

siert zu weißen, kurzen, gekrümmten Nadeln. Bis 50° kaum Verlust; Schmp. 238° (Zers.), um 220° gelb werdend.

$[C_{22}H_{24}O_2N_2] \cdot Ni(CN)_4$  (559.2) Ber. C 64.43 H 4.30 N 15.03 O 5.72  
Gef. C 64.09 H 4.35 N 14.90 O 6.00.

*p*-Nitro-benzyl-pyridinium-kupfercyanid, entsprechend der eben beschriebenen Verbindung dargestellt, bildet tiefgelbe Nadeln; aus viel Wasser 6-seitige Blättchen. Wird kurz vor 140° allmählich schwarzbraun, schmilzt um 240° (Zers.). Verlust bei 60° etwa 5%; ber. für 1 H<sub>2</sub>O 5.16%.

$[C_{12}H_{11}O_2N_2] \cdot Cu(CN)_2$  (330.8) Ber. C 50.82 H 3.35 N 16.93 O 9.68  
Gef. C 50.75 H 3.56 N 16.95 O 9.01.

## 9. Fritz Kröhnke: Über das Methylen-bis-pyridiniumbromid (I. Mitteil. über Bis-pyridinium-Salze).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Göttingen und aus dem Forschungsinstitut der Dr. A. Wander A.G., Säckingen/Baden.]

(Eingegangen am 29. August 1949.)

Die Erwartung, im Methylen-bis-pyridiniumbromid mit der Gruppierung  $:N \cdot CH_2 \cdot N:$  eine Verbindung mit besonders reaktionsfähiger Methylengruppe anzutreffen, bestätigte sich nicht. Seine Chemie wird wesentlich beherrscht von der leichten Spaltbarkeit in 2 Mol. Pyridin und in Formaldehyd in alkalischer Lösung. In anderen Fällen reagiert das Salz so, wie es ein wasserlösliches Methylenbromid tun würde, was am Verhalten des Xanthogenats gezeigt wird. Auch die an sich glatte Umsetzung mit Nitroso-dimethylanilin und Natriumcyanid beweist nicht eigentlich ein reaktionsfähiges Methylen; ihr komplizierter Verlauf auf zwei verschiedenen Reaktionswegen konnte weitgehend aufgeklärt werden, wobei ein interessantes, durch „Cyanolyse“ entstandenes Aufspaltungsprodukt des Pyridins isoliert wurde.

Im Verlauf unserer Arbeiten über Pyridiniumsalze<sup>1)</sup> sind wir öfter solchen mit zwei Pyridinium-Resten im Molekül begegnet. Ihre Eigenschaften liegen teilweise im Rahmen des zu Erwartenden und bisher Festgestellten, weichen aber in manchem bemerkenswert davon ab, so daß eine Schilderung einzelner Vertreter gerechtfertigt erscheint.

Zahlreiche Arbeiten seit 1933<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß der Pyridinium-Rest auflockernd auf die H-Atome einer mit dem Pyridinium-Stickstoff unmittelbar verbundenen Methylengruppe einwirkt. In dem früher<sup>2)</sup> nur kurz gekennzeichneten Methylen-bis-pyridiniumbromid,  $[C_5H_5N^+ \cdot CH_2 \cdot NC_5H_5] Br_2$  (I), in dem zwei Pyridinium-Reste an die Methylengruppe angrenzen, war ein besonders reaktionsfähiges Methylen anzunehmen.

Was die Darstellung des Methylen-bis-pyridiniumbromids anbelangt, so ist seine große Bildungsneigung schon in einer früheren Arbeit hervorgehoben worden<sup>2)</sup>. Die bisher beste, im Versuchsteil ausführlich beschriebene Darstellungsmethode ist die aus  $\omega,\omega$ -Dibrom-acetophenon mit Pyridin in Alkohol, welche eine Ausbeute von 72% d. Th., bez. auf Acetophenon, ergibt.

<sup>1)</sup> F. Kröhnke u. Mitarbb., B. seit 1933. <sup>2)</sup> F. Kröhnke, B. 66, 1387, 1391 [1933]

Dabei wird stets der Benzoylrest abgespalten, auch wenn man in Eisessig das  $\omega$ -Brom-phenacyl-pyridiniumbromid<sup>2)</sup> mit Pyridin bei 20° umsetzt. Das Methylen-bis-pyridiniumbromid entsteht auch aus anderen  $\omega,\omega$ -Dibrom-ketonen. O. Widman u. E. Virgin<sup>3)</sup> erhielten es dementsprechend aus dem Tetrabrom-oxalyl-bis-acetophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CBr}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , mit Pyridin und Wasser in der Wärme.

Der einfache Bau des Methylen-bis-pyridiniumbromids ließ einfache Umsetzungen mit den bisher herangezogenen Reagenzien erwarten; indessen liegen die Verhältnisse hier teilweise komplizierter als bei den früher untersuchten, weniger einfachen Verbindungen. Zwar zeigt das Salz positive Reaktion gegenüber drei Proben, mit denen man anscheinend auch sonst Methylengruppen kennzeichnen kann, die in alkalischer Lösung reaktionsfähig sind: der mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung, womit bei 20° Ausscheidung von Mangandioxyd erfolgt, der mit Nitroso-dimethylanilin und Alkali (Blutrot-Färbung unter Bildung des Nitrons<sup>4)</sup> bzw. Azomethins) und der mit Pikrylchlorid in Chloroform<sup>5)</sup>, womit bei Alkali-Zusatz nach kräftigem Schütteln noch in der Verdünnung 1 : 3000 Rotfärbung der wäßrigen Phase auftritt.

Im allgemeinen ist die Geschwindigkeit des Farbumschlags, namentlich bei den beiden ersten Reaktionen, ein Maß für die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe. Doch macht bei der Pikrylchlorid-Probe das Alkali aus I sogleich Pyridin frei, das mit Pikrylchlorid unter Rotfärbung die durch Th. Zincke bekannte Ring-Aufspaltung zeigt<sup>6)</sup>. Und auch der positive Ausfall der Probe mit Kaliumpermanganat beruht wesentlich auf der Leichtigkeit, mit der in der zunehmend alkalischen Lösung das Methylen als Formaldehyd herausgespalten wird<sup>7)</sup>. Indessen reduzieren auch sonst Verbindungen mit reaktionsfähiger Methylengruppe wie Malonitril, Cyanacetamid und alle jene Pyridiniumsalze, bei denen bisher reaktionsfähige Methylengruppen festgestellt worden sind<sup>1)</sup>, kalte, neutrale Permanganat-Lösung. Zusatz von Alkali erhöht die Geschwindigkeit der Reduktion. Gelegentlich muß man den Vorgang durch Zusatz von etwas Mangandioxyd einleiten<sup>7)</sup>. Die sogenannte „Baeyersche Probe“ als Diagnostikum für aliphatische Doppelbindungen ist also, worauf ja auch bereits von anderer Seite hingewiesen worden ist, kein Spezifikum für diese.

<sup>2)</sup> B. 42, 2794 usw. [1909]. Über das Methylen-bis-pyridiniumjodid vergl. S. H. Baer u. A. B. Prescott, Journ. Amer. chem. Soc. 18, 988 [1896]; s. a. E. Schmidt, Arch. Pharmaz. 251, 186 [1913] (Schmp. 222–223° unt. Zers.); über das Chlorid vergl. H. Schimmel, Dissertat. Jena, S. 19.

<sup>4)</sup> F. Kröhnke, B. 69, 2006 [1936], 71, 2583 [1938] u. spätere Arbeiten.

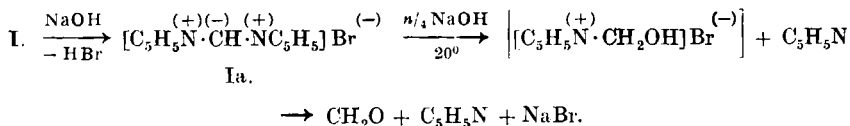
<sup>5)</sup> F. Kröhnke, B. 68, 1182 [1935]; 70, 1728 [1937]; vergl. damit die Kennzeichnung reaktionsfähiger Methylengruppen mit *m*-Dinitro-benzol nach A. Reissert, B. 37, 831 [1904].

<sup>6)</sup> Th. Zincke, Journ. prakt. Chem. [2] 85, 219 [1912]; M. Busch u. W. Kögel, Journ. prakt. Chem. [2] 84, 507 [1912]; A. Treibs, A. 497, 297 [1932]; H. Freytag, B. 67, 1995 [1934]. Pyridin wird mit Pikrylchlorid + Chloroform auch ohne Alkali rot; s. b. Beschreibung der Versuche.

<sup>7)</sup> Vergl. H. Wieland, B. 40, 4271 [1907].

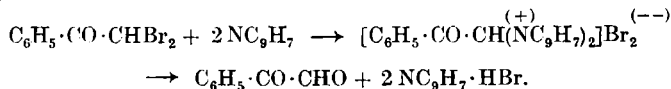
Säuren, auch heiße Mineralsäuren, sind ohne Einwirkung auf Methylen-bis-pyridiniumbromid. Dagegen entwickelt das von J. v. Braun und E. Röver<sup>8)</sup> untersuchte Salz  $[(C_3H_7)_2(CH_3):N^{(+)} \cdot CH_2 \cdot N^{(+)} : (CH_3)(C_3H_7)_2] J^{(-)}$  bereits mit Wasser Formaldehyd; das Methylen-bis-piperidiniumbromid<sup>9)</sup> zerfällt thermisch leicht.

Die Hoffnung, durch gelinde Alkali-Einwirkung unter Entfernung zunächst eines Pyridinium-Restes zum bisher nicht bekannten Oxymethylpyridiniumbromid zu gelangen, erfüllte sich nicht<sup>10)</sup>, da offenbar dieses Salz rascher unter den Reaktionsbedingungen zerfällt — auch bei Einwirkung von 2 *n*-Alkalicarbonat — als Methylen-bis-pyridiniumbromid:



Eine anfangs bei der Alkali-Einwirkung auftretende, in Chloroform unlösliche, gelbe Fällung könnte vom Carbeniat-Zwitter-Ion Ia herrühren; doch tritt in gewissem Umfang auch Pyridin-Aufspaltung ein, denn das mit Bromwasserstoffsäure angesäuerte Alkali-Einwirkungsprodukt ist rot und nimmt mit Anilin eine sehr tiefe Farbe an.

Die leichte hydrolytische Spaltung zwischen Methylen-Kohlenstoff und Pyridinium-Stickstoff scheint der Grund dafür zu sein, daß das Methylen-bis-isochinoliniumbromid auch unter schonenden Bedingungen nicht analog der Pyridinverbindung dargestellt werden kann\*), denn hier ist die C-N-Spaltung sogar gegenüber der Säure-Spaltung bevorzugt, so daß bei der Umsetzung von  $\omega,\omega$ -Dibrom-acetophenon mit Isochinolin neben Benzoesäure Phenylglyoxal erhalten wird:



Es ist noch nicht festgestellt, ob der gleiche Vorgang als Nebenreaktion auch bei der Darstellung des Methylen-bis-pyridiniumbromids eintritt.

Das bei der Einwirkung von Nitroso-dimethylanilin und Natronlauge unter tiefer Rotfärbung zweifellos entstehende Nitron<sup>11)</sup> konnte noch nicht isoliert werden. Doch ließ es sich nachweisen durch die Umsetzung in Gegenwart von Natriumcyanid, womit, zunächst überraschend, das gleiche *p*-Dimethylamino-anil des Oxomalonsäure-dinitrils,  $Ar \cdot N : C(CN)_2$  (II)<sup>12)</sup>,

<sup>8)</sup> B. 36, 1196 [1903]. <sup>9)</sup> E. Knoevenagel, B. 31, 2586, Anm. [1898].

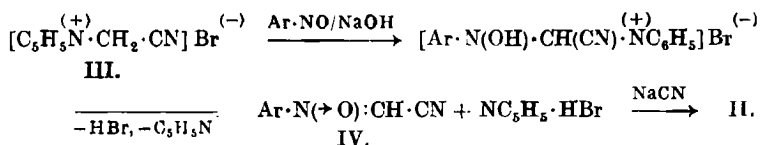
<sup>10)</sup> Dagegen ist der *O*-Methyl-äther beständig: A. Karvonen, C. 1912 H, 1269.

<sup>\*)</sup> Anm. b. d. Korr. (19. 12. 1949): Das Methylen-bis-isochinoliniumbromid wurde als Monohydrat inzwischen aus Methylenbromid und Isochinolin in mäßiger Ausbeute erhalten: Blättchen vom Schmp. 229°. Es wird in der Tat leichter als das Methylen-bis-pyridiniumbromid gespalten, nämlich schon durch kochendes Wasser; gegenüber heißen Mineralsäuren ist aber auch dieses Salz beständig.

<sup>11)</sup> F. Kröhnke u. E. Börner, B. 69, 2006 [1936].

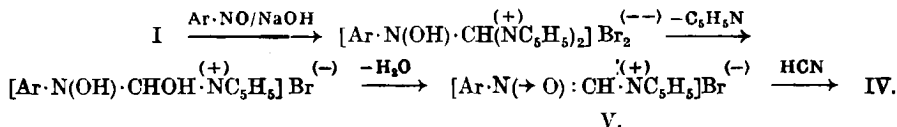
<sup>12)</sup> Ar = hier und im folgenden  $-C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  (*p*).

in 70% d.Th. erhalten wird, das vor langem F. Sachs<sup>13)</sup> aus Malonitril und Nitroso-dimethylanilin erhalten hatte. Unter denselben Versuchsbedingungen wie aus I erhält man das bronzefarbene, tiefrote Lösungen gebende „rote Anil“<sup>14)</sup> II auch aus dem Cyanmethyl-pyridiniumbromid (III)<sup>15)</sup>, was durch die folgende Formelreihe ausgedrückt wird:



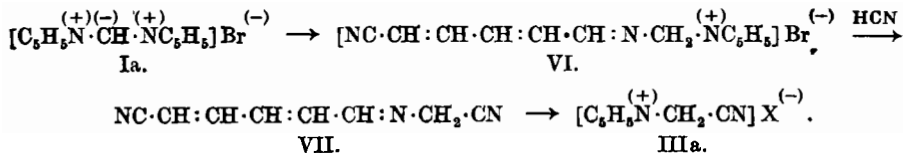
Das grüne Nitron IV ist bereits früher<sup>16)</sup> auf diesem Wege dargestellt worden. Sein Zusammenhang mit II steht nach den kürzlich getroffenen Feststellungen<sup>14)</sup> außer Zweifel.

Man kann eine ähnliche Formelreihe auch ohne besonderen Zwang vom Methylen-bis-pyridiniumbromid herleiten. Unter der Annahme einer aldolartigen Umsetzung von dessen CH<sub>2</sub>-Gruppe mit dem Nitrosoaryl gelangt man dabei zum gleichen Nitron IV und damit zum „roten Anil“ II:



Etwas ungewöhnlich erscheint dabei der Übergang von V zu IV unter „Cyanolyse“, also hier Ersatz der Gruppe -NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Br durch -CN. Aber gerade dieser Vorgang ließ sich durch verschiedenartige Versuche experimentell sichern.

Besonders aufschlußreich ist die Einwirkung von Natriumcyanid allein auf Methylen-bis-pyridiniumbromid bei etwa 0°: Es tritt unter „Cyanolyse“, sehr wahrscheinlich des „Betains“ von Methylen-bis-pyridiniumbromid (Ia), zunächst Öffnung eines Pyridin-Ringes ein und weiter wird, in der gleichen Weise, die für den Übergang V → IV gefordert worden ist, der zweite Pyridinium-Rest „cyanolytisch“ durch CN ersetzt (VII):



VII krystallisiert nach vorübergehender Gelbfärbung der Lösung in Form kaum gelbgefärbter Täfelchen vom Schmp. 95–96° in einer Ausbeute von etwa 45% d.Th. aus. Daß die Öffnung des Pyridin-Ringes, vermutlich vom Betain aus und unter Einfluß von dessen negativierendem „Carbanion“, die

<sup>13)</sup> B. 33, 964 [1900]. <sup>14)</sup> F. Kröhnke, B. 80, 298 [1947].

<sup>15)</sup> F. Kröhnke, B. 72, 87 [1939]. <sup>16)</sup> F. Kröhnke, B. 72, 85, Formel XI [1939].

erste Reaktionsphase ist, ergibt sich daraus, daß sich aus dem Cyanmethylpyridiniumbromid (III) mit Natriumcyanid die Verbindung VII nicht erhalten läßt, so daß III also nicht Zwischenprodukt sein kann. Daß wirklich der Pyridin-Ring geöffnet ist, und daß nicht etwa das isomere Cyanmethylpyridinium-cyanid (IIIa,  $X = CN$ ) vorliegt, folgt aus den Eigenschaften der Verbindung VII. Sie ist eine schwache Base, die sich langsam farblos in *n*-Säuren löst; es gelingt nicht, aus diesen Lösungen das schwerlösliche Pikrat oder das Perchlorat<sup>15)</sup> von IIIa zu erhalten\*\*). Als tertiäre Base ist sie löslich in organischen Lösungsmitteln, aber hierin leicht zersetzlich. In getrocknetem Zustand hält sie sich, gut gereinigt, einige Tage fast unverändert. Bei der katalytischen Hydrierung werden 6.2 Mol. Wasserstoff statt der für die Bildung des gesättigten Diaminoimins erforderlichen 7 Mol. aufgenommen. Brom und neutrale Kaliumpermanganat-Lösung werden sofort verbraucht.

Eisessig führt in der Kälte zu einer Wiederschließung des Pyridin-Ringes, wobei Cyanmethylpyridiniumsalz (IIIa) entsteht, das als Perchlorat isoliert und durch den Schmp., den Misch-Schmp. (125°) und durch seine Farbreaktionen identifiziert wurde. Die Verbindung VII zeigt im Gegensatz zu III die Pikrylchlorid-Reaktion bei der üblichen Ausführung mit Alkali nur schwach, vor allem im gereinigten Produkt schwächer als im Rohprodukt, das eine Spur des Salzes IIIa enthalten könnte. Ohne Alkali dagegen wird VII mit Pikrylchlorid in Chloroform langsam zunehmend violettrot, mit Chloranil grün, was der auch hier reaktionsfähigen Methylengruppe zuzuschreiben ist. Diese zeigt sich auch an durch ihre, von charakteristischen Farbreaktionen begleiteten Umsetzungen mit aromatischen Aldehyden und schließlich durch die Umsetzung mit Nitroso-dimethylanilin, die zu II führt. Es tritt dabei „Cyanolyse“ ein, entweder vor der Kondensation mit dem Nitrosoaryl (Bildung von Malonitril) oder danach.

Es ist anzunehmen, daß die beiden verschiedenen Reaktionswege  $I \rightarrow VII \rightarrow II$  und  $I \rightarrow V \rightarrow IV \rightarrow II$ , die zum gleichen Endprodukt II führen, nebeneinander herlaufen, wenngleich die Reaktionsgeschwindigkeit des Weges über V größer zu sein scheint. Hervorgehoben sei der Parallelismus in den Eigenschaften einer  $CH_2$ -Gruppe am Pyridin-N und einer, die an einem doppelt gebundenen, tertiären N sitzt, wie er hier angenommen wird. Über Verbindungstypen dieser Art liegen bisher kaum Beobachtungen vor<sup>17)</sup>.

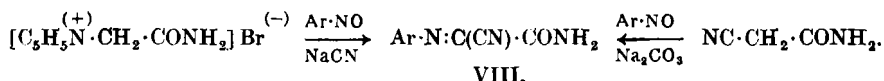
Da sich alle bisher beobachteten Umsetzungen des Methylen-bis-pyridiniumbromids am besten durch die Annahme einer vorausgehenden Hydrolyse erklären lassen, so kann von reaktionsfähigem Methylen in dieser Verbindung eigentlich nicht gesprochen werden; als Grund wird man eine sterische Behinderung annehmen dürfen. Auch in saurer Lösung ist keine reaktionsfähige Methylengruppe vorhanden, denn die Monobromierung in Eisessig gelingt selbst

\*\*) Anm. b. d. Korr. (19. 12. 1949): Diese Tatsache schließt das Vorliegen einer „Reissert-Base“ (vergl. A. Reissert, B. 38, 1603 usw. [1905]) mit der Atomgruppierung  $\cdot CH(CN) \cdot N \cdot CH_2 \cdot CN$  aus.

<sup>17)</sup> Wohl aber über reaktionsfähige  $CH_2$ -Gruppen in der Gruppierung  $-N : C \cdot CH_2-$  (C. Bülow, B. 40, 3787 [1907]).

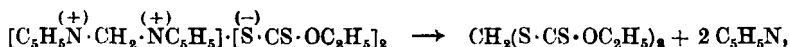
unter energischen Versuchsbedingungen nicht, vielmehr tritt schließlich Oxydation zu Ameisensäure, bzw. Kohlendioxyd und Pyridin ein, ohne daß ein Zwischenprodukt isolierbar wäre.

Die geschilderte und experimentell begründete Reaktionsfolge, die von I zu II führt, macht verwandte Reaktionen verständlich, die in diesem Zusammenhang aufgefunden wurden. So liefert das Aminoformyl-methylpyridiniumbromid<sup>18)</sup> mit Nitrosoaryl + NaCN über das Nitron<sup>18)</sup> das gleiche Aminoformyl-glyoxylsäurenitril-*p*-dimethylamino-anil (VIII), das Sachs<sup>19)</sup> aus Cyanacetamid mit Nitroso-dimethylanilin + Natriumcarbonat erhalten hat:



Entsprechend entsteht aus dem analogen, in der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch  $\text{C}_6\text{H}_5$  substituierten Anilinoformyl-methyl-pyridiniumbromid<sup>18)</sup>, mit Nitrosoaryl + NaCN über das Nitron<sup>19)</sup> das Anilinoformyl-glyoxylsäurenitril-*p*-dimethylamino-anil, dessen Spaltung mit Salzsäure Oxanilsäure und Blausäure ergibt.

Die öfter erwähnte „Cyanolyse“, die hier meist in einer Ersetzung der  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^{(+)}\text{Br}^{(-)}]$ -Gruppe durch  $\text{-CN}$  besteht, ist ein Vorgang, der auch an anderen Pyridiniumsalzen, die Ringaufspaltung zeigen, studiert werden soll. Ihr entspricht eine weitere Reaktion des Methylen-bis-pyridiniumbromids, die es als ein wasserlösliches Methylenbromid erscheinen läßt: Das Xanthogenat bildet, aus konz. wäßrigen Lösungen frisch bereitet, tiefgelbe, schmale Prismen vom Schmp. 56–57°, die aber, auch getrocknet, nur wenige Stunden haltbar sind und spontan in eine hellgelbe Flüssigkeit übergehen, die u. a. intensiv nach Pyridin riecht; in einigen Lösungsmitteln, vor allem Chloroform, geht diese Veränderung besonders schnell vor sich, stets nach folgender Gleichung:



also unter Entstehung des bei 37° schmelzenden Methylen-bis-xanthogenats. Der plötzliche Übergang des ganz stabil erscheinenden Bis-pyridinium-xanthogenats in eine Flüssigkeit ist ein überraschender Vorgang. Die Isolierung des Zwischenproduktes beweist, daß die Reaktion nicht über Formalddehyd verläuft; sie soll auch auf andere Verbindungen mit  $\text{-SNa}$  usw. ausgedehnt werden.

Eine charakteristische Reaktion des Methylen-bis-pyridiniumbromids, die öfter zu seiner Identifizierung herangezogen wurde, ist die mit Kaliumferrocyanid. Bis zur Verdünnung 1 : 100 entstehen damit schmale, rostrote Prismen, die nach einiger Zeit in derbere Formen übergehen. Sie haben die Zusammensetzung  $[\text{CH}_2(\text{NC}_5\text{H}_5)_2]_2\cdot\text{Fe}(\text{CN})_6 + 5 \text{H}_2\text{O}$  und gehören einer großen Klasse tieffarbiger Ferrocyanide an, über die in der vorstehenden Mitteilung berichtet wurde.

<sup>18)</sup> F. Kröhnke, B. 72, 532 [1939].

<sup>19)</sup> F. Kröhnke, B. 72, 531 [1939].

Im Versuchsteil werden noch in Eisessig entstehende Molekülverbindungen mit Schwermetallsalzen erwähnt. Zahlreiche Schwermetallkomplexsalze des Methylen-bis-pyridiniumbromids sollen in späteren Arbeiten behandelt werden.

Bis-quartäre Ammoniumsalze des Typs  $[R_3N^{(+)}[CH_2]_n^{(-)}NR_3^{(+)}]Cl_2$  haben kürzlich pharmakologisches Interesse gefunden wegen ihrer das Tubocurarin erreichenden und bei wachsendem Wert für  $n$  übertreffenden Wirksamkeit<sup>20)</sup>.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität Göttingen im Jahre 1946 begonnen und in Säckingen zu Ende geführt. Den Herren Prof. H. Brockmann und Dr. O. Westphal spreche ich für die großzügig gewährte Gastfreundschaft an ihren Instituten meinen verbindlichsten Dank aus. Hrn. Horst Schikorra danke ich für seine Hilfe bei den Versuchen.

### Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung des Methylen-bis-pyridiniumbromids (I) bzw. des  $\omega,\omega$ -Dibrom-acetophenons gelingt rascher als nach der früher<sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift in folgender Weise, wobei man möglichst im Freien arbeitet:

In einem geräumigen, weithalsigen Erlenmeyer-Kolben werden 60 ccm (61.4 g) Acetophenon in 200 ccm trockenem Eisessig mit 54 ccm (ber. 2 Mol. = 52.4 ccm bei 20°) Brom versetzt. Etwa 10 ccm des Gemisches erwärmt man in einem weiten Reagensglas, bis die Reaktion schlagartig einsetzt, und läßt nun die hellgelbe Probe sogleich vom Rande her und ohne umzurühren zur Hauptmenge fließen, die danach meist — im Sonnenlicht stets — alsobald reagiert; notfalls wird der Vorgang wiederholt. Bei der Einhaltung dieser Vorschrift vermeidet man das lästige und u.U. gefährliche Verspritzen der Lösung bei dem massenhaften Entweichen von Bromwasserstoff. Sogleich nachdem das Brom von oben nach unten unter Gelbfärbung durchreagiert hat, gießt man die Lösung in einen großen Filterstutzen mit Eiswasser + etwas Schwefeldioxyd oder Natriumhydrogensulfit und rührt, bis das Öl farblos geworden ist<sup>21)</sup>. Das nach einigen Stunden durchkrystallisierte Dibromacetophenon kann man mit etwa 0.3 Tln. Alkohol auskochen oder daraus umkrystallisieren, wonach es — gut getrocknet und in einer dunklen Flasche aufbewahrt — unbegrenzt haltbar ist.

Hydrat des Methylen-bis-pyridiniumbromids: Das rohe Dibromacetophenon wird in etwa 80 ccm Aceton aufgenommen und die Lösung mit 90 ccm (statt ber. etwa 80 ccm) Pyridin versetzt. Die Umsetzung beginnt unter Selbsterwärmung. Nach einer Stunde saugt man ab, verdünnt mit dem gleichen Volumen Alkohol, läßt über Nacht stehen, saugt abermals ab und erhitzt auf dem Wasserbad solange (etwa 24 Stdn.), als noch Krystallisation erfolgt. Gesamtausbeute 135.8 g = fast 77% d.Theorie; Rohschmp. unscharf um 250° (Zers.). Die Verwendung von kaltem oder heißem Aceton als alleinigem Lösungsmittel an Stelle des Alkohols ist — im Gegensatz zu den meisten anderen Darstellungen quartärer Cycclammoniumsalze — wenig günstig.

Das Salz wird auch erhalten aus asymm. Dibromaceton usw., ferner aus Dibromacetophenon in Eisessig mit Pyridin und entsprechend aus  $\omega$ -Brom-phenacyl-pyridiniumbromid<sup>2)</sup> bei 20°. In keinem Falle, auch nicht in trockenem Benzol, ist es gelungen, die intermediäre Abspaltung des Benzoyl-Restes zu verhindern.

Man reinigt durch Lösen in 2 Tln. heißem Wasser + wenig Bromwasserstoff, Filtrieren mit Tierkohle und Zufügen von 2 Tln. Alkohol. Nach Wiederholung der Operation ist das Salz farblos. Man kann es auch aus 2–3 Tln. Wasser umkrystallisieren; Schmp. 255–258° (Zers.). Über das Perchlorat, das Perbromid sowie die katalytische Hydrierung zu Piperidin und Methanol vergl. die frühere Arbeit<sup>2)</sup>.

<sup>20)</sup> R. B. Barlow u. H. A. Ing, *Angew. Chem.* **60**, 287 [1948]; W. D. M. Gabos u. E. J. Zaimis, *Nature* (London) **161**, 718 [1948].

<sup>21)</sup> Die gleiche Vorschrift, aber mit halber Brom-Menge, dürfte auch die empfehlenswerteste zur Darstellung des  $\omega$ -Brom-acetophenons sein.

Das Pikrat bildet zunächst lange, hellgelbe Blättchen, später kurze, derbe Prismen aus 150 Tln. Wasser vom Schmp. 239–240° unter Aufschäumen u. Zers. ( $\text{CO}_2$ ?). Das schwerlösliche Bis-bichromat bildet tiefgelbe Nadeln.

Charakteristisch ist das neutrale Ferrocyanid: Man gibt zu 1.6 g des Bromidhydrats in 16 ccm Wasser 1 g Kaliumferrocyanid in 5 ccm Wasser, sodann 6 ccm Alkohol und erhält so rostrote, seidenglänzende, lange Prismen der labilen Form, die getrocknet haltbar ist, in der Lösung aber bald in derbe, meist sechsseitige, violett-stichig rostrote Prismen der stabilen Form übergeht; Ausb. 1.4 g = 95% d.Theorie. Aus 6 Tln. heißem Wasser erhält man sogleich die stabile Form, die in heißem Alkohol kaum löslich ist. Verhalten beim Erhitzen der beiden Formen: über 150° hellere Farbe, Zersetzung ohne Schmelzen über 200°; Verlust in beiden Formen bei 20° zunächst 5.6–6%, entspr. 2  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Substanz wird dabei grauviolett. Bei 100° werden dann die anderen 3 Mol. Wasser, jedoch nur unter teilweiser Zersetzung, abgegeben; Gesamtverlust schließlich über 22% (ber. für 5  $\text{H}_2\text{O}$  14%).

$[\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4]\cdot\text{Fe}(\text{CN})_6 + 5 \text{H}_2\text{O}$  (646.5) Ber. C 52.00 H 5.30 N 21.67 O 12.38

Gef. (labile Form, lufttr.) C 52.12 H 5.36 N 21.58 O 12.71

Gef. (stabile Form, lufttr.) C 52.01 H 5.16 N 21.36 O 12.91.

Recht schwer löslich ist das aus  $n/8$  HBr auskristallisierende zweifach saure Ferrocyanid; Ausb. 93% d. Theorie. Aus Wasser dunkelgelbe, rhombische Tafeln; zersetzt sich über 160° ohne zu schmelzen. Verlust bei 20° 8.1%, entspr. 2  $\text{H}_2\text{O}$  (ber. 8.1%); Verlust in 10 Stdn. bei 100° 20%, in weiteren 10 Stdn. noch 12% unter zunehmender Zersetzung. Farbe danach grünschwärz.

$[\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2]\text{H}_2\cdot\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$  (440.2) Ber. C 46.38 H 4.58 N 25.45 O 10.90

Gef. (lufttr.) C 46.38 H 4.38 N 25.48 O 10.71.

Ber. für Monohydrat (404): 2 Fe 13.82

Gef. (nach Verlust von 8.1%): Fe 13.60.

Mit  $2n\text{Na}_2\text{CO}_3$ , besser mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, erhält man unter Kohlendioxyd-Entwicklung das rostrote, neutrale Salz. Es gelang nicht, aus äquimolekularen Mengen des zweifach sauren und des neutralen Salzes das einfach saure Salz darzustellen.

Methylen-bis-pyridiniumbromid ist gegen heiße Mineralsäuren auch beim Kochen beständig. Es färbt in einer Verdünnung von 1:100 mit Pikrylchlorid + Chloroform (1:100) das Wasser tiefrot, wenn man etwas  $2n\text{NaOH}$  oder  $2n\text{K}_2\text{CO}_3$  zusetzt, wobei sich ein gleichfarbiger Niederschlag absetzt. Die Reaktion wird zweifellos durch das abgespaltene Pyridin verursacht, das die entsprechende Rotfärbung durch Aufspaltung des Pyridin-Rings nach Th. Zincke<sup>6)</sup> zeigt. Mit Pikrylchlorid in Chloroform ohne Alkali bildet Pyridin eine tiefrote Verbindung, die in Chloroform löslich ist und daraus fast schwarze Nadeln bildet. Mit Chloranil + Chloroform wird das Wasser in einer Verdünnung von 1:100 grün.

Kaliumpermanganat-Lösung oxydiert das Salz in neutraler Lösung (1:100) bei 20° rasch; es gelingt nicht, dabei die Oxymethylen- oder die Carbonyl-Verbindung zu fassen, da erstere offenbar schneller weiter oxydiert wird als die Methylen-Verbindung, so daß z.B. mit der 1 O entsprechenden Menge Oxydationsmittel nur ein Teil des Salzes, dieser aber vollständig, abgebaut wird.

Äthylen-bis-pyridiniumbromid wird bei 20° wesentlich langsamer oxydiert, das Trimethylen-bis-pyridiniumbromid zeigt erst nach 20 Min., schneller mit Kaliumcarbonat-Zusatz, erkennbare Einwirkung.

Phenacyl-pyridiniumbromid bildet mit neutraler Permanganat-Lösung bei 0° zunächst ein Permanganat in violetten, federförmigen Krystallen, das dann bald oxydiert wird; etwas beständiger ist das sehr schwer lösliche Permanganat der entsprechenden *p*-Brom-Verbindung. Noch langsamer wird das Benzyl-pyridiniumbromid oxydiert. Das *p*-Nitro-benzyl-pyridinium-permanganat läßt sich isolieren: die schmalen, dunkelvioletten Prismen verpuffen beim Trocknen mit heller Flamme; in soda-alkalischer Lösung dagegen wird fast augenblicklich Mangandioxyd ausgeschieden. Auch



Malonitril und Cyanacetamid werden durch neutrale, kalte Kaliumpermanganatlösung sofort oxydiert, dagegen nicht Bernsteinsäure-dinitril, Acetonitril und *p*-Nitro-benzyl-cyanid.

*p*-Dimethylamino-anil des Oxomalonsäure-dinitrils (II)<sup>22)</sup>: Zu 0.68 g Cyan-methyl-pyridiniumbromid und 0.5 g Nitroso-dimethylanilin in 40 ccm 66-proz. Alkohol gibt man tropfenweise bei bis 20° 0.5 g Natriumcyanid in 4 ccm Wasser; man erhält feine, gekrümmte Nadeln, die mit viel Wasser gedeckt werden. Ausb. 0.55 g; aus viel Alkohol oder aus Essigester bronzefarbene, stark elektrische Blättchen vom Schmp. 160°<sup>23)</sup>. Überschreitung der Temperatur bei der Darstellung führt zu einem teilweise andersartigen Produkt.

$C_{11}H_{10}N_4$  (198.2) Ber. N 28.27 Gef. N 27.92.

Die gleiche Verbindung (Schmp. und Misch-Schmp. 160°) entsteht aus Methylen-bis-pyridiniumbromid (4.08 g) in 20 ccm Eiswasser mit 2.1 g (1.2 Mol.) Nitroso-dimethylanilin in 50 ccm Alkohol und 2.4 g (4 Mol.) Natriumcyanid in 16 ccm Wasser bei bis 20° und Zusatz von 100 ccm Wasser; Ausb. 72% d. Theorie.

Aus Aminoformyl-methyl-pyridiniumbromid<sup>18)</sup> entsteht entsprechend mit Nitroso-dimethylanilin und Natriumcyanid in quantitativer Ausbeute das gleiche Azomethin, das F. Sachs<sup>13)</sup> aus Cyanacetamid mit Nitroso-dimethylanilin in Gegenwart von Natriumcarbonat erhalten hat. Aus Alkohol himbeerrote, kleine Prismen vom Schmp. 223° nach Sintern ab 219° (nach Sachs: Schmp. 220–221°); Misch-Schmp. 220 bis 221°.

$C_{11}H_{12}ON_4$  (216.2) Ber. N 25.91 Gef. N 25.45.

Anilinoformyl-glyoxylsäurenitril-*p*-dimethylamino-anil: Zu 2.93 g Anilinoformyl-methyl-pyridiniumbromid<sup>24)</sup> in 15 ccm 30-proz. Alkohol gibt man bei 20° die Lösung von 1.5 g Nitroso-dimethylanilin in 20 ccm Alkohol und 0.6 g Natriumcyanid in 20 ccm Wasser. Die sogleich tiefrote Lösung erstarrt und wird dann wieder flüssig. Man vervollständigt die Krystallisation durch Wasserzugabe; Ausb. 2.85 g = 96% d. Theorie. Aus 15 Tln. Essigester rote, derbe Prismen mit hellblauem Metallglanz. Schmp. 160°; Verlust im Hochvak. 1.3%.

$C_{17}H_{18}ON_4$  (292.3) Ber. N 19.17 Gef. N 18.84.

Die Substanz zeigt keine charakteristische Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure.

Die gleiche Verbindung entsteht auch aus in Propanol suspendiertem Anilinoformyl-*N-p*-dimethylamino-phenylnitril<sup>19)</sup> mit wäbr. Natriumcyanid-Lösung in der Kälte, wobei die Farbe von Gelb in Rot umschlägt; Schmp. und Misch-Schmp. 160°. In der Wärme erhält man ein anderes Produkt, blaßgelbe Nadeln vom Zersp. 215° nach Sintern; es ist noch nicht untersucht.

Spaltung: 0.5 g Substanz werden durch 5 ccm 5*n* HCl in einigen Minuten bei 30° gespalten. Äther entzieht 0.28 g Oxanilsäure; Schmp. aus Wasser + etwas Salzsäure 148°.

$C_8H_7O_3N$  (165.1) Ber. N 8.48 Gef. N 8.60.

Einwirkung von Natriumcyanid auf Methylen-bis-pyridiniumbromid: 2 g Salz in 6 ccm Wasser versetzt man bei 0° mit 0.6 g Natriumcyanid in 4 ccm Wasser; nach etwa 30 Sek. entsteht in der gelben Lösung plötzlich eine Trübung und es fallen alsbald 0.42 g Krystalle aus (etwa 50% d.Th.). Man löst die auf Ton getrockneten Krystalle sofort in etwa 7 ccm Chloroform, filtriert und fällt mit Äther bei 0° 6-seitige Täfelchen von blaßgelber Farbe; ziemlich wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Petrol-

<sup>22)</sup> Das Oxomalonsäure-dinitril (Carbonylcyanid) selbst ist aus Diisonitroso-aceton durch Acetylieren und folgende thermische Spaltung von R. Malachowski erhalten worden. (Dtsch. Reichs-Pat. 666394 [1937]).

<sup>23)</sup> F. Sachs, B. **33**, 964 [1900]; Schmp. 167°; die Substanz war von ihm aus Malonitril mit Nitroso-dimethylanilin erhalten worden.

<sup>24)</sup> B. **70**, 541 [1937]. Die aus  $\omega$ -Anilinoformyl-phenacyl-pyridinium-enolbetain erhaltene Substanz vom Schmp. 231–234° hat sich als Diphenylharnstoff (Schmp. 235°) erwiesen, entstanden aus Phenylisocyanat und abgespaltenem Anilin.

äther, löslich in heißem Benzol, leicht in kaltem Aceton, in heißem Anilin mit hellgelber Farbe, die alsbald in Grün umschlägt. Aus 10 Tln. Essigester kommen polyederartige Krystalle (VII, S. 53) vom Schmp. 98–102° (Zers. unter Schwarzfärbung), die keinen Geschmack besitzen. Beim Aufbewahren beginnt nach 7 Tagen langsam Zersetzung unter Entwicklung von Blausäure-Geruch. Die Substanz färbt die Lösung von Pikrylchlorid in Chloroform langsam bleibend rotviolett, die von Chloranil in Chloroform sogleich tiefgrün. Mit heißer, starker Natronlauge tritt Violettfärbung und Geruch nach Ammoniak, nicht nach Pyridin auf; wird mit Nitrobenzaldehyden in Alkohol schnell tiefgrün, auf Zusatz von wenig Alkohol tief rotbraun. Kein Verlust bei 20°.

$C_8H_7N_3$  (145.2) Ber. C 66.20 H 4.86 N 28.95 Gef. C 66.26 H 5.12 N 28.59.

Die Wasserstoff-Aufnahme bei der katalytischen Hydrierung mit Platin in Wasser beträgt 6.2 Mol.

Aus der Mutterlauge fällt Pikrinsäure mehr als 3 g Pikrat; aus 14 Tln. 50-proz. Alkohol gebogene Nadeln vom Schmp. 237–240°, die Molekül-Verbindung von Pyridinpikrat + Natriumpikrat<sup>25)</sup>. Diese ist in kaltem Aceton gut löslich; auch Natriumpikrat selbst ist darin schon kalt leicht löslich.

„Rotes Anil“ aus dem Dicyanid VII: Es wurde in üblicher Weise mit Nitroso-aryl + Natriumcyanid in wäbr. Aceton bei 0° gewonnen. Nach dem Fällen mit Wasser gebogene Nadeln, die aus Essigester + Benzin, dann aus Alkohol umgelöst wurden. Violettbraune Oxel vom Schmp. 157–159°; Misch-Schmp. mit dem *p*-Dimethylaminoxid des Oxomalonsäure-dinitrils 157–159°.

$C_{11}H_{10}N_4$  (198.2) Ber. C 66.65 H 5.08 N 28.27 Gef. C 66.26 H 5.39 N 28.31.

Beim Verreiben mit höchstkonzentrierter Zinkchlorid-Lösung wird das Anil tiefblau, beim vorsichtigen Verdünnen prachtvoll violett; diese Reaktion ist allen „roten Anilen“<sup>14)</sup> eigen.

Ringschließung zum Cyanmethylpyridiniumsalz IIIa: 0.3 g frisch bereitetes Dicyanid VII löst man in 4 ccm kaltem Eisessig und läßt 2 Stdn. bei 25° stehen; der Eisessig wird i. Vak.-Exsiccator über Kaliumhydroxyd entfernt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Man filtriert von etwas Harz, gibt 2 ccm  $nHClO_4$  hinzu, filtriert von einigen Flocken mit Tierkohle ab und engt i. Vak. auf wenige ccm ein; bei 0° krystallisieren etwa 0.12 g Blättchen, die, mit Alkohol digeriert, den Schmp. 124–125° zeigen; Misch-Schmp. mit Cyanmethylpyridinium-perchlorat 124–125°. Pikrylchlorid-Reaktion: tief violettrotes Chloroform; Chloranil-Reaktion: die wäbr. Phase wird tief braunviolett.

Xanthogenat des Methylen-bis-pyridiniumbromids: 2 g des Bromids I in 6 ccm Wasser werden mit 2 g Kaliumxanthogenat in 4 ccm Wasser versetzt; die orangefarbene Lösung läßt bei 0° nach 20 Min. 1.5 g schmale, tiefgelbe Prismen vom Schmp. 51–52° auskrystallisieren. Schmelze farblos. Beim Aufbewahren im Röhrchen ist die Substanz nach 1–5 Stdn. unter Umschlag der Farbe nach Hellgelb flüssig geworden und riecht nun intensiv, besonders nach Pyridin. Im Exsiccator über Schwefelsäure kommen strahlenförmige, kaum gelbe Krystalle des Methylen-bis-xanthogenats vom Schmp. 37°. Sofort erhält man das Sekundärprodukt, wenn man die tiefgelben Prismen in Chloroform löst und das Lösungsmittel abdunstet; auch Aceton führt die Umwandlung recht schnell herbei, weniger rasch Benzol. Kein Verlust bei 20°.

$C_7H_{12}O_2S_4$  (256.4) Ber. C 32.79 H 4.72 S 50.02 Gef. C 32.59 H 4.73 S 50.10.

Mit Schwermetallsalzen, wie Kupferacetat oder Kobaltacetat in Eisessig, entstehen häufig gut krystallisierte Verbindungen, die jedenfalls Molekül-Verbindungen sind, denn mit Wasser zerfallen sie in die Komponenten. Andere Pyridiniumsalze verhalten sich ebenso; so gibt Benzyl-pyridiniumsalz mit Kobaltnitrat in Eisessig dunkelblaue, quadratische Blättchen, Äthylen-bis-pyridiniumsalz mit Eisen(III)-chlorid braungelbe Rautenblätter. In Dioxan gibt das Methylen-bis-pyridiniumbromid mit Kobalt(II)-Salz einen prachtvoll blauen Niederschlag.

<sup>25)</sup> F. Krollpfeiffer u. E. Braun, B. 69, 2524 [1936].