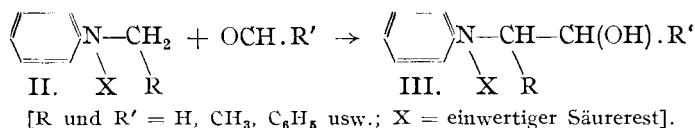


125. Fritz Kröhnke: Synthese von Pyridinium-äthanolen durch eine neuartige Aldehyd-Kondensation (I. Mitteil.). (Experimentell mitbearbeitet von Kurt Fasold (F.)).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. März 1934.)

Die Methyl- oder auch Methylengruppe am Stickstoff von Pyridiniumsalzen (II) besitzt, wie im folgenden gezeigt wird, erhebliche Reaktionsfähigkeit, denn sie kondensiert sich mit den verschiedensten Aldehyden schon bei gewöhnlicher Temperatur „aldol“-artig zu substituierten Äthanolen (III), die auf anderen Wegen meist nicht zugänglich sind. Zwei erste derartige Fälle sind bereits beschrieben und richtig gedeutet¹⁾, doch stand der Konstitutions-Beweis noch aus:



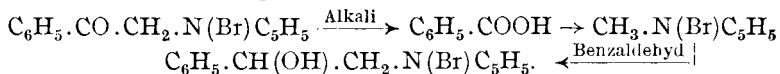
Bei dem Versuch, Phenacyl-pyridiniumbromid, C₆H₅.CO.CH₂.N(Br)C₅H₅ (I), in alkalisch-alkohol. Lösung mit Benzaldehyd zu kondensieren, war aus dem Phenacylrest Benzoesäure abgespalten worden; außerdem war eine Verbindung C₁₃H₁₄ONBr auskristallisiert, der die Konstitution eines 1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanols-(I), C₆H₅.CH(OH).CH₂.N(Br)C₅H₅ (IV), zuerteilt wurde. Eine Oxydo-reduktion zwischen 2 Mol. I wurde schon durch die Ausbeute ausgeschlossen und eine Art Cannizzaroscher Reaktion zwischen Benzaldehyd (Hydrat-Form) und Phenacyl-pyridiniumbromid konnte nicht vorliegen, weil der Rest C₆H₅.C≤O — nicht dem Phenacylrest vom Phenacyl-pyridiniumbromid entstammte, sondern dem Benzaldehyd, denn *m*-Nitro-benzaldehyd lieferte entsprechend mit Phenacyl-pyridiniumbromid das *m*-Nitro-Derivat von IV, und zudem entstand das 1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(I) auch direkt aus *N*-Methyl-pyridiniumbromid und Benzaldehyd unter gleichen Bedingungen. Gegen die so wahrscheinlich gemachte Formulierung IV, der zufolge eine neuartige C-C-Synthese vorläge, sprach nur, daß eine solche Kondensation zwischen so einfachen Verbindungen bisher nicht bekannt war.

Inzwischen ließ sich aber die Konstitution gemäß IV auf mehreren Wegen sicher beweisen. Oxydation des Perchlorats von IV mit Chromsäure-Schwefelsäure in der Hitze führte quantitativ zum *N*-Phenacyl-pyridiniumperchlorat (Misch-Schmelzpunkt und „Aceton-Reaktion“ mit Nitroprussidnatrium); die so nachgewiesene (OH)-Gruppe ließ sich acetylieren. Ferner lieferte die katalytische Reduktion von Phenacyl-pyridiniumbromid mit Platindioxyd/H₂ in geringer Menge (s. unt.) das 1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(I), das sich endlich auch auf einem eindeutigen Wege, nämlich aus Styrol-bromhydrin²⁾ und Pyridin, synthetisieren ließ: C₆H₅.CH(OH).CH₂.Br + C₅H₅N → C₆H₅.CH(OH).CH₂.N(Br)C₅H₅.

¹⁾ F. Kröhnke, B. **66**, 604 [1933].

²⁾ Bemerkungen zur Darstellung des Styrol-bromhydrins nach J. Read u. W. G. Reid, Journ. chem. Soc. London **1928**, 1487, s. S. 661 bei den Versuchen.

Die beim eingangs erwähnten Versuch stattfindenden Vorgänge drücken sich also sicher durch folgende Formeln aus:



Hierauf wurden nun weitere, zunächst aromatische Aldehyde auf ihre Kondensierbarkeit³⁾ mit *N*-Methyl-pyridiniumsalz oder — präparativ meist besser — Phenacyl-pyridiniumsalz untersucht. Tatsächlich kondensierten sich *o*- und *p*-Nitro-, *o*- und *m*-Chlor-, *p*-Methyl-, *p*-Isopropyl-, sowie *p*- und *m*-Methoxy-benzaldehyd in ganz gleicher Weise, ebenso Veratrumaldehyd und Piperonal. Aber auch Hydro-zimtaldehyd und Phenyl-acetaldehyd reagierten, wobei sich hier, wie in allen anderen Fällen, die eingetretene Kondensation schon während der Aufarbeitung durch den intensiv bitteren Geschmack der Reaktionslösung zu erkennen gab. Der Fall des Phenyl-acetaldehyds ist bemerkenswert, weil sich hier mit einem Molekül Methyl-pyridiniumsalz zwei Moleküle des Aldehyds verbunden hatten, ob gleichartig oder in anderer Weise, bleibt noch zu entscheiden. Es wurden dann mit positivem Erfolg als aliphatische Aldehyde Chloral und Önanthol herangezogen und als Vertreter eines heterocyclischen Aldehyds das Furfurol.

Die Reaktion ist auch nicht beschränkt auf Methyl-pyridiniumsalze: *N*-Äthyl-, *N*-Benzyl-, sowie *N*-[β -Phenyl-äthyl]-pyridiniumsalze reagieren in gleicher Weise. In diesen Fällen werden durch die Synthese zwei asymmetrische C-Atome gebildet (vergl. III), und es sind zwei diastereomere Racemate zu erwarten, die bei der *N*-Äthyl-Verbindung auch isoliert wurden (gleiche Summenformeln; Schmp. 186° und 199–200°, Misch-Schmp. 165–168°).

Verbindungen vom Typus IV sind Salze sehr starker Basen. Sie lassen sich aus 13.3-*n*. NH₃ unverändert umkrystallisieren, wie sie ja auch — bei hinreichender Schwerlöslichkeit — sich direkt aus der alkalischen Reaktionsflüssigkeit abscheiden. In ihrem Aufbau weisen sie Ähnlichkeiten mit manchen pharmakologisch wirksamen Substanzen auf. Die HHrn. Prof. Krzywanek und Dr. Brüggemann vom Physiologischen Institut der Tierärztlichen Hochschule, Berlin, haben es übernommen, die physiologische Wirkung der Salze zu untersuchen.

Die neue Synthese ist präparativ recht erwünscht. Denn es gelingt bekanntlich nicht oder wenig glatt, Ketone mit Amino- oder Ammonogruppen in α -Stellung zu reduzieren, da meistens Spaltung eintritt⁴⁾. So wird auch Phenacyl-pyridiniumbromid beim Erhitzen mit Zink und Eisessig quantitativ in Acetophenon und Pyridinsalz gespalten. Die Reduktion mit Natrium-amalgam ist sehr unübersichtlich und führt nicht zu den gewünschten Alkoholen; in stärker alkalischer Lösung zu reduzieren, verbietet sich aber wegen der eintretenden „Säure-Spaltung“¹⁾. Dagegen gelang es, wie schon erwähnt, Styrol-bromhydrin mit Pyridin, wie auch mit Chinolin und Isochinolin umzusetzen. Diese Methode ist im Prinzip

³⁾ Die Bezeichnung „Kondensation“ ist gewählt wegen der formalen Analogie zur Aldol-Kondensation.

⁴⁾ vergl. Houben-Weyl, Die Methoden der Organischen Chemie, III. Aufl., Bd. II S. 253.

bekannt („Pyridin-cholin“⁵⁾ aus Äthylen-halogenhydrin und Pyridin), dürfte aber — auch unter der Voraussetzung guter Ausbeuten — wegen der schweren Zugänglichkeit beliebig substituierter Styrole ausscheiden. Für die Darstellung von α -Amino-alkoholen steht die schöne Methode von A. Skita⁶⁾ zur Verfügung, wonach 1,2-Diketone in Gegenwart von Aminen katalytisch reduziert werden. Cyclammono-äthanole lassen sich so nicht bereiten, denn der Pyridinrest wird katalytisch viel leichter reduziert als die Ketogruppe. Das Phenacyl-pyridiniumbromid lieferte, mit H_2/PtO_2 reduziert, bei Anwendung von 1 Mol. H_2 neben 60% unverändertem Ausgangsstoff vor allem Phenacyl-piperidin-Hydrobromid, das sich auch nach Aufnahme von 3 Mol. H_2 isolieren ließ. Zu wenigen Prozents wird aber in beiden Fällen daneben der Ammono-alkohol IV isoliert, dessen Nachweis leicht gelingt, da er durch wäßriges Alkali in der Kälte keine nennenswerte Spaltung erleidet und sich im Gegensatz zu den Salzen mit N^{III} aus alkalischer Lösung nicht ausäthern läßt. Das 1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(I) lieferte bei der katalytischen Reduktion unter Verbrauch von 3,3 Mol. H_2 das 1-Phenyl-2-piperidino-äthanol-(I)-Hydrobromid von P. Rabe⁷⁾ mit 6 Mol. H_2 in der Wärme unter Zusatz von Gummi arabicum gelang auch ziemlich glatt und schnell die Perhydrierung des Phenylkerns.

Die Ausbeuten an Pyridinium-äthanolen nach dem neuen Verfahren sind häufig gut, in manchen Fällen mäßig; dabei ist zu berücksichtigen, daß bisher meist nur je ein Versuch ausgeführt wurde, so daß sie sich wohl allgemein noch erhöhen lassen. Andererseits wird quantitativer Umsatz nicht eintreten können, denn abgesehen von Nebenreaktionen (Dunkelfärbung der Lösung!) weisen die α -Ammono-äthanole auch eine verschieden große Tendenz zur rückläufigen Spaltung auf. Beim Erwärmen mit verd. Alkali tritt der Geruch des betreffenden Aldehyds auf, bei der Verbindung aus Benzyl-pyridiniumbromid und Benzaldehyd schon beim Erhitzen mit Wasser. Außerdem gibt es auch Aldehyde, die unter den angewandten Bedingungen bisher nicht reagierten, nämlich *p*-Dimethylamino-benzaldehyd und insbesondere alle bisher geprüften aromatischen Oxy-aldehyde, bei denen jedenfalls die Phenolat-Bildung die Kondensation verhindert oder erschwert. Auch nicht-ringförmige Phenacyl-ammoniumbasen, wie Triäthyl-phenacyl-ammoniumbromid, reagierten nicht, desgleichen nicht *N*-Methyl-piperidin-Hydrobromid, Methylen⁸⁾- und Äthylen⁹⁾-bis-pyridiniumbromid.

Die weitere Verfolgung der neuen Reaktion und die nähere chemische Untersuchung der erhaltenen Verbindungen bitte ich, mir eine Zeit lang zu überlassen.

Bei den Analysen wurde ich wieder dankenswerterweise von Frl. H. Jenss und Hrn. cand. chem. Erich Börner unterstützt. Der „Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft“ danke ich ergebenst für die Hergabe einer — die Arbeit ermöglichenden — finanziellen Unterstützung.

⁵⁾ R. Adams u. O. A. Barnes, Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 1307 [1927].

⁶⁾ A. Skita u. F. Keil, B. **62**, 1142 [1929].

⁷⁾ P. Rabe u. W. Schneider, A. **365**, 377 [1909].

⁸⁾ B. **66**, 1391 [1933].

⁹⁾ A. **121**, 254 [1862].

Beschreibung der Versuche.

1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) (IV).

Darstellung nach Angabe¹⁾, doch war es vorteilhafter, bei Anwendung von *N*-Methyl-pyridiniumbromid nur $\frac{1}{4}$ der dort angegebenen NaOH-Menge zu verwenden; Ausbeute 75 % d. Th. (Rohprodukt) nach 3 Wochen. Sehr viel geringer war die Ausbeute bei Verwendung von Methyl- statt Äthylalkohol und ebenso bei Anwendung von 50-proz. Äthanol.

Löslichkeit in heißem Eisessig etwa 1:50. Der Schmp. der 2-mal aus Wasser mit Tierkohle umkrystallisierten Substanz ist 231.5°, starkes Sintern bei 229°. „Aceton-Reaktion“ mit Nitroprussidnatrium-KOH negativ. Beim Erhitzen mit 2-*n*. Alkali ist Benzaldehyd zu riechen, weiterhin tritt Verharzung ein. Beim Verreiben mit Ag₂O in Wasser wurde die klare, gelbliche Lösung der stark alkalisch reagierenden freien Base erhalten, die nach einiger Zeit farblos wurde. Diese (5-proz.) Lösung gibt mit Natriumnitrat, Kaliumjodid, Ammoniumbichromat, Ammoniumrhodanid, Phosphormolybdänsäure, Pikrinsäure krystallisierte Niederschläge, ebenso mit Kaliumferro- und -ferricyanid auf Zusatz von etwas konz. HCl. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser sind auch die Rauten-Täfelchen des Nitrits. — Die Base selbst konnte nicht durch Einengen (auch nicht im Exsiccator unter N₂) erhalten werden, da in der konzentrierten Lösung Zersetzung eintrat.

1-*[m*-Nitro-phenyl]-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1). Darstellung nach Angabe¹⁰⁾ aber mit nur 60 % der angegebenen Alkalimenge. Ausbeute aus 2 g *m*-Nitro-benzaldehyd in 5 Tagen 2.5, statt wie dort 1 g.

C₁₃H₁₃O₃N₂Br¹⁰⁾ (325). Ber. C 48.00, H 4.00.

Gef. „ 47.96, „ 4.02.

Oxydation von 1-Phenyl-2-pyridiniumperchlorat-äthanol-(1) mit Chromsäure: 0.3 g Substanz in 2 ccm Wasser wurden mit 1 ccm 5-*n*. H₂SO₄ und 0.33 ccm einer 2-molaren Chromsäure-Lösung 2 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt; die Chromsäure war danach verbraucht. Beim Abkühlen erstarrte alles zu strahligen Krystallen, die nach einigen Tagen in 6- und 8-seitige Tafeln und andere Formen übergingen: 0.27 g. Umlösen aus 4 ccm Wasser. Schmp. 189–190°, klar bei 192°; Misch-Schmp. mit *N*-Phenacyl-pyridiniumperchlorat ebenso, mit 1-Phenyl-2-pyridiniumperchlorat-äthanol-(1) 170–177°. Reaktion mit Nitroprussidnatrium + KOH stark positiv.

Acetylierung des 1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1): 1.45 g des Äthanolis suspendierte man in 20 ccm Eisessig von 76° und gab dazu 1.5 ccm Acetyl bromid; geringe Temperatur-Steigerung und HBr-Entwicklung. Man kochte HBr und Acetyl bromid fort, dampfte im Vakuum ein und nahm in 3 ccm Alkohol, etwas Wasser und 3 ccm 2-*n*. HClO₄ auf: 1.5 g Krystalle. Aus 4 Tln. heißen Wassers kam zuerst Harz, das dann in kleine Prismen überging. Schmp. (Vakuum) 142–145°, Sintern ab 138°.

110.1 mg Subst. (kaum Verlust bei 100°): 214.6 mg CO₂, 45.5 mg H₂O.

C₁₃H₁₃O₃NCl (341.5). Ber. C 52.71, H 4.68.

Gef. „ 53.15, „ 4.59.

¹⁰⁾ B. 66, 607 [1933]; dort muß es, Zeile 7 von unten, statt C₁₃H₁₃O₃NBr heißen: C₁₃H₁₃O₃N₂Br.

Katalytische Reduktion von *N*-Phenacyl-pyridiniumbromid mit 1 und 3 Mol. H_2 : 2.8 g = $\frac{1}{100}$ Mol. in 30 ccm Wasser wurden mit 70 mg PtO_2 unter H_2 bis zur Aufnahme von 250–260 ccm H_2 geschüttelt (Dauer 60–70 Min.). Die filtrierte Lösung hatte einen an Fichtennadeln erinnernden Geruch; man ließ sie nach Zusatz von 5 ccm 10-n. NaOH einige Minuten stehen. Äther zog ein Harz aus, das mit *n*- $HClO_4$ nur zum Teil krystallisierte; die Mutterlauge lieferte mit Pikrinsäure wenig unreines Pikrat, anscheinend des Phenyl-piperidino-äthanols, Schmp. 128°, Angabe⁷⁾ 135°, Misch-Schmp. 130°. Alkohol zog aus den harzigen Krystallen des Perchlorats 0.52 g farblose Blättchen vom Schmp. 182–183° aus, Misch-Schmp. mit Piperidino-acetophenon-Perchlorat 182–183°. Die erste alkalisch-wäßrige Mutterlauge wurde angesäuert und mit Äther extrahiert; es blieben 0.72 g Benzoesäure (Schmp. und Misch-Schmp.), entspr. 60% Phenacyl-pyridiniumbromid, während aus der ausgeätherten Lösung durch Einengen mit $HClO_4$ -Zusatz etwa 40 mg 1-Phenyl-2-pyridiniumperchlorat-äthanol-(1) gewonnen wurden (Schmp. und Misch-Schmp. 211–212°).

Ebenso wurde mit 3 Mol. H_2 hydriert. Die filtrierte und eingedampfte gelbe Lösung wurde in 5 Tln. Alkohol aufgenommen, woraus reichlich rechtwinklige Tafeln und schmale Prismen kamen. Aus 5 Tln. Alkohol umgelöst, waren Schmp. und Misch-Schmp. mit Piperidino-acetophenon-Hydrobromid 223–225°. Aus der ersten Mutterlauge kamen nach 2 Tagen noch 80 mg, die im Gemisch mit Piperidino-acetophenon-Hydrobromid starke Schmp.-Depression zeigten. Schmp. nach dem Umlösen aus Wasser und Misch-Schmp. mit 1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1): 230°.

Katalytische Reduktion von 1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) mit 3.3 und 6 Mol. H_2 : Die mit 75 mg PtO_2 bis zur Aufnahme von 3.3 Mol. H_2 (2 Stdn.) reduzierte Lösung von 2.1 g des Äthanols in 20 ccm Wasser lieferte nach Filtrieren und Eindampfen 2.1 g Rückstand, der aus 4 Tln. Alkohol krystallisierte. Schmp. 167–168°.

109.5 mg Sbst. (kein Verlust bis 120°): 219.0 mg CO_2 , 71.6 mg H_2O .

1-Phenyl-2-piperidino-äthanol-(1)-Hydrobromid, $C_{13}H_{20}ONBr$ (286).

Ber. C 54.54, H 7.00. Gef. C 54.55, H 7.32.

Bei Zusatz von Natronlauge zur wäßrigen Lösung fiel die freie Base: aus Aceton + Wasser prismatische Nadeln; unlöslich in heißem Wasser, leicht löslich in Aceton, Alkohol und Äther. Schmp. 68.5–69.5°.

Kein Verlust bei 20°.

$C_{13}H_{19}ON$ (205). Ber. C 76.10, H 9.27. Gef. C 76.04, H 9.52.

Das Perchlorat fiel zunächst ölig, krystallisierte dann zu rechtwinkligen Tafeln, Schmp. 133–134°. Das Pikrat bildet schmale, 6-seitige Prismen vom Schmp. 137.5° (Rabe: 135°), Sintern ab 135°.

Acetylderivat: 0.2 g Hydrobromid, in 0.5 ccm trockenem Benzol suspendiert, wurden mit 0.15 ccm Acetylbromid auf dem Wasserbade 1–2 Min. erhitzt. Äther fällte Krystalle, die aus 10 Tln. absol. Alkohol in rechtwinkligen Blättchen kamen. Schmp. 207–208°.

Verlust bis 120°: 1.3%.

101.4 mg Sbst. (120° trocken): 204.8 mg CO_2 , 63.8 mg H_2O .

$C_{15}H_{22}O_2NBr$ (328). Ber. C 54.88, H 6.70. Gef. C 55.08, H 6.99.

Das Perchlorat fiel erst ölig, dann in kleinen, derben, 6-seitigen Prismen.

Die vollständige Hydrierung des 1-Phenyl-2-pyridinium-bromid-äthanol-(1) bei gewöhnlicher Temperatur war sehr langwierig. Deshalb wurden 2.8 g Äthanol, in 50 ccm Wasser suspendiert, mit 165 mg PtO_2 und 0.3 g Gummi arabicum bis zur Aufnahme von 3 Mol. H_2 geschüttelt, dann erneut 110 mg PtO_2 hinzugegeben und bei etwa 50° zu Ende hydriert (Dauer im ganzen 10 Stdn.). Durch Filtrieren und Eindampfen wurden 2.8 g krystallin. Rückstand erhalten; aus 5 Tln. absol. Alkohol kamen 6-seitige Prismen. Schmp. $230-232^\circ$, Sintern ab 227° .

118.9 mg Subst. (kaum Verlust bei 120°): 232.8 mg CO_2 , 93.1 mg H_2O .

1-Cyclohexyl-2-piperidino-äthanol-(1)-Hydrobromid, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{ONBr}$ (292).

Ber. C 53.42, H 8.90. Gef. C 53.39, H 8.70.

Das Hydrochlorid bildet aus wenig Aceton Aggregate feiner Nadeln. Schmp. $240-241^\circ$ (unt. Zers.), Sintern ab 238° .

Acetylderivat. Analog dem obigen Acetylderivat erhalten: 6-seitige Prismen aus Alkohol; leicht löslich in kaltem Wasser, Eisessig und Methanol, löslich in heißem Aceton, schwer löslich in heißem Benzol; Schmp. $218-219^\circ$.

92.8 mg Subst. (kein Verlust bei 120°): 186.7 mg CO_2 , 74.3 mg H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{NBr}$ (334). Ber. C 53.89, H 8.38. Gef. C 54.28, H 8.27.

1-Phenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1) aus Styrol-bromhydrin und Pyridin.

Bei der Darstellung des Styrol-bromhydrins aus Styrol und Bromwasser nach Read und Reid²⁾ ist zu beachten, daß Styrol-bromhydrin durch Bromwasser bei 90° recht leicht weiter oxydiert wird unter Bildung von Brom-acetophenon und 2 Mol. HBr. Da die Autoren die Ausbeute an Bromhydrin durch Titration des HBr ermittelten, so liegt die Annahme nahe, daß sie dessen Menge überschätzt haben. Es dürfte sich empfehlen, die Anlagerung bei tieferer Temperatur als 90° vorzunehmen, selbst wenn dabei Styrol-dibromid reichlicher gebildet wird als bei 90° , denn das Dibromid läßt sich bei der Hochvakuum-Destillation leichter abtrennen als das Brom-acetophenon, das bei $110-117^\circ$ (2.0–3.0 mm)¹¹⁾ mit überging. Es ließ sich beseitigen durch 1-stdg. Erhitzen des Destillats mit 2 Raum-Tln. absol. Äther und einigen ccm Pyridin, wobei N-Phenacyl-pyridiniumbromid, als in Äther unlöslich, vollständig ausfiel, während Bromhydrin und Dibromid unter diesen Umständen mit Pyridin nicht reagieren. Der Äther wird verdampft und der Rückstand zur Entfernung überschüssigen Pyridins gründlich mit Wasser gewaschen usw. Es war dann Sdp._{0.5} $105-106^\circ$, Sdp._{0.2} 101.5° . Das wasserhelle Öl hatte einen schwachen, angenehmen, nicht reizenden („irritating“, Brom-acetophenon!) Geruch.

3 g Styrol-bromhydrin und 1.2 g Pyridin erhitzte man 1 Stde. im Tetralin-Bade auf $100-105^\circ$ (außen). Durch Alkohol-Zusatz gewann man 1.9 g = 45 % d. Th. fast farblose Verbindung IV. Umkrystallisieren aus Wasser mit wenig Tierkohle. Schmp. und Misch-Schmp. mit IV: 230.5° .

59.8 mg Subst. (kein Verlust bis 120°): 2.14 ccm $\frac{1}{10}\text{-n. AgNO}_3$ (K_2CrO_4 -Indicator).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ONBr}$ (280). Ber. Br 28.57. Gef. Br 28.63.

Entsprechend wurden 2.1 g Styrol-bromhydrin mit 1.5 g Chinolin 2 Stdn. auf 130° (außen) erhitzt; danach die dunkelbraune, zähe Masse mit Wasser und Äther behandelt, die wäßrige Lösung mit Tierkohle heiß filtriert und eingengt: 0.6 g gelbliche, rechtwinklige Tafeln, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. $112-113.5^\circ$.

¹¹⁾ Für ω -Brom-acetophenon wurde gefunden: Sdp._{0.35} 103° ; Sdp._{0.35} $98-99^\circ$.

Verlust bei 80°: 5.5 % (Ber. für 1 Mol. H₂O: 5.1 %), danach war der Schmp. 185° und die Löslichkeit in Wasser geringer.

77.4 mg Sbst. (80°-trocken): 2.322 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃ (K₂CrO₄!).

1-Phenyl-2-chinoliniumbromid-äthanol-(1), C₁₇H₁₆ONBr (330).

Ber. Br 24.24. Gef. Br 24.00.

Das Perchlorat bildet aus 25 Tln. heißem Wasser große, meist 6-seitige Blätter. Schmp. 202°, Sintern ab 198°.

91.8 mg Sbst. (kein Verlust bei 135°): 195.6 mg CO₂, 40.9 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₅NCl (349.5). Ber. C 58.37, H 4.58.

Gef. „ 58.11, „ 4.95.

4.1 g Styrol-bromhydrin und 3 g Isochinolin (10 % Überschuß) wurden $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 120° (außen) erhitzt. Man nahm mit heißem Wasser auf, ätherte aus und filtrierte mit Tierkohle: 3.3 g. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus 4–5 Tln. heißem Wasser kamen trapez-förmige und 6-seitige Tafeln, leicht löslich in kaltem Alkohol. Schmp. 110–112°.

Verlust bei 80° bis schließlich 110°: 4 % (Ber. für 1 H₂O: 5.1 %). Danach war der Schmp. 170–172°, Sintern ab 160°.

77.2 mg Sbst. (110°-trocken): 2.330 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃ (K₂CrO₄!).

1-Phenyl-2-isochinoliniumbromid-äthanol-(1), C₁₇H₁₆ONBr (330).

Ber. Br 24.24. Gef. Br 24.14.

Das in Wasser kalt schwerlösliche Perchlorat bildet Nadeln.

Bei den im folgenden beschriebenen Kondensationen wurden im allgemeinen 1 g *N*-Phenacyl-pyridiniumbromid mit 1 g oder auch 1 ccm Aldehyd (Überschuß!), 1 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol, sowie 0.36 ccm 10-n. Natronlauge zusammengebracht. In allen hiervon abweichenden Fällen ist nur die von diesem typischen Ansatz abweichende Komponente besonders aufgeführt. Die Aufarbeitung erfolgte gewöhnlich durch Ansäuern mit HBr, Wasser-Zugabe und Ausäthern (meistens ohne den Alkohol vorher zu verjagen), Erwärmen der wäßrigen Lösung auf dem Wasserbade, zuletzt mit Tierkohle, und Einengen im Vakuum.

N-Phenacyl-pyridiniumbromid und *o*-Nitro-benzaldehyd: Der typische Ansatz, aber mit 20 ccm Alkohol, stand 24 Stdn. Harzabscheidung beim Ausäthern. Die nach dem Einengen ausgeschiedenen Krystalle (0.27 g = 23 % d. Th. bezogen auf Phenacyl-pyridiniumbromid) wurden aus 4 Tln. Wasser umgelöst zu derben, 6-seitigen, domatischen Prismen; aus 17–18 Tln. absol. Alkohol lange, schmale Prismen. Schmp. 222.5°, Sintern ab 221°.

Verlust bis 120°: 5.2 %. Ber. für 1 Mol. H₂O: 5.2 %.

110.5 mg Sbst. (120°-trocken): 193.6 mg CO₂, 40.9 mg H₂O.

1-[*o*-Nitro-phenyl]-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1), C₁₃H₁₃O₃N₂Br (325).

Ber. C 48.00, H 4.00. Gef. C 47.78, H 4.11.

N-Phenacyl-pyridiniumbromid und *p*-Nitro-benzaldehyd: Ansatz mit 20 ccm Alkohol. Aus der alkohol.-alkal. Lösung hatten sich nach 43 Stdn. 0.86 g nadelförmige Krystalle abgeschieden (= 73 % d. Th., bezogen auf Phenacyl-pyridiniumbromid). Aus 12 Tln. Wasser mit Tierkohle kamen schmale, schiefe Prismen. Schmp. 270–272° unt. Zers. und Aufschäumen.

105.8 mg Sbst. (kein Verlust bei 120°): 185.8 mg CO₂, 38.6 mg H₂O.

C₁₃H₁₃O₃N₂Br (325). Ber. C 48.00, H 4.00. Gef. C 47.89, H 4.05.

N-Phenacyl-pyridiniumbromid und *o*- und *m*-Chlor-benzaldehyd: Ansatz beim *o*-Chlor-benzaldehyd mit 15 ccm Alkohol. Nach 7 Stdn. wurden 0.8 g gelbliche Krystalle abfiltriert (= 70 % d. Th.). Aus 4 Tln. heißem Wasser: schiefe Blättchen. Schmp. 275° (unt. Zers.).

129.0 mg Sbst. (kein Verlust bei 120°): 235.5 mg CO₂, 51.2 mg H₂O.

1 - [*o*-Chlor-phenyl]-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1), C₁₃H₁₃ONClBr (314.5).

Ber. C 49.60, H 4.13. Gef. C 49.78, H 4.41.

Der entsprechende Ansatz mit 1 g *m*-Chlor-benzaldehyd lieferte nach 26 Stdn. 0.33 g derbe Krystalle. Aus der Mutterlauge durch Aufarbeiten wie sonst: 0.55 g. Gesamtausbeute = 77 % d. Th. Aus 4 Tln. heißem Wasser kamen kleine, domatische Prismen. Schmp. 213–214°.

107.4 mg Sbst. (kein Verlust bei 100°): 196.7 mg CO₂, 40.9 mg H₂O.

C₁₃H₁₃ONClBr (314.5). Ber. C 49.60, H 4.13. Gef. C 49.96, H 4.23.

Das Perchlorat bildet aus 6 Tln. heißem Wasser schwalbenschwanz-förmige Blättchen vom Schmp. 167°.

N-Phenacyl-pyridiniumbromid und *p*-Toluylaldehyd: Ansatz mit 0.2 ccm 10-*n*. NaOH. Bei der Aufarbeitung nach 24 Stdn. schied sich viel Harz ab. Man filtrierte mehrmals mit Tierkohle und erhielt schließlich 0.16 g = 15 % d. Th. Krystalle. Aus 6 Tln. heißem Alkohol kamen kurze, 6-seitige Prismen. Schmp. 212.5°, Sintern ab 210°.

102.3 mg Sbst. (kein Verlust bei 115°): 212.7 mg CO₂, 51.2 mg H₂O.

1-*p*-Tolyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1), C₁₄H₁₈ONBr (294).

Ber. C 57.14, H 5.44. Gef. C 56.70, H 5.56.

N-Phenacyl-pyridiniumbromid und Cuminol: Der Ansatz wurde nach 40 Stdn. aufgearbeitet. Die Restlösung gab mit Perchlorsäure 0.6 g zunächst öliges Perchlorat = fast 50 % d. Th. Aus 5 Tln. heißem Wasser: rauten- und spindel-förmige Prismen. Schmp. 115–117°.

96.6 mg Sbst. (90°-trocken; Verlust: 3.4 %): 197.7 mg CO₂, 52.6 mg H₂O.

1 - [*p*-Isopropyl-phenyl]-2-pyridinium perchlorat-äthanol-(1), C₁₆H₂₀O₅NCl (341.5).

Ber. C 56.22, H 5.85. Gef. C 55.81, H 6.15.

N-Phenacyl-pyridiniumbromid und *p*-Methoxy-benzaldehyd: Aufarbeitung nach 45 Stdn.: 0.33 g Drusen feiner Nadeln = 30 % d. Th. (Aus der Mutterlauge mehr als Perchlorat). Aus 10 Tln. heißem Alkohol 6-seitige Prismen. Schmp. 180–181°.

112.3 mg Sbst. (kein Verlust bei 110°): 222.1 mg CO₂, 53.4 mg H₂O.

1-Anisyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1), C₁₄H₁₈O₂NBr (310).

Ber. C 54.19, H 5.16. Gef. C 53.93, H 5.28.

Ebenso wurde die *m*-Methoxy-Verbindung bereitet. Ausbeute 0.8 g = 72 % d. Th. Aus 5 Tln. Alkohol: kleine, 6-seitige Tafelchen. Schmp. 165–166°.

60.3 mg Sbst. (kein Verlust bei 120°): 1.93 ccm ¹/₁₀-*n*. AgNO₃.

C₁₄H₁₆O₂NBr (310). Ber. Br 25.81. Gef. Br 25.60.

N-Phenacyl-pyridiniumbromid und Veratrumaldehyd: Nach 26 Stdn. aufgearbeitet. Ausbeute 33 %. Aus 25 ccm absol. Alkohol: winzige Blättchen. Schmp. 180°.

32.0 mg Sbst. (Verlust bis 120°: 1.1 %): 0.95 ccm ¹/₁₀-*n*. AgNO₃.

1-[3',4'-Dimethoxy-phenyl]-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1), C₁₅H₁₈O₃NBr (340).

Ber. Br 23.53. Gef. Br 23.75.

N-Phenacyl-pyridiniumbromid und Piperonal (F.): Nach 6 Tagen wurden aus der ziemlich dunklen Lösung 0.5 g Krystalle abfiltriert, die Mutterlauge lieferte noch 0.1 g. Ausbeute 51 %. Zur Analyse wurde 3-mal aus 10 Tln. Wasser mit Tierkohle umgelöst: schmale, 6-seitige Prismen, manchmal auch Blättchen. Unlöslich in Alkohol, auch heiß. Die Substanz zersetzt sich, 2 Min. auf 147° erhitzt, unter Aufschäumen.

54.8 mg Sbst. (kein Verlust bis 120°): 1.675 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

1 - [3'.4' - Methylendioxy - phenyl] - 2-pyridiniumbromid - äthanol- (1), C₁₄H₁₄O₃NBr (324).

Ber. Br 24.69. Gef. Br 24.43.

Bei Anwendung von 1 g Pyridin-Brommethylat ohne Wasser-Zusatz statt Phenacyl-pyridiniumbromid wurde nur etwa die halbe Ausbeute erhalten.

N-Phenacyl-pyridiniumbromid und Hydro-zimtaldehyd: Beim Aufarbeiten nach 24 Stdn. wurde mehrmals mit Tierkohle geklärt. Perchlorsäure fällte schließlich Krystalle; aus 10 Tln. heißem Wasser: schmale Prismen, leicht löslich in Aceton. Schmp. 145° (noch nicht herabgelaufen, Sintern ab 142°).

96.1 mg Sbst. (kaum Verlust bis 105°): 193.3 mg CO₂, 52.5 mg H₂O.

1 - [β - Phenyl - äthyl] - 2-pyridiniumperchlorat - äthanol- (1), C₁₅H₁₈O₅NCl (327.5).

Ber. C 54.96, H 5.50. Gef. C 54.85, H 6.06.

N-Phenacyl-pyridiniumbromid und Phenyl-acetaldehyd: Ansatz mit 0.25 ccm 10-n. NaOH. Nach 48 Stdn. wurde aufgearbeitet; beim Einengen kamen schon in der Hitze Krystalle: 0.36 g = 24 % d. Th. Aus 10 Tln. heißem Wasser: 6-seitige Blättchen. Schmp. 206–207°, Sintern bei 205°.

Verlust bis 120°: 5.5, 6 %. Ber. für 1 Mol. H₂O: 4.2 %.

118.9 mg Sbst. (120°-trocken): 276.4 mg CO₂, 63.6 mg H₂O. — 45.9 mg Sbst. (120°-trocken): 1.11 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃ (langsamer Verbrauch!).

C₂₂H₂₄O₂NBr (414). Ber. C 63.77, H 5.80, Br 19.32.

Gef. „ 63.40, „ 5.94, „ 19.34.

N-Phenacyl-pyridiniumbromid und Chloralhydrat: Aufarbeiten nach 42 Stdn. Aus der eingengten Lösung kamen 0.62 g Rauten = 54 % d. Th. Aus 5 Tln. absol. Alkohol: lange Nadeln. Der Stoff zersetzt sich, einige Zeit auf 220–222° erhitzt, unter Schwärzung und starkem Aufschäumen.

114.3 mg Sbst. (kein Verlust bei 130°): 124.4 mg CO₂, 30.5 mg H₂O.

1 - [Trichlor - methyl] - 2-pyridiniumbromid - äthanol- (1), C₈H₅ONCl₃Br (321.5).

Ber. C 29.86, H 2.80. Gef. C 29.68, H 2.96.

N-Phenacyl-pyridiniumbromid und Önanthol (F.): Aufarbeiten nach 6 Tagen. Einengen auf etwa 35 ccm (starkes Schäumen!); Zugabe von 0.35 g Pikrinsäure in 10 ccm heißem Wasser: es fielen 0.5 g Nadeln = 32 % d. Th. Reinigen aus 10 ccm Alkohol + 10 ccm Wasser. Schmp. 111–113°.

119.9 mg Sbst. (kein Verlust bis 95°): 229.6 mg CO₂, 62.0 mg H₂O.

1-n-Hexyl-2-pyridiniumpikrat-äthanol- (1), C₁₉H₂₄O₈N₄ (436).

Ber. C 52.29, H 5.50. Gef. C 52.23, H 5.79.

N-Phenacyl-pyridiniumbromid und Furfurol: Ansatz mit 0.75 ccm 10-n. NaOH. Nach 50 Stdn. wurde mit HBr angesäuert und mit

Äther gefällt, der Niederschlag 2-mal aus 4 Tln. Wasser mit Tierkohle umgelöst: 0.35 g 6-seitige Prismen = 36% d. Th. Schmp. 215.5°.

110.9 mg Sbst. (kein Verlust): 196.9 mg CO₂, 44.2 mg H₂O.

1- α -Furyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1), C₁₁H₁₂O₂NBr (270).

Ber. C 48.88, H 4.44. Gef. C 48.42, H 4.43.

Mit ähnlicher Ausbeute gelang die Synthese auch mit Pyridin-Brommethylat (weniger NaOH nehmen!), sowie mit 4 ccm 5-proz. Kaliummethylat-Lösung als Kondensationsmittel.

Das Perchlorat bildet große, in heißem Wasser schwer lösliche, rhombische Blättchen.

N-Äthyl-pyridiniumbromid und Benzaldehyd: 10 g Bromid in 100 ccm Alkohol standen mit 10 ccm Benzaldehyd (= fast 2 Mol.) und 3 ccm 10-n. NaOH 22 Std. Die zum Schluß dunkelbraune Lösung hatte etwas Natriumbenzoat ausgeschieden. Nach dem Ansäuern mit konz. HBr wurde wie sonst aufgearbeitet, wobei sich reichlich Harz abschied. Aus der 2-mal mit Tierkohle geklärten, auf 22 ccm eingeeengten Lösung schieden sich über Nacht 2.65 g gelbliche Krystalle aus (A); durch Einengen kam eine weitere Krystallisation (B), die etwa zur Hälfte aus NaBr, zur anderen aus einem nicht mehr trennbaren Gemisch von A und C bestand. Die dritte Krystallisation (C) wog 1.73 g. Perchlorsäure fällte aus der Mutterlauge davon ein Perchlorat-Gemisch von A und C, und vielleicht auch Ausgangsstoff (Schmp. unter 150°).

A schmolz nach 1-maligem Umlösen aus Alkohol bei 199–200° (aus der Mutterlauge wurde eine geringe Fraktion vom Schmp. 207–208° erhalten) und änderte dann seinen Schmp. durch weiteres Umlösen aus Alkohol oder Wasser (6-seitige Tafeln) nicht mehr.

107.1 mg Sbst. (asche-frei, kein Verlust): 224.0 mg CO₂, 51.8 mg H₂O. — 48.4 mg Sbst. (asche-frei, kein Verlust): 1.61 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

1-Phenyl-2-methyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1), C₁₄H₁₆ONBr (294).

Ber. C 57.14, H 5.44, Br 27.18. Gef. C 57.04, H 5.41, Br 26.61.

Das Perchlorat von A bildet aus Wasser lange, prismatische Nadeln vom Schmp. 181–182°, vorher sinternd.

C wurde 3-mal aus 6 Tln. Alkohol umgelöst: 0.8 g vom Schmp. 186° (oberhalb 180° sinternd), Misch-Schmp. mit A: 165–168°.

112.0 mg Sbst. (asche-frei; kein Verlust): 233.3 mg CO₂, 58.2 mg H₂O. — 42.0 mg Sbst. (asche-frei; kein Verlust): 1.43 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

C₁₄H₁₆ONBr (294). Ber. C 57.14, H 5.44, Br 27.18. Gef. C 56.81, H 5.77, Br 27.21.

Das Perchlorat von C bildet aus Wasser lange, meist tief eingebuchtete Blättchen. Schmp. 180–181°, Sintern ab 156°; Misch-Schmp. mit A-Perchlorat: unscharf um 155°.

N-Benzyl-pyridiniumbromid.

Benzylbromid stand mit 3 Tln. trockenem Benzol und etwas mehr als der berechneten Menge Pyridin 2 Tage. Das zuerst entstehende, zähe Öl krystallisierte bald vollständig durch; zeitweises Reiben verhinderte die Bildung steinharter Krusten. Auf der Nutsche wird vorsichtig mit Benzol und Äther gedeckt und die Substanz noch äther-feucht in den Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin gebracht. Die sehr hygroskopische Substanz schmilzt im Vakuum bei 89.5–91°.

Benzylchlorid reagiert viel langsamer; die Reaktion, bei der sich zentimeterlange, prismatische Nadeln bilden, ist erst nach vielen Wochen beendet; das Salz ist ungemein hygroskopisch.

N-Benzyl-pyridiniumbromid und Benzaldehyd: 5 g Bromid in 50 ccm Alkohol blieben mit 5 ccm Aldehyd und 0.5 ccm Natronlauge 43 Stdn. stehen. Danach wurde mit HBr angesäuert und wie sonst gearbeitet. Aus der Restlösung kamen 1.22 g Rhomboeder, aus der Mutterlauge mit HClO_4 ziemlich reichlich Benzyl-pyridiniumperchlorat. Der Schmp. der Rhomboeder war nach 2-maligem Umlösen aus Wasser (Benzaldehyd-Geruch!) 234–235°, doch war schon bei 180° Sinterung zu beobachten (Benzaldehyd-Abspaltung?). Aus den wäßrigen Mutterlaugen kamen durch Abkühlen auf 0° Aggregate feiner Nadeln, die bei 229° klar geschmolzen waren; aus Alkohol kamen wieder Rhomboeder vom Schmp. 228–229°, weiterhin eine Fraktion vom Schmp. 217–219°.

98.3 mg Sbst. (Schmp. 234–235°; kein Verlust): 229.2 mg CO_2 , 44.4 mg H_2O .

1,2-Diphenyl-2-pyridiniumbromid-äthanol-(1), $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{ONBr}$ (356).

Ber. C 64.04, H 5.05. Gef. C 63.60, H 5.02.

N-[β -Phenyl-äthyl]-pyridiniumbromid.

Beim Erhitzen von 1.85 g β -Phenyl-äthylbromid mit 1.5 ccm Pyridin (= 2 Mol.) über freier Flamme tritt plötzlich Trübung ein; unter Temperatur-Erhöhung scheidet sich ein gelbes Öl ab, das an Menge rasch zunimmt und beim Abkühlen zu weißen Nadeln erstarrt. Aus Alkohol + Äther: schneeweiße, schimmernde Blättchen: 2.6 g. Schmp. 126°. Leicht löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

Verlust (100°): 3.49, 3.77%.

138.5 mg Sbst. (100°-trocken): 299.2 mg CO_2 , 64.50 mg H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NBr}$ (264). Ber. C 59.09, H 5.30. Gef. C 58.92, H 5.20.

Jodid (schmale Prismen) und Rhodanid (6-seitige Prismen), sowie Perchlorat (Rauten-Blättchen) sind schwer löslich. Das Perchlorat ist identisch mit dem Spaltungsprodukt aus *N*-[1-Acetyl-2-phenyl-äthyl]-pyridiniumbromid¹²⁾; Schmp. und Misch-Schmp. 140–142°, Sintern ab 138°.

N-[β -Phenyl-äthyl]-pyridiniumbromid und Benzaldehyd: 2 g Pyridiniumsalz in 40 ccm Alkohol standen mit 2 ccm Benzaldehyd und 0.6 ccm NaOH 26 Stdn. Man arbeitete wie sonst auf und dampfte die hellgelbe Lösung auf etwa 50 ccm ein. Dazu wurden 5 ccm 2-*n*. HClO_4 gegeben, die ein Harz fällten, das nach einigem Stehen und Zugabe von wenig Alkohol krystallisierte: 1.32 g; durch Einengen der Mutterlauge noch 0.22 g. Gesamtausbeute = etwa 50% d. Th. Aus 70 Tln. heißem Wasser (+ Tierkohle) kamen Gruppen gebogener Nadeln, sowie schiefe Blättchen vom gleichen Schmp. 158–160°.

136.8 mg Sbst. (kein Verlust): 4.30 ccm N (17°, 746 mm, korr.).

1-Phenyl-2-benzyl-2-pyridiniumperchlorat-äthanol-(1), $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{NCl}$ (389.5).

Ber. N 3.59. Gef. N 3.63.

¹²⁾ B. 66, 609 [1933].

Anhang.

Spaltung von *N*-Phenacyl-pyridiniumbromid mit Zink-Eisessig: 1 g *N*-Phenacyl-pyridiniumbromid und 1 g Zink wurden mit 10 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ Stde. zum Sieden erhitzt, dann vom Zink abdekantiert, mit 1.1 g Phenyl-hydrazin in 7 ccm Eisessig kurz aufgekocht und mit Wasser verdünnt: 0.7 g Phenyl-hydrazon. Umkristallisieren aus 8 Tln. Ligroin. Schmp. und Misch-Schmp. mit Acetophenon-Phenyl-hydrazon (aus Ligroin): 105°, ab 98° sinternd. — Läßt man nach der Reduktion einige Zeit stehen, so kommen Krystalle, wohl der Zink-Pyridinsalz-Doppelverbindung.

Triäthyl-phenacyl-ammoniumbromid (F.), aus ω -Brom-acetophenon und Triäthylamin in Äther. 6-seitige Prismen aus Aceton, Schmp. 150—151°. Das Perchlorat bildet schiefe Prismen vom Schmp. 116—117°. Nach $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen des Bromids mit Benzaldehyd in Alkohol und NaOH (10-n.) auf dem Wasserbade wurden aus der gelben Lösung durch Aufarbeiten wie sonst 83% Ausgangsstoff als Perchlorat (Schmp. und Misch-Schmp.) isoliert.

N-Methyl-piperidin-Hydrobromid (F.), aus *N*-Methyl-pyridiniumbromid in 15 Tln. Wasser durch Hydrierung mit PtO₂-Katalysator in $1\frac{1}{2}$ Stdn. bei 20°. Eindampfen der filtrierten Lösung, zuletzt im Exsiccator. Lange, prismatische Nadeln aus Aceton. Schmp. 182—184°. Sehr hygroskopisch. Das Pikrat bildet aus Wasser Nadeln, die bei 145—150° zusammengelaufen, aber erst bei 180° klar geschmolzen sind. — Bei dem Kondensationsversuch mit Benzaldehyd wurde nach 5 Tagen nur Ausgangsstoff als Pikrat (Misch-Schmp.) isoliert.

Äthylen-bis-pyridiniumbromid⁹⁾: Diese Verbindung wird am besten aus 10 Tln. Eisessig umgelöst: 6-seitige Blätter vom Schmp. 295° (unt. Zers.). Das Perchlorat ist in Wasser schwer löslich: große, 6-seitige Blätter. Mit Benzaldehyd reagierte das Bromid auch bei $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade nicht.

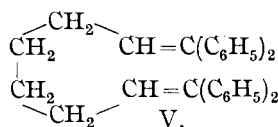
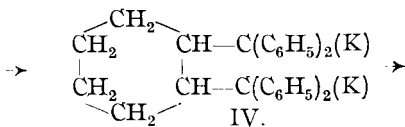
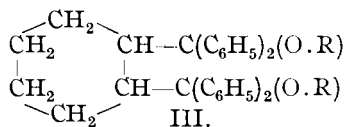
126. G. Wittig und G. Waltnitzki: Über eine neuartige Ring-Sprengung gewisser Cyclohexan-Derivate.

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule, Braunschweig.]

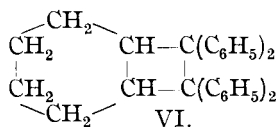
(Eingegangen am 17. März 1934.)

Nach Schlenk¹⁾ addiert sich Natrium an α, α -Diphenyl-äthylen (I) unter Bildung des Tetraphenyl-butan-Derivates II:

I. $2 (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{CH}_2 \xrightarrow{2\text{Na}}$ II. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{Na}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{Na})$,
das sich — wie Schlenk mit Bergmann²⁾ und der eine von uns³⁾ unabhängig voneinander fanden — bei der Eliminierung des Metalls in das Diphenyl-äthylen zurückverwandelt. Uns interessierte in Fortsetzung der damaligen Arbeit³⁾, ob diese Sprengung der Kohlenstoffkette im Sinne von II \rightarrow I auch dann erfolgen würde, wenn ihre C-Atome gleichzeitig Glieder eines stabilen Ringsystems (entspr. IV \rightarrow V) sind:



bzw.



¹⁾ B. **47**, 473 [1914]. ²⁾ A. **463**, 7 [1928]. ³⁾ Wittig u. von Lupin, B. **61**, 1627 [1928].