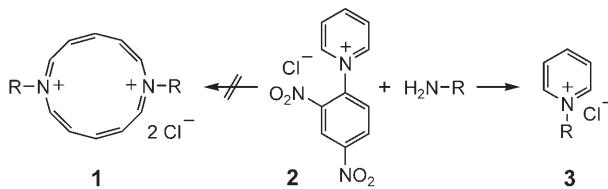


1,7-Diaza[12]annulen-Derivate? 100 Jahre alte Pyridiniumsalze!

Manfred Christl*

Heterocyclen · Pyridiniumsalze

Eine Zuschrift mit der Formel der 1,7-Diaza[12]annulen-Derivate **1**^[1a] zog kürzlich meine Aufmerksamkeit auf sich. Als ich las, dass Shi, Lundberg, Musaev und Menger (SLMM)^[1a] den interessanten Heterocyclus aus *N*-(2,4-Dinitrophenyl)pyridiniumchlorid (**2**) und gesättigten primären Aminen aufgebaut haben wollten, kam mir die Reaktion bekannt vor, und ich suchte gespannt die einzige zur Synthese zitierte Arbeit^[2] auf. Yamaguchi, Gobara und Sato (YGS)^[2] hatten 2006 die Umsetzung von **2** mit primären Aminen,



hauptsächlich Anilinen, beschrieben und behauptet, **1** erhalten zu haben. Zum Vergleich mit ihren Ergebnissen zitierten sie lediglich die Bildung von 5-(Arylamino)penta-2,4-dienal(aryliminium)chloriden aus **2** und Anilinen in einer Übersicht aus dem Jahr 1980.^[3]

Meine Alarmglocken schrillten endgültig beim Blick auf die Versuchsbedingungen von YGS, denn sie weichen praktisch nicht von denen ab, die Zincke, Heuser und Möller^[4] vor 103 Jahren nutzten, um aus **2** und primären Aminen (Methylamin und Aniline) die *N*-substi-

tuierten Pyridiniumchloride **3** direkt zu gewinnen. Seither ist das die Methode der Wahl zur Synthese von *N*-Arylpyridiniumchloriden. Diese Reaktion fand Eingang in die Standardwerke der Heterocyclenchemie und wurde auch kinetisch untersucht.^[5]

Dass YGS einem Irrtum aufgesessen waren, legten Daten aus der Literatur nahe. So stimmt der Schmelzpunkt für ein angebliches **1** ($\text{R} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$) mit zwei früheren Angaben^[4b,6] für das entsprechende **3** überein. Auch die ^{13}C -NMR-Daten für vier angebliche Salze **1**

passen sehr gut zu den Werten der zugehörigen Salze **3**.^[6] Lediglich bei einem angeblichen **1** ($\text{R} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$) gibt es zwei Abweichungen von den Werten des entsprechenden **3**,^[7] die aber auf das ungenü-

gende Signal-Rausch-Verhältnis des von YGS in den Hintergrundinformationen abgebildeten Spektrums zurückgeführt werden können. Weiterhin ist das von YGS gezeigte ^1H -NMR-Spektrum eines angeblichen **1** ($\text{R} = 2,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) perfekt mit dem eines Pyridiniumsalzes in Einklang.

Meine per E-mail übermittelte Kritik (10. September 2007) beantworteten YGS unmittelbar. Sie hatten wohl ihre unzureichende Literaturkenntnis selbst bemerkt oder waren schon von anderer Seite darauf hingewiesen worden. Sie räumten die Ähnlichkeit ihrer Daten mit denen von Pyridiniumsalzen ein und verwiesen auf eine eingereichte Korrektur, beharrten aber in einem Fall auf einem "schlüssigen" Hinweis gegen ein Pyridiniumsalz aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen. In einer weiteren Arbeit hatten YGS auch Polymere mit dem

Strukturelement des angeblichen **1** beschrieben.^[8] Nach meinem zweiten Einwand (17. Oktober 2007) teilten mir YGS mit, dass sie den Herausgeber von *Organic Letters* von der Zurückziehung ihrer Publikation^[2] benachrichtigt hatten.

Auf meine E-mail (25. September 2007), die die Ähnlichkeit der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen der CH-Gruppen der angeblichen Verbindungen **1**^[1a] mit denen von *N*-Methyl- und *N*-Ethylpyridiniumchlorid aufzeigte, reagierten SLMM zunächst abweisend, und zwar mit einem recht sinnlosen mechanistischen Argument und der Betonung der korrekten exakten Massen ihrer Produkte. Diese waren mit der ESI-Methode ermittelt worden, bei der die Assoziation von Teilchen wohlbekannt ist. Auf meinen diesbezüglichen Hinweis (27. September 2007) hinführten SLMM sofort weitere Experimente aus, die zur Korrektur in diesem Heft Anlass gaben.^[1b]

Die Irrtümer von YGS und SLMM werfen wichtige Fragen auf. Die Publikationslisten der Korrespondenzautoren zeigen, dass sie weniger an den Grundlagen der Chemie interessiert sind als an deren Anwendungen. Wie es generell die Regel ist, müssen als Preis einer Spezialisierung Kenntnislücken auf dem Gesamtfeld hingenommen werden, die aber unterlassene Literaturrecherchen nicht rechtfertigen. Darüber hinaus ist es verwunderlich, dass die Autoren ungewöhnliche neue Verbindungen wie **1** nur anhand der Ergebnisse von Routineanalysemethoden postulierten, ohne die Struktur zweifelsfrei abgesichert zu haben.

Weiterhin muss die Frage nach der Begutachtung obiger Arbeiten gestellt werden. Vermutlich waren mindestens vier Gutachter mit dieser Aufgabe be-

[*] Prof. Dr. M. Christl

Institut für Organische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg
(Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4606
E-mail: christl@chemie.uni-wuerzburg.de

traut, zwei der *Angewandten Chemie* und zwei der *Organic Letters*. Sie haben ihre Defizite in der Heterocyclenchemie klar unter Beweis gestellt. Wahrscheinlich werden aber die Gutachter von den Redaktionen entsprechend der Spezialisierung der Korrespondenzautoren ausgewählt und haben daher ähnliche Kenntnislücken wie diese. Somit sind krasse Fehlurteile wie die zu den Arbeiten von YGS und SLMM programmiert, wenn die Autoren Ergebnisse abseits ihrer Hauptprojekte präsentieren.

Der Wissenschaft Chemie fügen Irrtümer keinen Schaden zu, denn sie werden über kurz oder lang als solche erkannt, falls sie ein wichtiges For-

schungsgebiet betreffen, und sind auf Nebenschauplätzen ohne Bedeutung. Jedoch wird es für den Leser wissenschaftlicher Arbeiten immer schwerer, die Spreu vom Weizen zu trennen, wenn Autoren und Gutachter die Vorauswahl nur mangelhaft treffen.

Received: October 11, 2007

- [1] a) L. Shi, D. Lundberg, D. G. Musaev, F. M. Menger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 5993–5995; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5889–5891; b) Berichtigung: L. Shi, D. Lundberg, D. G. Musaev, F. M. Menger, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9295; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9135.

- [2] I. Yamaguchi, Y. Gobara, M. Sato, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4279–4281.
 [3] J. Becher, *Synthesis* **1980**, 589–612.
 [4] a) T. Zincke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *330*, 361–374; b) T. Zincke, G. Heuser, W. Möller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *333*, 296–345.
 [5] a) E. N. Marvell, G. Caple, I. Shahidi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5641–5645; b) E. N. Marvell, I. Shahidi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5646–5649.
 [6] A. Lyčka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1980**, *45*, 2766–2771.
 [7] R. M. Claramunt, J. Elguero, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1981**, *46*, 584–596.
 [8] I. Yamaguchi, Y. Gobara, M. Sato, *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 1507–1514.

On Chirality and the Universal Asymmetry

Reflections on Image and Mirror Image



2007. Approx. 250 pages,
73 figures 32 in color. Softcover.
ISBN 978-3-906390-38-3
Approx. € 89.- / £ 65.- / US\$115.-



VERLAG HELVETICA CHIMICA ACTA

Chirality

for all natural scientists

GEORGES H. WAGNIÈRE,
Universität Zürich, Switzerland

On Chirality and the Universal Asymmetry

Reflections on Image and Mirror Image

This book is an excursion through Nature to recognize how the chirality manifests itself at different structural levels. The excursion starts in chemistry and physics. After the journey into outer space, the focus is on the development of living organisms.

Content:

1. Image and Mirror Image in Molecules
2. The Violation of Parity
3. Light, Magnetism, and Chirality
4. The P,T-Triangle
5. Journey into Outer Space
6. Return to Earth
7. Chirality at the Nano- and Micrometer Scale
8. Chiral Models
9. Pathways to Homochirality
10. Prebiotic Evolution and Beyond

