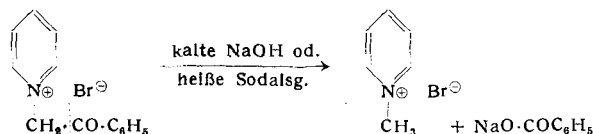


II. Säurespaltung

Als erste Reaktion allgemeinerer Bedeutung ist die Synthese von, vor allem aromatischen, Carbonsäuren zu nennen.

E. Bamberger hat bereits 1887¹⁾ gefunden, daß Phenacylpyridiniumbromid mit konz. Natronlauge zunächst ein unbeständiges, gelbes Öl und nach dem Ansäuern Benzoesäure liefert. E. Schmidt und H. van Ark²⁾ konnten das gleiche Salz mit heißer Sodalösung in Methylpyridiniumbromid und Natriumbenzoat spalten:

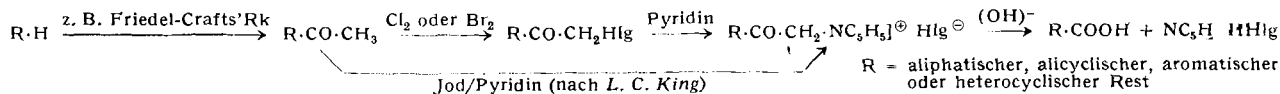


Diese, der Spaltung des Chlorals³⁾, der der ω -Trihalogenmethylketone⁴⁾, mehr noch der der β -Diketone und Acetessigester (s. später) vergleichbare Reaktion ist gleichzeitig und unabhängig von R. C. Fuson und Mitarb.⁵⁾, von F. Kröhnke⁶⁾ sowie von F. Krollpfeiffer und A. Müller⁷⁾ neu gefunden worden. F. Kröhnke⁶⁾ hat die inzwischen von vielen Seiten benutzte Methode als allgemein anwendbar empfohlen, um glatt Carbonsäuren aus den nächst niederen Kohlenwasserstoffen bzw. den zugehörigen Methyl- oder Methylenketonen zu gewinnen.

Die Reaktion verläuft meist quantitativ beim Versetzen der in Wasser oder in Alkohol (— diesfalls entstehen die Ester —) gelösten Pyridiniumsalze mit z. B. 2 n Natronlauge in der Kälte. Die Spaltung gelingt auch mit Formaldehyd und Alkalicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur⁸⁾, wohl über das „Pyridinium-äthanol“ (s. Kapitel V). Schließlich kann man Phenacylpyridiniumbromide und -jodide auch mit 12proz. Wasserstoffperoxyd glatt spalten, und zwar zu Benzoesäure, Formaldehyd (usw.) und Pyridin⁹⁾; in offenbar ähnlicher Weise durch mehrstündiges Kochen mit überschüssiger Natriumnitrit-Lösung⁸⁾. Dagegen verändern selbst hei\ss e Mineralsäuren die Phenacylpyridiniumsalze nicht.

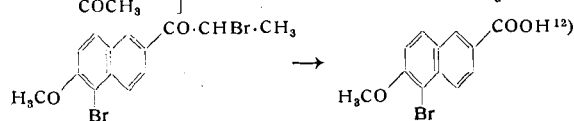
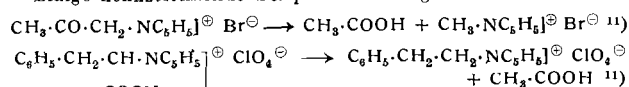
Beispiel: Man löst etwa 0.3 g p-Bromphenacylpyridiniumbromid in Wasser und gibt 2 n Natronlauge hinzu. Der ausfallende gelbe Niederschlag des Enolbetains (s. Kapitel III) löst sich bald farblos, und nach dem Ansäuern fällt p-Brombenzoesäure quantitativ aus.

Vor allem bei mehrkernigen Verbindungen hat die Methode Bedeutung, wenn die Methylketone daraus, etwa nach der Friedel-Craftsschen Reaktion, hinreichend leicht zugänglich bzw. aus Naturstoffen gewinnbar sind. Sie durchläuft dann folgende Stadien¹⁰⁾:

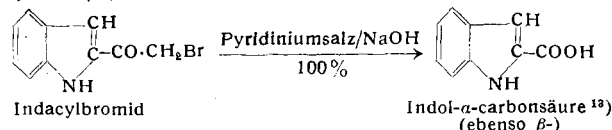


Die Ausbeuten bei der alkalischen Spaltung des Pyridiniumsalzes sind fast durchweg sehr gut.

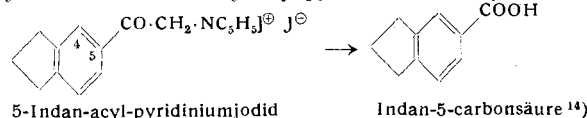
Einige kennzeichnende Beispiele seien angeführt:



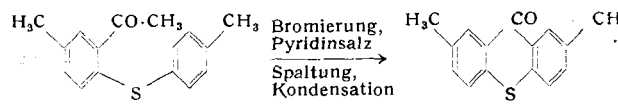
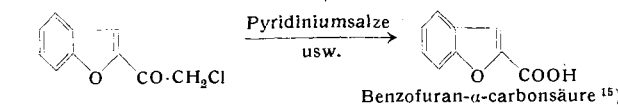
5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthacylpyridiniumjodid \rightarrow Tetrahydro-2-naphthoesäure (aus 5,6,7,8-Tetrahydro-2(und 1)-naphthylmethylketon)¹²⁾.



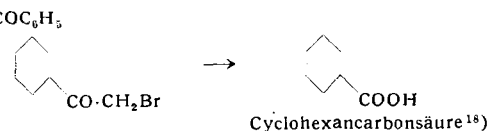
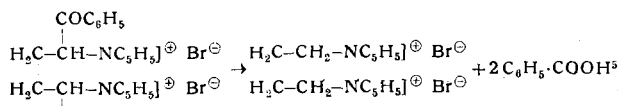
Pyrrolecarbonsäure aus Pyracylpyridiniumbromid¹³⁾.



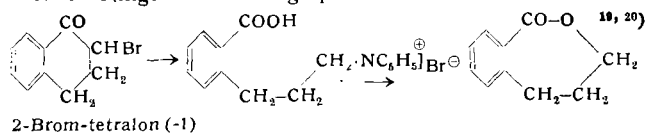
(aus einem Gemisch von 4- und 5-Indanyl-methylketon nach der Methode von King, s. unten. Die Trennung gelang nicht nach der Haloform-Reaktion mit Brom/Alkali).



Phenanthracyl-3-pyridiniumbromid \rightarrow Phenanthren-3-carbonsäure¹⁷⁾



Auch Ringe können so gespalten werden:



¹⁾ E. Bamberger, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 3344 [1887].

²⁾ Arch. Pharmaz. 238, 321 [1900]. Hierher gehört auch der Befund von K. v. Auwers u. E. Lämmerhirt, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 2335 [1914]; 53, 433 [1920], die (α -Brom-isobutyro)-p-kresol sowie α -Brom-n-butyrophenon durch 7 h Kochen mit Pyridin in p-Kresotinsäure bzw. Benzoesäure spalten konnten; vgl. F. Kröhnke, Chem. Ber. 66, 605 [1933].

³⁾ J. v. Liebig, Liebigs Ann. Chem. 7, 182 [1832].

⁴⁾ Z. B. J. Houben u. W. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2464 [1930]; 64, 240, 2636, 2645 [1931]; dort weitere Literatur. A. R. Todd u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1945, 660. — Übersicht über die Reaktion: R. C. Fuson, Chem. Rev. 15, 275/309 [1934].

⁵⁾ S. H. Babcock, F. J. Nakamura, R. C. Fuson, J. Amer. chem. Soc. 54, 4407/9 [1932]; S. H. Babcock u. R. C. Fuson, ebenda 55, 2946 [1933].

⁶⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 604/10 [1933].

⁷⁾ Ebenda 66, 739 [1933].

⁸⁾ F. Kröhnke, unveröffentlicht.

⁹⁾ F. Kröhnke u. W. Heffe, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 872 [1937].

¹⁰⁾ Die aus den Pyridiniumsalzen mit Alkali zunächst entstehenden, farbigen Enolbetaine (s. Kapitel III) sind der Übersichtlichkeit halber fortgelassen.

¹¹⁾ F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 606f. [1933].

¹²⁾ R. D. Haworth u. C. Sheldrick, J. Chem. Soc. [London] 1934, 864.

¹³⁾ C. Sanna, Gazz. chim. ital. 72, 357 [1942].

¹⁴⁾ R. T. Arnold, K. Murai u. R. M. Dodson, J. Amer. chem. Soc. 72, 4193 [1950].

¹⁵⁾ R. B. Wagner u. J. M. Tome, ebenda 72, 3477 [1950].

¹⁶⁾ F. Krollpfeiffer u. H. Wißner, Liebigs Ann. Chem. 572, 195/6 [1951].

¹⁷⁾ F. Kröhnke, unveröffentlicht.

¹⁸⁾ R. B. Wagner u. J. A. Moore, J. Amer. chem. Soc. 72, 2884 [1950].

¹⁹⁾ F. Krollpfeiffer u. A. Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1169 [1935]; über weitere interessante, aber kompliziertere Fälle von derartigen Ringspaltungen s. M. M. Shemyakin u. Mitarb., Chem. Abstr. 1949, 7009g; 1951, 7556e; 1952, 108/9.

²⁰⁾ Weitere Beispiele für Säurespaltungen: J. Wegmann u. H. Dahn, Helv. Chim. Acta 29, 101 [1940]; A. Koebner u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1947, 566; F. Kröhnke u. W. Heffe, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 864 [1937]; M. M. Shemyakin u. Mitarb., a.a.O.; vor allem aber: L. C. King u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 70, 239, 242 [1948].

H. A. Weidlich und M. Meyer-Delius²¹⁾ bestimmen derart den Eintrittsort des Broms in 2-Acetyl-6-methoxynaphthalin.

Das Verfahren hat durch eine elegante Vereinfachung von L. C. King²²⁾ an Brauchbarkeit noch wesentlich gewonnen. Man erhitzt danach das Methyl- oder Methylenketon mit Jod in trockenem Pyridin etwa 1 h auf dem Wasserbad und gewinnt unmittelbar und sehr schonend das Pyridiniumjodid²³⁾.

King²⁴⁾ konnte so das Pregnenolon in zwei einfachen Arbeitsgängen in die 3-Oxy-äthiocholensäure überführen; ein Abbau, der sich natürlich wegen der oxydationsempfindlichen Doppelbindung mit Permanganat oder Chromsäure nicht durchführen ließe.

Ebenso gelingt Baker und Squire²⁵⁾ der Abbau von Methyl-cholesterylketon in die Cholesteryl-3-carbonsäure.

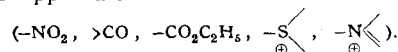
Auch Oxybenzoesäuren lassen sich aus Acylphenolen auf diesem Wege bereiten²⁶⁾. Substitution im Pyridinium-Rest durch NO₂ oder Halogen erleichtert²⁷⁾, die durch Alkyle oder Alkoxy-Gruppen erschwert die Spaltung²⁸⁾. Das 2,4,6-Trimethyl-phenacyl-pyridiniumchlorid, das selbst bereits, wie andere o-, o'-substituierte Phenacylsalze, anomal langsam entsteht, ist durch kaltes Alkali nicht spaltbar²⁹⁾, ebenso wenig das 2,6-Dichlorphenacyl-pyridiniumhalogenid^{29, 30)}.

Phenacyl-isochinolinium- und besonders -chinolinium-salze lassen sich, aus noch nicht sicher bekannten Gründen, nur mit schlechter Ausbeute spalten³¹⁾.

Aus Phenacyl-triäthyl-ammoniumbromid entsteht zwar auch mit heißer, starker Natronlauge Benzoesäure³²⁾, aber, wie W. Heffe³³⁾ fand, nach einem komplizierteren Mechanismus, so daß sich der Unterschied zu den Pyridiniumsalzen drastisch zeigt.

Daß die Spaltungen von Phenacyl-pyridiniumsalzen mit der von Acetessigestern, Malonestern, 1,3-Diketonen, ω-Trihalogenacetophenonen³⁴⁾, ω-Nitroacetophenonen³⁵⁾, Phenacylsulfonen und Phenacylsulfoniumsalzen (s. u.) ihrem Wesen nach übereinstimmen, legt bereits die Gleichheit der maßgebenden Gruppierung $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-C-X$, nahe, wo-

bei X eine genügend aktivierende, stark elektronenziehende Gruppe darstellt

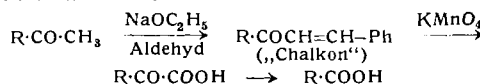


Das zeigt weiter die Analogie in den Gesetzmäßigkeiten, nach denen die Geschwindigkeit der Spaltung durch Substituenten beeinflusst wird³⁶⁾: Je größer die Dissoziationskonstante der entstehenden Säure, desto rascher vollzieht sich die Spaltung, soweit es sich nicht um Verbindungen mit zum Carbonyl o-ständigen Substituenten handelt, die oft bedeutend schwerer, manchmal gar nicht spaltbar sind (s. oben).

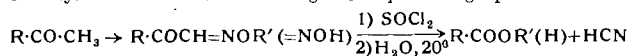
Substitution in der Methylen-Gruppe durch Alkyle erleichtert durchweg die Spaltung, wie W. Dieckmann³⁷⁾ sowie L. Claisen³⁸⁾, neuerdings H. Adkins und Mitarb.³⁹⁾ für β-Diketonen und Acetessigester, F. Kröhnke und W. Heffe³⁵⁾ für Phenacyl-pyridiniumsalze gezeigt haben. Wie aber andererseits acylierte Acetessigester durch Alkali schwerer, durch Säuren leichter gespalten werden als die Stammsubstanzen, so sind auch die — aus den Phenacyl-pyridiniumsalzen mit Benzoylchlorid + Kaliumcarbonat-Lösung quantitativ erhältlichen — C-Benzoyl-Derivate (vgl. Kap. III, Formel XV) recht beständig gegenüber Alkali, werden aber durch heiße Mineralsäuren, ja schon durch heißen Eisessig, gespalten⁴⁰⁾.

Die Kinetik der Spaltungsreaktion der Phenacyl-pyridiniumsalze haben F. Kröhnke und W. Heffe³⁵⁾ studiert. Neuerdings stellten R. G. Pearson und Mitarb.⁴¹⁾ fest, daß es sich bei Alkaliüberschuß um eine pseudo-monomolekulare (*pseudofirst order*) und bei Gegenwart von überschüssigem Salz um eine Reaktion zweiter Ordnung handelt.

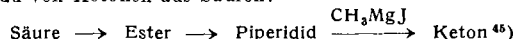
Nach E. Späth⁴²⁾ läßt sich der Abbau von Methylketonen in folgender Weise erreichen:



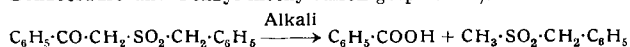
Auch der oxydative Abbau von Methylketonen zu Carbonsäuren mit Natriumhypobromit in Dioxan scheint manchmal günstig zu sein⁴³⁾. Interessant ist der von G. Darzens und Ch. Mentzer⁴⁴⁾ vor einiger Zeit gezeigte Weg: Alkyl-arylketone werden in die Isosinitroso-Verbindungen übergeführt und diese oder ihre Äther mit Thionylchlorid schon bei niedriger Temperatur gespalten.



Sozusagen das Gegenstück ist der von A. Wohl untersuchte Aufbau von Ketonen aus Säuren:



Entsprechende Gesetzmäßigkeiten wie an den Phenacyl-pyridiniumsalzen sind schon viel früher an Phenacyl-sulfonen gefunden worden: so wird Phenacyl-benzylsulfon durch Alkali in Benzoesäure und Benzyl-methylsulfon gespalten⁴⁶⁾.



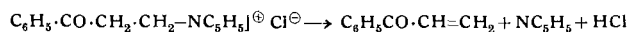
Diese Verhältnisse lassen sich allenthalben auch mit Hilfe der sog. „Doppelbindungsregel“ übersehen⁴⁷⁾.

- ²¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 1942 [1939].
- ²²⁾ L. C. King u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 66, 894, 1612 [1944]; L. C. King u. M. Mc. Whirter, ebenda 68, 717 [1946]; 69, 1813 [1947]; 70, 239, 242 [1948]. Kinet. Untersuchung: R. G. Pearson, ebenda 69, 3100 [1947].
- ²³⁾ Anscheinend sind so im Prinzip auch die Bromide direkt gewinnbar; W. H. Stafford, J. chem. Soc. [London] 1952, 581.
- ²⁴⁾ L. C. King u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 66, 1612 [1944].
- ²⁵⁾ R. H. Baker u. E. N. Squire, J. Amer. chem. Soc. 70, 1487 [1948].
- ²⁶⁾ L. C. King, M. Mc. Whirter u. L. M. Barton, J. Amer. chem. Soc. 62, 2089 [1945].
- ²⁷⁾ Die Einwirkung von Alkali auf Phenacyl-(2-halogen-pyridinium)-bromid führt quantitativ zum Phenacyl-α-pyridin: F. Kröhnke u. W. Heffe, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 873 [1937].
- ²⁸⁾ F. Kröhnke u. W. Heffe, ebenda 70, 868 f. [1937].
- ²⁹⁾ S. 866; über einen anderen wohl noch nicht ganz geklärten Fall, bei dem die Spaltung nicht eintritt, s. C. F. Koelsch, J. Amer. chem. Soc. 72, 2993 [1950].
- ³⁰⁾ Über den ortho-Effekt bei der Reaktion von Phenacylbromiden mit Pyridin vgl. auch J. W. Baker u. Mitarb., J. chem. Soc. [London] 1935, 1840; 1938, 445.
- ³¹⁾ F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 608, 609 [1933]; L. C. King u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 70, 239 [1948]. Beim Phenacyl-isochinoliniumbromid tritt zwar zunächst das typische gelbrote „Enolbetain“ auf, das intensiv violett-rote Pikrylchlorid-Reaktion zeigt; es geht aber ziemlich schnell in ein, ebenfalls rötlich-tiefgelbes, reaktionsträges, stabiles Betain über, das von der Pseudobase aus durch Ringbildung (Oxazolin-Ring?) stabilisiert zu sein scheint; es läßt sich mit Säuren in das Ausgangssalz zurückführen. (F. Kröhnke, unveröffentlicht).
- ³²⁾ E. Schmidt u. H. Rumpel, Arch. Pharmaz. 237, 222 [1899].
- ³³⁾ W. Heffe, Dissertat. Berlin 1938, S. 12.
- ³⁴⁾ R. C. Fuson, J. Amer. chem. Soc. 52, 3269 [1930]; 53, 3494, 4097 [1931]; 54, 1114, 3665, 4380 [1932] und spätere Arbeiten. — Zusammenfassung in Chem. Rev. 15, 275 [1934]; s. auch R. G. Pearson u. E. A. Mayerle, J. Amer. chem. Soc. 73, 926, 931 [1951].
- ³⁵⁾ A. Lucas, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 600 [1899].

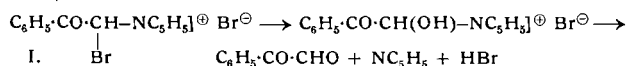
- ³⁶⁾ F. Kröhnke u. W. Heffe, ebenda 70, 864 [1937].
- ³⁷⁾ W. Dieckmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 33, 2670 [1900]; 41, 1260 [1908].
- ³⁸⁾ L. Claisen, ebenda 21, 1151 [1888]; Liebigs Ann. Chem. 281, 396 [1894].
- ³⁹⁾ H. Adkins u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 52, 3212, 4931 [1930] u. spätere Arb.; R. G. Pearson u. E. A. Mayerle, ebenda 73, 926 [1951].
- ⁴⁰⁾ F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 1115/6 [1937].
- ⁴¹⁾ R. G. Pearson u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 70, 1933 [1948]; 71, 2212 [1949]; 73, 926, 931 [1951].
- ⁴²⁾ Mh. Chem. 63, 141 [1933].
- ⁴³⁾ P. de Bruyn, Ann. chim. [11] 20, 551 [1945]; R. C. Fuson, Chem. Rev. 15, 275 [1934].
- ⁴⁴⁾ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 214, 113 [1942].
- ⁴⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 3615 [1908]; ein Anwendungsbeispiel s. z. B. bei H. O. L. Fischer, Helv. Chim. Acta 76, 535 [1933].
- ⁴⁶⁾ E. Fromm, Liebigs Ann. Chem. 399, 356 [1913]; C. Wahl, Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1449 [1922]; Th. Thomson u. Th. Stevens, J. chem. Soc. [London] 1932, 19; A. A. Goldberg u. D. M. Besley, ebenda 1945, 566.
- ⁴⁷⁾ F. Kröhnke u. W. Heffe, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 870 [1937].

Die Vermutung, daß Phenacyl-sulfoniumsalze der analogen Reaktion zugänglich sein würden⁴⁸), hat sich bestätigt⁴⁹). Dimethyl-phenacylsulfoniumbromid wird glatt gespalten, wenngleich schwerer als Phenacyl-pyridiniumbromid. Auf die schönen Arbeiten von F. Krollpfeiffer und Mitarb.⁵⁰), deren Synthesen von Thionaphthenen, Thioflavanonen, Tetrazinen usw. mit Hilfe von Sulfoniumsalzen, die manche Parallele zu Synthesen mit Pyridiniumsalzen zeigen — bei freilich auch großen Unterschieden —, sei hier nur hingewiesen. —

Die alkalische Spaltung von Propiophenonyl-pyridiniumchlorid gibt Pyridin und Vinylphenylketon⁵¹).



ω -Brom-phenacyl-pyridiniumsalze (I) werden schon beim Kochen mit Wasser zu Phenylglyoxal und Pyridin-HBr gespalten⁵²):



Indessen hat diese bequeme Spaltung bisher keine praktische Bedeutung erlangt, weil der weiter unten beschriebene Weg zu α -Ketoaldehyden (über die Nitrone) wohl meist günstiger ist. Sie zeigt aber, daß eine CHOH-Gruppe am Pyridinium-Stickstoff nicht bestehen kann. In der Tat ist ein „Pyridinium-carbinol“, $\text{R}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_5$, unbekannt. (Vgl. die Unbeständigkeit der Dihydropyridone, die wohl noch in keinem einfacheren Fall kristallisiert isoliert werden konnten.) Die Hydrolyse des Methylen-bispyridiniumbromids führt stets nur zu CH_2O und $\text{Py}(\text{HBr})$ ^{53,54}).

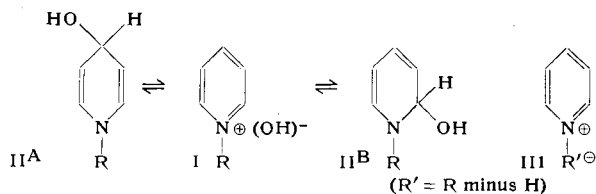
Die ω -Brom-Verbindung I) wird durch Bromwasserstoff/Eisessig zur Stammsubstanz reduziert: $-\text{COCHBr} + \text{HBr} \rightleftharpoons -\text{COCH}_2 + \text{Br}_2$, ein Befund, der eine eingehende Untersuchung der reduzierenden Wirkung der Bromwasserstoffsäure nach sich zog⁵⁵).

Schließlich sei die Spaltung von Benzyl-pyridiniumsalzen mit heißer, wäßriger Natriumsulfid-Lösung⁵⁶) angeführt, die rasch verläuft und zu Pyridin und Benzylsulfid führt. Sie gelingt aber auch bei anderen quaternären Ammoniumsalzen mit einem aromatischen und einem Benzyl- oder Allyl-Rest.

III.

Pyridinium-betaine als Zwischenprodukte

In saurem Medium zeigen Pyridiniumsalze im allgemeinen keine spezifische Reaktionsfähigkeit¹). Um so mehr konzentriert sich das Interesse auf die in alkalischer Lösung anzunehmenden Kationen bzw. Basen oder Betaine. Man weiß seit langem (H. Decker, A. Hantzsch, A. Kaufman), daß im alkalischen Gebiet das Ammoniumhydroxyd I mit den Pseudobasen II^A bzw. II^B im Gleichgewicht



⁴⁸) F. Kröhnke, ebenda 66, 606 [1933].

⁴⁹) F. Krollpfeiffer, H. Hartmann u. F. Schmidt, Liebigs Ann. Chem. 563, 15 [1948]; Chem. Ber. 83, 90 [1950]; H. Böhm, ebenda 82, 426 [1949].

⁵⁰) F. Krollpfeiffer u. Mitarb., l. c., sowie Liebigs Ann. Chem. 566, 139 [1949].

⁵¹) F. Kröhnke u. A. Schulze, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 543, 545 [1937].

⁵²) F. Kröhnke, ebenda 66, 1386 [1933].

⁵³) F. Kröhnke, ebenda 83, 53 [1950].

⁵⁴) Hierher gehört auch der Befund von C. H. Fisher, J. Amer. chem. Soc. 56, 2056 [1934], wonach p-Nitrobenzyl-pyridiniumhalogenid durch alkalische Hypobromit-Lösung, wohl über die ω -Brom-Verbindung, glatt zu p-Nitrobenzoesäure abgebaut wird, während nach Pollard u. R. Robinson, J. chem. Soc. [London] 1927, 2779, p-Nitrobenzyl-pyridiniumperchlorat mit heißer Natronlauge p-Nitrotoluol gibt.

⁵⁵) F. Kröhnke u. H. Timmler, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 614, 1140 [1936]; F. Kröhnke, ebenda 69, 921 [1936].

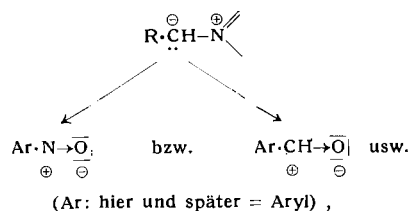
⁵⁶) H. R. Snyder u. J. G. Speck, J. Amer. chem. Soc. 61, 2895 [1939].

¹) Phenacyl-pyridiniumsalze werden in Eisessig in μ -Stellung bromiert und chloriert: F. Kröhnke, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 604 [1933].

steht. Da in I das gleiche Ion vorliegt, das in saurer Lösung sich als reaktionslos erweist, so ist es unwahrscheinlich, daß ihm im Ammoniumhydroxyd (I) die hohe Reaktionsfähigkeit zuzuschreiben ist, die man gegenüber Aldehyden usw. beobachtet. Noch weniger wird man das — bezüglich des Restes R — für die Pseudobase, das α - (oder γ -)Dihydropyridon (II^A oder II^B), annehmen, denn dieses hat dreiwertigen Stickstoff, der die benachbarte Methylen-Gruppe nicht aktivieren kann. Man muß also den Pyridinium-betainen (III) besondere Beachtung zuwenden, die auftreten, wenn der Rest R die negative Ladung aufzunehmen vermag, wozu jedes hinreichend „saure“ Atom, unter Abstoßung eines Protons, imstande ist. Es gibt mannigfache Typen von Pyridiniumbetainen, die in vielen Fällen isoliert werden können.

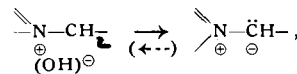
Das quasi-aromatische Ringsystem und die potentielle, durch den „quartären“ Stickstoff²) geschlossene „Polymethin-Kette“ des Pyridiniums (Kekulé [1890] über das Pyridin: „eine durch ein Schloß ringförmig geschlossene Kette“³)) bestimmen auch die Natur der Pyridiniumbetaine, jedenfalls soweit in ihnen der Pyridinium-Rest in ein fortlaufend konjugiertes System einbezogen ist⁴). Sie haben oft schon äußerlich nicht das Aussehen innerer Salze, sondern schmelzen vielfach niedrig bei geringer Löslichkeit in Wasser und sind in vielen organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Äther, Benzol) manchmal gut löslich. Vor allem aber sind sie mehr oder minder tieffarbig (s. unten). Am reaktionsfähigsten sind die C-Betaine, bei denen also die negative Ladung am Kohlenstoff sitzt, bzw. dadurch resonanzstabilisiert wird, daß mehrere C-Atome (s. Fluorenyl-pyridinium-betain) oder außerdem andersartige Atome in der Molekel die negative Ladung aufnehmen können. Ist die Konjugation unterbrochen, so zeigen die dann gewöhnlich farblosen Betaine⁵) deutlicher den Charakter wahrer Zwitterionen.

Die Vereinigung des C-Betains⁶) mit einem elektrophilen Partner gehorcht dem Schema:

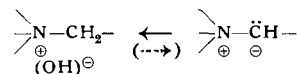


worauf Abspaltung des Pyridins oder des Restes R (falls R = Aroyl) als Sekundärreaktion folgen.

Die reaktionsfähige C-Betain-Form erscheint bei Pyridiniumsalzen vermöge der erwähnten Mesomerie-Beziehung (S. 606, rechte Spalte) begünstigt:



während in der alkalischen Lösung von Salzen vom Typus des Benzyl-trimethyl-ammoniumchlorids praktisch ausschließlich das Ammoniumhydroxyd vorliegen dürfte:



²) Ihn als quartär (quaternär) zu bezeichnen, ist bekanntlich strenggenommen nicht berechtigt, denn die 4. Bindung ist von anderer Art als die 3 anderen. In saurer Lösung freilich haben Pyridiniumsalze völlig den Charakter normaler Ammoniumsalze.

³) R. Anschütz: August Kekulé, Bd. I, S. 632/3, Verlag Chemie, Berlin [1929].

⁴) B. Eistert: Tautomerie u. Mesomerie, Stuttgart 1938, S. 141 f.

⁵) Beispiele: E. Benary, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2400, 2410 [1908]; Ch. Gustafsson, ebenda 70, 1591 [1937]; H. Rupe u. F. Gysin, diese Ztschr. 51, 307 [1938]; alle drei Fälle betreffen Enolbetaine.

⁶) Für das Carbeniat-C-Atom werden im folgenden die Schreibweisen C⁻ oder C|⁻ oder auch C:⁻ verwandt.