

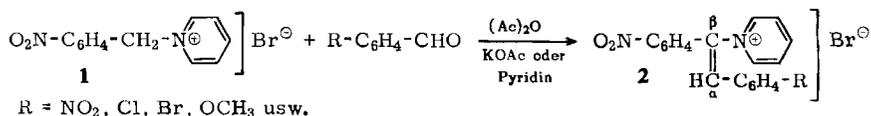
Fritz Kröhnke und Hubertus Ahlbrecht¹⁾

Notiz über eine verbesserte Darstellung β -substituierter *N*-Styryl-pyridiniumsalze

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Gießen

(Eingegangen am 5. November 1966)

Unter den Bedingungen einer milden Perkin-Kondensation in Acetanhydrid/Kaliumacetat war es uns gelungen, Nitrobenzylpyridiniumsalze (**1**) mit aromatischen Aldehyden zu α,β -disubstituierten *N*-Vinyl-pyridiniumsalzen, β -substituierten *N*-Styryl-pyridiniumsalzen (**2**) zu kondensieren²⁾.



Wir fanden nun¹⁾, daß man diese Reaktion erheblich verbessern kann, wenn man Pyridin anstelle des Kaliumacetats als basischen Katalysator einsetzt. Die geringere Basizität des Pyridins gestattet es, bei Temperaturen (130° Badtemp.) zu arbeiten, bei denen bei Verwendung von Kaliumacetat neben der Zersetzung von **2** auch schon in erheblichem Maße die normale Perkin-Kondensation eintritt. Auch läßt sich auf diese Weise die Reaktionszeit erheblich verkürzen und die Ausbeute verbessern. So gelingt beispielsweise die Kondensation von *N*-[*p*-Nitro-benzyl]-pyridiniumbromid mit *o*-Nitro-benzaldehyd statt in 31 Std. mit 81-proz. Ausbeute³⁾ nun in 30 Min. mit 96-proz. Ausbeute. Collidin eignet sich weniger gut.

Man kann den aromatischen Aldehyd weitgehend variieren, ohne daß die Ausbeuten allzu stark abfallen. Wie zu erwarten, reagieren Benzaldehyde mit elektronenspendenden Gruppen etwas schlechter als solche mit elektronensaugenden.

Dagegen gelingt es auch mit dem neuen Verfahren nur schlecht, Benzyl-pyridiniumsalze zu kondensieren, die keine Nitrogruppe enthalten (s. Versuchsteil). Offenbar ist in diesen Fällen die Betainbildung — Voraussetzung der Kondensation — erschwert. Da sich die gut erhältlichen Nitro-Derivate aber mit Zinn/Bromwasserstoff leicht reduzieren lassen²⁾, und, wie wir jetzt fanden, die so zugänglichen Amino-Verbindungen glatt diazotierbar sind, liegen hier noch Möglichkeiten zur Darstellung von auf direktem Wege nicht zugänglichen β -substituierten *N*-Styryl-pyridiniumsalzen.

Die Doppelbindung in den Stilben-Derivaten **2** weist eine nur geringe Reaktivität auf. So läßt sie sich zwar mit Kaliumpermanganat spalten²⁾, aber eine Addition von Brom, wie sie bei β -unsubstituierten *N*-Styryl-pyridiniumsalzen noch möglich ist⁴⁾, kann man nicht mehr durchführen. Man erhält im allgemeinen selbst in siedendem Eisessig mit einem Überschuß an Brom die Perbromide. Wenn negativierende Substituenten vorhanden sind, etwa die Hydroxygruppe, erfolgt neben der Perbromid-Bildung noch Bromierung des aromatischen Kerns.

¹⁾ Diplomarb. *H. Ahlbrecht*, Univ. Gießen 1963.

²⁾ *F. Kröhnke* und *M. Meyer-Delius*, Chem. Ber. **84**, 411 (1951).

³⁾ *F. Kröhnke*, Angew. Chem. **65**, 605 (1953), und zwar S. 619.

⁴⁾ *F. Kröhnke*, *J. Wolff* und *G. Jentzsch*, Chem. Ber. **84**, 399 (1951).

Die Perbromide gehen mit Aceton unter Bildung von Bromaceton wieder in die *N*-Styryl-pyridiniumbromide **2** über. Diese Reaktion kann zur Reinigung der Salze **2** benutzt werden.

Im Versuchsteil wird auf Gefahren bei der Darstellung von 2,4-Dinitro-benzylbromid hingewiesen.

Der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* danken wir herzlich für ein H. A. gewährtes Stipendium.

Beschreibung der Versuche

N-Styryl-pyridiniumbromide

10 mMol des entsprechenden *N*-Benzyl-pyridiniumbromids und 15 mMol subst. Benzaldehyd werden in 5 ccm Acetanhydrid und 2 ccm Pyridin suspendiert und unter Rühren auf 130° (Badtemp.) erwärmt. Das Reaktionsgemisch verfärbt sich dabei mehr oder weniger rasch nach Rot bis Braun. In einigen Fällen kristallisiert das *N*-Styryl-pyridiniumbromid aus der Reaktionslösung aus, meist erhält man jedoch am Ende der Reaktion eine dunkle Lösung, aus der mit Äther ein dunkles Harz fällt. Dieses nimmt man nach Dekantieren in mit Bromwasserstoffsäure angesäuertem Wasser auf. Dabei bleiben mehr oder weniger große Mengen Harz zurück. Aus der wäßrigen Lösung fällt das Reaktionsprodukt oft als meist leicht kristallisierendes Öl an. Auf das derart nach Waschen mit Aceton und Äther erhaltene Rohprodukt sind die Ausbeuten bezogen. Zur weiteren Reinigung kristallisiert man aus Wasser, Äthanol oder Eisessig um. Dabei empfiehlt es sich, die Lösungen schwach mit Bromwasserstoffsäure anzusäuern, da andernfalls oft eine Verfärbung nach Rot bis Braun auftritt.

Sehr günstig ist auch die Reinigung über die *Perbromide*, die aus der Lösung in Eisessig durch tropfenweisen *Brom*-Zusatz erhalten werden. Mit *Aceton* bilden sie sofort oder nach schwachem Erwärmen die *N*-Styryl-pyridiniumbromide zurück.

Reduktion

10 mMol des entsprechenden *N*-Styryl-pyridiniumbromids werden in 10 ccm konz. Bromwasserstoffsäure und 10 ccm Wasser heiß gelöst und mit 2,5 g Zinngranalien pro Nitrogruppe versetzt. Es scheidet sich meist sofort eine braungelbe Zinnbromid-Doppelverbindung aus. Man kocht 1 Stde. und versetzt mit 50 ccm Wasser. Die oft etwas trübe Lösung entzinnt man in der Hitze mit Schwefelwasserstoff und engt das klare, gelbe Filtrat i. Vak. zur Trockne ein. Den Rückstand kristallisiert man aus Methanol oder Methanol/Wasser um.

Aus den Hydrobromiden erhält man mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung in meist quantitat. Ausb. die freien Amino-Verbindungen, die man aus Äthanol umkristallisiert.

N-[4-Nitro- β -(4-nitro-phenyl)-styryl]-pyridiniumbromid (**2**, R = 4-NO₂): Rohausb. nach 0,5 Stdn. 4,1 g (94%) (nach 18 Stdn. 74,3%²). Aus Wasser gelbe Prismen vom Schmp. 302° (Zers.).

Perbromid: Gelbe Nadeln vom Schmp. 200–202°.

N-[4-Amino- β -(4-amino-phenyl)-styryl]-pyridiniumbromid-dihydrobromid: Die Ausb. beträgt 4,8 g (85%). Aus Methanol farblose Prismen, die sich leicht braun verfärben. Das Salz sintert bei 250–255° unter Dunkelfärbung und zersetzt sich ohne zu schmelzen. Gewichtsverlust beim Trocknen 6,41%, Wiederaufnahme 3,35%; ber. für 2 Mol. Wasser 6,36%, für 1 Mol. Wasser 3,18%.

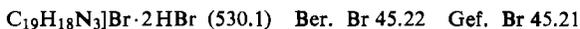
C₁₉H₁₈N₃]Br·2HBr·2H₂O (566,2) Ber. Br 42,35 N 7,42 Gef. Br 42,14 N 7,60

Freie Aminoverbindung: aus Äthanol lanzettförmige, rote Prismen, die sich bei 260° zersetzen, ohne zu schmelzen.



N-[2-Nitro- β -(4-nitro-phenyl)-styryl]-pyridiniumbromid (2, R = 2-NO₂): Rohausb. nach 0.5 Stdn. 4.1 g (96%) (nach 31 Stdn. 81.5%³). Aus Wasser gelbe Prismen vom Schmp. 306–308°; nach der Reinigung über das Perbromid liegt der Schmp. bei 308–310°. — Das *Perbromid* bildet Stäbchen vom Schmp. 216–217°.

N-[2-Amino- β -(4-amino-phenyl)-styryl]-pyridiniumbromid-dihydrobromid: Ausb. 4.55 g (86%). Aus Methanol/Wasser zartgelbe, schmale Prismen vom Schmp. 259–261°, im UV-Licht schwach grünlich fluoreszierend.



Erwärmt man die diazotierte Lösung auf dem Wasserbad, so scheidet sich unter Stickstoffentwicklung ein gelbes, flockiges Produkt ab; aus Äthanol/Äther kristallisieren 2.2 g (59%) kleine, gedrungene, gelbe Prismen vom Schmp. 274–275°. Im festen Zustand fluoresziert das Salz grün, in Lösung gelbgrün.

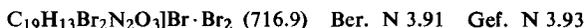


Freie Aminoverbindung: Orangerote, quadratische Prismen vom Schmp. 233–235° (Zers.); Gewichtsverlust beim Trocknen 4.82%, Wiederaufnahme 4.96%, ber. für 1 Wasser 4.66%. Die Substanz wird beim Trocknen ziegelrot, an der Luft sehr rasch wieder orangefarben.



N-[2-Hydroxy- β -(4-nitro-phenyl)-styryl]-pyridiniumbromid (2, R = 2-OH): Rohausb. nach 5 Stdn. 3.4 g (85%) (23 Stdn. 82%²). Durch Fällen mit Äther erhält man zuerst die harzige Acetylverbindung, die man durch 2stdg. Kochen mit *n* HBr verseift. Aus Äthanol oder Eisessig kommen schiefe, domatische, gelbe Prismen vom Schmp. 261–262° (Zers.).

Verhalten gegen Brom: Löst man das Salz in Eisessig und gibt drei Äquivalente *Brom* hinzu, so fällt unter Bromwasserstoff-Entwicklung das *Perbromid* des *N*-[3.5-Dibrom-2-hydroxy- β -(4-nitro-phenyl)-styryl]-pyridiniumbromids in unregelmäßigen, gelben Kristallen vom Schmp. 157–160° (sehr zögernd) aus.

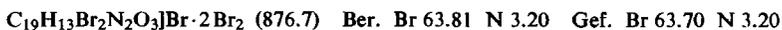


Mit *Aceton* erhält man das entsprechende *N*-[3.5-Dibrom-styryl]-pyridiniumbromid, das aus Methanol in gelben, rautenförmigen Blättchen vom Schmp. 246–247.5° kristallisiert.



Das gleiche Salz (Schmp. und Misch-Schmp. 246–247°) erhält man durch Kondensation von *N*-[4-Nitro-benzyl]-pyridiniumbromid und 3.5-Dibrom-2-hydroxy-benzaldehyd. Nach Verseifen des zuerst anfallenden Acetats mit *n* HBr erhält man gelbe, rautenförmige Blättchen. Mit *Brom* erhält man das oben beschriebene *Perbromid* vom Schmp. und Misch-Schmp. 157–160°.

Nimmt man die Fällung mit einem großen Brom-Überschuß vor, so kristallisieren orangefarbene Prismen und Spieße ohne scharfen Schmp., die sich bei 120–123° unter Gasentwicklung in eine rote Flüssigkeit umwandeln. Langsam beim Liegen an der Luft, schneller bei 70°, gibt die Substanz 1 Mol Brom ab und geht in das oben beschriebene gelbe *Perbromid* vom Schmp. 157–160° über.



N-[2-Hydroxy- β -(4-amino-phenyl)-styryl]-pyridiniumbromid-hydrobromid: Ausb. 1.6 g (87%) aus 1.6 g 4-Nitroverbindung; aus Methanol/Äther kleine, gelbe Prismen, die ohne zu schmelzen oberhalb 260° verkohlen. Die feste Substanz fluoresziert grün. Gewichtsverlust beim Trocknen 2.04%, Wiederaufnahme 1.96%, ber. für 1/2 Wasser 1.96%.

$C_{19}H_{18}N_2O]Br \cdot HBr \cdot 1/2$ Wasser (460.2) Ber. Br 34.73 N 6.09 Gef. Br 34.90 N 6.03

Freie Aminoverbindung: Aus Äthanol gelbe, stäbchenförmige Prismen, die sich ohne zu schmelzen zersetzen.

$C_{19}H_{17}N_2O]Br$ (369.3) Ber. N 7.59 Gef. N 7.69

N-[4-Nitro- β -(3-chlor-phenyl)-styryl]-pyridiniumbromid: Rohausbeute nach 8 Stdn. 0.94 g (21%). Aus Wasser oder Äthanol schwach gelbe, rechteckige Tafeln vom Schmp. 269–270°. Nach der Reinigung über das Perbromid liegt der Schmp. bei 273–273.5°. Gewichtsverlust beim Trocknen 4.1%, ber. für 1 Wasser 4.1%.

$C_{19}H_{14}ClN_2O_2]Br$ (417.7) Ber. N 6.71 Gef. N 6.85 (getrocknet)

N-[4-Nitro- β -(4-chlor-phenyl)-styryl]-pyridiniumbromid: Rohausbeute nach 8 Stdn. 0.63 g (14%). Aus Äthanol gelbe, rechteckige Prismen vom Schmp. 252–254°. Nach Reinigung über das Perbromid Schmp. 256–257°. Gewichtsverlust beim Trocknen 3.7%, Wiederaufnahme 3.5%, ber. für 1 Wasser 4.1%.

$C_{19}H_{14}ClN_2O_2]Br$ (417.7) Ber. N 6.71 Gef. N 6.60 (getrocknet)

N-[4-Nitro- β -(4-brom-phenyl)-styryl]-pyridiniumbromid: Rohausbeute nach 5 Stdn. 1.2 g (25%). Aus Wasser gelbe, büschelartige Spieße vom Schmp. 278–279° (Zers.). Nach Reinigen über das Perbromid Schmp. 285° (Zers.). Gewichtsverlust beim Trocknen 2.24%, Wiederaufnahme 1.92%, ber. für 1/2 Wasser 1.95%.

$C_{19}H_{14}BrN_2O_2]Br$ (462.2) Ber. N 6.06 Gef. N 6.15 (getrocknet)

N-[4-Brom- β -(4-nitro-phenyl)-styryl]-pyridiniumbromid (2, R = 4-Br): Rohausbeute nach 3 Stdn. 2.9 g (63%). Aus Äthanol gelbe Blättchen vom Schmp. 314–315°. Nach Reinigung über das Perbromid Schmp. 317°.

$C_{19}H_{14}BrN_2O_2]Br$ (462.2) Ber. N 6.06 Gef. N 6.26

Perbromid: Gelbe, unregelmäßige Blättchen vom Schmp. 218–220°.

N-[2.4-Dinitro-benzyl]-pyridiniumbromid: Zu 42 g 2.4-Dinitro-toluol in 250 ccm CCl_4 werden 11.8 ccm Brom in 40 ccm CCl_4 gegeben. Unter Rühren und Belichten mit einer Quecksilberdampf Lampe läßt man 20 Stdn. schwach sieden. Man zieht dann das Lösungsmittel i. Vak. ab und quartärisiert, ohne den Rückstand zu reinigen, mit 25 ccm Pyridin. Aus Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 196–198°. Ausb. 47 g (60%). Kein Gewichtsverlust beim Trocknen.

$C_{12}H_{10}N_3O_4]Br$ (340.1) Ber. Br 23.50 Gef. Br 23.30

Ebenso lassen sich das *N*-[2-Nitro-benzyl]- und das *N*-[2.6-Dinitro-benzyl]-pyridiniumbromid darstellen. Allerdings sind die Ausbeuten geringer.

Gewarnt werden muß vor der Druckbromierung von 2.4-Dinitro-toluol! Es hat sich dabei eine äußerst heftige Explosion ereignet, die zur völligen Zerstörung eines Abzuges führte⁵⁾.

N-[4-Nitro- β -(2,4-dinitro-phenyl)-styryl]-pyridiniumperchlorat: 1.7 g *N*-[2,4-Dinitro-benzyl]-pyridiniumbromid und 1.1 g *p*-Nitro-benzaldehyd werden in 5 ccm Acetanhydrid und 0.2 ccm Pyridin suspendiert und 30 Min. auf 130° (Badtemp.) erhitzt. Nach dem Erkalten erhält man durch Zugabe von Äther ein dunkles Harz, das man in Wasser aufnimmt und als Perchlorat isoliert. Zur Reinigung kocht man mit Eisessig aus und erhält 1.8 g (73%) zartgelbe, derbe Polyeder vom Schmp. 238–240°. Kein Gewichtsverlust beim Trocknen.

$C_{19}H_{13}N_4O_6]ClO_4$ (492.8) Ber. N 11.47 Gef. N 11.51

Weitere Beispiele vgl. l. c.¹⁾.

⁵⁾ s. a. *K. G. Shipp* und *L. A. Kaplan*, *J. org. Chemistry* **31**, 857 (1966), Fußnote 25, die ähnliche Erfahrungen am 2,6-Dinitro-benzylbromid machten.