

Bromid: Aus Methanol, Äthanol und Äthanol + Äther wachsartige, hygroskopische, farblose Blättchen; Schmp. 124–126° (Zers.). In kaltem Wasser, Methanol und Äthanol sehr gut, in warmem Aceton gut, in Äther nicht löslich.

$C_{10}H_{22}O_2NBr$ (268.2) Ber. C 44.78 H 8.27 N 5.22 Gef. C 45.06 H 7.99 N 5.01.

Jodid: Aus Äthanol und Äthanol + Äther zarte, büschelförmig verwachsene, farblose Prismen. Aus Wasser derbe, sternförmig verwachsene, sechseckige, farblose Prismen. Bei 146° Schmelze unter Gelbfärbung und Aufschäumen. In kaltem Wasser gut, in kaltem Methanol und Äthanol sehr gut, in warmem Aceton gut, in Äther nicht löslich.

$C_{10}H_{22}O_2NJ$ (315.2) Ber. C 38.10 H 7.04 N 4.44 Gef. C 38.29 H 7.33 N 4.62.

Chloraurat: Aus warmem Äthanol beim Abkühlen unregelmäßige goldgelbe Blättchen. Bei 83° klare goldgelbe Schmelze. In kaltem Wasser sehr schwer, in Äthanol wenig, in Aceton leicht, in Äther nicht löslich.

$[C_{10}H_{22}O_2N]AuCl_4$ (527.3) Ber. Au 37.40 Gef. Au 37.49.

Chloroplatinat: Aus warmer verd. Salzsäure kleine Kristalle, die als Kern einen Würfel haben, auf dessen Flächen je ein 4seitiges Prisma sitzt. Bei 220° Schmelze unter Dunkelfärbung und Aufschäumen. In Wasser schwer, in Äthanol sehr schwer, in Aceton und in Äther nicht löslich.

$[C_{10}H_{22}O_2N]_2PtCl_6$ (742.5) Ber. Pt 26.29 Gef. Pt 26.55.

Reineckat: Aus 50° warmem Wasser beim Abkühlen purpurfarbene Blättchen. Bei langsamem Erhitzen unter Violettfärbung bei etwa 139° Sintern und bei 265° Zersetzung. Im heißen Bad von 151° zähe violette Schmelze. In Wasser sehr schwer, in Äthanol schwer, in Aceton leicht, in Äther nicht löslich.

$[C_{10}H_{22}O_2N]C_4H_6N_6S_4Cr$ (506.7) Ber. N 19.35 Gef. N 19.35.

20. Fritz Kröhnke, Hans Schmeiss und Wolfgang Gottstein: Über Enolbetaine, VIII. Mitteil.*): Umsetzungen mit Benzyl- und Cinnamylhalogeniden zu Phenäthyl- und Homocinnamyl-pyridiniumsalzen

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

(Eingegangen am 8. August 1950)

Phenacyl-pyridiniumsalze bzw. die Enolbetaine daraus kondensieren sich mit Benzyl- und Cinnamylhalogeniden in alkoholisch-alkalischer Lösung bei 20° in guter Ausbeute unter Abspaltung von Benzoesäure zu β -Phenäthyl- bzw. Homocinnamyl-pyridinium-Verbindungen. Das Verfahren ist als Darstellungsmethode für Phenäthyl-pyridiniumsalze geeignet, für die eine Farbreaktion angegeben wird.

Den in den früheren Mitteilungen beschriebenen zahlreichen Umsetzungen der „Methin-enolbetaine“ (II), insbesondere denen mit Säurechloriden, können wir nun solche mit reaktionsfähigen Alkylhalogeniden anreihen. Bei der grundsätzlichen Vergleichbarkeit der Methin-enolbetaine mit Acetessigestern und β -Diketonen¹⁾ in alkalischer Lösung waren solche Umsetzungen aussichtsreich, aber die Bedingungen der Kondensation mußten anders gewählt werden. Als Kondensationsmittel war eine basische Substanz erforderlich, die genügend wirksam ist, ohne aber eine Verseifung des Benzylhalogenids oder eine nennenswerte Spaltung des nichtumgesetzten Phenacyl-pyridiniumsalzes zu be-

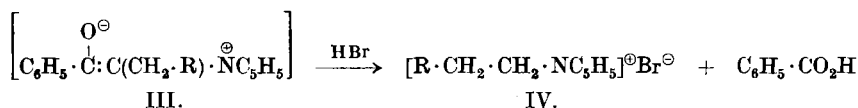
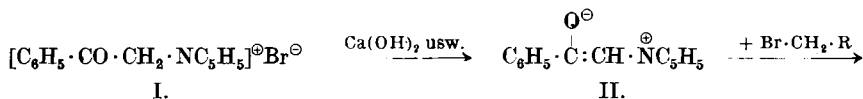
*) VII. Mitteil.: F. Kröhnke u. H. Schmeiss, B. 70, 1728 [1937].

¹⁾ B. 70, 867 [1937].

wirken. Denn durch diese Spaltung entstehen Alkyl-(Methyl-)pyridiniumsalze, die zwar grundsätzlich auch ein reaktionsfähiges Methyl haben, wie die Kondensation mit Aldehyden gezeigt hat²⁾, aber mit Benzylhalogeniden höchstens überaus langsam sich umsetzen. Magnesiumoxyd und Natriumacetat erwiesen sich als zu schwach. Mit Alkalihydroxyd wiederum trat zu schnelle Säurespaltung ein. Recht gut bewährte sich die Aufschlammung von käuflichem oder auch von frisch gefälltem Calciumhydroxyd³⁾ in 80-proz. Alkohol. Später hat sich auch Barythydrat in Methanol als sehr geeignet erwiesen.

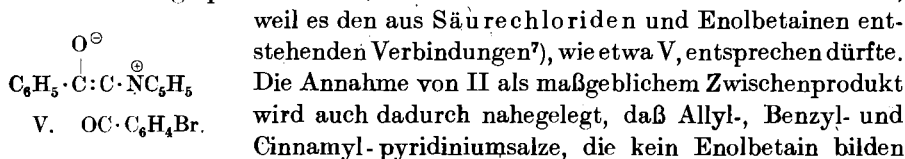
Wir konnten so Kondensationen von Benzyl- und Cinnamylhalogeniden mit Phenacyl-pyridiniumbromid (I) durchführen und erhielten Ausbeuten an β -Phenäthyl- bzw. Homocinnamyl-pyridinium-Verbindungen von meist 60 bis 70%, manchmal von über 90% d. Theorie. Das Ende der bei Zimmertemperatur durchgeführten Reaktion ließ sich mit Hilfe der „Pikrylchlorid-Reaktion“⁴⁾ erkennen; sobald sie negativ war, was je nachdem $\frac{1}{2}$ bis 7 Stdn. dauerte, wurde aufgearbeitet.

Die chemischen Vorgänge bei der neuen Synthese werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



(R = subst. Phenyl- oder Styryl-Rest)

Das Phenacyl-pyridiniumbromid (I) geht durch Alkali in das Enolbetain⁵⁾ II über, dessen mesomere Carbeniat-Zwitter-Ionen-Formel hier der Übersichtlichkeit halber fortgelassen wurde. Einwirkung von Benzylhalogenid führt zum nicht isolierten Zwischenprodukt III, das nach früheren Feststellungen⁶⁾ äußerst rasch gespalten werden muß. Es wird hier als Enolbetain formuliert,



wird auch dadurch nahegelegt, daß Allyl-, Benzyl- und Cinnamyl-pyridiniumsalze, die kein Enolbetain bilden können, trotz ihrer reaktionsfähigen Methylengruppe nicht mit Benzylhalogeniden reagieren. Aus III wird schließlich spontan der Benzoyl-Rest abgespalten, so daß benzoesaures Salz und Phenäthyl-pyridiniumsalz IV entstehen.

²⁾ B. 66, 607 [1933], 67, 665 [1934].

³⁾ Vergl. H. Schmeiss, Dissertat. Univ. Berlin, 1939, S. 11 usw. u. S. 28/30.

⁴⁾ F. Kröhnke, B. 68, 1177 [1935]; F. Kröhnke u. H. Schmeiss, B. 70, 1728 [1937].

⁵⁾ Der Name „Enol-Betain“ findet sich zum ersten Mal in der Literatur in B. 68, 1177 [1935]. ⁶⁾ F. Kröhnke u. W. Heffe, B. 70, 865 [1937], Beispiel Nr. 33.

⁷⁾ B. 70, 1114 [1937].

Man erhält durch diese Synthese also allgemein aus Phenacyl-pyridiniumbromid (I) mit Benzylhalogeniden β -Phenäthyl-pyridiniumsalze (IV), mit Cinnamylhalogenid aber Homocinnamyl-pyridiniumsalze. Statt des Phenacyl-pyridiniumbromids kann man auch entsprechend gebaute andere Salze verwenden, so etwa das β -Naphthacyl-pyridiniumbromid. Wegen der sehr verschiedenen Geschwindigkeit der „Säurespaltung“ solcher Verbindungen⁸⁾ werden die Erfolge von Fall zu Fall verschieden sein.

Die Synthese hat ein gewisses praktisches Interesse. Zwar wird β -Phenäthyl-pyridiniumbromid selbst⁹⁾ leichter unmittelbar aus β -Phenäthylbromid und tertiärer Base gewonnen. Substituierte β -Phenäthylhalogenide aber sind schwerer zugänglich als die entsprechenden Benzylhalogenide, und ein großer Teil von denen, die den hier beschriebenen Salzen zugrunde liegen, sind bisher noch nicht dargestellt worden. Auch ist die lohnende Gewinnung von Phenäthyl-pyridiniumsalzen durch Reduktion von Phenacyl-pyridinium-Verbindungen nicht möglich, da sie entweder bei den Pyridinium-äthanolen stehen bleibt, die übrigens auf diese Weise auch nur in schlechter Ausbeute entstehen¹⁰⁾, oder aber „Säurespaltung“⁸⁾, Emdespaltung, Reduktion des Pyridin-Ringes¹¹⁾ und andere Reaktionen bevorzugt eintreten.

Es haben sich erwartungsgemäß die Benzylbromide als reaktionsfähiger erwiesen als die Chloride. Ortho-substituierte Benzylhalogenide reagierten häufig langsamer; mit *o*-Nitro-benzyl- und 2,4-Dinitro-benzylbromid ließen sich keine Kondensationen bewirken. Ebensowenig traten einfache Alkylhalogenide in Reaktion. Ferner gelang es uns nicht, zwischen Benzyl-pyridiniumsalzen und Benzylhalogeniden eine Umsetzung zu bewirken (s. oben).

Das Prinzip der hier zu einer Synthese von β -Phenäthyl-pyridiniumsalzen ausgebauten Spaltung ist schon früher¹²⁾ an einem Beispiel beschrieben worden: Das aus Brombenzylaceton und Pyridin erhaltene Salz VI war mit alkoholischer Natronlauge in *N*- $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_5 \cdot \text{Br}$ β -Phenäthyl-pyridiniumsalz und Essigsäure gespalten worden. Man kann also grundsätzlich auch von (subst.) Brombenzyl-acetonen oder ähnlichen Verbindungen ausgehen, um zu (subst.) β -Phenäthyl-pyridiniumsalzen zu gelangen.

Die Isolierung der entstehenden Salze als Bromide war manchmal verlustreich wegen der reichlich mitentstehenden anorganischen Salze. Sie wurden daher häufig als Perchlorate gefällt. In vielen Fällen gelang die Abtrennung sehr glatt durch Fällung des Reaktionsproduktes als in Wasser sehr schwer lösliches Perbromid. Diese Perbromide lösen sich nämlich sehr leicht in kaltem Aceton, mit dem sie von selbst oder nach Belichten mit der UV-Lampe oder beim Erwärmen reagieren nach der Gleichung:



⁸⁾ F. Kröhnke, B. **66**, 604 [1933]; F. Kröhnke u. W. Heffe, B. **70**, 864 [1937].

⁹⁾ F. Kröhnke, B. **67**, 666 [1934]; S. Sugawara u. N. Sugimoto, B. **72**, 977 [1939].

¹⁰⁾ F. Kröhnke, B. **67**, 657 [1934]; neuerdings haben B. Riegel u. H. Wittcoff, Journ. Amer. chem. Soc. **68**, 1805 [1946], die Ausbeuten bei der katalyt. Hydrierung durch Verwendung sehr hoher H_2 -Drucke etwas zugunsten der Pyridinium-äthanole verschieben können.

¹¹⁾ Vergl. z. B. P. Rabe u. W. Schneider, A. **365**, 377 [1909].

¹²⁾ F. Kröhnke, B. **66**, 606, 609 [1933].

Die Bromide fallen dabei in sehr reinem Zustand aus. Über die Perbromide kann man übrigens häufig organ. substituierte Perchlorate in die soviel leichter löslichen Bromide überführen, wenn man ihre wäßrige Lösung mit einem Überschuß von Natriumbromid, dann mit Bromwasser versetzt und weiter wie eben erwähnt verfährt.

Für β -Phenäthyl-pyridiniumsalze hat sich eine charakteristische*) und recht empfindliche Farbreaktion auffinden lassen: versetzt man ihre wäßrige Lösung mit wenig *p*-Nitro-benzylcyanid in Chloroform und schüttelt dann mit etwas Natronlauge, so hinterläßt das Chloroform einen violetten, veränderlichen Rückstand (Versuch auf dem Uhrglas). Diese Farbreaktion kann man übrigens dadurch empfindlicher machen, daß man noch Nitro- oder Dinisrobenzol hinzufügt: es entsteht dann eine sehr empfindlich violette Färbung des Chloroforms, die nach einigem Stehen in Braun übergeht.

Nach dem neuen Verfahren sind die folgenden β -Phenäthyl- und Homocinnamyl-pyridiniumsalze dargestellt worden, die zumeist bisher nicht bekannt waren:

	Perchlorat	Bromid
	(Ausbeute in %)	
β -Phenäthyl-pyridinium-Salz	86	67
<i>m</i> -Nitro- β -phenäthyl-pyridinium-Salz	61	50
<i>p</i> -Nitro- " " "	70	—
<i>m</i> -Chlor- " " "	71	45
<i>p</i> -Chlor- " " "	63	—
<i>o</i> -Brom- " " "	60	—
<i>p</i> -Brom- " " "	72	—
<i>o</i> -Jod- " " "	28	—
<i>p</i> -Jod- " " "	80	50
2,6-Dichlor- " " "	95	87
<i>p</i> -Cyan- " " "	51	—
3-Methyl- " " "	68	—
3,4-Dimethoxy- " " "	37	—
Homocinnamyl-pyridinium-Salz	92	—
β -Naphthäthyl- " " "	67	—

Sämtliche Salze wurden außerdem durch ihre Pikrate und teilweise durch die in kaltem Wasser ebenfalls recht schwer löslichen Fluoborate (IV; BF₄ statt Br) charakterisiert.

Wir sind mit Versuchen beschäftigt, auch kompliziertere Alkylhalogenide heranzuziehen, die genügend gelockerte Halogenatome haben¹³⁾.

Die benötigten Benzylhalogenide wurden durch Bromzugabe zu den Lösungen der Toluole, meistens in heißem Tetrachlorkohlenstoff und unter Bestrahlung mit einer 300-Watt-UV-Lampe dargestellt.

Den Herren Karl Jäckle, Adolf Rastetter und Horst Schikorra danken wir für ihre Hilfe bei der Darstellung der Präparate.

Beschreibung der Versuche

Allgemeine Darstellung der Kondensationsprodukte. a) mit käuflichem Calciumhydroxyd: 1 g Phenacyl-pyridiniumsalz und die gleiche Gewichtsmenge Calciumhydroxyd werden mit der etwa 2 Mol. entsprechenden Menge an (subst.) Benzylbromid in 20 ccm 80-proz. Alkohol bis zum Verschwinden der „Pikrylchlorid-Reaktion“¹⁴⁾ (im fol-

*) Anm. b. d. Korrektur (31. 10. 1950): Eine gleiche Farbreaktion zeigt, wie inzwischen gefunden wurde, auch das Cinnamyl-pyridiniumbromid.

¹³⁾ Über Versuche mit ω -Brom-acetophenon vergl. H. Schmeiss, Dissertat. Univ. Berlin, 1939, S. 12–16.

genden als P.R. bezeichnet) bei 20° auf der Maschine geschüttelt. Danach wird abgesaugt, mit Wasser versetzt und zweimal alkalisch, einmal nach Ansäuern mit Bromwasserstoffsäure ausgeäthert. Nach Klären mit Tierkohle wird i. Vak. stark eingengt. Es läßt sich dann entweder das Bromid unmittelbar gewinnen oder es wird das Perchlorat gefällt. Gelegentlich wird nach dem Ausäthern mit Bromwasser das Perbromid kristallisiert abgeschieden und dieses in Aceton gelöst, worin es, allenfalls nach Erwärmen oder Belichten, unter Abscheidung des kristallinen Bromids reagiert.

b) Mit Baryt in Methanol: Die gleichen Substanzmengen wie unter a) in 20 ccm 80-proz. Alkohol + 4 ccm Aceton werden bei 20° unter mechanischem Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1.2 g Barythydrat ($\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{ aq.}$), in 15 ccm. Methanol gelöst, versetzt. Nach dem Ende der Reaktion (P.R. negativ) wird angesäuert, eingengt, mit Äther und Wasser geschüttelt und die wäßr. Lösung wie oben behandelt.

β -Phenäthyl-pyridinium-perchlorat aus Phenacyl-pyridinium-bromid und Benzylbromid nach Verf. a) dargestellt: Die P.R. ist nach 1½ Stdn. negativ. Erhalten 1.19 g Perchlorat¹⁴⁾ = 86% d. Theorie; Schmp. aus 8–10 Tln. Wasser 138–139°. Das Bromid entsteht in einer Ausbeute von 67% d. Theorie.

Pikrat: Drusen von Prismen aus 250 Tln. Wasser; Schmp. 149–151.5°.

Fluoborat: Aus wenig Wasser und aus Alkohol verwachsene, sechseckige Tafeln vom Schmp. 115–116°. Kein Verlust beim Trocknen bei 60°; leicht löslich in kaltem Aceton. $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}]\text{BF}_4$ (271.0) Ber. N 5.17 Gef. N 5.07.

p-Nitro-benzylbromid wurde zunächst nach der Vorschrift in „Org. Syntheses“¹⁵⁾ dargestellt. Durch Zusatz von 4 g Quecksilber + 1 ccm Wasser zum Ansatz mit 80 g *p*-Nitro-toluol, bei sonst gleicher Arbeitsweise wie dort, Eingießen der Reaktionsmasse in Wasser und Aufnehmen des Rückstandes in 240 ccm heißem Alkohol erhält man aus diesem bei 0° 80% d. Th. an bereits recht reinem *p*-Nitro-benzylbromid. Man kristallisiert am besten aus 5 Tln. Alkohol um, dem man nach dem Filtrieren mit Tierkohle etwas Wasser zusetzt; Schmp. 97.5–99°. Nach der Bromierung des *p*-Nitro-toluols mit 2 Mol. Brom unter sonst gleichen Bedingungen war noch reichlich *p*-Nitro-benzylbromid vorhanden, das als Pyridiniumsalz abgetrennt wurde. Aus der Mutterlauge davon wurde das *p*-Nitro-benzalbromid abgeschieden; Schmp. aus Ligroin 81°.

β -[*p*-Nitro-phenyl]-äthyl-pyridinium-perchlorat wurde nach Verfahren a) dargestellt. Die P.R. ist schon nach 1-stdg. Schütteln negativ; Ausb. 70% d. Th.¹⁶⁾. Blättchen aus 15–20 Tln. Wasser vom Schmp. 135–136°; beim Trocknen bei 60° kein Verlust. Ausb. nach Verfahren b): 52%; es entstand außerdem reichlich Harz.

$[\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2]\text{ClO}_4$ (328.7) Ber. C 47.50 H 3.99 N 8.52 Ge. C 47.45 H 4.22 N 8.77.

Das Bromid bildet aus Alkohol + Äther Blättchen vom Schmp. 180°; sie zeigen keinen Verlust beim Trocknen bei 60°.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ (309.1) Ber. Br 25.85 Gef. Br 25.47 (titr.).

Pikrat: Verwachsene Blättchen vom Schmp. 151–152°.

m-Nitro-benzylbromid¹⁷⁾: 80 g *m*-Nitro-toluol im Dreihalskolben versetzt man unter mechan. Rühren bei 165° tropfenweise mit 31 ccm Brom (1 Mol.), das nach etwa 8–9 Stdn. verbraucht ist. Danach wird in Wasser eingegossen, das abgeschiedene Öl in wenig Alkohol aufgenommen; bei 0° kristallisieren 99 g (78.5% d. Th.) rohes *m*-Nitro-benzylbromid, das noch etwas Nitrotoluol und *m*-Nitro-benzalbromid enthält. Die Mutterlauge gibt nach Aufkochen mit 10 ccm Pyridin schließlich 14 g Pyridiniumsalz (8.5% d. Th.). *m*-Nitro-benzylbromid bildet aus Alkohol sechseckige Schildchen vom Schmp. 59–60°.

¹⁴⁾ B. 66, 609 [1933]; Schmp. 140–141°; B. 67, 666 [1924].

¹⁵⁾ Org. Synth., Coll. Vol. II, 443 [1943].

¹⁶⁾ β -[*p*-Nitro-phenyl]-äthylchlorid und -bromid sind in 50-proz. Ausb. aus β -Phenäthylchlorid (bzw. -bromid) und Salpetersäure (d 1.5) bei –70° zugänglich (H. Sobotka, B. 62, 2191 [1929]); K. H. Slotta u. W. Altner, B. 64, 1510 [1931]; bei bis + 10°.

¹⁷⁾ M. Sprung, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1640 [1930]; aus dem betr. subst. Benzylalkohol mit SOCl_2 ; J. W. Baker, Journ. chem. Soc. London 1936, 1448.

m-Nitro-benzalbromid wird aus der Mutterlauge nach Kochen mit Pyridin, dann Eingießen in verd. Säure, Ausäthern usw. gewonnen; es bildet keilförmige Prismen, die zur Analyse aus Benzin unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert werden; Schmp. 104–105°. Kein Verlust beim Trocknen bei 20°.

$C_7H_5O_2NBr_2$ (294.9) Ber. N 4.75 Br 54.24 Gef. N 4.73 Br 54.40.

β -[*m*-Nitro-phenyl]-äthyl-pyridinium-perchlorat wurde nach Verfahren b) dargestellt. Die P.R. ist nach $3\frac{1}{2}$ Stdn. negativ; Ausb. 0.73 g = 61% d.Theorie. Aus 30–35 Tln. Wasser sechseckige Tafeln vom Schmp. 193–194°; Verlust beim Trocknen bei 60° 1%.

$[C_{13}H_{13}O_2N_2]ClO_4$ (328.7) Ber. C 47.50 H 3.99 N 8.52 Gef. C 46.93 H 4.11 N 8.45.

Das Bromid wird nach Verfahren b) über das Perbromid gewonnen; Ausb. 50% d.Theorie. Aus Alkohol + etwas Äther rhomb. Blättchen vom Schmp. 192°; kein Verlust beim Trocknen bei 60°.

$C_{13}H_{13}O_2N_2Br$ (309.1) Ber. C 50.50 H 4.24 Gef. C 50.51 H 4.30.

Pikrat: Lange Nadeln vom Schmp. 155–156°.

m-Chlor-benzylbromid¹⁷⁾ vom Schmp. 17.5° wird in guter Ausbeute aus 100 g *m*-Chlor-toluol mit 42 ccm Brom (1 Mol.) bei 145° unter mechanischem Rühren erhalten.

β -[*m*-Chlor-phenyl]-äthyl-pyridinium-perchlorat wird nach Verfahren a) oder b) dargestellt. Nach $4\frac{1}{2}$ Stdn. wird aufgearbeitet; Ausb. 0.78 g = 71% d.Theorie. Aus 13 Tln. Wasser schmale, flache Prismen vom Schmp. 110–112.5°; kein Verlust beim Trocknen bei 60°.

Das Bromid entsteht nach Verfahren b) in einer Ausbeute von 45% d.Th.; es läßt sich auch aus dem Perchlorat über das zunächst gelbe, dann rote Perbromid in 72% d.Th., bez. auf das Perchlorat, gewinnen. Aus 10–15 Tln. Alkohol + Äther Prismen vom Schmp. 178–179°, die unter dem Mikroskop und Nicolschem Prisma ein prächtiges Farbenspiel zeigen; kein Verlust beim Trocknen bei 60°.

$[C_{13}H_{13}NCl]Br$ (298.6) Ber. C 52.25 H 4.39 N 4.69 Gef. C 52.45 H 4.48 N 4.58.

Pikrat: Verwachsene, rechteckige Blättchen vom Schmp. 126–128°.

Fluoborat: Aus Wasser oder Alkohol große Blättchen vom Schmp. 107–108°; kein Verlust beim Trocknen bei 60°.

β -[*p*-Chlor-phenyl]-äthyl-pyridinium-perchlorat wird nach Verfahren a) mit *p*-Chlor-benzylbromid¹⁸⁾ in einer Ausbeute von 63% d.Th. erhalten¹⁹⁾. Feine Nadeln aus Wasser vom Schmp. 132–133°, die in kaltem Chloroform beträchtlich löslich sind. Kein Verlust beim Trocknen bei 60°.

$[C_{13}H_{13}NCl]ClC_4$ (318.1) Ber. C 49.06 H 4.12 N 4.41 Cl 22.30

Gef. C 49.06 H 4.31 N 4.67 Cl 22.25.

Bromid: Nadeln aus Alkohol vom Schmp. 149–151°.

$[C_{13}H_{13}NCl]Br$ (298.6) Ber. Br 26.77 Gef. Br 26.66.

Pikrat: Lange Prismen vom Schmp. 128–129°, vorher sinternd.

β -[*o*-Brom-phenyl]-äthyl-pyridinium-perchlorat wurde nach Verfahren b) aus *o*-Brom-benzylbromid²⁰⁾ dargestellt; Ausb. nach 5 Stdn. 0.77 g = 60% d.Theorie. Aus Aceton + Äther oder aus Alkohol rhomb. Blättchen vom Schmp. 176°; kein Verlust beim Trocknen bei 60°.

$[C_{13}H_{13}NBr]ClO_4$ (362.6) Ber. C 43.06 H 3.61 N 3.86 Gef. C 42.95 H 3.79 N 3.92.

Pikrat: Rhomb. Blättchen vom Schmp. 134–135°.

β -[*p*-Brom-phenyl]-äthyl-pyridinium-perchlorat wurde nach Verfahren a) mit *p*-Brom-benzylbromid (Schmp. 62°²¹⁾ erhalten; Ausb. 47%¹⁹⁾, nach Verfahren b)

¹⁸⁾ B. 83, 43 [1950].

¹⁹⁾ β -[*p*-Chlor-phenyl]-äthylchlorid wird aus dem *p*-Amino-phenäthylalkohol durch Diazotieren usw. gewonnen, ebenso die *p*-Brom- und die *p*-Jod-Verbindung (G. Baddeley u. G. M. Bennet, Journ. chem. Soc. London 1935, 1819 usw.).

²⁰⁾ J. B. Shoesmith u. R. H. Slater, Journ. chem. Soc. London 1926, 214.

²¹⁾ H. A. Sloviter, Journ. Amer. chem. Soc. 71, 3361 [1949].

nach 2 Stdn.: 72% d.Th. Aus 20 Tln. Wasser große, rechteckige Tafeln vom Schmp. 130–132°. Kein Verlust beim Trocknen bei 60°.

$[C_{13}H_{13}NBr]ClO_4$ (362.6) Ber. C 43.06 H 3.61 N 3.86

Gef. C 43.15 H 3.73 N 3.80.

Aus dem Perchlorat wird in wäßr. Lösung mit 3 Gew.-Tln. Natriumbromid und Bromwasser (Überschuß) das Bromid-Perbromid erhalten, das, mit Aceton erwärmt, das Bromidhydrat vom Schmp. 83–84° gibt; Blättchen aus Alkohol + Äther.

$[C_{13}H_{13}NBr]Br + H_2O$ (361.1) Ber. N 3.88 Gef. N 3.81.

Pikrat: Derbe Rhomboeder vom Schmp. 142–143°.

β -[*o*-Jod-phenyl]-äthyl-pyridinium-perchlorat wurde nach Verfahren b) mit *o*-Jod-benzylbromid²²⁾ bereitet; Ausb. 28% d.Th. Aus 20 Tln. Wasser lange, schmale Prismen vom Schmp. 166–167°; kein Verlust beim Trocknen bei 60°.

$[C_{13}H_{13}NJ]ClO_4$ (409.6) Ber. C 38.12 H 3.20 N 3.42 Gef. C 38.32 H 3.23 N 3.58.

Pikrat: Derbe Rhomboeder vom Schmp. 142–143°.

p-Jod-benzylbromid wurde in 70-proz. Ausbeute bei Belichten mit der UV-Lampe erhalten; Schmp. aus Alkohol 79.5–80°²¹⁾.

β -[*p*-Jod-phenyl]-äthyl-pyridinium-perchlorat wurde nach Verfahren a) in einer Ausbeute von 80% d.Th. gewonnen¹⁹⁾. Aus 20 Tln. Wasser große, sechseckige Blättchen vom Schmp. 153–154°.

Das Bromid, nach Verfahren a) erhalten und über das Perbromid isoliert (Ausbeute 50% d.Th.), bildet aus Wasser Tafeln vom Schmp. 182–183°. Verlust beim Trocknen bei 60° 4.3%; ber. für 1 Mol. H_2O 4.4%. Das Hydratwasser wird beim Liegen an der Luft nicht wieder aufgenommen.

$[C_{13}H_{13}NJ]Br + H_2O$ (408.1) Ber. C 38.26 H 3.71 N 3.43

Gef. C 38.34 H 3.75 N 3.39.

Das Pikrat bildet derbe Rhomboeder vom Schmp. 148–149°.

2.6-Dichlor-benzylbromid wurde aus 2.6-Dichlor-toluol ohne UV-Lampe bei 130–170° erhalten. Ausb. 66% d.Th.; Schmp. aus Alkohol 57°²³⁾.

β -[2.6-Dichlor-phenyl]-äthyl-pyridinium-perchlorat wurde nach Verfahren a) in einer Ausbeute von 95% d.Th. in 2–3 Stdn. dargestellt; es bildet rhomb. Blättchen aus Wasser vom Schmp. 252–253° (Zers.).

Ausb. an Bromid nach Verfahren a) 87% d.Theorie. Auch seine Gewinnung aus dem Perchlorat über das Perbromid gelang gut; aus 16 Tln. Alkohol + etwas Äther Spindeln und schmale Tafeln vom Schmp. 253–254° (Zers.); beim Trocknen bei 100° verliert es nicht an Gewicht.

$[C_{13}H_{13}NCl_2]Br$ (333.1) Ber. C 46.87 H 3.63 N 4.21 Gef. C 46.78 H 3.77 N 4.38.

Das Pikrat bildet lange, feine Nadeln vom Schmp. 154.5° nach Sintern.

Fluoborat: Sehr schwer lösliche, zweigförmig verwachsene Blättchen vom Schmp. 244–245°.

β -[*p*-Cyan-phenyl]-äthyl-pyridinium-perchlorat: Die Ausbeute nach Verfahren a) betrug nach 3–4 Stdn. 0.56 g = 50% d.Theorie. Aus 10 Tln. Wasser große, rhomb. Tafeln vom Schmp. 184–185°. Die Substanz zeigte beim Trocknen bei 60° keinen Verlust.

$[C_{14}H_{13}N_2]ClO_4$ (308.7) Ber. C 54.47 H 4.24 N 9.07

Gef. C 54.75 H 4.34 N 8.83 (zweimal aus Wasser).

β -[3-Methyl-phenyl]-äthyl-pyridinium-perchlorat wurde nach Verfahren a) nach 1 Stde. in 78-proz. Ausbeute erhalten. Aus 10 Tln. Wasser schmale, verwachsene Prismen vom Schmp. 127–130°; kein Verlust beim Trocknen bei 60°.

$[C_{14}H_{16}N]ClO_4$ (297.7) Ber. C 56.47 H 5.42 N 4.70 Gef. C 56.67 H 5.89 N 4.76.

Das Pikrat bildet zu Drusen vereinigte Nadeln vom Schmp. 135–137°.

²²⁾ W. S. Rapson u. R. G. Shuttleworth, Journ. chem. Soc. London 1941, 487.

²³⁾ J. B. Shoesmith u. R. H. Slater, Journ. chem. Soc. London 1926, 214; der Schmelzpunkt ist dort mit 45–46° angegeben.

[β -(β -Naphthyl)-äthyl]-pyridinium-perchlorat entstand nach Verfahren b) mit β -Brommethyl-naphthalin²⁴⁾ nach 2 Stdn. mit 67% Ausbeute. Aus 40–50 Tln. Wasser lange, zugespitzte Prismen vom Schmp. 122–123.5°; kein Verlust beim Trocknen bei 60°.

[C₁₇H₁₆N]ClO₄ (333.8) Ber. C 61.17 H 4.83 N 4.20

Gef. C 61.10 H 5.11 N 4.10.

Pikrat: Kleine, rechteckige Blättchen vom Schmp. 186°.

3.4-Dimethoxy-benzylchlorid²⁵⁾: Zu 40 g des entsprechenden Alkohols läßt man 32 cm Thionylchlorid bei 0° unter mechan. Rühren in ½ Stde. tropfen; man rührt noch 1 Stde. weiter und saugt dann in etwa 4 Stdn. bei 15 Torr das überschüss. Thionylchlorid und die Chlorwasserstoffsäure ab, wobei man die Temperatur auf 20° steigen läßt. Danach läßt man die kristallisierte Substanz im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd eine Nacht stehen und destilliert dann im Hochvak. in einem Säbelkolben. Ausb. 50–64% d.Th. an analysenreiner Substanz vom Sdp._{0.5} 118–120°. Statt der Hochvak.-Destillation kann man auch aus Ligroin (Sdp. 70–105°) mit Tierkohle umkristallisieren; Schmp. etwa 50°. Die Substanz färbt sich mit konz. Schwefelsäure himbeerrot²⁵⁾; am nächsten Tage ist die Farbe tiefviolett. Enthält das rohe Produkt noch etwas Chlorwasserstoff oder bildet sich dieser durch zu hohe Temperatur beim Destillieren, so bleibt im Kolben eine mehr oder minder große Menge einer glasharten Substanz zurück, die mit konz. Schwefelsäure die gleiche Farbreaktion (s. oben) und intensiv blaue Lumineszenz zeigt. Es könnte sich um ein Polymerisat der allgem. Formel (CH₃O)₂C₆H₃·CHCl·[(CH₃O)₂C₆H₃·CH]_x·CH₂·C₆H₃(OCH₃)₂ handeln, wobei der vorhandene, bzw. der freiwerdende Chlorwasserstoff den Vorgang katalysiert. Eine Analyse stimmte ganz gut auf diese Formel mit dem Durchschnittswert $x = 3$.

H[C₉H₁₀O₂]₅·Cl (787.3) Ber. C 68.65 H 6.53 Cl 4.50 Gef. C 68.61 H 6.50 Cl 3.85.

β -[3.4-Dimethoxy-phenyl]-äthyl-pyridinium-perchlorat²⁶⁾ wird nach Verfahren a) aus Phenacyl-pyridiniumbromid und 1½ Mol. Dimethoxybenzylchlorid erhalten; die P.R. ist nach 2½ Stdn. negativ. Die wenig gute Ausbeute von 37% d.Th. an Perchlorat wird durch die besonders leichte Verseifbarkeit von Dimethoxybenzylchlorid²⁵⁾ verursacht sein. Aus dem gleichen Grunde ist ein Zusatz von Natriumjodid während des Schüttelns nicht von förderndem Einfluß auf die Reaktion. Aus Wasser kristallisieren kleine Polyeder vom Schmp. 208–209°, die beim Trocknen bei 60° keinen Verlust zeigen.

[C₁₅H₁₈O₂N]ClO₄ (343.7) Ber. C 52.41 H 5.28 N 4.07 Gef. C 52.57 H 5.45 N 4.38.

Bei Verwendung von β -Naphthacyl- statt Phenacyl-pyridiniumbromid war die Ausbeute etwa die gleiche.

Homocinnamyl-pyridinium-perchlorat, wurde nach Verfahren a) mit Cinnamylchlorid in 2 Stdn. in einer Ausbeute von 92% d.Th. erhalten. Aus 33 Tln. Wasser lange, verwachsene, sechseckige Prismen vom Schmp. 98–102°; kein Verlust beim Trocknen bei 60°.

[C₁₅H₁₄N]ClO₄ (309.7) Ber. C 58.16 H 5.21 N 4.52

Gef. C 58.00 H 5.48 N 4.87.

Pikrat: vierseitige Blättchen vom Schmp. 128–130°.

²⁴⁾ S. C. Olivier u. J. Wit, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 57, 90 [1938].

²⁵⁾ H. Decker u. R. Pschorr, B. 37, 3404 [1904]; Schmp. 50–51°.

²⁶⁾ S. Sugawara u. N. Sugimoto beschreiben B. 72, 977 [1939] das entsprechende Bromid.