

Untersuchungen über Stilbene. XXII¹⁾

Notiz über Darstellung und Reaktionen von [4-Styryl-benzyl]-pyridiniumsalzen

VON GÜNTHER DREFAHL UND HANS LÜCKERT

Inhaltsübersicht

Es werden quartäre [4-Styryl-benzyl]-salze des Pyridins, γ -Picolins, Nikotinsäuremethylesters, Nikotinsäureamids und ein neuer Weg zum Stilben-4-aldehyd beschrieben.

Quartäre Benzyl-pyridiniumsalze interessieren einerseits wegen ihrer unterschiedlichen pharmakologischen Eigenschaften und zum anderen wegen ihrer präparativen Verwendbarkeit. Dieses Gebiet wurde vor allem von F. KRÖHNKE und Mitarb.²⁾ in einer Reihe wertvoller Arbeiten erschlossen und eröffnete für die organische Chemie neue Synthesewege. Die Reaktionsfähigkeit dieser Verbindungen beruht auf dem Vorliegen der durch das Pyridiniumion stark aktivierten Methylengruppe und der Stabilisierungsmöglichkeit reaktiver Übergangszustände durch Resonanz mit dem aromatischen Rest.

Auf Grund beider Zielsetzungen wurden durch Umsetzung mit 4-Brommethyl-stilben quartäre Verbindungen des Pyridins, γ -Picolins, Nikotinsäuremethylesters und des Nikotinsäureamids dargestellt. Die Reaktionsfähigkeit der erhaltenen Verbindungen läßt sich als Farb-reaktion mit Pikrylchlorid³⁾ wie auch mit p-Nitroso-dimethylanilin und verd. Natronlauge⁴⁾ nachweisen. Von den synthetischen Möglichkeiten dieser Verbindungsklasse wurde zur Darstellung des Stilben-4-aldehyds als Beispiel Gebrauch gemacht. Hierzu wird das [4-Styryl-benzyl]-pyridiniumbromid in alkoholischer Lösung mit p-Nitroso-dimethylanilin zum entsprechenden Nitron umgesetzt, das ohne weitere Reinigung mit verd. Schwefelsäure zersetzt wird. Beide Stufen verlaufen mit 95proz. Ausbeute und liefern einen sehr sauberen Aldehyd.

¹⁾ XXI. Mitteil.: G. DREFAHL u. H. LÜCKERT, J. prakt. Chem. [4] **9**, 292 (1959).

²⁾ F. KRÖHNKE, Angew. Chem. **65**, 605 (1953).

³⁾ F. KRÖHNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1182 (1935).

⁴⁾ S. SKRAUP u. K. BÖHM, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 1007 (1926).

Beschreibung der Versuche

[4-Styryl-benzyl]-pyridiniumbromid

8,4 g 4-Methyl-stilben werden nach G. A. R. KON⁵⁾ mit 7,8 g N-Brom-succinimid bromiert. Das rohe Brommethyl-stilben wird in 50 cm³ Aceton gelöst und mit 10 cm³ Pyridin versetzt, wobei die Lösung zu einem Kristallbrei erstarrt. Nach einigen Stunden wird das quartäre Salz abfiltriert, mit Aceton gewaschen und aus wenig absol. Äthanol umkristallisiert. Schneeflockenartige, in Methanol, Pyridin und Wasser gut lösliche Kristalle vom Schmp. 223—224° (Zers.). Ausbeute 75% d. Th.

C₂₀H₁₈NBr (352,3) ber. C 68,19; H 5,15; N 3,98;
gef. C 67,92; H 5,39; N 3,96.

[4-Styryl-benzyl]- γ -pikoliniumbromid

Darstellung, Löslichkeit und Reinigung des Salzes wie vorstehend beschrieben. Schmp. 213° (Zers.). Ausbeute 70% d. Th.

C₂₁H₂₀NBr (366,3) ber. C 68,85; H 5,50; N 3,83
gef. C 68,98; H 5,69; N 3,77.

Nikotinsäuremethylester-N-[4-styryl-benzyl]-bromid

Das rohe Brommethyl-stilben (ausgehend von 8,4 g 4-Methyl-stilben) wird in 30 cm³ Aceton gelöst und mit einer acetonischen Lösung von 4 g Nikotinsäuremethylester 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das quartäre Salz in Form farbloser Nadeln, die sehr leicht in Wasser löslich sind, ab. Schmp. 165° (Zers.) (aus Äthanol—Äther). Ausbeute 60% d. Th.

C₂₂H₂₀O₂NBr (410,3) ber. C 64,40; H 4,92; N 3,42;
gef. C 64,72; H 4,42; N 3,37.

Nikotinsäureamid-N-[4-styryl-benzyl]-bromid

Das aus 8,4 g 4-Methyl-stilben dargestellte ungereinigte Brommethyl-stilben wird in 50 cm³ Aceton mit einer Lösung von 4 g Nikotinsäureamid in Aceton 1 Stunde am Rückfluß erhitzt. Nach 2 Stunden wird der Kristallbrei abfiltriert und aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert. Die farblosen Nadeln sind in Wasser, Methanol und Äthanol nur schwer löslich, in Aceton und Benzol gänzlich unlöslich. Schmp. 267—268° (Zers.). Ausbeute 58% d. Th.

C₂₁H₁₈ON₂Br (395,3) ber. C 63,80; H 4,85; N 7,08;
gef. C 64,08; H 5,12; N 6,84.

Nitron des Stilben-4-aldehyds

5,1 g p-Nitrosodimethylanilin und 11,8 g [4-Styryl-benzyl]-pyridinium-bromid werden unter gelindem Erwärmen in 600 cm³ 96proz. Äthanol gelöst. Nach Zusatz von 68 cm³ 1 n Natronlauge färbt sich die Lösung rotbraun. Man erwärmt 10 Minuten auf 40—50°, wobei sich ockerbraune Kristalle abscheiden. Nach 2—3 Stunden wird der Kristallbrei abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Xylol

⁵⁾ G. A. R. KON, J. chem. Soc. [London] 1948, 224.

ist das Nitron analysenrein. Die ockerbraunen Kristalle sind in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform gut löslich, in Methanol und Äthanol wenig löslich. Schmp. 109°. Ausbeute 95% d. Th.

$C_{23}H_{22}ON_2$ (342,4) ber. C 80,67; H 6,48; N 8,18;
gef. C 80,86; H 6,60; N 8,35.

Stilben-4-aldehyd

4 g des Nitrons werden ohne Reinigung in 25 cm³ Wasser suspendiert und mit 60 cm³ 5 n Schwefelsäure versetzt. Nach Überschichten mit 150 cm³ Äther wird $\frac{1}{2}$ Stunde kräftig geschüttelt. Die nach beendeter Spaltung des Nitrons vollständig klaren Schichten werden getrennt, die ätherische Schicht nochmals mit wenig Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Kristallmasse wird zweimal aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält 2,3 g (95% d. Th.) schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmp. 116°.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1959.