenon*: 2.78 g (10 mMol) Phenacyl-pyridiniumbromid, 1.06 g (10 mMol) Benzaldehyd und 1.20 g (10 mMol) Acetophenon werden mit 4 g Ammoniumacetat und 5 ccm Eisessig 1 Stde. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Mit 30 ccm Wasser fällt beim Erkalten ein gelbbrauner Niederschlag aus. Die Lösung des Rohproduktes in 5 ccm heißem Pyridin wird filtriert und mit 7 ccm Methanol versetzt. Man erhält 2.15 g (70% d. Th.) XII als Nadeln vom Schmp. 137–139°. Obwohl die Schmelzpunkte übereinstimmen, ist das Reaktionsprodukt im Gegensatz zum Triphenylpyridin aus Benzalacetophenon und Phenacylpyridiniumbromid schwach rosa gefärbt. Die Färbung verschwindet erst nach mehrmaliger Umkristallisation aus Pyridin/Methanol mit Tierkohle.

Die nachfolgend beschriebenen substituierten Pyridine werden im Prinzip wie oben durch Erhitzen von jeweils 3 mMol Pyridiniumsalz und 3 mMol des α,β -ungesättigten Ketons mit einer Mischung von 3 g Ammoniumacetat und 4 ccm Eisessig dargestellt, da unter diesen Bedingungen die besten Ergebnisse erzielt wurden (s. oben). Als Reaktionsdauer genügt im allgemeinen 1 Stde. Auf Besonderheiten wird jeweils hingewiesen.

2.6-Diphenyl-4-[4-chlor-phenyl]-pyridin aus Phenacylpyridiniumbromid und ω -[4-Chlorbenzyliden]-acetophenon: Der mit Wasser gefällte Niederschlag wird mit 5 ccm Methanol

²³⁾ Zum Nachweis des bei der Reaktion abgespaltenen Pyridins vgl. W. ZECHER, Dissertat. Univ. Gießen 1960, S. 77, Zitat¹⁰⁾.

ausgekocht, abgekühlt, filtriert und aus 5 ccm heißem Pyridin mit Wasser umgefällt: 0.82 g (80% d. Th.) weiße Nadeln vom Schmp. 129–130° (Lit. ²⁴): 128.5–130°).

$C_{23}H_{16}ClN$ (341.9) Ber. N 4.10 Gef. N 4.08, 4.22

2,6-Diphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-pyridin aus Phenacylpyridiniumbromid und ω -[4-Methoxy-benzyliden]-acetophenon: Das Reaktionsgemisch wird mit ca. 30 ccm Wasser versetzt, der Niederschlag abgetrennt und in 6 Tln. Pyridin gelöst. 0.79 g (78% d. Th.) weiße rhomboedrische Blättchen vom Schmp. 101–102° (Lit. ²⁵): 100–101°).

$C_{24}H_{19}NO$ (337.4) Ber. N 4.15 Gef. N 4.16

2,6-Diphenyl-4-[4-nitro-phenyl]-pyridin aus Phenacylpyridiniumbromid und ω -[4-Nitro-benzyliden]-acetophenon: Das mit Wasser gefällte Rohprodukt wird aus 7 Tln. Pyridin und wenig Wasser umkristallisiert; man erhält 0.90 g (85% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 187–188°.

$C_{23}H_{16}N_2O_2$ (352.4) Ber. N 7.95 Gef. N 7.98

Die Substanz ist in Benzol gut löslich, in Äther, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin mäßig, in Eisessig und Methanol schwer, in Wasser unlöslich. Im Gegensatz zu den meisten anderen Triaryl-pyridinen zeigt sie, wie zu erwarten, in konz. Schwefelsäure keine Fluoreszenz.

Pikrat: aus 15 Tln. heißem Aceton und 4 Tln. einer konz. Lösung von Pikrinsäure in Aceton hellgelbe, rechteckige Blättchen, die sich aus viel Aceton umkristallisieren lassen: Schmp. 224–227° (Zers.).

2-[4-Brom-phenyl]-4-[4-nitro-phenyl]-6-[4-methoxy-phenyl]-pyridin aus *N*-[4-Brom-phenacyl]-pyridiniumbromid ²⁶) und ω -[4-Nitro-benzyliden]-4-methoxy-acetophenon ²⁷): Man versetzt das Reaktionsgemisch mit 40 ccm Wasser, saugt den rotbraunen Niederschlag ab, löst in 20 ccm siedendem Pyridin und fällt mit Wasser. Ausb. 2.30 g (83% d. Th.) bräunlichgelbe, rautenförmige Blättchen mit abgestumpften Enden, die nach Lösen in 7 Tln. heißem Pyridin und Fällen mit Methanol bei 228–229° schmelzen.

$C_{24}H_{17}BrN_2O_3$ (461.3) Ber. C 62.47 H 3.71 Br 17.31 N 6.07
Gef. C 62.30, 62.11 H 3.90, 3.70 Br 17.16 N 6.21, 6.29

Die Substanz ist mäßig löslich in Benzol, Chloroform, Eisessig und Pyridin, schwer in Methanol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser.

Das *Pikrat* erhält man aus 15 Tln. Dimethylformamid mit 10 Tln. einer konz. Lösung von Pikrinsäure in Aceton und wenig Wasser als gelbe Nadeln vom Schmp. 207–209°. Beim Umkristallisieren aus Dimethylformamid und Wasser wird es teilweise zersetzt; schon nach zweimaliger Reinigung fällt die fast reine Pyridinbase aus.

²⁴) R. L. FRANK und R. P. SEVEN, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2633 [1949].

²⁵) W. DILTNEY, J. prakt. Chem. [2] **102**, 225 [1921].

²⁶) F. KRÖHNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1187 [1935].

²⁷) P. PFEIFFER, Liebigs Ann. Chem. **441**, 240 [1925].