

Über Reaktionen mit Betainen, 17. Mitt.¹ Synthese und Kristallstruktur von Pyridinium-di-trihalogenacyl-methyliden

Helga Wittmann^a, Erich Ziegler^a, Karl Peters^b,
Eva Maria Peters^b und Hans G. von Schnering^b

^a Institut für Organische Chemie, Karl-Franzens-Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

^b Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, D-7000 Stuttgart 80,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 14. März 1983. Angenommen 12. April 1983)

Reactions with Betaines, XVII¹. Crystal Structure of Pyridinium-di-trihalogenoacetylmethylides

The crystal structures of pyridinium-di-trifluoroacetyl-methylide and the trichloro analog (**2a** and **2b**) have been determined by means of X-ray structure analyses. The synthesis of the monohalogenoacetyl derivatives **4a** and **4b** from the hydrobromides **3a** and **3b** is described.

(Keywords: X-Ray structure analysis; Pyridinium-di-trifluoroacetylmethylide; Pyridinium-trifluoroacetyl-methylide)

Einleitung

Bei der Umsetzung von Betain mit Trifluoroessigsäureanhydrid² (*TFA*) kann durch nachträgliche Neutralisation mit Triethylamin die Ausbeute an Trimethylammonium-di-trifluoracetyl-methylid beträchtlich erhöht werden. Diese Methode hat sich auch für die Reaktion von Pyridiniumessigsäurebetain (**1**) sowohl mit *TFA* als auch mit Trichloroessigsäureanhydrid (*TCLA*) zur Darstellung der Diacyl-Ylide **2a** (92%) bzw. **2b** (85%) sehr gut bewährt.

Ergebnisse und Diskussion

Vergleicht man **2a** und **2b** hinsichtlich ihrer Stabilität mit dem vorher erwähnten Trimethylammonium-di-trifluoracetyl-methylid, so läßt sich feststellen, daß die hydrolytische Abspaltung eines der beiden

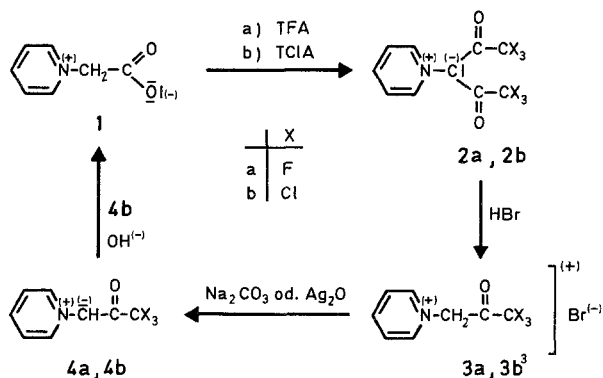
Acylreste bei **2a** und **2b** bedeutend langsamer vor sich geht. Beläßt man z. B. eine wäßrige Suspension von **2a** mit einigen Tropfen Trifluoressigsäure bei 20°, so ist die Hydrolyse zum Pyridinium-trifluoracetyl-methylid-trifluoracetat³ erst nach 3 Tagen beendet.

Am Trimethylammonium-trifluoracetyl-methylid-hydrojodid² konnten wir zeigen, daß durch Behandeln mit feuchtem Silberoxid das sehr stabile, salzfreie Trimethylammonium-trifluoracetyl-methylid erhalten wird, dessen Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse¹ bestätigt worden ist. Das oben angeführte Trimethylammonium-diacyl-methylid hat sich dagegen während der Aufnahme zersetzt.

Ein Versuch, das Ylid **2a** durch Hydrolyse mit wäßriger Jodwasserstoffsäure in das Pyridinium-trifluoracetyl-methylid-hydrojodid überzuführen, hat allerdings gezeigt, daß dieses Salz äußerst unbeständig ist und sich unter Jodabspaltung zersetzt. Dagegen gelingt die Hydrolyse von **2a** und **2b** mittels verd. HBr klaglos zu den Salzen **3a** und **3b**³.

Nach Befunden von *Kröhnke*⁴ lassen sich ähnlich gebaute Pyridiniumsalze am besten mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung in die entsprechenden Methin-Enolbetaine überführen, wobei sich allerdings das Pyridinium-phenacyl-Derivat als sehr unbeständig erwiesen hat und völlig salzfrei nur in situ erhalten werden konnte.

Schüttelt man eine wäßrige Lösung von **3a** bzw. **3b** mit Chloroform und der berechneten Menge Natriumcarbonat, so färbt sich die organische Phase sofort gelb. Diese wird nach Abtrennen im Vak. eingengt und mit Petrolether versetzt. Es kristallisiert jeweils eine sehr geringe Menge der salzfreien Monoacyl-Ylide **4a** bzw. **4b** aus, die durch Umfällen aus Chloroform/Petrolether gereinigt werden können. Obwohl sich **4a** und **4b** bereits nach wenigen Tagen zersetzen, ist ihre Charakterisierung mittels Elementaranalyse und IR-Spektrum einwandfrei gelungen.



4 a ist auch nach der üblichen Methode² aus **3 a** mittels Ag_2O , jedoch in ebenso geringer Ausbeute, erhältlich. Die Umsetzung des Salzes **3 b** mit Ag_2O führt dagegen neben anderen Zersetzungsprodukten durch eine der Chloralbspaltung analoge Reaktion wiederum zum Pyridiniumbetain **1** zurück.

Somit erweisen sich die beiden Pyridinium-methylide **4 a** und **4 b** wesentlich instabiler als das analoge Trialkylderivat². Diese Instabilität könnte darauf zurückgeführt werden, daß die Ylide mit einem Pyridiniumkation dem Charakter nach *tert.* Immoniumsalzen näher stehen, welche bekanntlich zum Unterschied zu den quartären Ammoniumsalzen gegen Hydroxylionen unbeständig sind. In diesem Zusammenhang sei noch erwähnt, daß **4 a** und **4 b** gelb gefärbte Verbindungen sind, während das Trimethylammonium-trifluoracetyl-methylid farblos ist.

Diese experimentellen Befunde haben deutlich gezeigt, daß die Diacyl-methylide mit Trialkylammoniumkation gegenüber denen mit Pyridiniumkation eine geringe Stabilität aufweisen, während es sich bei den entsprechenden Monoacyl-methyliden genau umgekehrt verhält. Eine eingehende Darstellung dieses Sachverhaltes wird in den folgenden Mitteilungen gegeben werden.

Für die Di-acyl-N-methylide **2 a** und **2 b** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt. Nach unseren Kenntnissen findet sich in der Literatur⁵ bisher nur ein Beispiel einer Röntgenstrukturanalyse ähnlicher Verbindungen, und zwar für das Pyridinium-di-cyan-methylid.

Röntgenstrukturanalyse

Beide Verbindungen lagen in Form von farblosen transparenten Kristallen vor, deren Zellparameter auf der Basis von 15 Reflexen auf einem Syntex-P3-Vierkreisdiffraktometer bestimmt wurden. Messung der Intensitäten: ω -scan, $\text{MoK}\alpha$, 1° Scanbreite, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$. Die Auswertung erfolgte mit dem Programmsystem SHELXTL auf einer Eclipse S/250. Durch Direkte Methoden ließen sich die Vorzeichen der in Tabelle 1 angegebenen Anzahl der Struktur-faktoren und damit der größte Teil der Atompositionen der Moleküle festlegen. Die Verfeinerung der Parameter mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate führte zu den aufgeführten *R*-Werten (H-Atome isotrop). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und mit konstantem *U* bei den Verfeinerungen berücksichtigt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 1 und Tab. 1—6 zusammengefaßt.

In beiden Verbindungen wird die asymmetrische Einheit durch je zwei Moleküle (**I** und **II**) $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_2\text{X}_6$ ($X = \text{F}, \text{Cl}$) gebildet, die sich in ihrer Geometrie nur wenig unterscheiden. Auch sind **2 a** und **2 b**, obwohl sie in verschiedenen Kristallklassen vorliegen, isostrukturell, die Atom-anordnungen beider Moleküle sind nahezu identisch. So beträgt der

Tabelle 1. *Experimentelle Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse*

Verbindung	2 a	2 b
Kristallgröße [mm]	0,50 × 0,71 × 0,50	0,46 × 0,38 × 0,21
Anzahl gemessener Intensitäten	4 144	6 207
Anzahl beobachteter Reflexe [$F > 3\sigma(F)$]	3 754	5 586
Anzahl der Struktur­faktoren, deren Phasenbeziehungen zur Strukturaufklärung führten.	422	424
$R_{(\text{anisotrop})}$	0,057	0,080

Tabelle 2. *Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen*

Verbindung	2 a	2 b
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_2\text{F}_6$	$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{NO}_2\text{Cl}_6$
Kristallklasse	monoklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P 2_1/c$ (14)	$P \bar{1}$ (2)
Gitterkonstanten		
	1 348,5 (6)	1 372,7 (13)
a, b, c, [pm]	1 845,4 (9)	1 420,7 (13)
	899,9 (4)	889,2 (10)
$\alpha, \beta, \gamma, [^\circ]$		90,42 (8)
	94,19 (3)	111,39 (8)
(Standardabweichungen)		112,56 (8)
Moleküle/Elementarzelle	8	4
Dichte _{ber.} [g cm^{-3}]	1,695	1,735
Atomparameter	Tab. 4	Tab. 4
Bindungsabstände und -winkel	Tab. 5	Tab. 6

Tabelle 3. *Newman-Projektionen entlang C 2—C 20 und C 3—C 30. Aufgeführt wird hier nur das Sauerstoffatom an C 2 bzw. C 3 und das mit kleinstem Torsionswinkel gegenüberliegende Halogenatom an C 20 bzw. C 30. Die Angabe eines positiven Winkels bedeutet eine Drehung im Uhrzeigersinn*

2 a	(I)	O (3)—F (31) + 7,1°
		O (2)—F (23) + 5,6°
	(II)	O (3)—F (31) —11,6°
		O (2)—F (23) —20,4°
2 b	(I)	O (3)—Cl (31)—18,8°
		O (2)—Cl (23)— 0,6°
	(II)	O (3)—Cl (31)— 3,0°
		O (2)—Cl (23)—11,0°

Tabelle 4. Ortsparameter $\times 10^4$ für **2 a** ($X = F$) und **2 b** ($X = Cl$); $U_{ij} \times 10^3$ der anisotropen Temperaturfaktoren können von den Autoren angefordert werden

Atom	2 a			2 b		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Molekül I						
C (1)	9961 (2)	1906 (1)	1801 (3)	1294 (4)	8088 (3)	9519 (5)
C (2)	9355 (2)	2467 (2)	2317 (4)	2234 (4)	9076 (3)	94 (5)
O (2)	9609 (2)	3096 (1)	2537 (3)	2437 (4)	9727 (3)	9255 (4)
C (3)	960 (2)	1941 (2)	1459 (3)	448 (4)	7640 (3)	7910 (5)
O (3)	1453 (2)	1406 (1)	1182 (3)	—190 (3)	6732 (2)	7515 (4)
N (10)	9579 (2)	1166 (1)	1706 (2)	1166 (3)	7299 (3)	558 (4)
C (11)	9077 (2)	929 (2)	461 (3)	1635 (4)	6623 (4)	567 (6)
C (12)	8755 (2)	224 (2)	359 (3)	1456 (5)	5825 (4)	1417 (6)
C (13)	8982 (2)	—241 (2)	1507 (4)	776 (4)	5708 (4)	2269 (6)
C (14)	9518 (2)	—5 (2)	2750 (3)	278 (4)	6390 (4)	2227 (6)
C (15)	9806 (2)	703 (2)	2830 (3)	476 (4)	7172 (4)	1356 (6)
C (20)	8303 (3)	2288 (2)	2707 (5)	3091 (5)	9416 (4)	1924 (6)
X (23)	7815 (2)	2857 (1)	3095 (3)	4130 (2)	676 (1)	2288 (2)
X (22)	7759 (2)	1972 (2)	1628 (3)	3830 (2)	8603 (2)	2517 (3)
X (21)	8304 (2)	1840 (2)	3838 (3)	2391 (3)	9398 (2)	3175 (3)
C (30)	1501 (2)	2673 (2)	1390 (4)	278 (5)	8323 (4)	6548 (6)
X (31)	2380 (2)	2579 (1)	870 (3)	—994 (2)	7563 (1)	4834 (2)
X (32)	1661 (2)	2980 (1)	2701 (2)	1417 (2)	8655 (1)	5900 (2)
X (33)	1020 (2)	3144 (1)	505 (2)	112 (2)	9411 (1)	7135 (2)
Molekül II						
C (1)	3908 (2)	623 (2)	3478 (3)	4879 (4)	3229 (3)	—9184 (5)
C (2)	4200 (2)	988 (2)	4816 (3)	4223 (4)	3308 (4)	—8325 (5)
O (2)	4007 (2)	799 (1)	6063 (2)	4598 (3)	3489 (4)	—6862 (4)
C (3)	3183 (2)	73 (2)	3263 (3)	6057 (4)	3409 (4)	—8581 (5)
O (3)	3046 (2)	9728 (1)	2104 (2)	6502 (3)	3311 (4)	—9497 (4)
N (10)	4370 (2)	805 (1)	2115 (2)	4365 (3)	2878 (3)	—947 (4)
C (11)	5314 (2)	621 (2)	1952 (3)	3812 (4)	1866 (4)	—1552 (6)
C (12)	5740 (2)	781 (2)	654 (4)	3458 (5)	1528 (4)	—3170 (7)
C (13)	5190 (3)	1096 (2)	9497 (3)	3698 (5)	2233 (4)	—4171 (6)
C (14)	4224 (2)	1258 (2)	9660 (3)	4291 (5)	3265 (4)	—3525 (5)
C (15)	3818 (2)	1116 (2)	971 (3)	4606 (4)	3576 (3)	—1923 (5)
C (20)	4797 (3)	1693 (2)	4773 (4)	2943 (4)	3162 (4)	—9225 (5)
X (23)	4732 (2)	2080 (1)	5949 (2)	2470 (2)	3535 (2)	—7862 (2)
X (22)	5718 (2)	1573 (2)	4636 (4)	2029 (1)	1855 (1)	—97 (1)
X (21)	4518 (3)	2106 (1)	3668 (3)	2789 (1)	3924 (1)	—780 (2)
C (30)	2467 (2)	9918 (2)	4462 (4)	6889 (4)	3758 (4)	—6740 (5)
X (31)	1711 (1)	9526 (1)	3889 (2)	8294 (1)	3976 (2)	—6557 (2)
X (32)	2072 (2)	513 (1)	4985 (2)	7011 (2)	4929 (1)	—5904 (2)
X (33)	2851 (2)	9546 (1)	5622 (2)	6480 (1)	2781 (1)	—5634 (2)

Tabelle 5. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von **2a** (Standardabweichungen)

Abstände (pm)

C (1)—C (2)	141,8 (4)	I	N (10)—C (11)	133,9 (3)	I	C (20)—F (21)	131,1 (5)	I	128,8 (4)
—C (3)	140,5 (4)	II	—C (15)	134,1 (4)	II	—F (22)	131,0 (5)	II	127,6 (5)
—N (10)	146,1 (3)		C (11)—C (12)	137,2 (4)		—F (23)	130,1 (4)		128,5 (4)
C (2)—O (2)	122,2 (4)		C (12)—C (13)	136,0 (4)		C (30)	131,8 (4)		132,2 (4)
—C (20)	152,3 (5)		C (13)—C (14)	135,8 (4)		—F (31)	131,2 (4)		132,2 (4)
C (3)—O (3)	122,7 (3)		C (14)—C (15)	136,4 (4)		—F (32)	131,7 (4)		132,3 (4)
—C (30)	153,9 (4)					—F (33)			

Winkel (°)

C (2)—C (1)—C (3)	128,6 (3)	I	C (1)—N (10)—C (11)	120,6 (2)	I	C (2)—C (20)—F (21)	111,5 (3)	I	113,5 (3)
C (2)—C (1)—N (10)	119,5 (2)	II	C (1)—N (10)—C (15)	119,3 (2)	II	C (2)—C (20)—F (22)	114,0 (3)	II	111,9 (3)
C (3)—C (1)—N (10)	111,7 (2)		C (11)—N (10)—C (15)	119,8 (2)		C (2)—C (20)—F (23)	112,6 (3)		112,6 (3)
C (1)—C (2)—O (2)	125,8 (3)		N (10)—C (11)—C (12)	120,2 (3)		F (21)—C (20)—F (22)	105,3 ()		105,8 (3)
C (1)—C (2)—C (20)	119,1 (3)		C (11)—C (12)—C (13)	119,6 (3)		F (21)—C (20)—F (23)	105,9 (3)		105,8 (3)
O (2)—C (2)—C (20)	115,1 (3)		C (12)—C (13)—C (14)	120,0 (3)		F (22)—C (20)—F (23)	107,0 (3)		107,6 (3)
C (1)—C (3)—O (3)	123,4 (3)		C (13)—C (14)—C (15)	118,9 (3)		C (3)—C (30)—F (31)	109,9 (3)		109,6 (3)
C (1)—C (3)—C (30)	120,9 (2)		N (10)—C (15)—C (14)	121,4 (3)		C (3)—C (30)—F (32)	113,0 (3)		112,8 (3)
O (3)—C (3)—C (30)	115,7 (3)					C (3)—C (30)—F (33)	112,9 (3)		115,0 (3)
						F (31)—C (30)—F (32)	106,4 (3)		105,8 (3)
						F (31)—C (30)—F (33)	106,8 (3)		105,7 (3)
						F (32)—C (30)—F (33)	107,5 (3)		107,2 (3)

Tabelle 6. Bindungsabstände [pm] und Bindungswinkel [°] von **2b** (Standardabweichungen)

Abstände (pm)

	I	II	I	II	I	II
C(1)—C(2)	141,9(5)	140,9(8)	N(10)—C(11)	134,4(8)	C(20)—Cl(21)	171,0(8)
—C(3)	141,8(5)	142,1(7)	—C(15)	134,0(8)	—Cl(22)	177,7(8)
—N(10)	145,7(6)	145,5(5)	C(11)—C(12)	136,1(8)	—Cl(23)	174,3(5)
C(2)—O(2)	120,6(6)	119,5(6)	C(12)—C(13)	136,7(9)	C(30)—Cl(31)	176,8(4)
—C(20)	155,6(6)	157,0(7)	C(13)—C(14)	137,8(9)	—Cl(32)	175,8(7)
C(3)—O(3)	120,7(5)	121,7(8)	C(14)—C(15)	135,8(8)	—Cl(33)	174,9(7)
—C(30)	156,4(7)	155,6(5)				174,1(5)

Winkel (°)

	I	II	I	II	I	II
C(2)—C(1)—C(3)	129,3(4)	129,6(4)	C(1)—N(10)—C(11)	119,8(5)	C(2)—C(20)—Cl(21)	110,8(5)
C(2)—C(1)—N(10)	121,7(3)	121,6(4)	C(1)—N(10)—C(15)	120,0(5)	—C(20)—Cl(22)	111,5(4)
C(3)—C(1)—N(10)	108,5(3)	108,7(4)	C(11)—N(10)—C(15)	119,9(4)	C(2)—C(20)—Cl(23)	111,4(4)
C(1)—C(2)—O(2)	124,6(4)	122,6(5)	N(10)—C(11)—C(12)	121,4(6)	—C(20)—Cl(22)	109,0(3)
C(1)—C(2)—C(20)	121,4(4)	122,2(4)	C(11)—C(12)—C(13)	119,0(6)	Cl(21)—C(20)—Cl(23)	106,8(3)
O(2)—C(2)—C(20)	114,0(4)	115,1(6)	C(12)—C(13)—C(14)	119,3(5)	Cl(22)—C(20)—Cl(23)	107,2(3)
C(1)—C(3)—O(3)	123,0(4)	121,6(4)	C(13)—C(14)—C(15)	119,7(6)	C(3)—C(30)—Cl(31)	108,1(3)
C(1)—C(3)—C(30)	120,7(4)	124,1(5)	N(10)—C(15)—C(14)	120,7(6)	—C(30)—Cl(32)	109,2(4)
O(3)—C(3)—C(30)	116,3(4)	114,4(4)			C(3)—C(30)—Cl(33)	113,6(4)
					Cl(31)—C(30)—Cl(32)	106,8(3)
					Cl(31)—C(30)—Cl(33)	106,8(3)
					Cl(32)—C(30)—Cl(33)	112,0(3)

„Ylid“-Abstand im Mittel 145,8 pm in **2a** und 145,6 pm in **2b**. Der Pyridinring ist in allen Molekülen innerhalb der Standardabweichung eben. Die maximale Auslenkung aus der ausgleichenden Ebene beträgt hier 1 pm. Deutlich stärker und unterschiedlicher ausgelenkt sind die Atome der Ebene C20—C2—O2—C1—C3—O3—C30, was vermutlich sowohl auf intra- als auch auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Die größten Unterschiede findet man hier in **2a** mit einer maximalen Auslenkung eines Atoms aus dieser Ebene von 7 pm in **I** und 30 pm in **II**.

Die Differenzen der Interplanarwinkel zwischen dieser Ebene und der Ebene des Pyridinrings sind ein weiterer Hinweis auf den Einfluß des Packungseffektes auf die Molekülgeometrie. Für **2a** betragen die Interplanarwinkel jeweils für Molekül **I** und **II**: 96,2° und 110,7° und für **2b**: 91,0° und 100,2°.

Weitere geometrische Differenzen zwischen diesen Molekülen findet man in der Konfiguration der CX₃-Gruppen. Tabelle 3 gibt die Unterschiede anhand von *Newman*-Projektionen entlang C2—C20 und C3—C30 wieder. Auf den ersten Blick scheinen hier die größten geometrischen Differenzen zwischen allen Molekülen anzutreffen zu sein. Die Tatsache, daß hier die elektronenreichen Substituenten an der Peripherie des Moleküls „frei drehbar“ angeordnet sind, erleichtert das Verständnis für diesen Effekt.

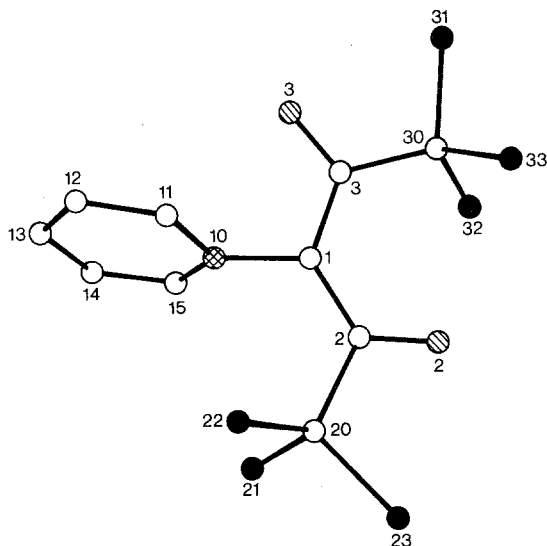


Abb. 1. Darstellung eines Moleküls von C₁₀H₅NO₂X₆ (X = F, Cl); N: ⊗, O: ⊙, X: ●.

Dank

Für die Durchführung der Elementaranalysen (**2 a, b**—**4 a, b**; C, H, N) danken wir Frau *G. Hötendorfer* vom hiesigen Institut.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktapparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt und sind nicht korrigiert. Die exp. Werte für die Elementaranalysen waren in bester Übereinstimmung mit den angegebenen Summenformeln.

Pyridinium-di-trifluoracetyl-methylid (2 a)

2,5 g **1** werden in 10 ml absol. Ether suspendiert und mit 1 ml Triethylamin versetzt. Dazu tropft man bei 0° 6 ml *TFA* unter Rühren zu, läßt innerhalb von 1 h auf 20° erwärmen und setzt das Rühren noch weitere 5 h fort. Zur Neutralisation der gebildeten Trifluoressigsäure wird bei 0° mit ca. 7 ml Triethylamin auf *pH* 8 gebracht, der Ether im Vak. entfernt und der gelbe, ölige Rückstand mit Eiswasser versetzt. Die anfallenden hellgelben Kristalle werden über P_2O_5 getrocknet, in siedendem Essigester gelöst und mit wenig Petrolether versetzt. Ausb. 4,7 g (92% d. Th.), Schmp. 130°, unzersetzt. $C_{10}H_5F_6NO_2$. IR: 1585 s, 1660 m. MS: m/e 285 (45%, *M*⁺). 216 (100%, *M*⁺—CF₃), 164 (80%).

Pyridinium-di-trichloracetyl-methylid (2 d)

Ansatz: 1,5 g **1** in 20 ml Ether und 0,5 ml Triethylamin. Ausführung wie für **2 a** mit 4,5 ml *TCLA*. Nach 1 h wird auf ca. 45° erwärmt und nach weiteren 3 h mit 7 ml Triethylamin neutralisiert. Zur Reinigung wird zunächst aus viel Essigester mit Ether gefällt, dann in Ethanol gelöst und mit wenig H₂O versetzt. Ausb. 3,3 g (85% d. Th.). Schmp. 145—146° (Zers.). $C_{10}H_5Cl_6NO_2$. IR: 1575 s, 1640 m.

Pyridinium-trifluoracetyl-methylid-hydrobromidhydrat (3 a)

1,5 g **2 a** werden in 20 ml verd. HBr bei 60° solange belassen, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Man bringt im Vak. zur Trockene und reibt mehrmals mit Aceton durch. Ausb. 1,3 g (86,6% d. Th.), Schmp. 165° (Zers.). $C_8H_7BrF_3NO \cdot H_2O$. IR: 3400 s, 1630 m.

Pyridinium-trichloracetyl-methylid-hydrobromidhydrat (3 b)³

Analog **3 a** aus 2,3 g **2 b** in 20 ml verd. HBr. Ausb. 2 g (quantitativ). **3 b** ist laut Schmp. und IR-Spektrum identisch mit der in ³ beschriebenen Verbindung.

Pyridinium-trifluoracetyl-methylid (4 a)

a) In einem Scheidetrichter wird eine wäßrige Lösung von 0,7 g **3 a** mit Chloroform und einer Lösung von 0,3 g Natriumcarbonat in 3 ml H₂O kurz geschüttelt, wobei sich die organ. Phase sofort gelb färbt. Nach Entfernen des Chloroforms im Vak. wird **4 a** durch oftmaliges Umfällen aus Chloroform/

Petrolether in hellgelben, verfilzten Nadeln rein erhalten. Ausb. 0,1 g (21,7% d. Th.), Schmp. 101—102°. Nach ca. 48 h beginnt sich **4a** unter Braunfärbung zu zersetzen.

b) Eine Suspension von 0,7 g Ag_2O in 10 ml Wasser wird bei 0° mit einer Lösung von 0,7 g **3a** in 10 ml H_2O portionsweise unter Rühren versetzt. Das abgeschiedene AgBr wird abfiltriert und das Filtrat im Vak. zur Trockene gebracht. Die Reinigung erfolgt wie unter a). $\text{C}_8\text{H}_6\text{F}_3\text{NO}$. IR: 1630 w, 1590 s.

Pyridinium-trichloracetyl-methylid (**4b**)

a) Analog **4a** aus 1 g **3b** und 0,35 g Na_2CO_3 . Hellgelbe, feine Nadeln aus Chloroform/Petrolether. Ausb. 0,05 g (0,7% d. Th.), Schmp. 104—107° (Zers.). $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}$. IR: 1625 w, 1585 s.

b) Behandelt man 0,3 g **3b** mit 0,22 g Ag_2O , so isoliert man aus dem Trockenrückstand durch Umfällen aus Ethanol/Ether 0,07 g Pyridiniumbetain **1** vom Schmp. 150° (Zers.). **4b** ist ebenfalls nur wenige Tage haltbar.

Literatur

- ¹ 16. Mitt. Ziegler E., Wittmann H., Peters K., Monatsh. Chem. **114**, 783 (1983).
- ² Wittmann H., Ziegler E., Monatsh. Chem. **113**, 1451 (1982).
- ³ Wittmann H., Ziegler E., Monatsh. Chem. **112**, 1333 (1981).
- ⁴ Kröhnke F., Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1177 (1935). Siehe auch Lit. 5 a, dort Tabelle S. 166 ff.
- ⁵ a) Zugravescu I., Petrovanu M., N-Ylid Chemistry, S.164. New York: McGraw-Hill. 1976. b) Dort zitiert: Bugg C., Desiderato R. D., Sass L., J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3137 (1964); Linn W. J., Webster O. W., Benson R. E., ebenda **87**, 3651 (1965).