

Ionische Hydrierungen und Dehydrierungen

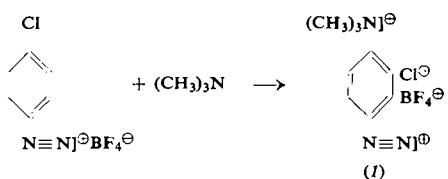
VON PROF. DR. H. MEERWEIN, DR. KL. WUNDERLICH UND DR. K.-FR. ZENNER
CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT MARBURG/L.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Dr. h. c. Otto Bayer zum 60. Geburtstag in Freundschaft gewidmet

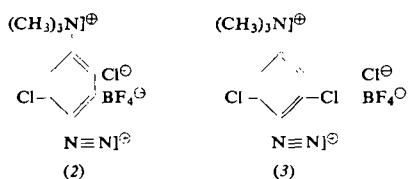
4-Chlorbenzoldiazonium-fluoroborate addieren sich in Acetonitril leicht an Trimethylamin unter Bildung von 4-Trimethylammonium-benzoldiazonium-chlorid-fluoroboraten. Diese Additionsprodukte zeigen eine ausgesprochene Neigung, von Donatoren wie 1,4-Dihydrobenzol, 1,3-Dioxolanan, 1,4-Dioxan usw. zwei Wasserstoffatome in Form eines Hydrid-Ions und eines Protons aufzunehmen unter Reduktion der Diazoniumgruppe, Abspaltung der Trimethylammoniumgruppe als Trimethylammonium-fluoroborat und deren Ersatz durch das Chlorid-Ion. Durch Zusatz einer Spur Kupfer geht der ionische Reaktionsverlauf in einen radikalischen über, wobei die Diazoniumgruppe, ebenso wie bei Abwesenheit von Kupfer, reduziert wird, die Trimethylammoniumgruppe jedoch erhalten bleibt. Ebenso wie die genannten Donatoren für ionischen Wasserstoff verhalten sich Alkohole.

1. Anlagerung von 4-Chlorbenzoldiazonium-fluoroboraten an Trimethylamin

4-Chlorbenzoldiazonium-fluoroborat addiert sich in Acetonitril leicht an Trimethylamin unter Bildung des 4-Tetramethylammonium-benzoldiazonium-chlorid-fluoroborates (I):



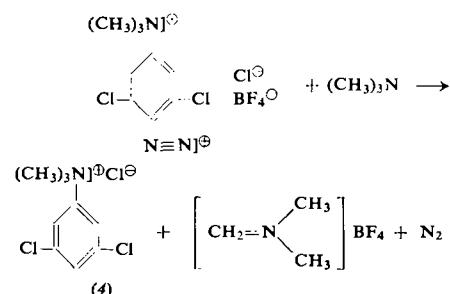
Analog entstehen aus den 2,4-Dichlor- und 2,4,6-Trichlorbenzoldiazonium-fluoroboraten die Anlagerungsprodukte (2) und (3).



Die Salze bilden schwach gelbliche Kristalle, die sich im Kühlschrank lange Zeit unverändert aufbewahren lassen. Mit zunehmender Zahl der Chloratome nimmt die Beständigkeit etwas ab. Die Ausbeuten betragen 88 bis 96 %. Geschwindigkeit und Ablauf der Anlagerung lassen sich leicht durch Bestimmung der freiwerdenden Chlorid-Ionen verfolgen.

Ein Überschuß an Trimethylamin ist zu vermeiden. Andernfalls wird die Diazoniumgruppe reduziert [1]. So erhält man z. B. beim Eingießen einer Acetonitrillösung von 2.4.6-Trichlorbenzoldiazonium-fluoroborat in eine Lösung von überschüssigem Trimethylamin in Aceto-

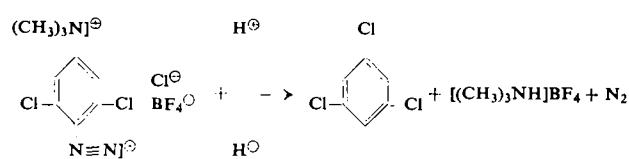
nitril bei -35°C das Trimethyl-3,5-dichlorphenylammonium-chlorid (4) in einer Ausbeute von 50 %.



Durch Umkristallisieren aus einer wäßrigen Lösung von Tetrafluorboräsure erhält man aus dem Chlorid das besonders gut charakterisierte Fluoroborat (**4a**) vom Fp. = 220–221,5 °C

2. Ionische Hydrierungen der Anlagerungsprodukte

Die Trimethylammonium-benzoldiazonium-chlorid-fluoroborate (1) bis (3) zeigen eine ausgesprochene Neigung, von Donatoren zwei Wasserstoffatome in Form eines Hydrid-Ions und eines Protons aufzunehmen. Bei dieser „ionischen Hydrierung“ [2] wird die Diazoniumgruppe reduziert und die Trimethylammoniumgruppe als Trimethylammonium-fluoroborat abgespalten und durch das Chlorid-Ion ersetzt:



Das bei Zugabe des Trimethylamins zu den 4-Chlorbenzoldiazonium-fluoroboraten freiwerdende Chlorid-

[2] Vgl. *H. Meerwein et al., Liebigs Ann. Chem. 635, 3 (1960)*, Anmerkung [4].

Ion verschwindet also im Verlauf der ionischen Hydrierung und nimmt seinen ursprünglichen Platz am Benzolring wieder ein.

Die Mehrzahl der im folgenden beschriebenen Versuche haben wir mit dem aus 2,4,6-Trichlorbenzoldiazonium-fluoroborat und Trimethylamin entstehenden Diazoniumsalz (3) durchgeführt, da sich das bei der ionischen Hydrierung entstehende 1,3,5-Trichlorbenzol besonders leicht und quantitativ isolieren lässt.

Als Donatoren für den ionischen Wasserstoff verwendeten wir folgende Verbindungen: 1,4-Dihydrobenzol, 1,4-Dihydronaphthalin, verschiedene 1,3-Dioxolane und das 1,4-Dioxan. Ihre Fähigkeit zur Abgabe eines Hydrid-Ions ist bekannt [3]. Im vorliegenden Fall folgt auf die Abgabe eines Hydrid-Ions oder gleichzeitig die Abgabe eines Protons unter Stabilisierung des primär entstandenen Kations.

Bei der Verwendung des 1,4-Dihydrobenzols und des 1,4-Dihydronaphthalins ist der Reaktionsverlauf ohne weiteres verständlich. In Tabelle 1 sind die unter Verwendung des Anlagerungsproduktes (3) erzielten Ausbeuten an 1,3,5-Trichlorbenzol, Trimethylammonium-fluoroborat und Benzol bzw. Naphthalin zusammengestellt. Das Benzol wurde als 2,4-Dinitrobenzol, das Naphthalin als Naphthalinpikrat identifiziert und quantitativ bestimmt.

Tabelle 1. Ionische Hydrierung des Anlagerungsproduktes (3) mit Dihydroaromaten

Produkt	Ausbeuten [%] bei Verwendung von	
	1,4-Dihydrobenzol	1,4-Dihydronaphthalin
1,3,5-Trichlorbenzol	49,5	65,6
Trimethylammonium-fluoroborat	69,8	73,3
Benzol bzw. Naphthalin	52,2	74,6

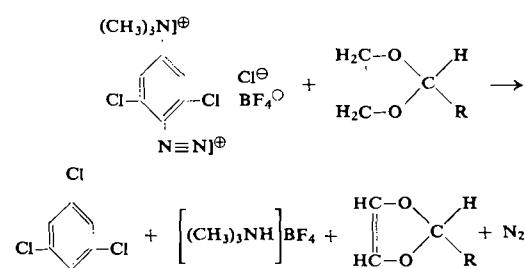
Überraschend ist die Eignung der 1,3-Dioxolane und des 1,4-Dioxans als Donatoren für den ionischen Wasserstoff. Die Hydrierungen verlaufen glatter als mit den Dihydroaromaten. Ein Zusatz von Acetonitril beschleunigt die Reaktionen außerordentlich. Bei Zugabe von 1,3-Dioxolan oder 2-Methyl-1,3-dioxolan zu einer Suspension von 4-Trimethylammonium-2,6-dichlorbenzoldiazonium-chlorid-fluoroborat (3) in Acetonitril verschwindet unter gleichzeitiger lebhafter Stickstoff-Entwicklung das ionogene Chlor bis auf einen kleinen Rest. Die bei der Aufarbeitung erzielten Ausbeuten an 1,3,5-Trichlorbenzol und Trimethylammonium-fluoroborat sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Ionische Hydrierungen des Anlagerungsproduktes (3) mit 1,3-Dioxolaten

Ver- such Nr.	1,3-Dioxolane	Ausbeute an	
		1,3,5-Trichlor- benzol [%]	Trimethyl- ammonium- fluoroborat [%]
1	1,3-Dioxolan	82	84,5
2	2-Methyl-1,3-dioxolan	73,3	71,4
3	2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan	70,4	79,7
4	2-Phenyl-1,3-dioxolan	62,5	66,7

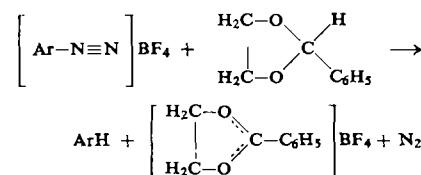
[3] H. Meerwein et al., Liebigs Ann. Chem. 635, 1 (1960).

Die nach der Gleichung

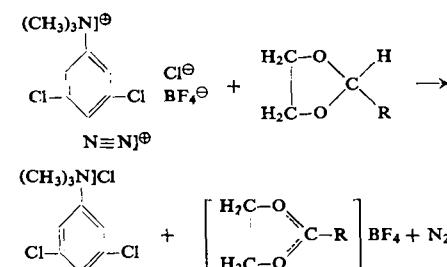


zu erwartenden 1,3-Dioxole vermochten wir infolge ihrer großen Polymerisationsneigung [4] bisher nicht zu isolieren. Um das 1,3-Dioxol im Entstehungszustand abzufangen, haben wir eine ionische Hydrierung des Anlagerungsproduktes (3) mit 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan in Eisessig durchgeführt. Erhalten wurden 51,9 % 1,3,5-Trichlorbenzol und 89,3 % Trimethylammonium-fluoroborat [5]. Das aus dem 2,2-Dimethyl-1,3-dioxol entstandene 4-Acetoxy-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan wurde, ohne es zu isolieren, durch Behandeln mit kalter verdünnter Salzsäure hydrolysiert und der dabei entstehende Glykolaldehyd durch Überführung in das Glyoxal-p-nitrophenylosazon nachgewiesen ($F_p = 307$ bis 312 °C. Ausbeute: 43,8 %). Damit dürfte der Verlauf der ionischen Hydrierung und Dehydrierung der Anlagerungsprodukte (1) bis (3) mit 1,3-Dioxolaten im oben wiedergegebenen Sinne bewiesen sein.

Vor einiger Zeit konnten wir zeigen [3], daß die Diazonium-fluoroborate in Acetonitril durch 1,3-Dioxolane, z. B. durch das 2-Phenyl-1,3-dioxolan, unter Bildung von ArH-Verbindungen und 1,3-Dioxolenium-fluoroboraten reduziert werden:



Wir haben daher anfangs angenommen, daß der erste Schritt bei der Umsetzung der 4-Trimethylammoniumbenzoldiazoniumchlorid-fluoroborate mit 1,3-Dioxolaten in ähnlicher Weise verläuft

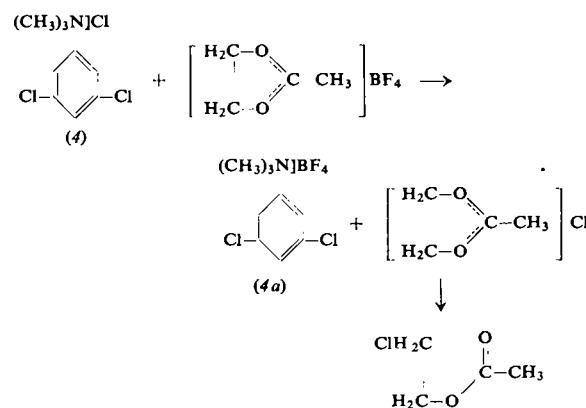


[4] N. D. Field, J. Amer. chem. Soc. 83, 3504 (1961).

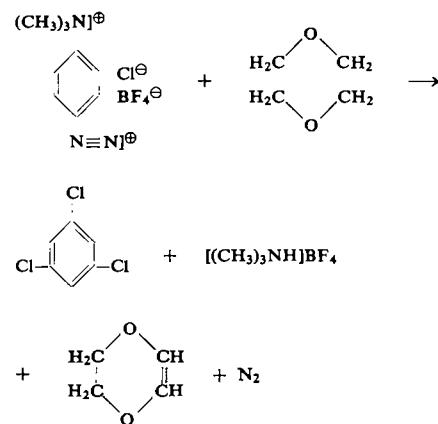
[5] Die unverhältnismäßig hohe Ausbeute an Trimethylammoniumfluoroborat, verglichen mit denjenigen an 1,3,5-Trichlorbenzol beruht darauf, daß ein Teil des Anlagerungsproduktes (3) mit dem Eisessig unter Eliminierung der durch die Diazoniumgruppe aktivierten Trimethylammoniumgruppe reagiert, ähnlich wie dies für die quartären Ammoniumsalze des 2,2-Dinitrobenzols bekannt ist [Brit. Pat. 805 761 (1955), National Research Development Corp., Erfinder: J. H. Wilkinson; Chem. Abstr. 53, 8074 (1959)]. In Übereinstimmung damit bleiben 40 % des ionogenen Chlors erhalten.

und daß sich anschließend die entstandenen 1.3-Dioxolenium-fluoroborate unter Abgabe eines Protons und Bildung der 1.3-Dioxole stabilisieren.

Daß dieser Weg nicht beschritten wird, geht schon daraus hervor, daß die ionische Hydrierung auch mit dem 2.2-Dimethyl-1.3-dioxolan bei dem die Entstehung eines 1.3-Dioxolenium-Salzes ausgeschlossen ist, recht glatt gelingt (siehe Versuch 3 in Tabelle 2). Zum anderen konnten wir zeigen, daß bei der Umsetzung des Trimethyl-2.5-dichlorphenyl-ammoniumchlorids (4) mit dem 2-Methyl-1.3-dioxolenium-fluoroborat die Trimethylammoniumgruppe nicht abgespalten wird, sondern daß lediglich ein Austausch der Anionen eintritt:



Ähnlich glatt wie mit den 1.3-Dioxolalen verläuft die ionische Hydrierung des 4-Trimethylammonium-2.6-dichlorbenzoldiazonium-chlorid-fluoroborats (3) mit dem 1.4-Dioxan. Die Ausbeute an 1.3.5-Trichlorbenzol beträgt 68 %, die an Trimethylammonium-fluoroborat 63 %. Auch hier ist es uns bisher nicht gelungen, das nach der Gleichung



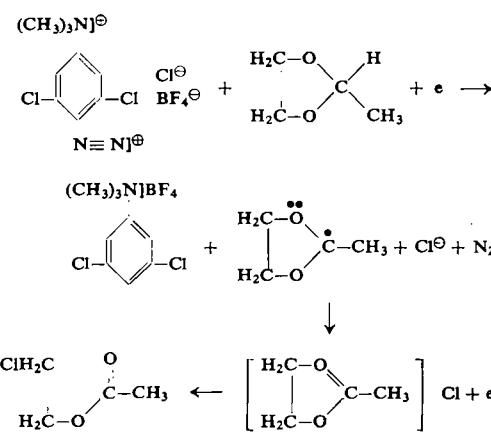
zu erwartende 1.4-Dioxen zu isolieren. Wie mit dem 2.2-Dimethyl-1.3-dioxolan haben wir aber auch hier einen Reduktionsversuch in Eisessig durchgeführt und in der oben beschriebenen Weise das Glyoxal-p-nitrophenylosazon vom $F_p = 307-309^\circ\text{C}$ in einer Ausbeute von 23,6 % isolieren können. Die Isolierung des Glyoxal-p-nitrophenylosazons ist uns hier auch nach einem Reduktionsversuch ohne Eisessig gelungen, allerdings nur in der bescheidenen Ausbeute von 1,8 % und nur bei der Reduktion des nicht ganz so reaktionsfreudigen, im Kern nicht chlorierten Anlagerungsproduktes (1).

3. Radikalische Reduktion der Anlagerungsprodukte

Daß bei den Reduktionen der Anlagerungsprodukte (1) bis (3) mit 1.3-Dioxolanen der Wasserstoff tatsächlich in Form eines Hydrid-Ions und eines Protons und nicht in Form von Wasserstoffatomen übertragen wird, ließ sich beweisen.

Wie wir bereits bei der Reduktion der Diazoniumfluoroborate ohne Trimethylammoniumgruppe mit 1.3-Dioxolanen beobachtet hatten, wird die verhältnismäßig träge Reaktion durch Zusatz einer kleinen Menge Kupferbronze außerordentlich beschleunigt, ohne daß sich dabei an den Produkten der Reduktion: ArH -Verbindung und 1.3-Dioxolenium-fluoroborat etwas ändert [6].

Die gleiche Wirkung des Kupfers zeigt sich bei der Reduktion der Anlagerungsprodukte (1) bis (3) mit 1.3-Dioxolanen. In diesem Falle ist jedoch das Ergebnis ein anderes. Die Diazoniumgruppe wird, ebenso wie bei Abwesenheit von Kupfer, in normaler Weise reduziert, aber die Trimethylammoniumgruppe wird nicht abgespalten. Bei der Einwirkung von 2-Methyl-1.3-dioxolan auf das 4-Trimethylammonium-2.6-dichlorbenzoldiazonium-chlorid-fluoroborat (3) in Gegenwart einer Spur Kupfer entsteht fast kein 1.3.5-Trichlorbenzol und fast kein Trimethylammonium-fluoroborat. Vielmehr erhält man in einer Ausbeute von 70,1 % das Trimethyl-3.5-dichlorphenylammonium-fluoroborat (4a) und 75,5 % β -Chloräthylacetat, letzteres durch Umlagerung des primär entstehenden 2-Methyl-1.3-dioxolenium-chlorids. Der ionische Reaktionsverlauf ist durch Aufnahme eines vom Kupfer abgegebenen Elektrons in einen radikalischen übergegangen, im Sinne der Gleichung:



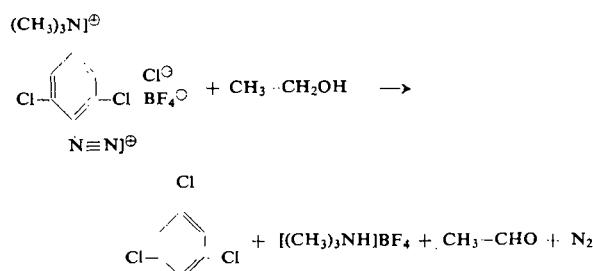
Das primär vom Diazonium-Ion aufgenommene Elektron wird beim Übergang des 2-Methyl-1.3-dioxolan-Radikals in das 2-Methyl-1.3-dioxolenium-Ion wieder abgegeben. Übertragen wird in diesem Falle kein Hydrid-Ion, sondern ein Wasserstoffatom. Damit entfällt die bei der ionischen Hydrierung sich anschließende bzw. gleichzeitig stattfindende Übertragung eines Protons.

Das Ergebnis dieses Versuchs zeigt, daß die radikalische Reduktion weit schneller verläuft, als die ionische Hydrierung, letztere also kaum zum Zuge kommt.

[6] Siehe [1], S. 214.

4. Reduktion der Anlagerungsprodukte mit Alkoholen

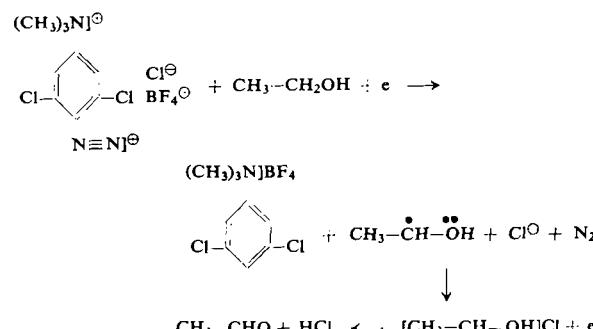
Donatoren für ionischen Wasserstoff sind auch die klassischen Reduktionsmittel für Diazoniumsalze, die Alkohole. Die Umsetzung des 4-Trimethylammonium-2,6-dichlorbenzoldiazonium-chlorid-fluoroborates (3) mit Äthanol verläuft wie bei Verwendung der anderen Donatoren für ionischen Wasserstoff. Sie wird gleichfalls durch Zugabe von Acetonitril stark beschleunigt und läuft unter spontaner Selbsterwärmung bei 30 bis 40 °C ab. Als Produkte isolierten wir 93 % 1,3,5-Trichlorbenzol, 41 % Trimethylammonium-fluoroborat und 95 % Acetaldehyd (als p-Nitrophenylhydrazone), entsprechend der Gleichung:



Das Chlorid-Ion verschwindet bis auf einen ganz kleinen Rest.

Daß das Hydrid-Ion, das bei der Reduktion der Diazoniumsalze mit Alkoholen übertragen wird, ein α -ständiges Wasserstoffatom ist, haben bereits *L. Melander* [7] sowie *G. P. Miklukhin* und *A. F. Rekasheva* [8] mit tritiumhaltigem bzw. deuteriertem Äthanol bewiesen. Das bei der ionischen Hydrierung übertragene Proton ist das Wasserstoffatom der Hydroxygruppe, was daraus hervorgeht, daß die Reaktion mit Methanol ebenso glatt verläuft, wie mit Äthanol.

Durch Zusatz einer Spur Kupfer wird auch hier der ionische Reaktionsverlauf in einen radikalischen verwandelt. Die Reaktion verläuft so lebhaft, daß gekühlt werden muß. 1,3,5-Trichlorbenzol und Trimethylammonium-fluoroborat entstehen nur in ganz geringer Menge. An deren Stelle isolierten wir Trimethyl-3,5-dichlorphenylammonium-fluoroborat (4a) und Acetaldehyd in Ausbeuten von 92,3 bzw. 95 %. Ein Mol Chlorwasserstoff wird frei. Der Reaktionsverlauf ist danach folgender:



[7] *L. Melander*, Chem. Abstr. 1952, 7534.

[8] *G. P. Miklukhin* u. *A. F. Rekasheva*, Chem. Abstr. 1953, 4855.

Angesichts der unterschiedlichen Ansichten über den Mechanismus der Reduktion der Diazoniumsalze durch Alkohole ist es von Interesse, daß man es im vorliegenden Fall in der Hand hat, die Reaktion entweder nach einem ionischen oder nach einem radikalischen Mechanismus ablaufen zu lassen.

5. Arbeitsvorschriften

Anlagerung von 2,4,6-Trichlor-benzoldiazonium-fluoroborat an Trimethylamin zum 4-Trimethylammonium-2,5-dichlor-benzoldiazonium-chlorid-fluoroborat (3).

In einem 500 ml fassenden, mit Tropftrichter, Rührer und eingeschmolzener Glasfritte mit Absaugvorrichtung versehenen Gefäß suspendiert man 74,5 g (0,252 Mol) 2,4,6-Trichlorbenzoldiazonium-fluoroborat in 200 ml Acetonitril und tropft zu der Suspension bei -18 °C unter gutem Rühren innerhalb 4 Std. 200 ml einer 1,26 N-Lösung von Trimethylamin in Acetonitril. Der Trimethylamin-Geruch verschwindet sofort. Schon nach Zugabe der ersten ml färbt sich das Reaktionsgemisch gelb und bleibt so bis zum Ende des Eintropfens. Eine auftretende Braunfärbung zeigt ein zu rasches Eintropfen an. Nach beendetem Eintropfen wird bei -18 °C noch 1/2 Std. gerührt. Das gelbe Produkt wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und nacheinander unter Rühren mit 200 ml eiskaltem Acetonitril, 200 ml eiskaltem Tetrachlor-kohlenstoff sowie zwei- bis dreimal mit je 200 ml eiskaltem Methylenechlorid gewaschen und trocken gesaugt. Ausbeute maximal 86,5 g = 96,5 %. Schwach gelbliche Kristalle, die sich bei 94-96 °C zersetzen. Das Salz ist unlöslich in allen nicht hydroxyhaltigen organischen Lösungsmitteln, gut löslich in Wasser und verdünnten Säuren. Es kann nicht umkristallisiert werden.

Ähnlich verläuft die Umsetzung des 4-Chlor- und des 2,4-Dichlor-benzoldiazonium-fluoroborates mit Trimethylamin unter Bildung der Anlagerungsprodukte (1) (Ausbeute: 90 %, Zersetzungspunkt: 104-108 °C) und (2) (Ausbeute: 88 %, Zersetzungspunkt: 87-89 °C).

Umsetzung des Anlagerungsproduktes (3) mit 1,3-Dioxolan.

19,2 g des Anlagerungsproduktes (3) werden in einem mit Calciumchlorid-Rohr versehenen 300-ml-Erlenmeyerkolben mit 100 ml eiskaltem 1,3-Dioxolan versetzt und bei 0 °C mit einem Magnetrührer gerührt. Die Stickstoffentwicklung beginnt nur langsam, und erst nach 2 Tagen ist kein Diazoniumsalz mehr nachzuweisen. Man saugt das ausgefallene Trimethylammonium-fluoroborat ab und wäscht mit Äther nach. Ausbeute an nahezu reinem Salz: 6 g. Aus dem Filtrat gewinnt man noch 0,7 g eines weniger reinen Salzes, so daß die Gesamtausbeute 6,7 g = 84,5 % beträgt.

Aus dem ätherischen Filtrat erhält man nach dem Abdestillieren des Äthers durch Wasserdampfdestillation 8,0 g = 82 % 1,3,5-Trichlorbenzol vom $F_p = 62-63$ °C.

Reduktion des Anlagerungsproduktes (3) mit 2-Methyl-1,3-dioxolan in Gegenwart von Kupfer.

10 g des Anlagerungsproduktes (3) (28,2 mMol) werden portionsweise bei -40 °C in 35 ml frisch über Natrium destilliertes 2-Methyl-1,3-dioxolan, das mit etwas Kupferbronze versetzt ist, eingetragen. Wenn die anfangs lebhafte Stickstoffentwicklung nachläßt, entfernt man das Kühlbad und gibt noch etwas Kupfer zu. Das Anlagerungsprodukt geht nicht in Lösung, sondern verwandelt sich in das schön kristallisierte Produkt (4a). Nach 30 min ist kein Diazoniumsalz mehr nachzuweisen. Man versetzt mit 100 ml Äther, saugt ab und wäscht mit Äther. Man erhält 6,9 g (83,5 %) eines Gemisches aus 84 % Trimethyl-3,5-dichlorphenyl-ammonium-fluoroborat (4a) ($F_p = 220-221$ °C) und 16 % des durch eine Sandmeyer-Reaktion entstandenen Trimethyl-3,4,5-trichlorphenyl-

ammonium-fluoroborats ($F_p = 294\text{--}296^\circ\text{C}$). Das Gemisch läßt sich nur schwer durch Kristallisation aus Wasser trennen. Das ätherische Filtrat liefert nach dem Abdestillieren des Äthers 2,60 g (75,5 %) β -Chloräthylacetat, das auf Grund des Gaschromatogramms einen Reinheitsgrad von über 95 % besitzt.

Nachweis des bei der ionischen Hydrierung des Anlagerungsproduktes (3) mit 2.2-Dimethyl-1.3-dioxolan entstehenden 2.2-Dimethyl-1.3-dioxols.

10 g des Anlagerungsproduktes (3) werden mit einer Mischung von 12,5 g 2.2-Dimethyl-1.3-dioxolan und 25 ml Eisessig übergossen und unter Rühren auf 60°C erwärmt. Das Diazoniumsalz geht in Lösung und nach 10 min ist die Reaktion beendet. Die Aufarbeitung in der oben geschilderten Weise liefert 89,3 % Trimethylammonium-fluoroborat und 51,9 % 1.3.5-Trichlorbenzol.

Ein zweiter, gleichgroßer Ansatz wurde zum Nachweis des entstandenen 4-Acetoxy-2.2-dimethyl-1.3-dioxolans mit 25 ml 2 N Salzsäure und 50 ml Wasser versetzt, 3 Std. gerührt und das entstandene Aceton im Vakuum abdestilliert. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen 1.3.5-Trichlorbenzols versetzt man das Filtrat mit einer Lösung von 10 g p-Nitrophenylhydrazin in 150 ml 2 N Salzsäure und läßt 2 Tage stehen. Man erhält 4,06 g rohes Glyoxal-p-nitrophenylosazon (43,8 %), dessen Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Pyridin bei $307\text{--}312^\circ\text{C}$ liegt.

Dem Fonds der Chemie, den Farbenfabriken Bayer und der Chemischen Fabrik Schering A.G. danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Eingegangen am 31. Juli 1962 [A 232]

Synthesen durch Michael-Addition von Pyridiniumsalzen [1]

von PROF. DR. F. KRÖHNKE UND DR. W. ZECHER

unter MITARBEIT VON DIPL.-CHEM. J. CURTZE, DIPL.-CHEM. D. DRECHSLER, DR. K. PFLEGHAR,
DIPL.-CHEM. K.-E. SCHNALKE UND DIPL.-CHEM. W. WEIS

CHEMISCHES INSTITUT DER UNIVERSITÄT GIESSEN

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Dr. h. c. Otto Bayer in Verehrung und Dankbarkeit zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Michael-Addition der aktiven Methylengruppe in Pyridiniumsalzen an geeignete Acceptor-Verbindungen lassen sich in einfacher Arbeitsweise und mit meist guten Ausbeuten α -Pyridone, substituierte Pyridine, speziell auch Pyridincarbonsäuren und Pyridylpyridine, darunter das Tabak-Nebenalkaloid Nicotellin, Pyridine mit ankondensierten Ringen und – über die Addukte der Michael-Addition hinweg – polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. substituierte Fluoranthene und „Bisfluoranthene“, sowie durch „innere Michael-Addition“ Pyrrolino-pyridiniumsalze darstellen. – Die Michael-Addition von Pyridiniumsalzen an Chinone führt etwa zu phenacyl-substituierten Chinonen, die Benzofurane und Cinnoline leicht zugänglich machen.

Mehrfach sind die Phenacyl-pyridiniumbetaine hinsichtlich ihres Baues und ihrer Reaktionsweise mit den β -Diketonen verglichen worden [2], eine Parallelie, die auch bei der Michael-Addition dieser Pyridiniumbetaine an die Zwillingsdoppelbindung im Phenylisocyanat [3] und im Phenylsenföl [3] sowie an Chinone [4] hervorgetreten war. Später fand unser damaliger Mitarbeiter, *W. Heffe*, daß Diaroyl-äthylen an ihre Doppelbindung z. B. Phenacyl-pyridiniumbromid (1) glatt anlagern zu einem isolierbaren Zwischenprodukt, das Pyridin abspalten kann [5]. In den Arbeitskreisen von *J. Thesing*

und Mitarbeitern [6] in Darmstadt sowie von *F. Kröhnke* und *W. Zecher* in Gießen gelangen dann ergiebige Synthesen mit Pyridiniumsalzen unter Michael-Addition. Wegen der Analogie zwischen Phenacyl-pyridiniumsalzen und β -Diketonen wurde auch deren Michael-Addition an Chinone untersucht.

1. Synthese von α -Pyridonen [6]

Nach *Thesing* und *Müller* [6] addiert sich N-Phenacyl-pyridiniumbromid (1) glatt an α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen, z. B. Vinyl-phenylketon (2); auch Mannich-Basen, z. B. ω -Dimethylamino-propiophenon (3), die leicht in α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen übergehen, können eingesetzt werden.

[1] Zugleich II. Mitteilung über „Synthesen mit Hilfe von Pyridiniumsalzen“. I. Mitteilung: *Angew. Chem.* 65, 605 (1953).

[2] *F. Kröhnke* u. *H. Timmler*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 69, 615 (1936); *F. Kröhnke* u. *W. Heffe*, *ibid.* 70, 867 (1937); *F. Kröhnke* u. *H. Kübler*, *ibid.* 70, 539 (1937).

[3] *F. Kröhnke* u. *H. Kübler*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 70, 538 (1937).

[4] *F. Kröhnke* u. *H. Schneiss*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 70, 1729 (1937).

[5] *W. Heffe*, 1952; bisher unveröffentlicht.

[6] *J. Thesing* u. *A. Müller*, *Angew. Chem.* 68, 338, 577 (1956); *Chem. Ber.* 90, 711 (1957).