

(Trihalogenmethyl)dihydropyridine

Karl Heinz Duchardt¹⁾ und Fritz Kröhnke*

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

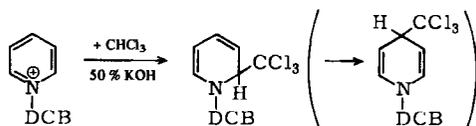
Eingegangen am 27. Oktober 1976

1-(2,6-Dichlorbenzyl)- und 1-Ethylpyridinium-Salze ergeben mit Haloformat-Anionen (Trihalogenmethyl)dihydropyridine. Je nach dem verwendeten Haloform werden primär nur die 1,2- oder die 1,4-Dihydropyridine gebildet. Die 2-(Trichlormethyl)-1,2-dihydropyridine **1** lagern sich in polaren, aprotischen Lösungsmitteln in die 4-(Trichlormethyl)-1,4-dihydropyridine **2** um. Die Kinetik dieser Umlagerung wird untersucht. Die grundsätzlich unterschiedlichen Reaktionen der 1,2-Dihydropyridine **1** und der 1,4-Dihydropyridine **2** mit Protonendonatoren wie Bromoform, Nitromethan und Methanol sowie mit Triphenylmethyl-perchlorat, Tetracyanethylen und 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion werden beschrieben.

(Trihalogenomethyl)dihydropyridines

1-(2,6-Dichlorobenzyl)- and 1-ethylpyridinium salts react with haloformate anions to yield (trihalogenomethyl)dihydropyridines. Depending on the haloform used 1,2- or 1,4-dihydropyridines are formed primarily. The 2-(trichloromethyl)-1,2-dihydropyridines **1** can be rearranged to the 4-(trichloromethyl)-1,4-dihydropyridines **2** in polar aprotic solvents. This rearrangement is investigated kinetically. The chemical differences between the 1,2-dihydropyridines **1** and the 1,4-dihydropyridines **2** are demonstrated by the reactions with proton-donors like bromoform, nitromethane, and methanol as well as with triphenylmethyl perchlorate, tetracyanoethylene, and 4-phenyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione.

Bei der Umsetzung von 1-(2,6-Dichlorbenzyl)pyridinium-bromid mit Chloroform/Alkali entstehen, wie schon früher berichtet²⁾, (Trichlormethyl)dihydropyridine.



DCB = 2,6-Dichlorbenzyl

Die Anionen wurden hier und im folgenden fortgelassen

Da die primär gebildeten 2-(Trichlormethyl)-1,2-dihydropyridine sich – abhängig von weiteren Substituenten im Ring – unterschiedlich leicht in die 1,4-Dihydropyridine um-

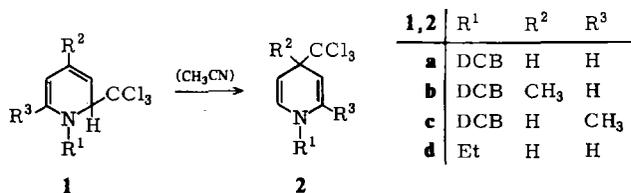
¹⁾ Aus der Dissertation K. H. Duchardt, Univ. Gießen 1976.

²⁾ V. Mann, G. Schneider und F. Kröhnke, Tetrahedron Lett. 1973. 683.

lagern, war es bisher²⁾ nur in dem oben angegebenen Fall möglich, das 1,2-Dihydropyridin zu isolieren. In allen anderen Fällen wurde lediglich das 1,4-Dihydropyridin erhalten.

Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen — es wird Natriummethylat in Methanol statt wäßriges Kaliumhydroxid verwendet — lassen sich nun in allen untersuchten Fällen die 2-(Trichlormethyl)-1,2-dihydropyridine **1** isolieren. Unter diesen Bedingungen läßt sich auch 1-Ethylpyridinium-bromid umsetzen; mit ihm wird ein Gemisch aus 1,2- und 1,4-Dihydropyridin erhalten, das 95% 2-(Trichlormethyl)-1,2-dihydropyridin **1d** enthält.

Die 1,2-Dihydropyridine **1a–d** lagern sich in polaren, aprotischen Lösungsmitteln, am günstigsten in Acetonitril, in die 4-(Trichlormethyl)-1,4-dihydropyridine **2a–d** um.



Vergleichbare Umlagerungen wurden schon an 2-Cyan-1,2-dihydropyridinen³⁾ und kürzlich an 2-Acetyl-1,2-dihydropyridinen⁴⁾ beobachtet. Die Ursache für die Umlagerung ist in der größeren thermodynamischen Stabilität der 1,4-Dihydropyridine, verglichen mit der der 1,2-Dihydropyridine⁵⁾, zu suchen.

Die Kinetik dieser Umlagerung haben wir mit Hilfe der Kernresonanz untersucht. Als Lösungsmittel diente [D]Chloroform/[D₃]Acetonitril (1:1). Die Reaktion gehorcht einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich der Konzentration an 1,2-Dihydropyridin. Bei einer Reaktionstemperatur von 27°C ermittelten wir die folgenden Werte:

	k [s ⁻¹]	$t_{1/2}$ [min]
1a → 2a	$3.95 \cdot 10^{-5}$	292
1b → 2b	$2.30 \cdot 10^{-4}$	50
1c → 2c	$4.40 \cdot 10^{-4}$	26

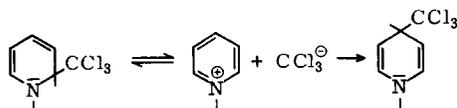
Bei einem ionischen Verlauf der Umlagerung sollte die Geschwindigkeitskonstante von der Elektronendichte am sp³-hybridisierten α-C im 1,2-Dihydropyridin abhängen. Diese Elektronendichte läßt sich, da die zu vergleichenden Verbindungen sich strukturell nur wenig voneinander unterscheiden, aus der Lage des an dieses C-Atom gebundenen Protons im ¹H-NMR-Spektrum abschätzen: **1a** δ_{2-H} = 4.81, **1b** 4.73, **1c** 4.37 ppm (CCl₄). Daraus ergibt sich als Reihenfolge der Elektronendichte am α-C-Atom: **1a** < **1b** < **1c**.

Da in der gleichen Richtung auch die Geschwindigkeitskonstante größer wird, nehmen wir an, daß die Trichlormethylgruppe als Anion wandert.

³⁾ R. E. Lyle und J. Gauthier, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4615.

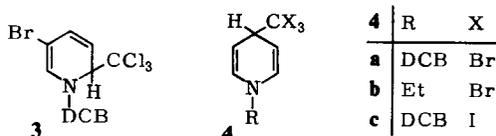
⁴⁾ J. Kaválek, A. Lyčka, V. Macháček und V. Štěrba, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **41**, 67 (1976).

⁵⁾ F. W. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5926 (1972).



Durch Einführung elektronenziehender Substituenten läßt sich die Umlagerung erschweren. So konnte an dem aus **1a** mit *N*-Bromsuccinimid dargestellten 5-Brom-1,2-dihydropyridin **3** bei Raumtemperatur in Acetonitril keine Umlagerung beobachtet werden.

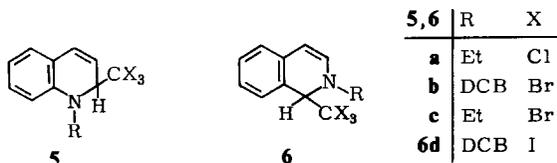
Verwendet man statt Trichlormethyl- vielmehr Tribrommethyl- oder Triiodmethyl-Anionen, so lassen sich unter leicht modifizierten Bedingungen die gelben 4-Tribrommethyl-1,4-dihydropyridine **4a, b** und das rote 4-Triiodmethyl-1,4-dihydropyridin **4c** darstellen.



Die Beobachtung der Reaktion im UV zeigt, daß bei der Bildung des 4-(Tribrommethyl)-1,4-dihydropyridins **4a** kein 1,2-Dihydropyridin als Zwischenstufe auftritt, wie dies beim Angriff von Trichlormethyl-Anionen der Fall ist. Der Angriff der Tribrommethyl-Anionen erfolgt hier also unmittelbar in 4-Stellung.

Der unterschiedliche Angriff von Trichlormethyl- und Tribrommethyl-Anionen läßt sich mit dem Modell der ladungs- und orbitalkontrollierten Reaktionen⁶⁾ untermauern. Dieses Modell sagt die Orientierung des nucleophilen Angriffs am Pyridinium-Kation voraus. Danach greifen weiche Anionen orbital-kontrolliert in 4-Stellung, harte Anionen ladungs-kontrolliert in 2-Stellung an. Da die Weichheit der Trihalogenmethyl-Anionen vom Trichlormethyl- über das Tribrommethyl- zum Triiodmethyl-Anion zunimmt, wird in dieser Richtung der Einfluß der Orbital-Kontrolle an Bedeutung gewinnen. Daraus folgt die experimentell gefundene Änderung der Orientierung: die eher harten Trichlormethyl-Anionen greifen ladungs-kontrolliert in 2-Stellung an, die eher weichen Tribrommethyl-Anionen orbital-kontrolliert in 4-Stellung.

Chinolinium- und Isochinoliniumsalze ergeben bei der Umsetzung mit Trihalogenmethyl-Anionen die zu erwartenden 1,2-Dihydroheteroaromaten **5** bzw. **6**.



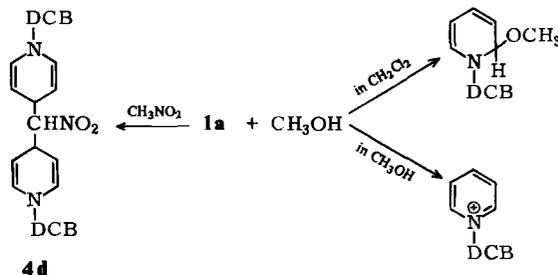
Die 1,2-Dihydroheteroaromaten **5** lagern sich in polaren, aprotischen Lösungsmitteln nicht in die 1,4-Dihydro-Isomeren um.

Die 2-(Trichlormethyl)-1,2-dihydropyridine **1** besitzen, wie schon ihre Umlagerung in die 1,4-Dihydro-Isomeren **2** zeigt, eine leicht als Anion (s. oben) abspaltbare Trichlormethyl-Gruppe. Sie gehen daher unter Umkehr der Bildung leicht mit Säuren wieder in die Pyridiniumsalze über.

⁶⁾ G. Klopman, J. Am. Chem. Soc. **90**, 223 (1968).

Mit Protonendonatoren, deren Anionen genügend reaktive Nucleophile darstellen, wird die Trichlormethylgruppe in **1** ausgetauscht. So entsteht in Bromoform/Acetonitril (1:1) aus dem 2-(Trichlormethyl)-1,2-dihydropyridin **1a** irreversibel das 4-(Tribrommethyl)-1,4-dihydropyridin **4a**. Analog läßt sich mit Nitromethan das gelbe Nitromethylen-bis-1,4-dihydropyridin **4d** erhalten.

Das Dihydropyridin **1a** wird in Methylenechlorid durch Methanol in das 2-Methoxy-1,2-dihydropyridin übergeführt.



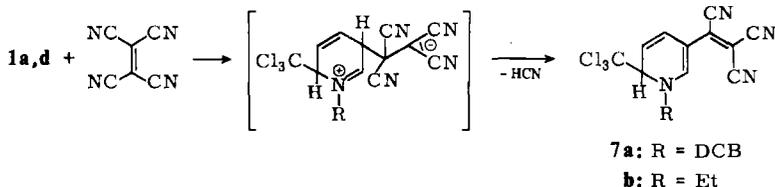
Das nicht zur Umlagerung befähigte 5-Brom-1,2-dihydropyridin **3** und alle 4-(Trihalogenmethyl)-1,4-dihydropyridine **2** und **4** geben diese Austauschreaktion, wie sie bereits an Acetyl-1,4-dihydropyridinen beschrieben wurde⁷⁾, nicht.

In reinem Methanol wird, bedingt durch die größere Polarität des Lösungsmittels, aus **1a** das Pyridiniumsalz zurückgebildet⁸⁾.

1,2-Dihydropyridine sind cyclische Dien-amine. Daraus erklärt sich ihre Reaktivität gegenüber Elektrophilen und Dienophilen. Die Umsetzung von 1,2-Dihydropyridinen mit Cyanethylen⁹⁾ bzw. mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion¹⁰⁾ hatte die normalen Diels-Alder-Addukte ergeben.

Wir fanden, daß 2-(Trichlormethyl)-1,2-dihydropyridine mit solchen Dienophilen keine Diels-Alder-Reaktion eingehen. Vielmehr reagieren die elektronenarmen Alkene als Elektrophile mit den Dihydropyridinen **1** in 5-Stellung. Daran schließen sich unterschiedliche Folgereaktionen an.

Bei der Reaktion mit Tetracyanethylen folgt auf den elektrophilen Angriff die Abspaltung von Cyanwasserstoff, und es entstehen die Dihydropyridine **7**.



Bei der Umsetzung mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion folgt auf den Angriff die Eliminierung von Chloroform zu den gelben bis gelbroten Betainen **8**.

⁷⁾ H. Ahlbrecht und F. Kröhnke, Liebigs Ann. Chem. 717, 96 (1968).

⁸⁾ Diese Reaktion wurde in Lit.²⁾ als Bildung des 4-Methoxy-1,4-dihydropyridins mißdeutet.

⁹⁾ K. Schenker und J. Druvey, Helv. Chim. Acta 45, 1344 (1962).

¹⁰⁾ E. E. Knaus, F. M. Pasutto und C. S. Giam, J. Heterocycl. Chem. 11, 843 (1974).

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte (Apparat nach Tottoli) sind unkorrigiert. – UV-Spektren: Unicam SP 800. – NMR-Spektren: Varian T 60; TMS als innerer Standard. – Kieselgel: Typ 60(70/230, E. Merck).

2-(Trichlormethyl)-1,2-dihydropyridin 1: 5 mmol des Cyclimoniumsalses in 30 ml CHCl_3 werden nach Abkühlen in Eis mit einer Lösung von 0.13 g Natrium (5.5 mmol) in 1.5 ml Methanol versetzt. Nach 30 min wird das Reaktionsgemisch mit Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, die organische Phase i. Vak. abgedampft und der Rückstand mit CCl_4 aufgenommen. Die Lösung wird mit etwa 0.5 g Kieselgel geklärt. Nach Eindampfen verbleibt das 1,2-Dihydropyridin.

1-(2,6-Dichlorbenzyl)-2-(trichlormethyl)-1,2-dihydropyridin (1a): Aus 1.60 g 1-(2,6-Dichlorbenzyl)pyridinium-bromid. Das Rohprodukt kristallisiert beim Eindampfen. Es wird mit wenig Ethanol angerieben und abgesaugt. 1.60 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp. 81.5–82.5°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 4.23$ und 5.23 (je d, $J = 14.5$ Hz, CH_2), 4.75 (dd, $J = 6.0, 1.5$ Hz, 5-H), 4.81 (dd, $J = 6.0, 1.0$ Hz, 2-H), 5.24 (dd, $J = 8.5, 6.0$ Hz, 3-H), 5.93 (dd, $J = 6.0, 1.5$ Hz, 6-H), 5.99 (ddd, $J = 8.5, 6.0, 1.0$ Hz, 4-H), 7.02 ppm (mc, arom. H). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 238 (3.5), 283 (3.5), 330 nm (3.5).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_5\text{N}$ (357.5) Ber. C 43.68 H 2.82 N 3.92 Gef. C 43.60 H 2.63 N 3.82

1-(2,6-Dichlorbenzyl)-4-methyl-2-(trichlormethyl)-1,2-dihydropyridin (1b): Aus 1.67 g 1-(2,6-Dichlorbenzyl)-4-methylpyridinium-bromid. Das Rohprodukt kristallisiert im Eisschrank. Es wird mit wenig Ethanol angerieben und abgesaugt. 1.10 g (60%) farblose Kristalle vom Schmp. 73–74°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.73$ (s, CH_3), 4.25 und 5.18 (je d, $J = 14.0$ Hz, CH_2), 4.61 (dd, $J = 7.5, 1.5$ Hz, 5-H), 4.73 (d, $J = 6.0$ Hz, 2-H), 5.02 (dd, $J = 6.0, 1.5$ Hz, 3-H), 5.88 (d, $J = 7.5$ Hz, 6-H), 7.03 ppm (mc, arom. H). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 236 (3.6), 285 (3.5), 322 nm (3.5).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_5\text{N}$ (371.5) Ber. C 45.26 H 3.26 N 3.77 Gef. C 44.94 H 3.06 N 3.61

1-(2,6-Dichlorbenzyl)-6-methyl-2-trichlormethyl-1,2-dihydropyridin (1c): Aus 1.67 g 1-(2,6-Dichlorbenzyl)-2-methylpyridinium-bromid. Das Rohprodukt wird im Eisschrank kristallin. Es wird mit wenig Ethanol angerieben und abgesaugt. 0.65 g (35%) farblose Kristalle vom Schmp. 74–75°C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.93$ (s, CH_3), 4.37 (d, $J = 6.0$ Hz, 2-H), 4.57 und 5.02 (je d, 15.0 Hz, CH_2), 4.80 (dd, $J = 5.5, 1.0$ Hz, 5-H), 5.10 (dd, $J = 9.0, 6.0$ Hz, 3-H), 5.92 (dd, $J = 9.0, 5.5$ Hz, 4-H), 7.02 ppm (mc, arom. H). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 235 (3.6), 285 (3.5), 329 nm (3.5).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_5\text{N}$ (371.5) Ber. C 45.26 H 3.26 N 3.77 Gef. C 45.56 H 3.08 N 3.61

1-Ethyl-2-(trichlormethyl)-1,2-dihydropyridin (1d): Aus 0.94 g 1-Ethylpyridinium-bromid. Das ölig anfallende Rohprodukt enthält laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 5% **2d**. Eine weitergehende Reinigung gelang nicht. Ausb. 0.80 g (70%). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.98$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 3.23 und 3.52 (je dq, $J = 14.0, 7.0$ Hz, CH_2), 4.48 (dd, $J = 6.0, 1.0$ Hz, 2-H), 4.84 (ddd, $J = 6.0, 5.5, 1.0$ Hz, 5-H), 5.17 (ddd, $J = 8.5, 6.0, 1.0$ Hz, 3-H), 6.00 (dd, $J = 6.0, 1.0$ Hz, 6-H), 6.08 ppm (ddd, $J = 8.5, 5.5, 1.0$ Hz, 4-H). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 241 (3.3), 287 (3.2), 331 nm (3.2).

4-(Trichlormethyl)-1,4-dihydropyridin 2: 2 mmol 1,2-Dihydropyridin **1** in 10 ml Acetonitril werden bei Raumtemp. stengelassen. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in etwa 20 ml CCl_4 aufgenommen und die Lösung mit Kieselgel geklärt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt das 1,4-Dihydropyridin meist schon kristallin zurück.

1-(2,6-Dichlorbenzyl)-4-(trichlormethyl)-1,4-dihydropyridin (2a): Aus 0.72 g **1a**; Reaktionszeit 5 h. 0.65 g (90%) farblose Kristalle, die aus Methanol oder Acetonitril umkristallisiert werden.

Schmp. 86 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.80 (t, *J* = 4.0 Hz, 4-H), 4.47 (s, CH₂), 4.53 (dd, *J* = 7.5, 4.0 Hz, 3-H, 5-H), 6.08 (d, *J* = 7.5 Hz, 2-H, 6-H), 7.05 ppm (mc, arom. H). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 236 (3.6), 281 nm (3.7).

C₁₃H₁₀Cl₅N (357.5) Ber. C 43.68 H 2.82 N 3.92 Gef. C 43.37 H 2.69 N 3.98

1-(2,6-Dichlorbenzyl)-4-methyl-4-(trichlormethyl)-1,4-dihydropyridin (**2b**): Aus 0.74 g **1b**; Reaktionszeit 1 h. 0.60 g (80%) farblose Kristalle, die aus Methanol umkristallisiert werden. Schmp. 86–87 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.38 (s, CH₃), 4.40 (d, *J* = 8.0 Hz, 3-H, 5-H), 4.48 (s, CH₂), 6.00 (d, *J* = 8.0 Hz, 2-H, 6-H), 7.05 ppm (mc, arom. H). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 237 (3.6), 281 nm (3.6).

C₁₄H₁₂Cl₅N (371.5) Ber. C 45.26 H 3.26 N 3.77 Gef. C 44.91 H 3.02 N 3.60

1-(2,6-Dichlorbenzyl)-2-methyl-4-(trichlormethyl)-1,4-dihydropyridin (**2c**): Aus 0.74 g **1c**; Reaktionszeit 1 h. 0.50 g (65%) farblose Kristalle, die aus Methanol umkristallisiert werden. Schmp. 89–90 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.08 (s, CH₃), 3.78 (t, *J* = 4.0 Hz, 4-H), 4.45–4.82 (m, 3H + 5-H), 4.60 (s, CH₂), 5.77 (d, *J* = 8.0 Hz, 6-H), 7.08 ppm (mc, arom. H). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 234 (3.6), 282 nm (3.6).

C₁₄H₁₂Cl₅N (371.5) Ber. C 45.26 H 3.26 N 3.77 Gef. C 45.28 H 2.94 N 3.80

1-Ethyl-4-(trichlormethyl)-1,4-dihydropyridin (**2d**): Abweichend von der allgemeinen Vorschrift werden 10 mmol **1d** (2.27 g) in 10 ml Acetonitril umgelagert. Das Rohprodukt wird durch Destillation an einen auf –25 °C gekühlten Sublimationsfinger (50 °C/10^{–5} Torr) gereinigt. Ausb. 1.60 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 15 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.28 (t, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 3.11 (q, *J* = 7.0 Hz, CH₂), 3.85 (t, *J* = 4.5 Hz, 4-H), 4.58 (dd, *J* = 8.0, 4.5 Hz, 3-H, 5-H), 5.95 ppm (d, *J* = 8.0 Hz, 2-H, 6-H). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 238 (3.3), 282 nm (3.3).

C₈H₁₀Cl₅N (226.5) Ber. C 42.42 H 4.45 N 6.18 Gef. C 42.26 H 4.32 N 6.15

Reaktionskinetik der Dihydropyridin-Umlagerung: Die Messungen wurden mit dem FT-NMR-Spektrometer Varian XL 100 durchgeführt. Reaktionstemperatur 27 °C. Es wurden jeweils 0.2 mmol des 1,2-Dihydropyridins in 0.5 ml [D₃]Chloroform gelöst und die Umlagerung durch Zugabe von 0.5 ml [D₃]Acetonitril gestartet.

Umlagerung 1a → 2a: Die Konzentration an **1a** wurde aus der Integration des Signals von 4-H des 1,4-Dihydropyridins **2a** bei δ = 3.80 ppm errechnet. Als Referenz diente das Signal um 6 ppm, dessen Integration während der Reaktion konstant bleiben muß, da sie sowohl im Ausgangs- als auch im Endstoff zwei Protonen entspricht.

Umlagerung 1b → 2b: Die Konzentration an **1b** wurde aus der Zunahme der Integration des Signals um 6 ppm errechnet. Als Referenz diente die Integration des TMS-Signals.

Umlagerung 1c → 2c: Die Konzentration an **1c** wurde aus der Integration des Signals von 4-H des 1,4-Dihydropyridins **2c** bei δ = 3.78 ppm errechnet. Als Referenz diente das Signal um 5.9 ppm, dessen Integration während der Reaktion konstant bleiben muß, da sie sowohl im Ausgangs- als auch im Endstoff einem Proton entspricht.

5-Brom-1-(2,6-dichlorbenzyl)-2-(trichlormethyl)-1,2-dihydropyridin (**3**): 1.79 g **1a** (5 mmol) in 20 ml Benzol werden mit 0.89 g *N*-Bromsuccinimid (5 mmol) 3 h unter Argon gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in Methylenchlorid an Kieselgel chromatographiert. Man erhält 1.20 g (50%) hellgelbes Öl, das im Eisschrank kristallin wird. Aus Methanol Schmp. 72–73 °C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.32 und 5.17 (je d, *J* = 14.5 Hz, CH₂), 4.77 (dd, *J* = 6.0, 1.5 Hz, 2-H), 5.28 (dd, *J* = 9.5, 6.0 Hz, 3-H), 6.06 (dd, *J* = 9.5, 1.5 Hz, 4-H), 6.17 ppm (s, 6-H). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 235 (3.5), 279 (3.5), 340 nm (3.5).

C₁₃H₉BrCl₅N (436.4) Ber. C 35.78 H 2.08 N 3.21 Gef. C 36.03 H 1.84 N 3.19

(Tribrommethyl)-dihydro-heteroaromaten 4, 5, 6

Variante A: 5 mmol Cyclimoniumsalz werden in 15 ml Acetonitril/Wasser (1:1) mit 10 mmol Bromoform (2.53 g) versetzt. Nach Abkühlen in Eis und Zugabe von 5 mmol KOH in 1 ml Wasser wird 30 min gerührt, danach die auskristallisierte Dihydroverbindung abgesaugt, mit Methanol/Wasser (1:1) gewaschen und i. Vak. bei Raumtemp. über P₂O₅ getrocknet.

Variante B: 5 mmol Cyclimoniumsalz in 10 ml Methylenchlorid werden mit 1.50 g Bromoform (5.9 mmol) versetzt. Nach Abkühlen in Eis werden 0.30 g gepulvertes Kaliumhydroxid (5.4 mmol) zugegeben. Es wird 30 min gerührt, danach filtriert, mit Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, das Lösungsmittel abgezogen, mit Ether aufgenommen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Dabei sollte zum Schluß unter Vakuum gearbeitet werden (0.02 Torr), um nicht umgesetztes Bromoform möglichst weitgehend zu entfernen. Das so erhaltene gelbe Öl wird mit etwa 10 ml Methanol versetzt. Im Eisschrank kristallisiert daraus die (Tribrommethyl)-dihydroverbindung, die abgesaugt und über P₂O₅ getrocknet wird.

1-(2,6-Dichlorbenzyl)-4-(tribrommethyl)-1,4-dihydropyridin (4a): Aus 1.60 g 1-(2,6-Dichlorbenzyl)pyridinium-bromid nach Variante A. 2.10 g (85%) sattgelbe Stäbchen vom Schmp. 131 °C aus Aceton. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.83 (t, J = 4.5 Hz, 4-H), 4.47 (s, CH₂), 4.78 (dd, J = 4.5, 7.5 Hz, 3-H, 5-H), 6.27 (d, J = 7.5 Hz, 2-H, 6-H), 7.07 ppm (mc, arom. H). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 239 (3.7), 341 nm (3.6).

C₁₃H₁₀Br₃Cl₂N (490.9) Ber. C 31.81 H 2.05 N 2.85 Gef. C 32.02 H 1.95 N 2.90

1-Ethyl-4-(tribrommethyl)-1,4-dihydropyridin (4b): Aus 0.94 g 1-Ethylpyridinium-bromid nach Variante B. Aus Methanol 1.22 g (68%) sattgelbe Nadeln vom Schmp. 50 °C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 3.14 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 3.87 (t, J = 4.5 Hz, 4-H), 4.82 (dd, J = 7.5, 4.5 Hz, 3-H, 5-H), 6.13 ppm (d, J = 7.5 Hz, 2-H, 6-H). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 243 (3.6), 347 nm (3.6).

C₈H₁₀Br₃N (359.9) Ber. C 26.70 H 2.80 N 3.89 Gef. C 26.71 H 2.74 N 3.90

1-(2,6-Dichlorbenzyl)-2-(tribrommethyl)-1,2-dihydrochinolin (5b): Aus 1.85 g 1-(2,6-Dichlorbenzyl)chinolinium-bromid nach Variante A. Aus Methylenchlorid/Methanol (1:1) 2.30 g (85%) blaßgelbe Prismen vom Schmp. 141 °C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.62 und 5.60 (je d, J = 15.0 Hz, CH₂), 4.83 (dd, J = 6.0, 1.0 Hz, 2-H), 6.02 (dd, J = 9.5, 6.0 Hz, 3-H), 6.30–7.07 ppm (m, 4-H + arom. H). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 241 (4.3), 331 (3.4), 361 nm (3.5).

C₁₇H₁₂Br₃Cl₂N (540.9) Ber. C 37.75 H 2.24 N 2.59 Gef. C 37.93 H 2.14 N 2.62

1-Ethyl-2-(tribrommethyl)-1,2-dihydrochinolin (5c): Aus 1.19 g 1-Ethylchinolinium-bromid nach Variante B. Aus Petrolether (50–70 °C) 1.65 g (80%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 83 °C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 3.54 und 4.08 (je mc, J = 14.0, 7.0 Hz, CH₂), 4.57 (dd, J = 5.5, 1.0 Hz, 2-H), 6.00 (dd, J = 9.5, 5.5 Hz, 3-H), 6.38–7.18 ppm (m, 4-H + arom. H). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 244 (4.4), 332 (3.5), 363 nm (3.6).

C₁₂H₁₂Br₃N (410.0) Ber. C 35.16 H 2.95 N 3.42 Gef. C 35.13 H 2.78 N 3.42

2-(2,6-Dichlorbenzyl)-1-(tribrommethyl)-1,2-dihydroisochinolin (6b): Aus 1.85 g 2-(2,6-Dichlorbenzyl)isochinolinium-bromid nach Variante A. 2.30 g (85%) zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 139 °C aus Essigester. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.44 und 5.45 (je d, J = 14.5 Hz, CH₂), 5.43 (d, J = 1.5 Hz, 1-H), 5.45 (d, J = 7.0 Hz, 4-H), 6.20 (dd, J = 7.0, 1.5 Hz, 3-H), 6.52–7.40 ppm (m, arom. H). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 238 (3.8), 310 (3.8), 328 nm (3.8).

C₁₇H₁₂Br₃Cl₂N (540.9) Ber. C 37.75 H 2.24 N 2.59 Gef. C 37.89 H 2.16 N 2.67

2-Ethyl-1-(tribrommethyl)-1,2-dihydroisochinolin (6c): Aus 1.19 g 2-Ethylisochinolinium-bromid nach Variante B. Das Rohprodukt wird mit Methanol/Wasser (2:1) zur Kristallisation gebracht.

Aus Petrolether (50–70 °C) 1.25 g zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 93 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (t, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 3.48 und 3.52 (je mc, *J* = 14.0, 7.0 Hz, CH₂), 5.01 (d, *J* = 1.5 Hz, 1-H), 5.57 (d, *J* = 7.0 Hz, 4-H), 6.41 (dd, *J* = 7.0, 1.5 Hz, 3-H), 6.77–7.43 ppm (m, arom. H). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 238 (3.9), 311 (3.7), 329 nm (3.7).

C₁₂H₁₂Br₃N (410.0) Ber. C 35.16 H 2.95 N 3.42 Gef. C 35.28 H 2.89 N 3.43

(Triiodmethyl)-dihydro-heteroaromaten **4c**, **6d**: 5 mmol Cyclimoniumsalz in 15 ml Acetonitril/Wasser (1:1) werden mit 5 mmol Iodoform (1.97 g) versetzt. Nach Abkühlen in Eis werden 5 mmol Kaliumhydroxid (0.28 g) in 1 ml Wasser zugegeben. Nach 30 min Rühren unter Argon wird die auskristallisierte (Triiodmethyl)-dihydroverbindung mit einer Argonfritte abgesaugt und mit Wasser, Methanol und Ether in dieser Reihenfolge gewaschen. Dieses Rohprodukt wird durch Umfällen aus wenig Pyridin mit Methanol weiter gereinigt. Die Operation muß rasch durchgeführt werden, da sich die (Triiodmethyl)-dihydroverbindungen in Lösung langsam zersetzen¹³⁾.

1-(2,6-Dichlorbenzyl)-4-(triiodmethyl)-1,4-dihydropyridin (**4c**): Aus 1.60 g 1-(2,6-Dichlorbenzyl)-pyridinium-bromid; 2.85 g (90%) ziegelrote Blättchen, Schmp. 111–113 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.76 (t, *J* = 4.5 Hz, 4-H), 4.45 (s, CH₂), 5.14 (dd, *J* = 8.0, 4.5 Hz, 3-H, 5-H), 6.50 (d, *J* = 8.0 Hz, 2-H, 6-H), 7.07 ppm (mc, arom. H). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 233 (4.3), 295 (4.7), 366 nm (4.5).

C₁₃H₁₀Cl₂I₃N (631.8) Ber. C 24.71 H 1.60 N 2.22 Gef. C 24.59 H 1.63 N 2.25

2-(2,6-Dichlorbenzyl)-1-(triiodmethyl)-1,2-dihydroisochinolin (**6d**): Aus 1.85 g 2-(2,6-Dichlorbenzyl)isochinolinium-bromid werden 2.75 g (80%) rotorange Kristalle vom Schmp. 120–122 °C (Zers.) erhalten. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.52 und 5.69 (je d, *J* = 14.5 Hz, CH₂), 4.97 (d, *J* = 1.5 Hz, 1-H), 5.52 (d, *J* = 7.5 Hz, 4-H), 6.35 (dd, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 3-H), 6.37–7.71 ppm (m, arom. H). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 240 (4.6), 295 (4.6), 360 nm (4.4).

C₁₇H₁₂Cl₂I₃N (681.9) Ber. C 29.94 H 1.77 N 2.05 Gef. C 29.87 H 1.58 N 2.12

(Trichlormethyl)-1,2-dihydrochinolin und -isochinolin **5a**, **6a**: 10 mmol Cyclimoniumsalz in 10 ml Acetonitril werden mit 3 ml Chloroform versetzt; nach Abkühlen in Eis werden 0.60 g Kaliumhydroxid (10.7 mmol) in 5 ml Wasser zugegeben. Es wird 1 h gerührt, die organische Phase nach Zugabe von 10 ml Ether abgetrennt, mit Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen, eingedampft, der Rückstand in Ether aufgenommen und die Lösung mit etwa 0.5 g Kieselgel geklärt. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man die Dihydroverbindung als hellgelbes Öl.

1-Ethyl-2-(trichlormethyl)-1,2-dihydrochinolin (**5a**): Aus 2.80 g 1-Ethylchinolinium-bromid. 1.40 g (50%) hellgelbes Öl, das sich allmählich rot färbt. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08 (t, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 3.45 und 3.98 (je dq, *J* = 14.0, 7.0 Hz, CH₂), 4.58 (dd, *J* = 5.5, 1.0 Hz, 2-H), 5.82 (dd, *J* = 9.0, 5.5 Hz, 3-H), 6.37–7.12 ppm (m, 4-H + arom. H). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 243 (4.4), 274 (3.8), 344 nm (3.5).

2-Ethyl-1-(trichlormethyl)-1,2-dihydroisochinolin (**6a**): Aus 2.38 g 2-Ethylisochinolinium-bromid. Aus Methanol 0.85 g (30%) farblose Kristalle vom Schmp. 82.5 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (t, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 3.37 und 3.40 (je dq, *J* = 14.0, 7.0 Hz, CH₂), 4.93 (d, *J* = 1.5 Hz, 1-H), 5.47 (d, *J* = 7.0 Hz, 4-H), 6.07 (dd, *J* = 7.0, 1.5 Hz, 3-H), 6.72–7.40 ppm (m, arom. H). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 240 (3.9), 314 (4.1), 327 nm (4.0).

C₁₂H₁₂Cl₃N (276.6) Ber. C 52.11 H 4.37 N 5.06 Gef. C 52.15 H 4.25 N 5.07

¹³⁾ Das 1-Ethyl-4-(triiodmethyl)-1,4-dihydropyridin konnte nicht charakterisiert werden, da es wiederholt bei der Aufarbeitung verpuffte.

Austausch der Trichlormethylgruppe in 1a

a) Mit Bromoform: 2 mmol **1a** (0.72 g) in 5 ml Bromoform werden mit 5 ml Acetonitril über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Man erhält 0.70 g (71%) **4a**.

b) Mit Nitromethan zu 4,4'-Nitromethylenbis[1-(2,6-dichlorbenzyl)-1,4-dihydropyridin] (**4d**): 2 mmol **1a** (0.72 g) werden in 5 ml Chloroform mit 5 ml Nitromethan über Nacht bei Raumtemp. stehengelassen. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Aceton zur Kristallisation gebracht (Eisschrank). Ausb. 0.30 g (56%), gelbe Kristalle, Schmp. 106°C (aus Acetonitril). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.38–3.70 (m, 4-H), 3.68 (q, J = 7.0 Hz, CH), 4.07 (dd, J = 7.5, 4.0 Hz, 3-H, 5-H), 4.30 (s, CH₂), 5.77 (d, J = 7.5 Hz, 2-H, 6-H), 7.05 ppm (mc, arom. H). — UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ε) = 240 (3.9), 290 (3.6), 420 nm (3.1).

C₂₅H₂₁Cl₄N₃O₂ (537.3) Ber. C 55.88 H 3.95 N 7.83 Gef. C 55.78 H 3.78 N 7.77

Reaktion des Dihydropyridins 1a mit Methanol

a) In Methylenchlorid: 1.5 mg **1a** in 10 ml Methylenchlorid werden mit 0.1 ml Methanol versetzt. Im UV beobachtet man die Bildung einer neuen Absorption (λ_{max} = 307, 238 nm), die nach etwa 5 h ihr Maximum erreicht. Diese Banden werden dem 1-(2,6-Dichlorbenzyl)-2-methoxy-1,2-dihydropyridin zugeschrieben, da sie ebenfalls beobachtet werden, wenn man eine Lösung von 1-(2,6-Dichlorbenzyl)pyridinium-bromid in Methylenchlorid mit Natriummethylat versetzt.

b) In Methanol: 1.5 mg **1a** werden in 10 ml Methanol gelöst. Im UV beobachtet man die Bildung einer neuen Absorption (λ_{max} = 261 nm), die mit der Absorption des 1-(2,6-Dichlorbenzyl)pyridinium-bromids identisch ist.

Reaktion der 1,2-Dihydropyridine mit Tetracyanethylen: 2 mmol Dihydropyridin **1a**, **d** in 10 ml Tetrahydrofuran werden mit 2.2 mmol Tetracyanethylen (0.28 g) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht unter Argon gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird in Methylenchlorid an Kieselgel chromatographiert, dann die Substanz in der eben nötigen Menge Methylenchlorid gelöst und durch Zugabe von Methanol zur Kristallisation gebracht.

2-[1-(2,6-Dichlorbenzyl)-6-(trichlormethyl)-1,6-dihydro-3-pyridyl]-1,1,2-ethentriacarbonitril (**7a**): Aus 0.72 g **1a** erhält man 0.65 g (70%) leuchtend rote Kristalle vom Schmp. 170°C. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 5.07 und 5.59 (je d, J = 14.5 Hz, CH₂), 5.51 (dd, J = 5.5, 1.0 Hz, 6-H), 5.82 (dd, J = 9.5, 5.5 Hz, 5-H), 7.02 (dd, 9.5, 1.0 Hz, 4-H), 7.37 (mc, arom. H), 7.60 ppm (s, 2-H).

C₁₈H₉Cl₅N₄ (458.6) Ber. C 47.14 H 1.98 N 12.22 Gef. C 47.11 H 1.82 N 12.10

2-[1-Ethyl-6-(trichlormethyl)-1,6-dihydro-3-pyridyl]-1,1,2-ethentriacarbonitril (**7b**): Aus 0.45 g **1d** erhält man 0.45 g (65%) blaustichig rote Kristalle vom Schmp. 165°C. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.30 (t, J = 7.0 Hz, CH₃), 4.03 (q, J = 7.0 Hz, CH₂), 5.58 (dd, J = 5.5, 1.5 Hz, 6-H), 5.80 (dd, J = 9.0, 5.5 Hz, 5-H), 7.05 (dd, J = 9.0, 1.5 Hz, 4-H), 8.08 ppm (s, 2-H).

C₁₃H₉Cl₃N₄ (327.6) Ber. C 47.66 H 2.77 N 17.10 Gef. C 47.81 H 2.61 N 16.98

Reaktion der 1,2-Dihydropyridine mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion: 2 mmol Dihydropyridin **1a**, **d** in 5 ml Tetrahydrofuran werden mit 2 mmol Triazolindion (0.35 g) in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach Rühren über Nacht wird das auskristallisierte Produkt abgesaugt. Fällt das Produkt als Öl an, so wird das Lösungsmittel dekantiert und das Öl durch Kochen mit Aceton zur Kristallisation gebracht.

1-[1-(2,6-Dichlorbenzyl)-3-pyridinio]-5-oxo-4-phenyl-Δ²-1,2,4-triazolin-3-olat (**8a**): Aus 0.72 g **1a**; nach Umkristallisation aus Methanol 0.80 g (90%) orangefarbene, verfilzte Nadeln vom Schmp. 182°C. — ¹H-NMR ([D₄]Methanol): δ = 5.98 (s, CH₂), 7.05–7.38 (m, arom. H), 7.73 (dd, J = 8.0, 5.5 Hz, 5-H), 8.24 (d, J = 5.5 Hz, 6-H), 8.67 (d, J = 8.0 Hz, 4-H), 9.18 ppm (s, 2-H).

C₂₀H₁₄Cl₂N₄O₂ (449.3) Ber. C 53.47 H 4.04 N 12.47 Gef. C 53.34 H 3.81 N 12.54

1-(1-Ethyl-3-pyridinio)-5-oxo-4-phenyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-3-olat (**8b**): Aus 0.45 g **1d**; nach Umfällen aus Methanol/Acetonitril (1:4) mit Ether 0.50 g (90%) sattgelbe Nadeln vom Schmp. 233 bis 234°C. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_4]$ Methanol): $\delta = 1.66$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 4.39 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2), 7.24 (mc, arom. H), 7.58 (dd, $J = 8.0, 5.5$ Hz, 5-H), 8.14 (d, $J = 5.5$ Hz, 6-H), 8.53 (d, 8.0 Hz, 4-H), 8.99 ppm (s, 2-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ (282.3) Ber. C 63.82 H 5.00 N 19.85 Gef. C 63.49 H 4.85 N 19.60

(Trihalogenmethyl)pyridinium-Salze **9**: 2 mmol der Dihydroverbindung **2** bzw. **4** in 10 ml Ether [für (Trichlormethyl)dihydropyridine] bzw. in 10 ml Chloroform [für (Tribrommethyl)dihydropyridine] werden zu einer Aufschlammung von 2 mmol Triphenylmethyl-perchlorat (0.69 g) in 10 ml Acetonitril gegeben. Unter Eiskühlung wird 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit Ether gewaschen und umkristallisiert.

1-(2,6-Dichlorbenzyl)-4-(trichlormethyl)pyridinium-perchlorat (**9a** · ClO_4^-): Aus 0.72 g **2a**; aus Acetonitril/2 N HClO_4 (1:2) 0.78 g (85%) farblose Kristalle vom Schmp. 231°C. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 6.12$ (s, CH_2), 7.48 (mc, arom. H), 8.43 (d, $J = 7.0$ Hz, 3-H, 5-H), 8.97 ppm (d, $J = 7.0$ Hz, 2-H, 6-H).

$[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_5\text{N}]\text{ClO}_4$ (455.9) Ber. C 34.25 H 1.99 N 3.07 Gef. C 34.38 H 1.87 N 3.15

1-Ethyl-4-(trichlormethyl)pyridinium-perchlorat (**9b** · ClO_4^-): Aus 0.45 g **2d**; aus Isopropylalkohol 0.45 g (70%) farblose Blättchen vom Schmp. 113°C. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 1.57$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 4.62 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2), 8.42 (d, $J = 7.0$ Hz, 3-H, 5-H), 9.03 ppm (d, $J = 7.0$ Hz, 2-H, 6-H).

$[\text{C}_8\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}]\text{ClO}_4$ (325.0) Ber. C 29.57 H 2.79 N 4.31 Gef. C 29.73 H 2.66 N 4.33

1-(2,6-Dichlorbenzyl)-4-(tribrommethyl)pyridinium-perchlorat (**9c** · ClO_4^-): Aus 0.98 g **4a**; aus Acetonitril/2 N HClO_4 (2:1) 1.00 g (85%) farblose Kristalle vom Schmp. 208°C. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 6.08$ (s, CH_2), 7.48 (mc, arom. H), 8.36 (d, $J = 7.0$ Hz, 3-H, 5-H), 8.85 ppm (d, $J = 7.0$ Hz, 2-H, 5-H).

$[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}_3\text{Cl}_2\text{N}]\text{ClO}_4$ (589.3) Ber. C 26.50 H 1.54 N 2.38 Gef. C 26.65 H 1.43 N 2.44

1-Ethyl-4-(tribrommethyl)pyridinium-perchlorat (**9d** · ClO_4^-): Aus 0.72 g **4b**; aus Acetonitril/2 N HClO_4 (1:1) 0.87 g (90%) farblose Kristalle vom Schmp. 189°C. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 1.55$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 4.58 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2), 8.34 (d, $J = 7.0$ Hz, 3-H, 5-H), 8.93 ppm (d, $J = 7.0$ Hz, 2-H, 6-H).

$[\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}_3\text{N}]\text{ClO}_4$ (458.3) Ber. C 20.96 H 1.98 N 3.06 Gef. C 21.27 H 1.86 N 3.03

3-(Triphenylmethyl)pyridinium-Salze **10**: 2 mmol des 1,2-Dihydropyridins **1a**, **d** in 5 ml Ether werden zu einer Aufschlammung von 2 mmol Triphenylmethyl-perchlorat (0.69 g) in 10 ml Acetonitril gegeben. Nach 2 h (Eiskühlung) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand umkristallisiert.

1-(2,6-Dichlorbenzyl)-3-(triphenylmethyl)pyridinium-perchlorat (**10a** · ClO_4^-): Aus 0.72 g **1a**; aus Ethanol 0.80 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 285°C. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 5.98$ (s, CH_2), 7.10 (mc, 15 H, arom. H), 7.32 (s, 3 H, arom. H), 7.87 (dd, $J = 8.0, 5.5$ Hz, 5-H), 8.22 (d, $J = 8.0$ Hz, 4-H), 8.38 (s, 2-H), 8.67 (d, $J = 5.5$ Hz, 6-H).

$[\text{C}_{31}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}]\text{ClO}_4$ (580.9) Ber. C 64.10 H 4.16 N 2.41 Gef. C 64.14 H 3.90 N 2.43

1-Ethyl-3-(triphenylmethyl)pyridinium-perchlorat (**10b** · ClO_4^-): Aus 0.45 g **1d**; aus Aceton/2 N HClO_4 (1:1) 0.58 g (65%) farblose Kristalle vom Schmp. 240°C. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 1.41$ (t, $J = 7.0$ Hz, CH_3), 4.48 (q, $J = 7.0$ Hz, CH_2), 7.13 (mc, arom. H), 7.80 (dd, $J = 8.0, 5.5$ Hz, 5-H), 8.13 (d, $J = 8.0$ Hz, 4-H), 8.63 (s, 2-H), 8.71 ppm (d, $J = 5.5$ Hz, 6-H).

$[\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}]\text{ClO}_4$ (449.9) Ber. C 69.41 H 5.38 N 3.11 Gef. C 69.45 H 5.12 N 3.05