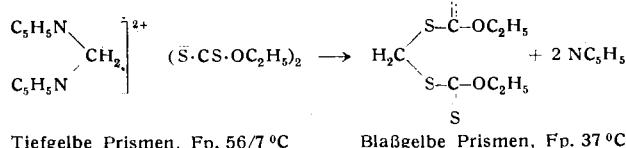
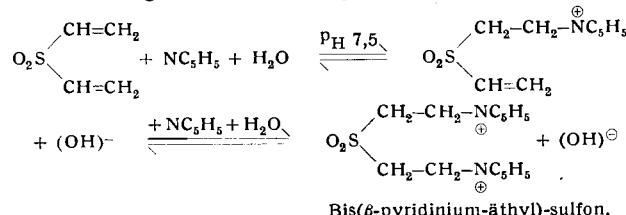


Das Beispiel zeigt zugleich, ebenso wie die von Cook und Mitarbeitern gebrachten (s. oben u. ¹⁰), die besondere Eignung der Betaine zu gerichteten, thermischen Zersetzung.

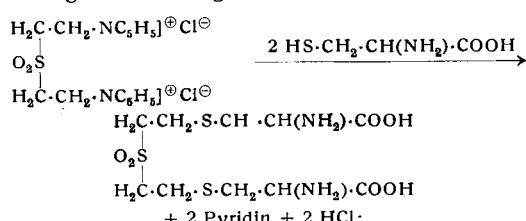
Die Leichtigkeit der Pyridin-Abspaltung aus Pyridiniumsalzen und -betainen hängt von Faktoren ab, die noch nicht systematisch untersucht sind. Als Beispiel einer sich spontan bei gewöhnlicher Temperatur und aus dem kristallisierten Zustand heraus spaltenden Verbindung sei das Methylen-bis-pyridinium-xanthogenat angeführt¹⁶), das einige Stunden nach seiner Bereitung unter Übergang in das Methylen-bis-xanthogenat sich verflüssigt.



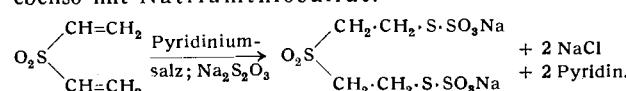
Manche solcher Spaltungsreaktionen sind im Prinzip umkehrbar. Die Beobachtungen darüber sind noch spärlich, doch lassen sich deren zwei aus ganz verschiedenen Gebieten anführen. Die eine betrifft das Divinylsulfon und sein Pyridin-Additionsprodukt, das Stahmann, Golumbic, Stein und Fruton¹⁷⁾ untersuchen. Sie finden die durch die folgenden Formeln repräsentierten Beziehungen:



Viel langsamer reagiert so das Sulfoxid, gar nicht das Sulfid. Infolge des Gleichgewichts lässt das isolierbare Pyridiniumsalz (ebenso die entspr. Salze mit Nicotinamid, Chinolin, Isochinolin, Diäthanolamin und vielen anderen Basen) in wässriger Lösung reaktive Vinyl-Gruppen entstehen und reagiert daher etwa mit Cystein sowie Alanin in Bicarbonat-Lösung, wobei es als eine Art Alkylierungsmittel fungiert:



ebenso mit Natriumthiosulfat:



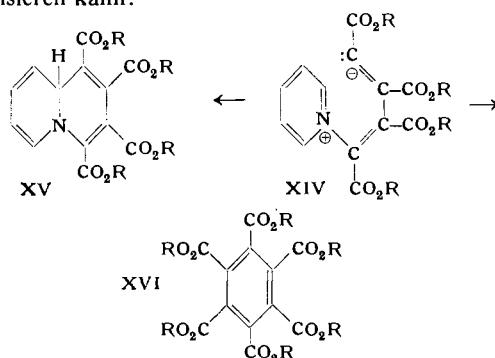
Von hohem Interesse ist die Rolle des Pyridins beim Zusammenwirken philodiner Komponenten und bei deren Polymerisation. O. Diels und Mitarbeiter¹⁸⁾ weisen in zahlreichen, gründlichen Arbeiten nach, daß dabei Pyridiniumsalze (bzw. -betaine) Zwischenprodukte sind. Insbes. entsteht aus Acetylen-dicarbonsäure-ester und Pyridin das labile, rote Pyridinium-C-Betain (XIV) (also ein

¹⁶⁾ F. Kröhnke, Chem. Ber. 83, 56, 60 [1950].

¹⁷⁾ M. A. Stahmann, C. Golumbic, W. H. Stein u. J. S. Fruton, J. org. Chemistry 11, 322ff. [1946]; vgl. auch ebenda 581ff. u. 675f.; 704ff. u. 719f. — Vgl. B. R. Baker u. M. V. Querry, ebenda 15, 417 [1950].

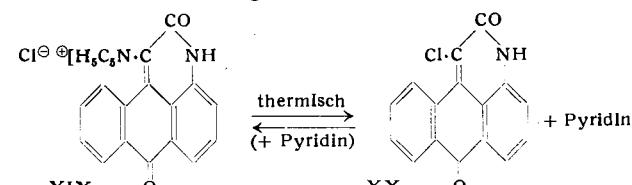
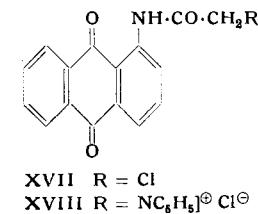
¹⁸⁾ F. Kröhnke, Chem. Ber. 83, 56, 60 [1950].

N-Vinyl-pyridiniumbetain), das sich sowohl zu Chinolizintetracarbonester (XV) wie auch (mit einer dritten Molekel Acetylendicarbonsäure-ester) zu Mellithsäureester (XVI) stabilisieren kann:



Entsprechend reagieren α -Picolin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin und α -Stilbazol; thermisch wird XIV in Oxalsäure, Aconitsäure und Pyridin zersetzt.

Eine andere Reaktion, bei der ebenfalls Pyridin abgespalten und — freilich nach einem offenbar anderen Mechanismus — wieder aufgenommen wird, zugleich eine bemerkenswerte Cyclisierung mit Hilfe einer intermediären Pyridiniumsalz-Bildung, fand Ch. Marschalk auf dem Anthrachinon-Gebiete¹⁹⁾. α -(Chloracetylarnino)-anthrachinon (XVII) gibt ein Pyridiniumsalz (XVIII), das leicht den Ring zum Anthropyridon-Derivat (XIX) schließt (Spuren von Pyridin-hydrochlorid verhindern diesen Ringschluß!). Erhitzt man XIX in Nitrobenzol zum Kochen, so destilliert Pyridin ab und es resultiert das Chlor-3'-pyridon-antron-1,9 (XX); diese Reaktion ist rückläufig.



XX läßt sich mit Natriumhydrosulfit zum Pyridon-antron-1,9 (=CH— statt —CCl—) reduzieren.

VIII.

N-Acyl-pyridiniumsalze

N-Acyl-pyridiniumsalze sind im allgemeinen recht unbeständig, und relativ wenige kennt man in kristallisierter Form, so das p-Nitrobenzoyl-¹) und das Cinnamoyl-pyridiniumchlorid²) (Fp 122/24 °C)^{3, 4)}.

¹⁾ Bull. Soc. chim. France 33, 419 [1923]; ebenda 1952, 952, 955; vgl. Frdl. XII, 105; vgl. E. de Barry Barnett u. J. W. Cook, J. chem. Soc. [London] 1922, 796.

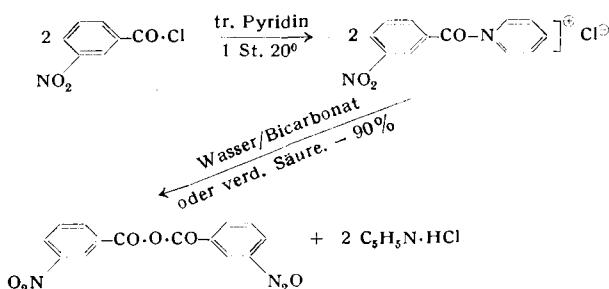
²⁾ V. Prey, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 350, 445, 537 [1942]; 76, 156 [1943]; s. auch ebenda 74, 1219 [1941].

³⁾ H. E. Baumgarten, J. Amer. chem. Soc. 75, 1239/40 [1953].

⁴⁾ S. über N-Acyl-pyridiniumsalze auch B. M. Bogoslawski, Chem. Zbl. 1937 II, 1573; W. v. E. Doering u. W. E. Mc. Ewen, J. Amer. chem. Soc. 73, 2104 [1951]; H. Adkins u. Qu. E. Thompson, ebenda 77, 2242 [1949]; über den Mechanismus der Acylierungsreaktion: W. Hückel, Liebigs Ann. Chem. 540, 283 [1939]; S. J. Lurje, Chem. Abstr. 1949, 4240. — Übersicht über die Reaktionen der Acylpyridiniumsalze mit aliphat. Acyl: N. O. V. Sonntag, Chem. Rev. 52, 294f. [1953].

⁵⁾ G. Minunni, Gazz. chim. ital. 22, II, 113 [1892]; A. Einhorn u. F. Hollandt, Liebigs Ann. Chem. 307, 95 [1898]; E. Wedekind, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2070 [1901]; Liebigs Ann. Chem. 318, 91 [1901]; 323, 246–264 [1902]; W. Theilheimer: Synth. Methods, V, Nr. 206 [1951]; Chem. Abstr. 43, 4240h; W. E. Mc. Ewen, J. Amer. chem. Soc. 74, 3605 [1952]. — Diacylierung von Säureamiden: Qu. E. Thompson, J. Amer. chem. Soc. 73, 5841 [1951]. Aus Säurehalogenid u. tert. Amin können u. U. auch Ketene entstehen: vgl. N. O. V. Sonntag, Chem. Rev. 52, 298 [1953].

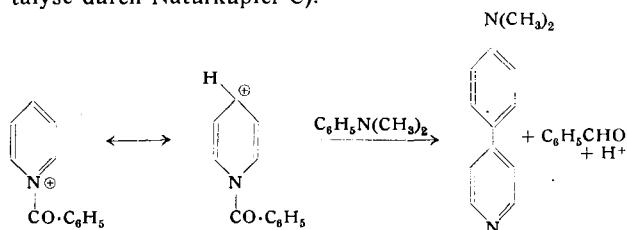
Die N-Acyl-pyridiniumsalze sind starke Acylierungsmittel. Es lassen sich z. B. mit ihrer Hilfe Carbonsäure-anhydride darstellen⁴⁾:



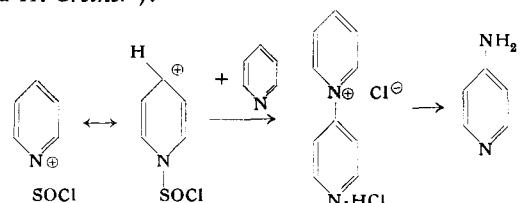
Prinzipiell sind hier freilich auch andere tertiäre Amine verwendbar. Das Cinnamoyl-pyridiniumchlorid gibt mit Phenol den Zimtsäure-phenylester (Ausbeute bis 83%), wobei man sich wohl vorzustellen hat, daß das Phenoxid-Ion der Ketoform an ein elektronenaffines C-Atom des



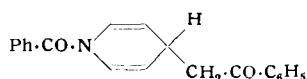
Pyridinium herantritt²⁾. Entsprechend erklären W. v. E. Doering und Mc.Ewen⁵⁾ manche Reaktionen des Benzoyl-pyridiniums. Etwa die schon von E. Koenigs und E. Ruppelt⁶⁾ gefundene Umsetzung zwischen Benzoylchlorid, Pyridin und Dimethylanilin (mit oder ohne Katalyse durch Naturkupfer C).



Es entstehen also γ -(p-Dimethylaminophenyl)-pyridin und Benzaldehyd. Hierher gehört wohl auch die über das γ -Pyridinium-dihydropyridin-dichlorid verlaufende Synthese des γ -Aminopyridins nach E. Koenigs und H. Greiner⁷⁾:



Ein solcher Reaktionsverlauf scheint für N-Acyl-pyridiniumsalze charakteristisch zu sein. Denn auch die von L. Claisen und E. Haase⁸⁾ gefundene Reaktion zwischen Pyridin, Benzoylchlorid und Acetophenon führt (in 4 Monaten bei 20 °C!) wie die genannten amerikanischen Autoren durch die Synthese auf unabhängigem Wege feststellten⁵⁾, zur γ -Phenacyl-dihydropyridin-Verbindung:



⁵⁾ v. Doering, Mc. Ewen, I. c.⁸⁾.

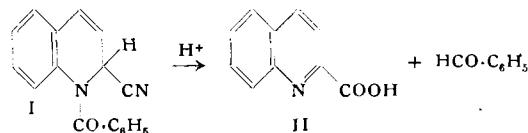
⁶⁾ Liebigs Ann. Chem. 509, 142 [1934].

⁷⁾ Ber. dtsc. chem. Ges. 64, 1049 [1931]. Der Übergang ins Dipyridiniumsalz beruht auf einer Oxydation, möglicherweise durch das Thionylchlorid.

⁸⁾ Ebenda 36, 3674 [1903].

Ebenso wie Acetophenon verhalten sich Cyclohexanon, Propiophenon und jedenfalls auch das von E. Ghigi⁹⁾ herangezogene Acenaphthenon⁵⁾.

Acyl-1,2-dihydrochinaldonitril (I) — eine sog. Reissert-Verbindung¹⁰⁾ — ist Zwischenprodukt bei der Überführung eines Säurechlorids in einen Aldehyd und entsteht z. B., wenn man die Benzollösung eines Säurechlorids zur Mischung von Chinolin (2 Molel) und trockner Blausäure bei -5 °C hinzugibt.



Es wird leicht mit starker Mineralsäure zur Chinaldin-säure (II) und Benzaldehyd hydrolysiert. (I. M. Grossheintz und H. O. L. Fischer¹⁰). Man kann so auch aliphatische Aldehyde darstellen, freilich weniger vorteilhaft. Eine beträchtliche Rolle spielt bei dem Mechanismus dieser Aldehyd-Synthese der Resonanzgewinn aus der Aromatisierung der Dihydrochinolin-Verbindung durch die Spaltungsreaktion¹¹⁾. In der Pyridin-Reihe gelingt die entsprechende Reaktion nicht.

Auf die Besprechung der Arbeiten von W. E. Mc.Ewen¹¹⁾, von N. J. Leonhard¹²⁾ sowie von V. Boekelheide¹³⁾ und deren Mitarbeitern, die man hier anschließen könnte, muß verzichtet werden, weil sie den Rahmen des Themas sprengen würde.

Die in allen diesen Beispielen zutage tretende Fähigkeit der 2- bzw. 4-Stellung von Pyridiniumsalzen, Elektronen aufzunehmen bzw. hydrierbar zu sein¹⁴⁾, erweist sich auch in deren physikalischem Verhalten, insbes. in der Farbe. Pyridinium-, Chinolinium- usw. Salze mit oxydierbaren Anionen, so vor allem Jodide, Rhodanide, Nitrite, Eisen(II)-cyanide und Sulfite, sind farbvertieft, bathochrom, weil das reduzierbare Kation das Valenzelektron zu sich herüberzieht und es dadurch anregbar macht für die Schwingungen des Lichts¹⁵⁾.

V. Prey¹⁾ kann zeigen, daß die meisten Phenoläther durch die Pyridinium-Verbindungen der Säurechloride glatt zerlegt werden, wobei sich die entspr. Phenolester bilden. Bei der Äther-Spaltungsmethode des gleichen Autors mit Pyridin-hydrochlorid handelt es sich um einen spezifischen Effekt von Pyridin-hydrohalogeniden, so daß wohl die Bildung eines intermediären Pyridiniumsalzes in den Mechanismus einbezogen werden muß.

Die oft versuchte¹⁶⁾ Aufspaltung von N-Acyl-pyridiniumsalzen ist P. Pfeiffer und E. Enders¹⁷⁾ kürzlich gelungen, und zwar bei der Einwirkung von Benzoylchlorid (sowie p-Chlor- oder p-Nitro-benzoylchlorid) und

⁹⁾ Gazz. chim. Ital. 76, 352 [1946] u. frühere Arbeiten.

¹⁰⁾ A. Reissert, Ber. dtsc. chem. Ges. 38, 1603, 3415 [1905]; H. Rupe u. Mitarb., Helv. Chim. Acta 20, 209 [1937]; 22, 673, 1241 [1939]; in flüss. SO₂; R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 62, 1626 [1940]; in flüss. HCN + Bzl.; I. M. Grossheintz u. H. O. L. Fischer, ebenda 63, 2021 [1941]; vgl. J. chem. Soc. [London] 1949, 125 (325). Mechanismus W. E. Mc. Ewen u. R. N. Hazlett, J. Amer. chem. Soc. 71, 1949/52 [1949].

¹¹⁾ W. E. Mc. Ewen u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 74, 3665 [1952]; vgl. auch Mc. Ewen, ebenda 71, 1949 [1949].

¹²⁾ Vgl. z. B. N. J. Leonhard u. Mitarb., ebenda 74, 3671 [1952].

¹³⁾ Vgl. V. Boekelheide u. Mitarb., ebenda 72, 2134 [1950]; 74, 660 [1952].

¹⁴⁾ P. Karrer u. Mitarb., Helv. Chim. Acta 21, 223, 1174 [1938]; 29, 1152 [1946] finden im Natriumthionitron, Na₂S₂O₄, ein spezif. Mittel für die Reduktion von gewissen Pyridiniumsalzen zur Dihydro-Stufe; neuerdings sind auch LiAlH₄ und KBH₄ herangezogen worden: J. J. Panouse, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 233, 260 [1951].

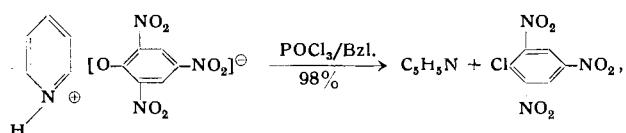
¹⁵⁾ Vgl. F. Kröhnke, diese Ztschr. 64, 401 (1952); Chem. Ber. 83, 35 [1950]; 86, 1132 [1953]; näheres dersmäest in dieser Zeitschrift.

¹⁶⁾ Th. Zincke, Liebigs Ann. Chem. 330, 340, Anm. 16 [1904]; W. König u. R. Bayer, J. prakt. Chem. 83, 327 [1911].

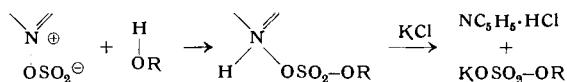
¹⁷⁾ Ber. dtsc. chem. Ges. 84, 313 [1951].

Cumaranon auf Pyridin, wobei das Cumaranon das an sich nicht begünstigte Aufspaltungsprodukt aus dem p-Nitro-benzoyl-pyridiniumchlorid durch Kondensation zu stabilisieren scheint (s. Kapitel IX, Formel V). Dieses Moment verdient bei Versuchen zu neuartigen Pyridinium-Aufspaltungen Beachtung.

Den Acyl-pyridiniumsalzen schließt sich die Pyridinium-N-sulfonsäure von P. Baumgarten¹⁸⁾ an, ein wichtiges Sulfurierungsmittel, das durch starke Natronlauge Aufspaltung des Pyridinium-Kerns erleidet wie etwa das „Zincke-Salz“ (s. Kapitel IX) und das Anlagerungsprodukt von Bromcyan an Pyridin¹⁹⁾. Im Zusammenhang mit den N-Acyl-pyridiniumsalzen sei die Umsetzung des Pyridinpikrats mit POCl_3 (oder COCl_2) in siedendem Benzol erwähnt, die fast quantitativ Pikrylchlorid ergibt und dessen wohl einfachste Darstellung bedeutet²⁰⁾:

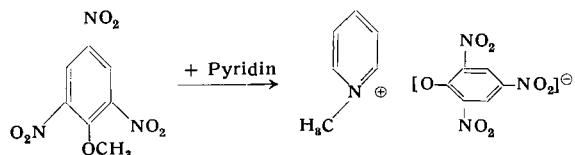


während freie Pikrinsäure mit POCl_3 oder COCl_2 nicht reagiert. Das 3,5-Dinitrophenol gibt auf dem gleichen Wege das 3,5-Dinitro-chlorbenzol. Man kann von der Pyridinium-N-sulfonsäure aus substituierte Pyridiniumsulfate darstellen, die, wie man neuerdings gefunden



hat, das Pyridin leicht gegen die Kationen der verschiedensten Salze austauschen. So kann z. B. R der Cholesteryl-Rest sein²¹⁾.

Als eine Art Umkehrung der Veresterung mit Hilfe von Pyridiniumsalzen erscheint die glatte Reaktion etwa des 2,4,6-Trinitroanisols mit Pyridin (und anderen tertiären sowie sekundären Basen), die bereits in der Kälte zum N-Methyl-pyridiniumpikrat führt (Fp 115/6 °C, einige Grade vorher sinternd)²²⁾.



Acyl-pyridiniumsalze sind im allgemeinen reaktionsfähiger als Acylhalogenide, während dagegen Alkyl-pyridiniumsalze reaktionsträger sind als Alkylhalogenide. Trägt aber das Alkyl des Pyridiniumsalzes mehrere stark elektrophile Gruppen, so nimmt das Salz eine Art Mittelstellung ein, und der substituierte Alkyl-Rest lässt sich mehr oder weniger leicht und unter recht verschiedenen Bedingungen vom Pyridinium-Stickstoff ablösen. So wird das 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid durch 1-stündiges Erhitzen mit überschüssigem Guajacol auf

¹⁸⁾ Ebenda 57, 1624 [1924]; 59, 1166 [1926]; s. auch Kapitel IX¹¹⁾; techn. Bedeut. als Hilfsmittel für Zeugdruck u. Farbstoffzwischenprodukte: s. USA.P. 2431708 vom 2. 12. 1947 (Chem. Abstr. 1948, 1743f.); P. Baumgarten, D.R.P. 705096 (Chem. Zbl. 1941, I, 3587).

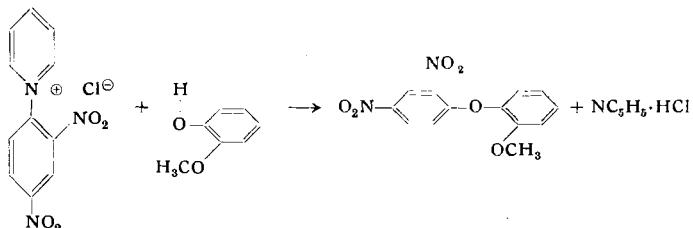
¹⁹⁾ W. König, J. prakt. Chem. (2) 69, 105 [1904]; (2) 70, 19 [1904]; — mit G. A. Becker, ebenda (2) 85, 353 [1912].

²⁰⁾ R. Boyer, E. Y. Spencer, G. F. Wright, Can. J. Research 24B, 200 [1940].

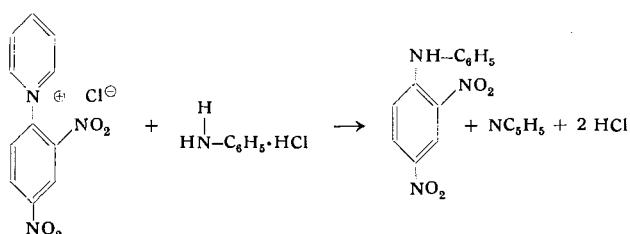
²¹⁾ A. E. Sobel, P. E. Spoerri, J. Amer. chem. Soc. 63, 1259 [1941]; (Chem. Zbl. 1941, II, 1628); L. C. King u. M. J. Bigelow, J. Amer. chem. Soc. 74, 3338 [1952]; vgl. auch L. C. King u. Mitarb., ebenda 70, 1176, 2685 [1948].

²²⁾ M. Kohn u. F. Grauer, Mh. Chem. 34, 1751 [1913].

160–180° recht glatt in 2,4-Dinitro-2'-methoxy-di-phenyläther übergeführt²³⁾:



Auch Amine lassen sich entsprechend „acylieren“: Während Anilin mit 2,4-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid 2,4-Dinitranilin gibt, liefert Anilin-hydrochlorid das 2,4-Dinitro-diphenylamin²⁴⁾:

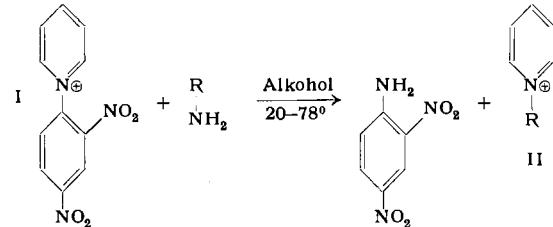


Zweckmäßig erhitzt man die Komponenten in Benzoesäure einige Zeit auf etwa 200 °C und gießt die Schmelze dann in viel warmes Wasser ein. Hierher gehört auch der Befund von E. Koenigs und H. Greiner²⁵⁾, daß die Einwirkung von Thionylchlorid auf „Hydrochinon-pyridiniumchlorid“ Tri- und Tetrachlorchinon entstehen läßt.

IX. Synthesen von Pyridiniumsalzen mit Hilfe anderer Pyridiniumsalze

Synthesen über Öffnung des Pyridinium-Ringes

Zu den „Synthesen mit Hilfe von Pyridiniumsalzen“ sollte man auch die rechnen, welche mittels leicht erhältlicher Pyridiniumsalze zu solchen führen, die nicht unmittelbar zugänglich sind. Th. Zincke¹⁾ hat gezeigt, daß das Anlagerungsprodukt von 2,4-Dinitrochlorbenzol an Pyridin (I) mit einem primären Amin zunächst unter Ring-Spaltung ein Derivat des Glutacondialdehyds gibt, aus dem durch Ringschluß unter Austritt von 2,4-Dinitroanilin das Pyridinium-Derivat (II) hervorgeht:



Im Endeffekt besteht dieser Vorgang in einem Austausch des 2,4-Dinitrophenyl-Restes gegen den Rest des angewandten primären Amins. Es resultieren so Pyridiniumsalze wie das Phenyl-pyridiniumchlorid ($R=\text{C}_6\text{H}_5$), die

²³⁾ F. Kröhnke, unveröffentl. Man trägt nach der Reaktion in n-Natronlauge ein und holt mit Chloroform den Diphenyläther heraus, der aus Benzol/Petroläther derbe Polyeder vom Fp 70/71 °C gibt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$ (290,2) Ber. C 53,80 H 3,47 N 9,65
Gef. C 53,96 H 3,66 N 9,82

Wohl die erste derartige Reaktion findet sich bei E. T. Burrows u. Mitarb. (J. chem. Soc. [London] 1949, 190, 199), die aber einen komplizierteren Fall betrifft.

²⁴⁾ F. Kröhnke, unveröffentl. Fp 156 °C. — vgl. S. 625, links.

²⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 1045 [1931].

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. 330, 361 [1903]; 333, 296 [1904]; 341, 371 [1905].