

Anomer kontrollierte Substitutionsreaktionen mit verschiedenen *N*-Alkylpyridiniumverbindungen

Ernst Anders^{*a}, Fritz Markus^{1)a}, Hermann Meske^{2)a}, Jürgen Tropsch^{3)a} und Gerhard Maas^{4)b}

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^a,
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Institut für Organische Chemie der Universität Kaiserslautern^b,
Postfach 3049, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 13. November 1986

Ergebnisse aus semiempirischen (MNDO)-Berechnungen der Bindungslängen, Bildungsenergien und Überschußladungen solcher Verbindungsklassen **6**, **7** und **8**, die als gemeinsames Strukturelement einen *N*-Alkylpyridinium-Molekülteil besitzen (vgl. Tab. 1), lassen allgemeingültige Trends erkennen, mit deren Hilfe wichtige Reaktivitätsmerkmale dieser Reihe vorhergesagt werden können und somit Anlaß zur gezielten Herstellung der Beispiele **9**, **24** und **26** und deren erste Verwendungstests waren: Insbesondere die C1–N2-Bindungslänge kann bei Umsetzungen mit nucleophilen Reaktionspartnern – bei zusätzlicher Berücksichtigung der entsprechend Gl. (3) und (4) berechneten thermodynamischen Daten (Tab. 3 und Tab. 4) – als ein zuverlässiges Beurteilungskriterium dienen. Diese Bindung ist in **7** und **8** infolge eines extremen anomeren Effekts sehr lang, ein Befund, der sich in der (experimentell überprüften) Eigenschaft der Komplexe **9**, den Pyridiniumteil besonders leicht abzuspalten, widerspiegelt. Das C1-Atom in **6a** ist auf die genannte Bindungslänge ohne Einfluß, es erleichtert jedoch den nucleophilen Angriff auf das C1-Zentrum und kann selbst zur Abgangsgruppe werden [vgl. Gl. (10)]. – Ein sowohl aufgrund der MNDO-Ergebnisse (Berechnung des Modells **6i**) als auch aus experimenteller Sicht bemerkenswertes Beispiel manifestiert sich als Konsequenz dieser Überlegungen in der Substanzklasse **24a**: Die berechneten C1–N2-Bindungslänge von **6i** (1.563 Å) konnte durch experimentelle Tests [Gl. (9)] als hinreichend für die durch den anomeren Effekt gesteuerte nucleophile Substitution des Pyridiniumteils in **24a** klassifiziert werden. Während also „normale“ *N*-Alkylpyridiniumsalze (z. B. das *N*-Methylpyridinium-Kation **6b**) kaum an der C1-Position angreifbar sind, kann durch gezielte Ausnutzung des anomeren Effekts das präparative Anwendungsspektrum dieses Strukturelements nunmehr deutlich erweitert werden (hier umrissen durch die Herstellung der Verbindungen **5**, **9h**, **17** und **22** aus **9**, **25a** und **25b** aus **24a** sowie **27a** aus **26a**).

Unlängst konnten wir zeigen, daß dem Gleichgewicht (1) eine maßgebliche Bedeutung bei der produktadaptierten Lenkung der gleichzeitigen Umsetzung von Acylchloriden **4**, Aldehyden **2** ($R^2 = H$) und *N*-heteroaromatischen Ringverbindungen **3** [Pyridinen **3a**, Isochinolin (**3b**), *N*-Methylimidazol (**3c**)] zukommt¹⁾, für die Existenz des Addukttyps **1** wurden indirekte Hinweise gefunden^{2a)}. Aufgrund seines glatt ablaufenden Zerfalls in Aldehyd **2** und den entsprechenden Heterocyclus **3** entzieht sich **1** jedoch selbst dem ¹H-NMR-spektroskopischen Nachweis; auch unter dem Einfluß elektronisch und sterisch unterschiedlicher Reste R^1 , R^2 und R^3 sowie breit variierter Reaktionsbedingun-

Anomer Controlled Substitution Reactions with Some *N*-Alkylpyridinium Compounds

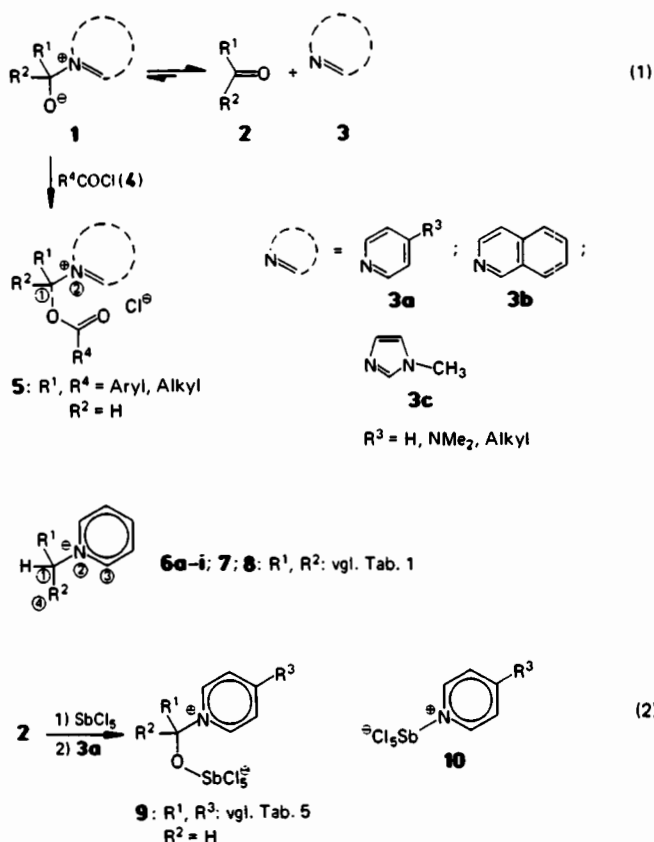
The results of semiempirical MNDO calculations on bond lengths, heats of formation, and net atomic charges of compounds **6**, **7**, and **8**, which all contain an *N*-alkylpyridinium moiety (see Table 1), allow general trends to be recognized. These trends allow the prediction of important reactivity characteristics of this series of compounds and were the reason for the synthesis of compounds **9**, **24**, and **26** and for tests of their usefulness. Specifically, the C1–N2 bond length serves as a useful criterion for the reactivity with nucleophilic partners, especially in combination with thermodynamic data calculated from reactions (3) and (4) (Tables 3 and 4). In **7** and **8**, this bond is very long as a consequence of an extreme anomeric effect. This observation is reflected in the (experimentally tested) property of the complexes **9** to split off the pyridine moiety. The C1 atom in **6a** does not influence the C1–N2 bond length but it does activate the C1 atom toward nucleophilic attack and can itself function as the leaving group [see eq. (10)]. – A remarkable example, both on the basis of the MNDO results (using the model compound **6i**) and from the experimental viewpoint, was observed for the class of compounds **24a**: The calculated C1–N2 bond length of **6i** (1.563 Å) could be classified as adequate for nucleophilic substitution of the pyridine moiety controlled by the anomeric effect on the basis of experimental tests. Whereas “normal” *N*-alkylpyridinium salts (e.g. the *N*-methylpyridinium cation, **6b**) are hardly ever attacked in the C1 position, the preparative usefulness of this structural element can now be considerably increased by use of the anomeric effect. This is demonstrated by the synthesis of compounds **5**, **9h**, **17**, and **22** from **9**, **25a** and **25b** from **24a** as well as **27a** from **26a**.

gen sind bisher Möglichkeiten zur direkten Beobachtung dieses labilen Strukturtyps nicht erkennbar^{5,6)}.

In den *N*-(Acyloxyalkyl)heteroaryliumsalzen **5** ist das Strukturelement **1** so deutlich stabilisiert, daß sich mit ihnen Reaktionen nicht durchführen lassen, die durch eine Abspaltung des *N*-heteroaromatischen Teils eingeleitet werden⁷⁾.

Wir berichten hier zunächst über die Ergebnisse semiempirischer, quantenmechanischer Berechnungen (MNDO-Methode⁸⁾) an einigen kationischen (**6a–i**) sowie betainischen (**7** und **8**)⁹⁾ Modellverbindungen: Die Schlußfolgerungen aus diesen Ergebnissen bilden schließlich u. a. die Basis

zum Verständnis des Reaktionsverhaltens der hier vorgestellten Pentachloro[(1-pyridinio)methoxy]antimonate **9**, in denen das labile Strukturelement **1** in „sanft“ fixierter Form vorliegt und somit ersten experimentellen Tests unterworfen werden kann.



MNDO-Berechnungen

Die Labilität von **1** dokumentiert sich in Übereinstimmung mit experimentellen Feststellungen als klassenspezifisches Phänomen bereits bei dem Versuch, die Pyridiniumbetaine **1a** ($R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$), **1b** ($R^1 = \text{F}; R^2 = R^3 = \text{H}$), **1c** ($R^1 = R^2 = \text{F}; R^3 = \text{H}$) und **1d** ($R^1 = R^2 = \text{F}; R^3 = \text{N}(\text{CH}_3)_2$) mit Hilfe der MNDO-Methode zu beschreiben: Sämtliche Beispiele für **1** zerfallen – auch bei breiter Variation der Startgeometrie – in die jeweilige Carbonylverbindung **2** und Pyridin (bzw. Pyridinderivat) **3** [Gl. (1)]¹⁰.

Aus experimenteller Sicht (besonders unter Berücksichtigung der NMR-Studien von Herndon am Beispiel des Gleichgewichts zwischen Trifluoracetophenon und DABCO¹¹) ist vor allem der leichte Zerfall von **1d** bemerkenswert. Aus der Sicht der Theorie war hier ein, die C1–N2-Bindung sehr destabilisierender anomerer Effekt^{12–15} zu vermuten, der nach unserer Kenntnis in der Chemie *N*-substituierter heteroaromatischer Verbindungen bisher nicht genutzt wurde¹⁶. Hinweise bezüglich experimentell realisierbarer, variabler Fixierungsmöglichkeiten von **1** ergeben sich einerseits als Konsequenz aus Berechnungen an solchen Modellverbindungen (vgl. Tab. 1), in denen ein (stabilisierender) *O*-Substituent variiert wird (**6f–i**, **7**, **8**)¹⁷. Darüber hinaus

können andererseits durch Mitberücksichtigung der Pyridinium-Kationen **6a–e** ($R^2 = \text{Cl, H, CH}_3, \text{NH}_2$ und F) zusätzliche allgemeingültige Aussagen über Reaktionsmöglichkeiten von *N*-alkylsubstituierten Pyridiniumsystemen gefunden werden.

Tab. 1. Charakteristische Bindungslängen, Überschußladungen und Bildungswärmen der Kationen **6** sowie der betainischen Addukte **7** und **8** (MNDO-Ergebnisse)

Nr.	R^2 (R^1)	Bindungslänge (Å) C1–N2 (C1–O4)	Überschußladung Cl	ΔH_f (kcal/mol) ^{a)}
6a	Cl (H)	1.494 (–)	0.22	185.0
b	H (H)	1.500 (–)	0.17	188.5
c	CH ₃ (H)	1.508 (–)	0.13	181.9
d	NH ₂ (H)	1.527 (–)	0.26	188.8
e	F (H)	1.527 (–)	0.39	144.3
f	OC(O)H (H)	1.524 (1.385)	0.34	115.1
g	OH (H)	1.538 (1.370)	0.32	140.2
h	OCH ₃ (H)	1.540 (1.370)	0.35	146.8
i	OSi(CH ₃) ₃ (H)	1.563 (1.327)	0.43	47.8
7a	OBF ₃ [–] (H)	1.620 (1.314)	0.43	–255.0
b	OBF ₃ [–] (CH ₃)	1.636 ^{b)} (1.322)	0.38	–257.6
8	OSnCl ₃ [–] (CH ₃)	1.632 ^{b)} (1.313)	0.38	–87.2

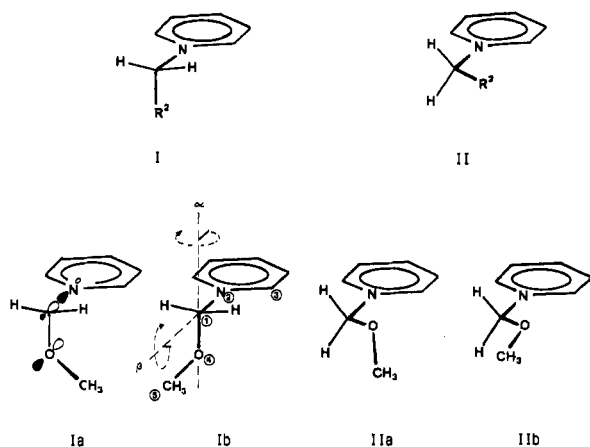
^{a)}Von allen Verbindungen wurde die stabilste Konformation berechnet. – ^{b)}Zusätzliche charakteristische Bindungslängen: **7**: O–B = 1.533, B–F = 1.376, 1.375, 1.375 Å; **8**: O–Sn = 2.097, Sn–Cl = 2.320, 2.340, 2.327, 2.344 Å.

Als Norm für eine Standardsituation in Pyridiniumsystemen werden die Ladungs- und Bindungsverhältnisse des 1-Methylpyridinium-Kations (**6b**) gewählt, als orientierender Richtwert für die (zunehmend leichtere) Abspaltbarkeit des Pyridiniumteils dieser Reihe dient die (zunehmende) Länge der C1–N2-Bindung (vgl. Tab. 1). Bei diesen Berechnungen wurde berücksichtigt, daß i. allg. von den in der Tab. 1 zusammengefaßten Verbindungen die Konformation **I** gegenüber der Konformation **II** energetisch bevorzugt wird (Abb. 1); in **I** ist der Rest R^2 weitgehend senkrecht zur Pyridiniumringebene angeordnet: Dies ist das Resultat einer Studie über konformative Einflüsse auf die Bindungsverhältnisse des Kations **6h** ($R^2 = \text{OCH}_3$, Strukturen **Ia–IIb**; vgl. Abb. 1 und Tab. 2). Die Geometrie des *N*-Methoxymethyl-Rests unterscheidet sich in **Ia** und **Ib** bzw. **IIa** und **IIb** in den beiden Diederwinkeln α und β . Wie den in Tab. 2 zusammengefaßten Werten zu entnehmen ist, resultiert nur für **Ia** und **IIb** jeweils ein Energieminimum ($\Delta H_f(\text{Ia}) = 146.8 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H_f(\text{IIb}) = 150.1 \text{ kcal/mol}$), das energetisch

Tab. 2. Charakteristische Daten der Konformationen **Ia**–**IIb** des Kations **6h** (MNDO-Ergebnisse vgl. Abb. 1)

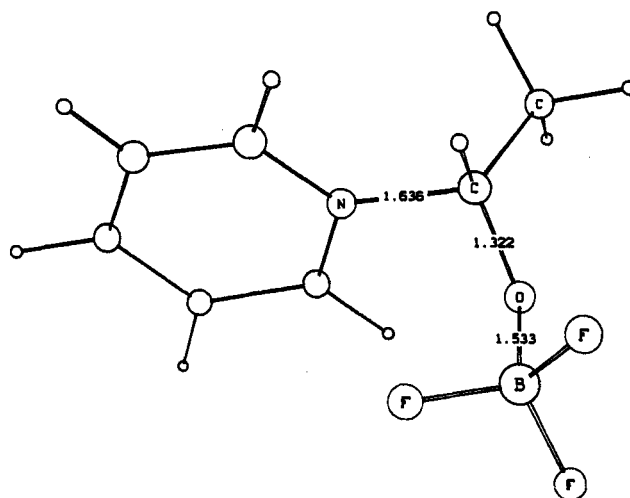
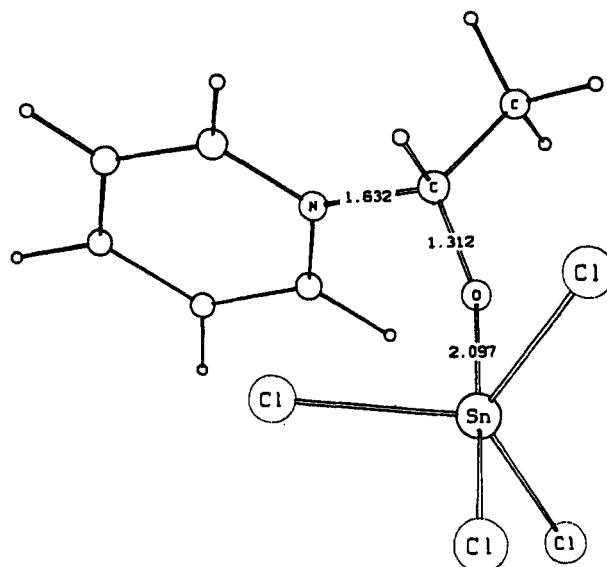
	Dieder- winkel (°) α (5/4/1/2) β (4/1/2/3)	Bindungs- längen (Å) N2—C3 C1—N2 C1—O4	Bildungs- wärmen ΔH_f (kcal/mol)	
	a)	b)	b)	
Ia	— —	106.1 83.3	1.383 1.540 1.370	146.8
Ib	180.0 —	— 90.2	1.386 1.520 1.382	(147.6) ^{c)}
IIa	— 0.0	113.8 —	1.382 1.543 1.368	(149.2) ^{c)}
IIb	— —	180.0 0.5	1.383 1.524 1.379	150.1

^{a)} Werte nicht-variabler Parameter. — ^{b)} Errechnete Werte. — ^{c)} Im Fall von **Ib** (**IIa**) resultiert bei variablem Diederwinkel α (β) das Konformere **Ia**.

Abb. 1. Bei MNDO-Berechnungen berücksichtigte Konformationen. R^2 : vgl. Tab. 1. — **Ia**–**IIb**: Konformationen von **6h**

bevorzugte Konformere **Ia** besitzt die längere C1–N2-Bindung (1.540 Å gegenüber 1.524 Å in **IIb**) und die kürzere C1–O4-Bindung (1.370 Å gegenüber 1.379 Å). Die vollständige MNDO-Optimierung überführt die mit den nicht-variablen Parametern α (180.0° für **Ib**) bzw. β (0.0° für **IIa**) berechneten Konformationen **Ib** und **IIa** in das Konformere **Ia**, das sich somit zusätzlich in dieser Reihe durch eine Sonderstellung auszeichnet. Insgesamt ist festzustellen, daß sich konformative Veränderungen recht deutlich in den resultierenden C1–N2- und C1–O4-Bindungen und weniger deutlich in den ΔH_f -Werten niederschlagen¹⁸⁾. Die Bindungsverhältnisse im Pyridiniumringsystem bleiben nahezu unverändert (als charakteristische Bindungslänge ist in Tab. 2 die jeweilige N2–C3-Bindung aufgeführt). Die Verlängerung der C1–N2- bei gleichzeitiger Verkürzung der C1–O4-Bindung beim Übergang von **Ib** zu **Ia** bzw. von **IIb** zu **IIa** ist — wie in **Ia** angedeutet — durch die zunehmend begün-

stigte Wechselwirkung eines Sauerstoff-Elektronenpaares mit dem σ^* -Orbital der C1–N2-Bindung zu verstehen. Aufgrund der räumlichen Anordnung der Elektronenpaare des Sauerstoffatoms ist hier ein Teil des anomeren Effekts erkennbar, der sich selbst in den fixierten Konformationen **Ib** bzw. **IIb** nicht völlig unterdrücken läßt¹⁹⁾. Im Verbund mit zusätzlich wirksamen induktiven Effekten^{13,14)} ist somit verständlich, daß im Sinne eines wesentlichen Substituentenmerkmals sämtliche Reste R^2 mit einem direkt an das Zentrum C1 gebundenen Sauerstoffatom Anlaß zu einer Dehnung (bzw. Destabilisierung) der C1–N2-Bindung sind (vgl. Tab. 1, C1–N2-Bindungen von **6f**–**i**, **7** und **8** im Vergleich zur entsprechenden Bindung in **6b**).

Abb. 2. Struktur des Komplexes **7b** (MNDO-Ergebnis)Abb. 3. Struktur des Komplexes **8** (MNDO-Ergebnis)

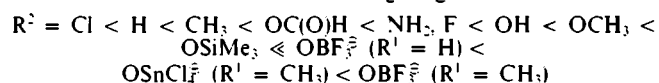
Dieser Effekt wird im Hinblick auf seine (die C1–N2-Bindung) destabilisierende Wirkung in der Reihe OC(O)H (**6f**) < OH (**6g**) < OCH₃ (**6h**) < OSiMe₃ (**6i**) leicht verstärkt (Zunahme der Bindungslänge von 1.524 auf 1.563 Å), bereits die Reste OH und OCH₃ sind hinsichtlich dieses Einflusses

den Resten NH_2 und F überlegen (**6d**, **6e**; jeweils 1.527 Å). Im Einfluß auf die Veränderung der Bindungslänge (nicht jedoch auf die positive C1-Überschußladung; s. u.) ist ein Chlorsubstituent nahezu ohne Wirkung und somit eher mit einem Wasserstoffatom oder einer Methylgruppe vergleichbar (1.494, 1.500 bzw. 1.508 Å)²⁰⁾.

Eine ausgeprägtere Veränderung der Bindungsverhältnisse wird beim Übergang zu den Lewisäure-stabilisierten Verbindungen **7** und **8** beobachtet: Alle von uns untersuchten Beispiele zeigen sehr lange C1–N2-Bindungen [**7a**: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{OBF}_3^-$: 1.620 Å; **7b**: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{OBF}_3^-$: 1.636 Å (Abb. 2); **8**: $\text{R}^1 = \text{CH}_3$, $\text{R}^2 = \text{OSnCl}_4^-$: 1.632 Å (Abb. 3)]; sie übertreffen das vorangehend beschriebene Maximum dieser Bindungslänge (gefunden in der Verbindung **6i** mit 1.563 Å) um ca. 0.07 Å; entsprechend deutlich verkürzen sich die C1–O4-Bindungen (vgl. Tab. 1).

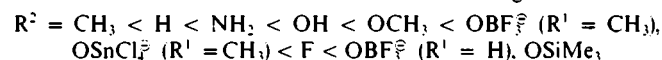
Insgesamt läßt sich der wachsende Einfluß der Substituenten R^2 auf die C1–N2-Bindung in der folgenden Reihe qualitativ zusammenfassen:

Substituenteneinfluß auf die Bindungslänge C1–N2:



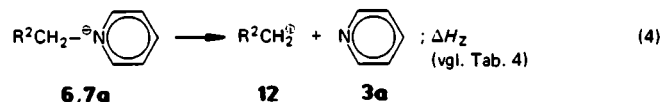
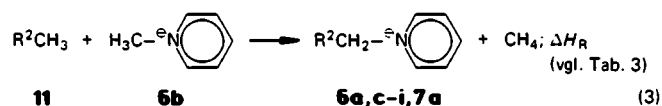
Die Änderung der C1-Überschußladung folgt in etwa den erwarteten (σ)-elektronenziehenden Einflüssen der Substituenten R^2 ; obschon sich somit einige Veränderungen gegenüber der voranstehenden Reihenfolge ergeben, zeigt sich auch hier die ungewöhnliche Rolle der OBF_3^- -, OSnCl_4^- - und zusätzlich des OSiMe_3 -Substituenten:

Substituenteneinfluß auf die C1-Überschußladung:



Weitere Informationen zur Interpretation dieser Befunde ergeben sich vor allem aus der MNDO-Berechnung der folgenden (hypothetischen) Umsetzungen [Gl. (3) und (4)].

Die resultierenden Werte der Reaktionswärmen ΔH_R der isodesmischen²¹⁾ Reaktionen (3) ermöglichen die Abschätzung des stabilisierenden bzw. destabilisierenden Einflusses der Substituenten R^2 auf die Verbindungsklassen **6** und **7** (vgl. Tab. 3).



Während z. B. die Reste $\text{R}^2 = \text{NH}_2$, OCH_3 , F und Cl bezüglich dieses Einflusses dem literaturbekannten Trend ihrer (π)-Donor-Wirkung folgen^{13,14)}, zeigt sich gerade im Fall des Restes OBF_3^- ein sehr stabilisierend wirkender Substituenteneinfluß, mit $\Delta H_R = -86.3$ kcal/mol werden sämtliche ΔH_R -Werte der Tab. 3 deutlich übertroffen¹⁸⁾. Dieser Befund ist auf der Basis der Ergebnisse der Berechnung des

Zerfalls von **7a** und **6** in das Addukt **12a** bzw. in die Kationen **12b–i** und Pyridin (**3a**) zu verstehen [Gl. (4)]: Nur im Fall des Lewisäure-stabilisierten Verbindungstyps **7a** ist diese Reaktion (schwach) exotherm ($\Delta H_Z = -2.6$ kcal/mol), in allen anderen untersuchten Fällen jedoch endotherm, obschon auch hier eine erhebliche Variationsbreite zu beobachten ist [vgl. Tab. 4: Die Werte variieren zwischen 21.5 kcal/mol ($\text{R}^1 = \text{OSiMe}_3$) und 84.4 kcal/mol ($\text{R}^1 = \text{H}$)]. Infolge der „sanften“ Fixierung des labilen Strukturelements **1** ist in **7** die Abspaltung von Pyridin (**3a**) weit fortgeschritten; diese Feststellung steht im Einklang mit den berechneten, recht langen C1–N2-Bindungen der Komplexe **7** (Tab. 1). Mit ihnen sollten also bei geeigneter Wahl der Reaktionsbedingungen u. U. $\text{S}_{\text{N}}1$ -artige, unter primärer Pyridinabspaltung verlaufende Substitutionsreaktionen durchführbar sein; vgl. hierzu den experimentellen Teil. Reaktionen dieses Typs werden aufgrund der in Tab. 4 zusammengefaßten ΔH_Z -Werte – vor allem am Ende der Reihe $\text{R}^2 = \text{NH}_2$, ..., F , Cl und H – zunehmend unwahrscheinlicher; ein Ergebnis, das insgesamt qualitativ mit der durch die Reste R^2 bewirkten relativen Stabilisierung der nach Gl. (4) entstehenden Carbeniumion-Zentren in **12** zu verstehen ist. Auch im Detail wird diese Interpretation durch den Vergleich der äquivalenten C–O-Bindungslängen in **12a, b, d, e** und **f** bestätigt [Tab. 4; Verlängerung dieser Bindung von 1.240 Å (**12a**) auf 1.275 (**12e**) bzw. 1.271 Å (**12f**); ein verwandter Aspekt ist bereits im Hinblick auf die voneinander abhängige C1–N2- und C1–O4-Bindungsveränderung in den Verbindungen **6f–i**, **7** und **8** erläutert worden.

Tab. 3. Reaktionswärmen ΔH_R (kcal/mol) der isodesmischen Reaktionen (3)^{a)} (MNDO-Ergebnisse)

R^2	OBF_3^-	OSiMe_3	NH_2	OCH_3	OH
ΔH_R	–86.3	–11.6	–4.2	–3.5	–2.9
R^2	OC(O)H	CH_3	F	Cl	
ΔH_R	+0.2	+1.1	+4.7	+7.1	

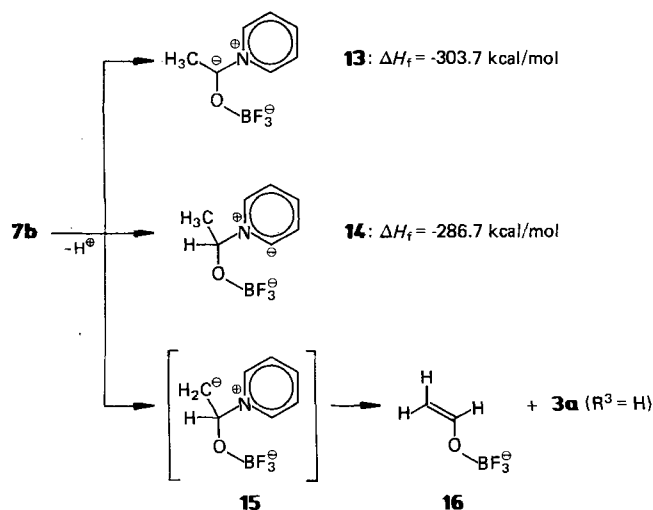
^{a)} Sämtliche Reaktionspartner der Gl.(3) wurden in der stabilsten Konformation berechnet.

Tab. 4. Reaktionswärmen (ΔH_Z) des Zerfalls von **7a** bzw. **6** in das Addukt **12a** bzw. die Kationen **12b–i** und Pyridin (**3a**); vgl. Gl. (4)^{a)} (MNDO-Ergebnisse)

Nr.	R^2	ΔH_Z (kcal/mol)	12	X	$\text{C}^\oplus - \text{X}$ - Bindungs- länge (Å)
7a	OBF_3^-	–2.6	a	O	1.240
6i	$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	+21.5	b	O	1.242
d	NH_2	+27.0	c	N	1.310
h	OCH_3	+38.4	d	O	1.270
g	OH	+44.3	e	O	1.275
f	OC(O)H	+44.5	f	O	1.271
e	F	+67.4	g	F	1.256
a	Cl	+76.5	h	Cl	1.671
b	H	+84.4	i	H	1.091

^{a)} Sämtliche Reaktionspartner der Gl. (4) wurden in der stabilsten Konformation berechnet.

Insgesamt zeigt sich unter Berücksichtigung sämtlicher hier angewandter Beurteilungskriterien [C1–N2-Bindungslängen (Tab. 1), durch den anomeren Effekt beeinflusste Stabilisierungsenergien (Tab. 3), Zerfallsenergien (Tab. 4)] die strukturelle und elektronische Sonderstellung der Verbindungsklassen **7** bzw. **8**. Ergänzend wurden unter Berücksichtigung einer anwendungsorientierten Methodik²²⁾ zusätzlich die aus **7b** ($R^1 = \text{CH}_3$) entstehenden Deprotonierungsprodukte **13** und **14** berechnet.



Der resultierende Unterschied der Bildungswärmen ($\Delta\Delta H_f = -17.0 \text{ kcal/mol}$) zwischen **13** und **14** charakterisiert den in **7b** enthaltenen *N*-Alkylpyridiniumteil bezüglich dieser Eigenschaft als durchaus mit anderen *N*-Alkylpyridiniumsalzen vergleichbar²²⁾; bei dem Versuch, das β -Deprotonierungsprodukt **15** zu berechnen, zeigt sich erwartungsgemäß der Einfluß der negativen Hyperkonjugation²³⁾ des carbanionischen Zentrums in **15**: Ähnlich wie die Addukte **1** zerfällt das nunmehr instabile System **15** im Verlauf des Optimierungsprozesses in **16** und Pyridin (**3a**, $R^3 = \text{H}$).

Experimentelle Untersuchungen

A) Synthese und Eigenschaften von Pentachloro[(1-pyridinio)-methoxy]antimonaten **9**

In Abwandlung des Verfahrens zur Herstellung der Salze **5** aus Acylchloriden **4**, Aldehyden **2** und *N*-heteroaromatischen Verbindungen **3** wurde zunächst mit dem Ziel der Herstellung von Verbindungen **7** versucht, in diesem 3-Komponentensystem die Acylierungskomponente **4** durch die Lewisäure Bortrifluorid-etherat zu ersetzen. Es zeigt sich jedoch, daß unter den bisher angewandten Reaktionsbedingungen die betainischen Addukte **7** zwar möglicherweise *in situ* entstehen, sich aufgrund ihrer Instabilität aber bisher allen Isolierungsversuchen entziehen: Dieser experimentelle Befund erscheint auf der Basis der voranstehend beschriebenen MNDO-Ergebnisse [entsprechend Gl. (4) ausgeprägte Zerfallstendenz von **7** in **12** und **3a** bzw. deren Folgeprodukte] auch aus theoretischer Sicht als hinreichend begründet²⁴⁾.

Wird hingegen anstelle von Bortrifluorid-etherat Antimonpentachlorid als Reaktionspartner des 3-Komponentensystems eingesetzt, gelingt entsprechend Gl. (2) die Herstellung der Verbindungen **9** in guten Ausbeuten (vgl. Tab. 5). Der Erfolg dieser Methode ist von der Reihenfolge des Zusammengebens der drei Komponenten abhängig und unterscheidet sich in dieser Hinsicht von den Eigenschaften des zur Synthese von **5** eingesetzten 3-Komponentensystems²⁵⁾.

Tab. 5. Komplexe **9** aus Antimonpentachlorid, Aldehyden **2** und Pyridinderivaten **3a**

9	R^1	R^3	Ausb. (%) ^{a)}	Schmp. (Zers.) (°C)
a	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	H	87	94–96
b	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	H	86	123–126
c	1-C ₁₀ H ₇	H	74	87–91
d	(C ₆ H ₅) ₂ CH	H	88 ^{b)}	132–136
e	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	92 ^{b)}	77–79
f	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	C(CH ₃) ₃	90	113–116
g	CH ₃ (C ₆ H ₅)CH	H	56 ^{b)}	101–105

^{a)} Isolierte Ausbeuten, analysenreine Produkte. — ^{b)} IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch sind Verunreinigungen nicht erkennbar.

Zur Vermeidung der rasch ablaufenden Entstehung von wenig reaktiven Additionsprodukten **10** aus Pyridinen **3a** und SbCl₅ werden zunächst bei -60°C in Dichlormethan die beiden Komponenten **2** und SbCl₅ umgesetzt, wobei sich i. allg. zunächst ein feinkristalliner Niederschlag bildet²⁶⁾. Zu dieser Mischung wird ohne Isolierung dieses Zwischenprodukts bei etwas niedrigerer Temperatur (-75°C) das jeweilige Pyridinderivat **3a** gegeben, wobei das insgesamt resultierende Mengenverhältnis der drei eingesetzten Komponenten von 1:1:1 möglichst genau eingehalten werden sollte. Der zunächst entstandene Niederschlag löst sich bei der Zugabe von **3a**, nach kurzer Zeit beginnt i. allg. die Kristallisation der Produkte **9**. Werden dagegen zunächst die Betaine **10** aus SbCl₅ und den Pyridinderivaten **3a** gezielt erzeugt, bleibt die Reaktion auf der Stufe von **10** stehen, mit der zusätzlichen dritten Komponente (den Aldehyden **2**) reagieren diese — auch nach Erhöhung der Reaktionstemperatur und Verlängerung der Reaktionszeit — nicht zu den Zielmolekülen **9**²⁷⁾.

Der Strukturbeweis gelingt im Fall des Beispiels **9f** mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse (vgl. Abb. 4 und Tab. 6 und 7), so daß für sämtliche in Tab. 5 aufgeführten Verbindungen aufgrund der übereinstimmenden Resultate von IR-, Raman-, ¹H-NMR- und ¹²¹Sb-NMR-Spektren das angenommene Bauprinzip **9** als gesichert betrachtet werden kann. Zusammenfassend zeigt sich, insbesondere als Resultat von Leitfähigkeitsmessungen, daß die primär entstehenden Produkte bei rascher Kristallisation aus dem Reaktionsmedium die Struktur **9** besitzen; bei Temperaturerhöhung im festen oder gelösten Zustand — zuweilen bereits beim erneuten Lösungsversuch — gewinnt das Gleichgewicht (**5**) zunehmend an Bedeutung, indem sich die Primärprodukte **9** in die salzartigen Verbindungen **17** umwandeln²⁸⁾.

Die Bindungsgeometrie der Verbindung **9f** im Kristall (Abb. 4) ist in Tab. 6 zusammengefaßt; die Werte bestätigen wesentliche Details der auf der Basis der voranstehenden MNDO-Berechnungen gewonnenen strukturellen Aspekte, wobei zu berücksichtigen ist, daß diese Rechenmethode ge-

legendlich im Vergleich zu kristallstrukturanalytisch ermittelten Ergebnissen bei Pyridiniumsystemen etwas zu lange C–N- und C–C-Atomabstände ergibt²²⁾.

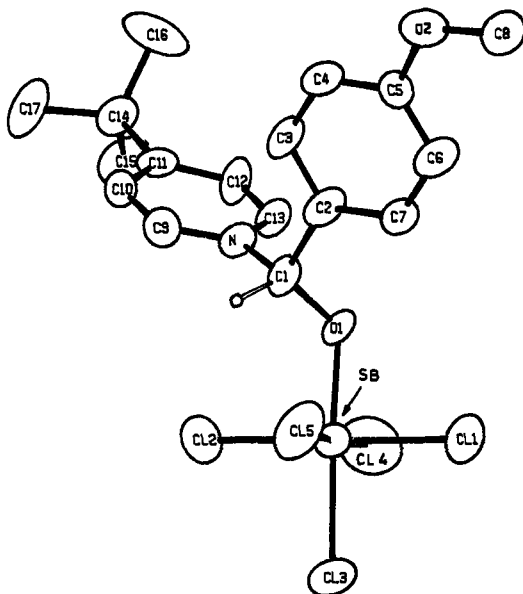


Abb. 4. Struktur des Komplexes **9f** (Ergebnis der Kristallstrukturanalyse). Die Größe der Schwingungsellipsoide repräsentiert eine 50proz. Wahrscheinlichkeit

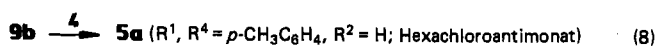
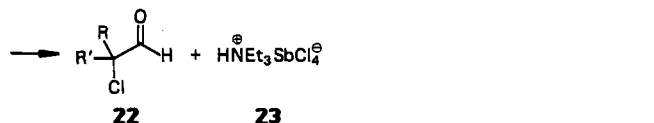
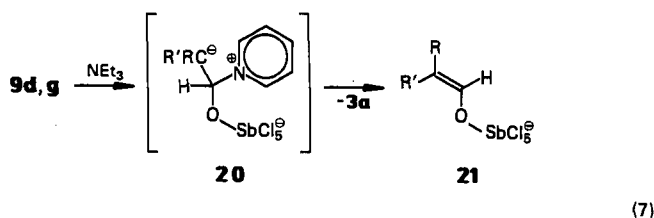
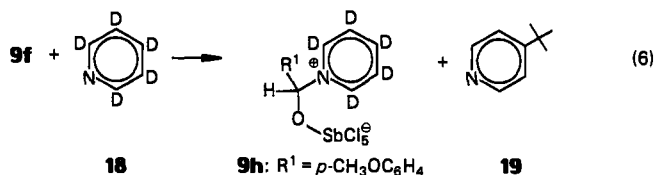
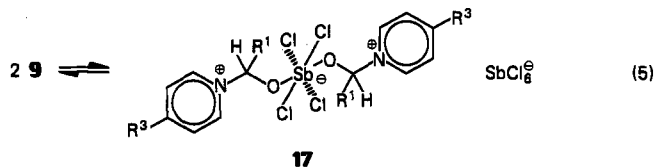
Tab. 6. Bindungslängen und -winkel in **9f** (Standardabweichungen in Klammern)

Bindungslängen [Å]					
Sb Cl1	2.352(3)	N C1	1.530(13)	C6 C7	1.398(14)
Sb Cl2	2.350(3)	N C9	1.342(12)	C9 C10	1.368(15)
Sb Cl3	2.344(3)	N C13	1.346(14)	C9 C11	1.407(14)
Sb Cl4	2.354(3)	C1 C2	1.572(14)	C11 C12	1.417(15)
Sb Cl5	2.341(3)	C2 C3	1.396(14)	C11 C14	1.51(2)
Sb O1	1.948(4)	C2 C7	1.37(2)	C12 C13	1.342(14)
O1 C1	1.381(11)	C3 C4	1.403(14)	C14 C15	1.584(13)
O2 C5	1.367(11)	C4 C5	1.357(14)	C14 C16	1.57(2)
O2 C8	1.450(14)	C5 C6	1.378(14)	C14 C17	1.57(2)
Bindungswinkel [°]					
Cl1 Sb Cl2	178.7(1)	C5 O2 C8	118.(1)	C2 C7 C6	121.(1)
Cl1 Sb Cl3	90.2(2)	C1 N C9	119.(1)	N C9 C10	121.(1)
Cl1 Sb Cl4	89.1(1)	C1 N C13	120.0(9)	C9 C10 C11	120.(1)
Cl1 Sb Cl5	89.2(1)	C9 N C13	121.(1)	C10 C11 C12	117.(1)
Cl1 Sb O1	87.2(2)	O1 C1 N	109.7(7)	C10 C11 C14	123.(1)
Cl2 Sb Cl3	90.9(1)	O1 C1 C2	109.5(8)	C12 C11 C14	120.(1)
Cl2 Sb Cl4	91.5(2)	N C1 C2	107.6(9)	C11 C12 C13	120.(1)
Cl2 Sb Cl5	90.1(1)	N C2 C3	119.(1)	N C13 C12	121.(1)
Cl2 Sb O1	91.7(2)	C1 C2 C7	120.3(9)	C11 C14 C15	109.(1)
Cl3 Sb Cl4	91.3(2)	C3 C2 C7	120.(1)	C11 C14 C16	108.0(9)
Cl3 Sb Cl5	90.7(2)	C2 C3 C4	118.(1)	C11 C14 C17	112.(1)
Cl3 Sb O1	176.7(2)	C3 C4 C5	121.(1)	C15 C14 C16	111.(1)
Cl4 Sb Cl5	177.5(2)	O2 C5 C4	115.(1)	C15 C14 C17	106.(1)
Cl4 Sb O1	86.6(2)	O2 C5 C6	124.(1)	C16 C14 C17	111.(1)
Cl5 Sb O1	91.4(2)	C4 C5 C6	121.(1)		
Sb O1 C1	124.2(7)	C5 C6 C7	119.(1)		

Der anomere Effekt eines Sauerstoff-Elektronenpaares äußert sich wie erwartet in einer mit 1.53 Å relativ langen C1–N2-Bindung, als Vergleichswert hierzu dient die (ebenfalls kristallstrukturanalytisch ermittelte) C1–N2-Bindungslänge im *N*-Methylpyridinium-Ion **6b** (1.46 Å²⁹⁾). Hinsichtlich der doch deutlichen Abweichung der entsprechenden berechneten Bindungslängen in **7a**, **7b** und **8** um ca. +0.1 Å (vgl. Tab. 1, für diese Verbindungen wird eine C1–N2-Bindungslänge von ca. 1.63 Å errechnet) ist neben den Eigenheiten des MNDO-Verfahrens vor allem sowohl die unterschiedliche Stärke der Lewisäuren BF₃ und SbCl₅,

als auch der Einfluß eines zusätzlich stabilisierend wirkenden Akzeptorsubstituenten in **9f** (des 4-Methoxyphenyl-Restes) zu berücksichtigen³⁰⁾.

Wird **9f** (R¹ = *p*-CH₃OC₆H₄; R³ = C(CH₃)₃) in [D₅]-Pyridin (**18**) umgesetzt, läßt sich ¹H-NMR-spektroskopisch der rasch ablaufende quantitative Austausch des 4-*tert*-Butylpyridins (**19**) gegen **18** verfolgen [Gl. (6); Entstehung von **9h**].



Im Verlauf dieser Reaktion bleiben die Signale des *N*-Alkyl-Strukturelements unverändert [(D₅]Pyridin) δ = 3.79, 7.03, 7.63 und 7.85], während bei δ = 1.33, 7.46 und 8.53 die Signale des ungebundenen 4-*tert*-Butylpyridins erscheinen. Nachdem diese Reaktion nicht durch einen Zerfall von **9f** in Aldehyd **2** (R¹ = *p*-CH₃OC₆H₄), SbCl₅ und **19** eingeleitet worden sein kann (**19** und **18** würden sofort mit SbCl₅ zu dem unreaktiven Addukttyp **10** reagieren), ist nach unserer Kenntnis erstmals der Nachweis erbracht worden, daß bei gezielter Ausnutzung der in dieser Arbeit klassifizierten Substituenteneinflüsse der leichte Ersatz des *N*-heteroaromatischen Teils von *N*-Alkylpyridinium-Systemen möglich ist und die Verwendung von sterisch anspruchsvoll 2,6-disubstituierten Pyridinderivaten¹⁶⁾ zuweilen vermieden werden kann. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß im Verlauf der Modellreaktion (6) das externe Nucleophil **18** durchaus als konkurrierender Akzeptor für die am Sauerstoffatom von **9f** gebundene Lewisäure SbCl₅ wirksam werden und somit den Zerfall in **2** und **19** bewirken könnte³¹⁾.

[D₅]Pyridin (**18**) reagiert hier also bemerkenswert eindeutig mit einem Vertreter einer Substanzklasse, in der ein a

priori instabiles Strukturelement (**1**) bei weitgehendem Erhalt seiner ursprünglichen Reaktivitätsmerkmale auf präparativ einfache Art schonend konserviert wurde: Auf der Basis der vorangehend beschriebenen MNDO-Ergebnisse ist anzunehmen, daß **18** entweder mit dem Intermediat **12** ($R^2 = \text{OSbCl}_5$; aus **9f** entstanden nach Abspaltung von **19**) oder unter direktem Angriff auf das C1-Atom des Addukts **9f** reagiert.

Werden unter ebenfalls schonenden Bedingungen (Raumtemperatur in Dichlormethan) spezielle Komplexe **9**, deren Reste R^1 ein absaltbares Proton besitzen [**9d** und **9g**; $R^1 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}$ bzw. $\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}$], mit Triethylamin umgesetzt, entstehen die α -chlorsubstituierten Alkanale **22**³²⁾ sowie das Salz **23** [Gl. (7)]. Wir nehmen an, daß entsprechend der an der Modellverbindung **7b** rechnerisch nachgewiesenen Zerfallstendenz des β -Deprotonierungsprodukts **15** aus **9d** bzw. **9g** zunächst die entsprechenden Intermediate des Typs **20** und **21** entstehen, die sich schließlich in die Produkte **22** und **23** umwandeln. Wie sich im Fall der Verbindung **9d** zeigt, gelingt die Herstellung des α -Chloralkans **22a** ($R = R' = \text{C}_6\text{H}_5$) auch beim Erhitzen von **9d** bei vermindertem Druck. In diesem Fall fungiert vermutlich das aus **9d** zunächst abgespaltene Pyridin **3a** als Base, so daß auf die Zugabe von Triethylamin verzichtet werden kann.

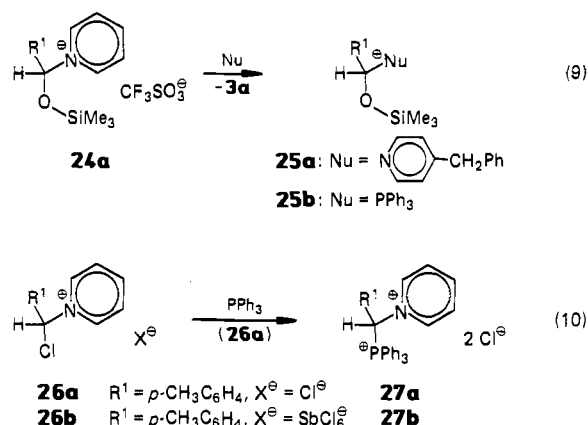
Schließlich zeigt der im Sinne eines orientierenden Tests durchgeführte Reaktionsverlauf [Gl. (8)], daß sich neben der Verwendung der Komplexe **9** als Reaktionspartner für nucleophile oder basische Verbindungsklassen bei Anwendung etwas energischerer Bedingungen für **9** auch präparative Einsatzmöglichkeiten als Partner *elektrophiler* Reagenzien finden lassen: So wird **9b** durch Umsetzung mit einem Carbonsäurechlorid ($R^4 = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$) in einen Vertreter der Salzklasse **5**^{5b)} umgewandelt.

B) Eigenschaften von *N*-[1-(Trimethylsilyloxy)alkyl]- und *N*-(1-Chloralkyl)pyridiniumsalzen (**24** bzw. **26**)

Während die Komplexe **9** mit nicht zu energischen Nucleophilen – begründbar mit den Resultaten der MNDO-Berechnungen der Modellverbindungen **7** und **8** – gezielt unter Abspaltung des Pyridinteils reagieren, zeigt sich jedoch, daß reaktivere Nucleophile wie z. B. auch Triethylamin vor allem bei Anwesenheit von in β -Stellung nicht deprotonierbaren R^1 -Resten eher als Akzeptor für die Lewisäure SbCl_5 wirksam werden und insgesamt somit den raschen Zerfall des Molekülgerüsts bewirken. Dies gilt insbesondere für entsprechende Umsetzungen solcher Komplexe **9**, in denen R^1 zur Gruppe der Arylsubstituenten (C_6H_5 , $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) oder 1-Naphthyl gehört. Die Fixierung des Strukturelements **1** ist also in **9** für eine ausgeprägtere präparativ orientierte Nutzung nicht hinreichend.

Im Sinne eines erweiterten Tests wurden nun spezielle *N*-Alkylpyridiniumsalze (**24** und **26**) in diese Untersuchung mit einbezogen, deren Modellverbindungen (**6i** und **6a**) bezüglich der in den Tab. 1–3 zusammengefaßten strukturellen und elektronischen Eigenschaften deutlich relative Unterschiede erkennen lassen.

Schema 1. Beispiele für die Herstellung unterschiedlicher Substitutionsprodukte aus *N*-Alkylpyridiniumsalzen. Ausnutzung des anomeren Effekts



Im Hinblick auf die berechnete C1–N2-Bindungslänge schließt sich in dieser Reihe das Salz **6i** direkt an die Lewisäure-Komplexe **7** und **8** an (Tab. 1); eine Feststellung, die ebenfalls für die Reaktionswärme der entsprechenden isodesmischen Reaktion [Gl. (3), Tab. 3] als auch für die Energiebilanz des (hypothetischen) Zerfalls von **6i** in das Kation **12** [$R^2 = \text{OSiMe}_3$; Gl. (4), Tab. 4] gilt. Da sich jedoch diese für die oben angestrebten experimentellen Zielsetzungen wichtigen Daten der Komplexe **7** und **8** beim Übergang zum Salztyp **6i** sprunghaft ändern, konnte nur durch einen experimentellen Test, hier also durch Untersuchung der Eigenschaften des *N*-[1-(Trimethylsilyloxy)alkyl]pyridiniumsalzes **24a**³³⁾, überprüft werden, ob wesentliche Reaktivitätsmerkmale der obigen Komplexe in vielleicht nicht allzu abgeschwächter Form im Salztyp **24** ebenfalls zu erkennen sind. Wie nun die Umsetzung von **24a** mit den beiden neutralen Nucleophilen 4-Benzylpyridin bzw. Triphenylphosphan zeigt [Gl. (9)], lassen sich diese zu den Salzen **25a** und den [1-(Trimethylsilyloxy)alkyl]triphenylphosphoniumsalzen **25b**³⁴⁾ führenden Substitutionsreaktionen bereits unter milden Bedingungen realisieren. Die nach der MNDO-Methode berechnete C1–N2-Bindungslänge des Salzes **6i** ist mit 1.563 Å deutlich kürzer als die entsprechende Bindung in **7** oder **8**, dieser Wert von **6i** kann somit bei der Planung solcher Substitutionsreaktionen als hilfreiches Kriterium dienen³⁵⁾ und liegt sicherlich in der Nähe des Grenzwerts der Bindungslänge, bei der eine solche Substitutionsreaktion – zumindest unter den hier angewandten schonenden Reaktionsbedingungen – nicht mehr möglich ist. Im Fall des Salzes **6f** (1.524 Å, Tab. 1), dem Modell der Salze **5**, wurde dieser Wert offenbar bereits unterschritten. Diese Interpretation steht zusätzlich mit der literaturbekannten Erfahrung im Einklang, daß mit dem 1-Methylpyridinium-Kation **6b** (C1–N2: 1.500 Å) solche Substitutionsreaktionen i. allg. nicht oder nur unter energischen Bedingungen durchführbar sind³⁶⁾.

Die Eigenschaften der Modellverbindung **6a** (Tab. 1) deuten auf ein von dem des Salzes **6i** abweichendes Reaktionsverhalten hin: Wie schon voranstehend erläutert, ist vor allem an der kurzen C1–N2-Bindung (1.494 Å) erkennbar,

daß das Chloratom keinen destabilisierenden Einfluß auf diese Bindung ausübt. Mit +0.22 ist die C1-Überschußladung jedoch gegenüber dem durch Nucleophile an der C1-Position kaum angreifbaren Methylpyridinium-Kation **6b** (+0.17) infolge der (σ)-elektronenziehenden Wirkung dieses Atoms deutlich positiviert. Falls diese Positivierung hinreichend für den Angriff externer Nucleophile ist, sollte der sich anschließende Reaktionsverlauf eher in der Substitution des Halogenatoms bestehen und die Abspaltung des Pyridinteils nicht beobachtet werden. Diese Vermutung wurde durch Synthese der Verbindung **26a** und deren Umsetzung mit Triphenylphosphan bestätigt [Gl. (10)]: Die Herstellung von **26a** gelingt bei tieferen Temperaturen aus Pyridin, Thionylchlorid und 4-Methylbenzaldehyd in ca. 71proz. Ausbeute. Mit ca. 91proz. Ausbeute wird **26a** schließlich durch Umsetzung mit Triphenylphosphan bei 20 °C in das geminale Bis-Oniumsals **27a** übergeführt.

Insgesamt zeigt sich, daß durch gezielte Ausnutzung des substituentenabhängigen anomeren Effekts in 1-Alkylpyridiniumsalzen oder verwandten Strukturen die Abgangsgruppenqualität des unsubstituierten Pyridiniumteils gezielt eingesetzt (Verbindungstypen **24** und **9**) oder unterdrückt werden (u. a. Verbindungstyp **26**).

E. A. und F. M. danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung. Herrn Prof. Dr. P. v. R. Schleyer (Erlangen) danken wir für zahlreiche anregende Diskussionen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Acculab 1, 3 und 8 (Beckman). — ¹H-NMR-Spektren: JNM-PMX 60 und C 60 (beide 60 MHz) sowie JNM-GX 400 FT (400 MHz) (Jeol). — ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren: JNM-PS 100 und JNM-GX 400. ¹²¹Sb-NMR-Spektren: JNM-GX 400 (99.7 MHz; CH₂Cl₂/CD₂Cl₂ (2:1), externer Standard: das Hexachloroantimonat **5** [R¹ = R⁴ = *p*-CH₃C₆H₄; R² = H; R³ = C(CH₃)₃; **5** wird analog der Verbindung **4i** in Lit.^{5b)} hergestellt]. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kupferblock nach Linström. — Elementaranalysen: Verbrennungsautomaten Heraeus CHN Mikromar und Heraeus CHN Rapid. — Massenspektren: CH 4 B MAT (Varian). Direkteinlaß, und MAT 311 A (Varian Bremen). — Dichlormethan wird durch Destillieren über P₂O₅ oder durch Säulenchromatographie (basisches und neutrales Aluminiumoxid), Diethylether mit Natriumdraht getrocknet. Pyridin wird mit Kaliumhydroxid vorgetrocknet und über Calciumhydrid destilliert. Etherische Lösungen werden mit MgSO₄, deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie (CDCl₃, CD₃COCD₃, CD₃CN, [D₅]Pyridin, [D₆]DMSO) über Molekularsiebe getrocknet. Im allgemeinen werden alle Operationen vor eventuell anfallenden wäßrigen Aufarbeitungen unter nachgereinigtem und mit P₂O₅ getrocknetem Stickstoff durchgeführt.

Pentachloro[(1-pyridinio)methoxy]antimonat 9. — *Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Zu einer auf -60 °C gekühlten Lösung von 25 mmol eines Aldehyds (**2** (R² = H) in 70 ml Dichlormethan werden tropfenweise 7.47 g (25 mmol) SbCl₅ und anschließend 70 ml Diethylether gegeben, wobei sich i. allg. ein kristallines Zwischenprodukt bildet; öllartige Zwischenprodukte sollten bis zur vollständigen Kristallisation bei dieser Temperatur gerührt werden. Danach wird die Mischung auf ca. -75 °C gekühlt und das Pyridinderivat **3a** (25 mmol) langsam zugepfropft, wobei sich die zunächst entstan-

denen Kristalle vollständig lösen. Nach kurzer Zeit scheiden sich die Verbindungen **9** kristallin ab. Nach dem Abfiltrieren werden sie gründlich mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet (ca. 20 °C/0.01 Torr). Sie sind dann i. allg. analysenrein. Bezüglich **9f**: Vgl. Detailangaben.

Pentachloro[(4-methoxyphenyl)(1-pyridinio)methoxy]antimonat (9a): Aus 3.40 g 4-Methoxybenzaldehyd und 1.98 g Pyridin. Ausb. 11.18 g (87%), Schmp. 94–96 °C (Zers.). — IR (KBr): 1070 cm⁻¹ ss (C–O–Sb). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 3.89 (s; 3H, OCH₃), 7.13 (AA'BB'; 2H, Aromaten-H), 7.73 (AA'BB'; 2H, Aromaten-H), 7.96 (s; 1H, O–CH–Py⁺), 8.20–8.93 (mc; 3H, 3-, 4- und 5-H von Py⁺), 9.36 (mc; 2H, 2- und 6-H von Py⁺).

C₁₃H₁₃Cl₅NO₂Sb (514.3) Ber. C 30.36 H 2.55 N 2.72
Gef. C 30.33 H 2.54 N 2.71

Pentachloro[(4-methylphenyl)(1-pyridinio)methoxy]antimonat (9b): Aus 3.00 g 4-Methylbenzaldehyd und 1.98 g Pyridin. Ausb. 10.71 g (86%), Schmp. 123–126 °C (Zers.). — IR (KBr): 1075 cm⁻¹ ss (C–O–Sb); IR (Polyethylen): charakteristische Banden: 305 cm⁻¹ m, 345 ss, 405 sw, 490 m, 550 sw; IR (CsBr): 340 cm⁻¹ ss, 490 sw; Raman-Spektrum (im Bereich von 100–500 cm⁻¹): 177 cm⁻¹ m, 286 sw, 314 s, 337 ss. Vergleichbare Literaturwerte (M. Webster, M. J. Deveney, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2166): Beispiel SbCl₄phen⁺ SbCl₆⁻ (phen = Phenanthrolin): IR (CsBr): u. a.: 336 cm⁻¹ vs; Raman-Spektrum: 171 cm⁻¹ m, 290 m, 334 vs. — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 2.33 (s; 3H, CH₃), 7.36 (AA'BB'; 2H, Aromaten-H), 7.64 (AA'BB'; 2H, Aromaten-H), 7.96 (s; 1H, O–CH–Py⁺), 8.20–8.93 (mc; 3H, 3-, 4- und 5-H von Py⁺), 9.63 (mc; 2H, 2- und 6-H von Py⁺). — Leitfähigkeit einer 4.15 · 10⁻³ M Lösung in DMSO: λ_m = 45.8 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹.

C₁₃H₁₃Cl₅NOSb (498.3) Ber. C 31.34 H 2.63 N 2.81
Gef. C 31.32 H 2.61 N 2.82

Pentachloro[(1-naphthyl)(1-pyridinio)methoxy]antimonat (9c): Aus 3.90 g 1-Naphthalincarbaldehyd und 1.98 g Pyridin. Ausb. 9.88 g (74%), Schmp. 87–91 °C (Zers.). — IR (KBr): 1080 cm⁻¹ ss (C–O–Sb). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.60–9.03 (m; 10 Aromaten-H, 1 O–CH–Py⁺), 9.66 (mc; 2H, 2- und 6-H von Py⁺).

C₁₆H₁₁Cl₅NOSb (543.3) Ber. C 35.98 H 2.43 N 2.62
Gef. C 35.99 H 2.53 N 2.67

Pentachloro[2,2-diphenyl-1-(1-pyridinio)ethoxy]antimonat (9d): Aus 4.91 g 2,2-Diphenylacetaldehyd und 1.98 g Pyridin. Ausb. 12.64 g (88%), Schmp. 132–136 °C (Zers.). — IR (KBr): 1090 cm⁻¹ ss (C–O–Sb). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 4.78 (dc; 1H, CH), 7.20–8.73 (m; 14H, 13 Aromaten-H, 1 O–CH–Py⁺), 9.30 (mc; 2H, 2- und 6-H von Py⁺).

Pentachloro[(4-methoxyphenyl)(4-methyl-1-pyridinio)methoxy]antimonat (9e): Aus 3.40 g 4-Methoxybenzaldehyd und 2.33 g 4-Methylpyridin. Ausb. 12.15 g (92%), Schmp. 77–79 °C (Zers.). — IR (KBr): 1085 cm⁻¹ s (C–O–Sb). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.74 (s; 3H, CH₃), 3.79 (s; 3H, OCH₃), 6.97 (AA'BB'; 2H, Aromaten-H), 7.56 (AA'BB'; 2H, Aromaten-H), 7.76 (s; 1H, O–CH–Py⁺), 8.09 (AA'BB'; 2H, 3- und 5-H von Py⁺), 9.26 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von Py⁺).

Pentachloro[(4-tert-butyl-1-pyridinio)(4-methoxyphenyl)methoxy]antimonat (9f): Aus 3.40 g 4-Methoxybenzaldehyd und 3.38 g 4-tert-Butylpyridin. Ausb. 12.83 g (90%). **9f** wird zur Überführung in für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle aus Dichlormethan/Trichlormethan (2:1) umkristallisiert, Schmp. 113–116 °C (Zers.). — IR (KBr): 1070 cm⁻¹ s (C–O–Sb). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.46 [s; 9H, C(CH₃)₃], 3.79 (s; 3H, OCH₃), 6.98 (AA'BB'; 2H, Aromaten-H), 7.58 (AA'BB'; 2H, Aromaten-H), 7.79

(s; 1H, O-CH-Py[⊕]), 8.28 (AA'BB'; 2H, 3- und 5-H von *t*Bu-Py[⊕]), 9.32 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von *t*Bu-Py[⊕]). — ¹²¹Sb-NMR [95.68 MHz, CH₂Cl₂/CD₂Cl₂ (2:1); externer Standard: **5** (R¹ = R⁴ = *p*-CH₃C₆H₄; R² = H; R³ = C(CH₃)₃): δ = 0.00 (s; ν_{1/2} = 980 Hz, SbCl₅[⊖]): δ = 0.765 (s; ν_{1/2} = 1000 Hz, SbCl₅[⊖]), ca. 575 (s; ν_{1/2} = 19000 Hz), relative Intensität: ca. 1:2.5 [ν_{1/2}: Linienbreite bei halber Signalthöhe, vgl. F. N. Wehrli in: „Annual Reports on NMR Spectroscopy“ (G. A. Webb, Hrsg.) 9, 125 (Academic Press, London 1979)]. — Leitfähigkeit einer 9.42 · 10⁻³ M Lösung in Dichlormethan: λ_m = 5.65 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹.

C₁₇H₂₁Cl₅NO₂Sb (570.4) Ber. C 35.80 H 3.71 N 2.46

Gef. C 35.77 H 3.73 N 2.44

Umsetzung von 9f mit [D₅]Pyridin: 300 mg **9f** werden mit 0.25 ml [D₅]DMSO und einem Überschuß (ca. 0.05 ml) an [D₅]Pyridin im NMR-Röhrchen umgesetzt. Aufgrund der hohen Austauschgeschwindigkeit (die Reaktion ist bereits nach ca. 25 s vollständig abgeschlossen) lassen sich mit einfachen Methoden Details dieser Substitutionsreaktion ¹H-NMR-spektroskopisch nicht ermitteln. Die Lösung zeigt nach dieser Zeit die Signale des ungebundenen 4-*tert*-Butylpyridins ([D₅]Pyridin) δ = 1.33 (s; 9H, C(CH₃)₃), 7.46 (AA'BB'; 2H, 3- und 5-H des 4-*t*Bu-Py), 8.53 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H des 4-*t*Bu-Py). Die Signale des Heteroarylumteils in **9f** bei 1.46, 8.28 und 8.32 ppm (s. o.) sind bereits nach dieser Zeit vollständig verschwunden, während die Signale des *N*-Alkyl-Strukturteils bei 3.79, 7.03, 7.63 und 7.85 ppm (s. o.) unverändert bleiben. Die Signale der Zerfallsprodukte von **9f** (4-Methoxybenzaldehyd: u. a. bei δ = 9.90 und das Addukt **10** aus SbCl₅ und 4-*tert*-Butylpyridin [u. a. bei δ = 9.04 (AA'BB'; 2- und 6-H von 4-*t*Bu-Py[⊕] in **10**)] werden nicht beobachtet.

Pentachloro[2-phenyl-1-(1-pyridinio)propoxy]antimonat (9g): Aus 3.35 g 2-Phenylpropionaldehyd und 1.98 g Pyridin. Ausb. 7.17 g (56%), Schmp. 101–105°C (Zers.). — IR (KBr): 1085 cm⁻¹ (C–O–Sb). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 1.56 (dc; 3H, CH₃), 3.50 (mc; 1H, CH), 6.66 (dc; 1H, O–CH–Py[⊕]), 7.21 (s; 5H, Aromaten-H), 7.88–8.66 (mc; 3H, 3-, 4- und 5-H von Py[⊕]), 9.05 (mc; 2H, 2- und 6-H von Py[⊕]).

β-Deprotonierung von 9d und 9g mit Triethylamin: 10 mmol **9d** und **9g** werden in 80 ml Dichlormethan suspendiert und mit 12 mmol (1.21 g) Triethylamin versetzt, wobei sich die Verbindungen **9** lösen. Man rührt 24 h bei Raumtemp. und versetzt anschließend mit 100 ml Diethylether. Das dabei ausfallende Triethylammoniumsalz **23** wird abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. abgetrennt und der ölige Rückstand (Aldehyd **22**) durch Vakuumdestillation gereinigt.

1-Chlor-1,1-diphenylacetaldehyd (22a): a) Aus 5.74 g **9d** nach obiger Vorschrift. Ausb. 0.90 g (39%), Sdp. 98–102°C/0.01–0.02 Torr (Lit.^{32a}) 128–130°C/0.6 Torr). Die IR-Daten (Film: 1740 cm⁻¹, 2720, 2835) stimmen mit den Angaben in Lit.^{32b}) überein.

b) Destillation von **9d** i. Vak. (100°C/0.02 Torr). Aus 2.70 g **9d** Ausb. 0.60 g (55%), sonstige Daten s. o.

2-Chlor-2-phenylpropionaldehyd (22b): Aus 5.12 g **9g** nach obiger Vorschrift. Ausb. 0.36 g (22%), Sdp. 36–39°C/0.02 Torr (Lit.^{32b}) 60–61°C/0.5 Torr). Die IR-Daten (Film: 1735 cm⁻¹, 2715, 2840) stimmen mit den Angaben in Lit.^{32b}) überein.

Umsetzung von 9b mit 4-Methylbenzoylchlorid (4a): Herstellung von 1-[(4-Methylbenzoyloxy)(4-methylphenyl)methyl]pyridiniumhexachloroantimonat (5a): 6.0 mmol (2.99 g) **9b** werden in 50 ml Dichlormethan suspendiert. Nach der Zugabe von 6.0 mmol (0.93 g) **4a** (R⁴ = *p*-CH₃C₆H₄) wird die Mischung 4 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich **9b** vollständig auflöst. Durch Zutropfen von 20 ml Diethylether wird das Produkt **5a** ausgefällt, anschließend

abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Verunreinigungen sind ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch nicht erkennbar. Ausb. 2.43 g **5a** (62%), Schmp. 140–142°C. — IR (KBr): 1735 cm⁻¹, 1255 ss. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.40 (s; 6H, CH₃), 7.26–8.90 (m; 12H, davon 11H Aromaten-H und 1H, O–CH–Py[⊕]), 9.20 (mc; 2H, 2- und 6-H von Py[⊕]).

Bezüglich vergleichbarer Salze: vgl. Lit.⁵⁾

Pyridin als Abgangsgruppe spezieller 1-Alkylpyridiniumsalze: Diese Untersuchungen wurden mit 1-[(4-Methylphenyl)(trimethylsilyloxy)methyl]pyridinium-trifluormethansulfonat (**24a**; R¹ = 4-CH₃C₆H₄)³³⁾ durchgeführt.

a) **4-Benzyl-1-[(4-methylphenyl)(trimethylsilyloxy)methyl]pyridinium-trifluormethansulfonat (25a):** Zu einer Lösung von 3.70 g (8.5 mmol) **24a** in 25 ml Dichlormethan werden unter Rühren innerhalb 45 min 1.8 g (10.5 mmol) 4-Benzylpyridin, gelöst in 15 ml Dichlormethan, getropft. Die Lösung verfärbt sich hierbei nach Gelbgrün. Anschließend wird sie auf ca. 1/4 ihres Volumens eingeeengt und bis zur vollständigen Fällung des (farblosen) Produkts **25a** vorsichtig mit Diethylether versetzt. Nach dem Filtrieren wird **25a** mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 3.11 g (72%), Schmp. 73–80°C. — IR (KBr): 3080 cm⁻¹ m (C_{ar}–H), 2980 m und 2920 w (C_{al}–H), 1630 s, 1600 m und 1490 m (C_{ar}–C), 1265 br, 1155 br und 1025 ss (CF₃SO₃[⊖]), 845 s (Si–O–C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.28 (s; 9H, SiMe₃), 2.36 (s; 3H, CH₃), 4.28 (s; 2H, CH₂), 7.20–9.20 (m; 14H, Aromaten-H und CH).

C₂₄H₂₈F₃NO₄SSi (511.6) Ber. C 56.34 H 5.52 N 2.74

Gef. C 56.04 H 5.33 N 2.49

b) **[(4-Methylphenyl)(trimethylsilyloxy)methyl]triphenylphosphonium-trifluormethansulfonat (25b):** Zu einer Lösung von 3.80 g (9.0 mmol) **24a** in 25 ml Dichlormethan tropft man bei Raumtemp. innerhalb 45 min eine Lösung von 2.61 g (10 mmol) Triphenylphosphan in 15 ml Dichlormethan. Hierbei verfärbt sich die Lösung gelblich; nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wird die nunmehr rötliche Lösung schließlich auf etwa 1/4 ihres Volumens eingeeengt; die weitere Aufarbeitung bis zum farblosen Produkt **25b** erfolgt wie bei **25a**. Ausb. 4.90 g (90%), Schmp. 162°C. — IR (KBr): 3060 cm⁻¹ w (C_{ar}–H), 2960 w (C_{al}–H), 1440 s (P–Ph), 1260 br, 1150 ss und 1025 ss (CF₃SO₃[⊖]), 1120 s und 850 br (Si–O–C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.02 (s; 9H, SiMe₃), 2.35 (dc; ²J_{P-H} = 2 Hz; 3H, CH₃), 6.80 (dc, ²J_{P-H} = 4 Hz; 1H, CH), 7.10–8.00 (m; 19H, Aromaten-H).

C₃₀H₃₂F₃O₄PSSi (604.7) Ber. C 59.59 H 5.33

Gef. C 58.71 H 5.24

1-[Chlor(4-methylphenyl)methyl]pyridinium-chlorid (26a): 0.73 ml (10 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid werden bei –70°C in 15 ml Dichlormethan gelöst und zunächst mit 0.81 ml (10 mmol) Pyridin und anschließend tropfenweise mit 1.18 ml (10 mmol) 4-Methylbenzaldehyd versetzt. Es wird zunächst ca. 1 h bei –70°C gerührt und dann im Verlauf von 2 h auf Raumtemp. erwärmt. Durch Zugabe von 60 ml Diethylether wird **26a** zunächst als Öl gefällt und dieses dann aus Aceton (5 ml/g Öl) bei ca. –25°C kristallisiert. Ausb. 1.82 g (71%) extrem hygroskopische und an der Luft zerfließliche Kristalle, von denen sich bisher keine stimmende Elementaranalyse anfertigen ließ. IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch sind Verunreinigungen nicht zu erkennen. — IR (Film): 3020 cm⁻¹ m (C_{ar}–H), 2960 m (C_{al}–H), 1620 m (C_{ar}–C), 720 s (C–Cl). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.36 (s; 3H, CH₃), 7.30 (AA'BB'; 2H, 3- und 5-H von 4-CH₃C₆H₄), 7.90 (AA'BB'; 2H, 2- und 6-H von 4-CH₃C₆H₄), 8.42 (mc; 2H, 3- und 5-H von Py[⊕]), 9.00 (mc; 1H, 4-H von Py[⊕]), 9.46 (s; 1H, Cl–CH–Py[⊕]), 10.20 (d; 2H, 2- und 6-H von Py[⊕]).

Für die sich anschließende nucleophile Substitutionsreaktion (Überführung von **26a** in **27a**) kann dieses Chlorid ohne weitere Reinigung eingesetzt werden. Zur Anfertigung einer Elementaranalyse wird **26a** in das Hexachloroantimonat **26b** übergeführt.

1-[Chlor(4-methylphenyl)methyl]pyridinium-hexachloroantimonat (26b): 1.82 g (7.10 mmol) **26a** werden in 15 ml Dichlormethan bei -50°C gelöst und mit der äquimolaren Menge SbCl_5 versetzt, wobei das Hexachloroantimonat **26b** i. allg. analysenrein ausfällt. Nach dem Filtrieren wird mit Diethylether gewaschen und i. Vak. (ca. $20^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr) getrocknet. Ausb. 3.73 g (92%, bezogen auf **26a**), Schmp. $125-129^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 3060 cm^{-1} (m, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$), 2960 m ($\text{C}_{\text{al}}-\text{H}$), 1620 m ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}$), 780 s ($\text{C}-\text{Cl}$). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.38$ (s; 3H, CH_3), $7.35-7.85$ (m; 4H, Aromaten-H), 8.18 (s; 1H, $\text{Cl}-\text{CH}-\text{Py}^{\oplus}$), 8.43 (mc; 2H, 3- und 5-H von Py^{\oplus}), 8.93 (mc; 1H, 4-H von Py^{\oplus}), 9.43 (d; 2H, 2- und 6-H von Py^{\oplus}).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Cl}_7\text{NSb}$ (553.2) Ber. C 28.23 H 2.37 N 2.53

Gef. C 27.93 H 2.44 N 2.73

Nucleophile Substitution unter Erhalt des Pyridiniumsalz-Strukturelements; Herstellung des 1-[(4-Methylphenyl)(triphenylphosphonio)methyl]pyridinium-dichlorids (27a): Eine Lösung von 2.54 g (10 mmol) **26a** in 20 ml Dichlormethan wird portionsweise mit 2.62 g (10 mmol) Triphenylphosphan versetzt, wobei eine rötliche Verfärbung auftritt. Nach 16stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Dichlorid **27a** mit 60 ml Diethylether als farbloses Produkt gefällt und bis zur vollständigen Kristallisation gerührt. Nach dem Filtrieren wäscht man mit Diethylether und trocknet i. Vak. (ca. $20^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr). Ausb. 4.69 g (91%), Schmp. $105-109^{\circ}\text{C}$ (Zers.). — IR (KBr): 3060 cm^{-1} (m, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$), 1625 m ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}$), 1440 s ($\text{C}-\text{N}^{\oplus}$), 730 s ($\text{C}-\text{P}^{\oplus}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.30$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 2\text{ Hz}$; 3H, CH_3), $7.04-8.97$ (m; 22H, Aromaten-H), 10.25 (mc; 2H, 2- und 6-H von Py^{\oplus}), 11.02 (d, $^2J_{\text{HP}} = 14\text{ Hz}$; 1H, $\text{P}^{\oplus}-\text{CH}-\text{N}^{\oplus}$).

Das hygroskopische Salz **27a** wird zur Anfertigung einer Elementaranalyse in das Bis-hexachloroantimonat **27b** übergeführt.

1-[(4-Methylphenyl)(triphenylphosphonio)methyl]pyridinium-bis(hexachloroantimonat) (27b): Die Lösung von 2.58 g (5.0 mmol) **27a** in 20 ml Dichlormethan wird bei -50°C mit 1.28 ml (10 mmol) SbCl_5 versetzt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemp. wird **27b** mit Diethylether gefällt und anschließend aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 4.92 g (88%), Schmp. $125-129^{\circ}\text{C}$. — IR (KBr): 3060 cm^{-1} (m, $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$), 2940-w ($\text{C}_{\text{al}}-\text{H}$), 1630 m ($\text{C}_{\text{ar}}-\text{C}$), 740 s ($\text{C}-\text{P}^{\oplus}$). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.43$ (s; 3H, CH_3), $7.30-8.72$ (m; 19H, Aromaten-H), 8.45 (mc; 2H, 3- und 5-H von Py^{\oplus}), 8.96 (mc; 2H, 4-H von Py^{\oplus} und $\text{P}^{\oplus}-\text{CH}-\text{N}^{\oplus}$), 9.43 (mc; 2H, 2- und 6-H von Py^{\oplus}).

$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{Cl}_{12}\text{NPSb}_2$ (1114.5) Ber. C 34.40 H 2.53 N 1.26

Gef. C 34.60 H 2.72 N 1.26

Kristallstrukturanalyse von 9f^{37,38)}: Kristalldaten: $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Cl}_5\text{NO}_2\text{Sb}$, $M = 570.38$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 13.719(5)$, $b = 11.377(4)$, $c = 14.293(4)\text{ Å}$; 4 Moleküle in der Elementarzelle, $d_r = 1.687\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

Datensammlung: Ein unregelmäßig geformter Kristall mit den maximalen Kantenmaßen $0.30-0.35-0.45\text{ mm}^3$ wurde mit Nujol überzogen und in eine Kapillare eingeschlossen. Im Bereich $2.00 \leq \Theta \leq 24.00^{\circ}$ wurden 2026 unabhängige Reflexe erhalten (Diffraktometer Enraf-Nonius CAD 4, monochromatisierte Mo-K_{α} -Strahlung, $\Theta/2\Theta$ -Scan, Scanweite $(1.20 \pm 0.35 \tan \Theta)^{\circ}$, Scangeschwindigkeit $3.3-5.0^{\circ}\text{ min}^{-1}$). Drei Monitorreflexe (701, 360, 217) zeigten eine Intensitätsabnahme an, die am Ende der Messung 8.7% betrug und die durch lineare Datenkorrektur berücksichtigt wurde. Eine Absorptionskorrektur nach der Methode von Walker und Stuart³⁹⁾ wurde durchgeführt.

Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit MULTAN 82 gelöst und mit einer Full-matrix-least-squares-Methode verfeinert. Von den Wasserstoffatomen wurde 2-H einer ΔF -Synthese entnommen, die Lagen der aromatischen Wasserstoffatome wurden berechnet; diese Atome wurden mit $B = 5.0\text{ Å}^2$ in die Strukturformelrechnung eingeschlossen. Die Wasserstoffatome der Methoxy- und *tert*-Butyl-Gruppe konnten nicht lokalisiert werden. Die Verfeinerung wurde bei $R = 0.064$, $R_w = (\sum w \cdot \Delta^2 F / \sum w \cdot F_o^2)^{1/2} = 0.059$ beendet [1707 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, Gewichtssystem $w = k/[\sigma^2(F_o) + (0.0125 F_o)^2]$, maximales Shift/Error-Verhältnis am Ende 0.02]. Die Verfeinerung der enantiomorphen Struktur ergab $R = 0.066$, d. h. die in Abb. 4 gezeigte *S*-Konfiguration ist nach dem Hamilton-Test ($m = 1767$, $n = 235$) mit $\geq 99.5\%$ signifikant. Die Parameter der schweren Atome stehen in Tab. 7.

Tab. 7. Lage- und thermische Parameter von **9f** (Standardabweichungen in Klammern). $B_{\text{eq}} = 4/3 \sum \sum \beta_{ij} \cdot a_i \cdot a_j$

Atom	x/a	y/b	z/c	$B(\text{Å}^2)$	Atom	x/a	y/b	z/c	$B(\text{Å}^2)$
Sb	0.6497(4)	0.9481(3)	0.22919(7)	3.05(2)	C5	0.2448(9)	1.068(1)	0.000(1)	3.0(3)
Cl1	0.6271(3)	1.1523(3)	0.2431(3)	5.0(1)	C6	0.315(1)	1.126(1)	0.052(1)	4.0(4)
Cl2	0.6690(3)	0.7438(4)	0.2136(4)	5.8(1)	C7	0.3977(9)	1.065(1)	0.078(1)	3.4(3)
Cl3	0.7463(4)	0.9487(5)	0.3642(4)	7.2(1)	C8	0.143(1)	1.241(2)	-0.008(1)	5.4(4)
Cl4	0.7859(3)	0.9839(5)	0.1340(4)	7.1(1)	C9	0.5072(9)	0.684(1)	0.014(1)	3.3(4)
Cl5	0.5104(3)	0.9184(4)	0.3197(3)	6.0(1)	C10	0.5277(9)	0.612(1)	-0.060(1)	2.8(3)
O1	0.5729(5)	0.9564(9)	0.1150(6)	2.7(2)	C11	0.5775(8)	0.658(1)	-0.138(1)	2.9(3)
O2	0.1595(7)	1.1177(9)	-0.0285(8)	4.4(3)	C12	0.608(1)	0.776(1)	-0.133(1)	3.4(3)
N	0.5332(8)	0.798(1)	0.0129(9)	3.1(3)	C13	0.5840(9)	0.843(1)	-0.059(1)	3.1(3)
C1	0.4998(9)	0.879(1)	0.092(1)	2.8(3)	C14	0.599(1)	0.586(1)	-0.225(1)	3.6(3)
C2	0.4088(8)	0.949(1)	0.057(1)	3.1(3)	C15	0.713(1)	0.585(1)	-0.242(1)	5.3(4)
C3	0.3383(9)	0.890(1)	0.004(1)	3.3(3)	C16	0.545(1)	0.645(2)	-0.310(1)	7.0(5)
C4	0.2558(8)	0.954(1)	-0.024(1)	3.4(3)	C17	0.568(1)	0.454(1)	-0.214(1)	5.6(4)

CAS-Registry-Nummern

4a: 874-60-2 / **5a:** 107116-29-0 / **6a:** 107134-86-1 / **6b:** 694-56-4 / **6c:** 15302-96-2 / **6d:** 107134-87-2 / **6e:** 107147-87-5 / **6f:** 100646-79-5 / **6g:** 28287-65-2 / **6h:** 45706-16-9 / **6i:** 107134-88-3 / **7a:** 107116-30-3 / **7b:** 107116-31-4 / **8:** 107116-32-5 / **9a:** 107116-33-6 / **9b:** 107116-34-7 / **9c:** 107116-35-8 / **9d:** 107116-36-9 / **9e:** 107116-37-0 / **9f:** 107116-38-1 / **9g:** 107116-39-2 / **22a:** 950-15-2 / **22b:** 6124-66-9 / **24a:** 107134-90-7 / **25a:** 107134-92-9 / **25b:** 107134-94-1 / **26a:** 107134-95-2 / **26b:** 107116-41-6 / **27a:** 107134-96-3 / **27b:** 107116-43-8 / SbCl_5 : 7647-18-9 / $4\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$: 123-11-5 / $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CHO}$: 104-87-0 / Ph_2CHCHO : 947-91-1 / $\text{PhMeCHCO}_2\text{H}$: 93-53-8 / Ph_3P : 603-35-0 / Pyridin: 110-86-1 / 4-Methylpyridin: 108-89-4 / 4-*tert*-Butylpyridin: 3978-81-2 / 1-Naphthalincarbaldehyd: 66-77-3 / 4-Benzylpyridin: 2116-65-6

¹⁾ Aus der Dissertation F. Markus, Univ. Erlangen 1987.

²⁾ Aus der Diplomarbeit H. Meske, Univ. Erlangen 1987.

³⁾ Aus der Diplomarbeit J. Tropsch, Univ. Erlangen 1987.

⁴⁾ Anfertigung der Kristallstrukturanalyse von **9f**.

^{5a)} E. Anders, W. Will, Th. Gaßner, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1506. — ^{5b)} E. Anders, Th. Gaßner, *Angew. Chem.* **94** (1982) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 289; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 675.

⁶⁾ Ergebnisse von $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchungen der Lösungen von Benzaldehyd und 4-Nitrobenzaldehyd in $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$ sowie in CD_2Cl_2 bzw. CDCl_3 unter Zusatz von 4-(Dimethylamino)pyridin; vgl. hierzu: Dissertation H. G. Boldt, Univ. Erlangen 1986.

⁷⁾ Dies bezieht sich auch auf die in Lit.^{5b)} beschriebene Umsetzung von Salzen **5** mit Kaliumcyanid: Wie mit Hilfe eines Kreuzungsexperiments gezeigt werden konnte, wird diese Reaktion durch den nucleophilen Angriff des Cyanid-Ions auf die Carbonylfunktion in **5** eingeleitet. Ein analoger Verlauf ist bei der Umsetzung von **5** mit Chlorid-Ionen anzunehmen. Vgl. hierzu: Dissertation Th. Gaßner, Univ. Erlangen 1985.

^{8a)} M. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899. —

^{8b)} M. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4907. —

^{8c)} M. S. Dewar, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5231.

- ⁹⁾ Die analog strukturierten, durch die Lewisäure SbCl_5 stabilisierten, betainischen Komplexe **9** lassen sich mit der MNDO-Methode nicht berechnen.
- ¹⁰⁾ Hierzu wurden insbesondere die jeweilige C1–N2⁺-Bindungslänge (im Intervall 1.400–1.600 Å) sowie die relative räumliche Anordnung des O⁺-Zentrums zur Pyridinium-Ringebene (von koplanar bis orthogonal) variiert.
- ¹¹⁾ M. L. M. Schilling, H. D. Roth, W. C. Herndon, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4271.
- ¹²⁾ Vgl. z. B.: P. Deslongchamps, *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, in: J. E. Baldwin (Hrsg.): *Organic Chemistry Series*, Bd. 1, Pergamon Press, Oxford (England) 1983.
- ¹³⁾ P. v. R. Schleyer, A. Kos, *Tetrahedron* **39** (1983) 1141, und dort zitierte Literatur.
- ¹⁴⁾ P. v. R. Schleyer, E. D. Jemmis, G. Spitznagel, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6393.
- ¹⁵⁾ L. Radom, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1971) 2371.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} Die Ausnutzung sterischer Einflüsse zur Erleichterung des nucleophil induzierten Austritts des Pyridinteils aus *N*-Alkylpyridiniumsalzen gelingt insbesondere bei Verwendung von in der 2- und 6-Position des Pyridiniumrings räumlich anspruchsvoll substituierten Beispielen. Vgl. hierzu die von A. R. Katritzky entwickelte Methode zur Herstellung und Verwendung von 2,4,6-Triphenylpyridiniumsalzen und verwandten Verbindungsklassen. — ^{16b)} A. R. Katritzky, *Tetrahedron* **36** (1980) 679. — ^{16c)} A. R. Katritzky, G. Musumarra, *Chem. Soc. Rev.* **1984**, 47. — ^{16d)} A. R. Katritzky, C. M. Mason, *Angew. Chem.* **96** (1984) 403; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 420.
- ¹⁷⁾ Die Wahl der in Tab. 1 zusammengefaßten C1-Substituenten richtet sich nach den von der MNDO-Methode erfaßten Elementen und den von uns entwickelten Synthesemöglichkeiten für Vertreter dieser Substanzklassen.
- ¹⁸⁾ Wie ein Vergleich der mit *ab initio* (3-21G(*))/3-21G(*)-Verfahren) berechneten Stabilisierungsenergien der Reaktionen $\text{CH}_4 + \text{XCH}_2\text{Y} \rightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{CH}_3\text{Y}^{14)}$ mit den entsprechenden MNDO-Ergebnissen zeigt, wird i. allg. der anomere Effekt durch das MNDO-Verfahren hinsichtlich resultierender Energiewerte unterschätzt. Die Sequenz des Substituenteneinflusses (Gruppen X und Y) wird jedoch übereinstimmend wiedergegeben: vgl. hierzu Lit.²⁾
- ¹⁹⁾ Vgl. hierzu: N. D. Epitotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. Yates, F. Bernardi, in *Topics in Current Chemistry*, Bd. 70, *Structural Theory of Organic Chemistry*, u. a. Kap. 9, S. 163, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1977.
- ²⁰⁾ Bezüglich eines vergleichbaren (geringen) Einflusses des C1-Atoms vgl. Lit.¹⁴⁾
- ²¹⁾ W. J. Hehre, R. Ditchfield, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4796.
- ²²⁾ E. Anders, T. Clark, A. Stankowiak, H. G. Boldt, R. Fuchs, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **94** (1985) 485.
- ²³⁾ J. D. Roberts, R. L. Webb, E. A. McElhill, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 408, vgl. auch Lit.¹³⁾
- ²⁴⁾ Dies gilt insbesondere für deprotonierbare aliphatische Reste R² in **12**. Im Fall aromatischer Reste R² entstehen offenbar bevorzugte Addukte aus Bortrifluorid und Pyridin.
- ²⁵⁾ E. Anders, H. G. Boldt, T. Clark, R. Fuchs, T. Gaßner, *Chem. Ber.* **119** (1986) 279.
- ²⁶⁾ Hierbei handelt es sich mit einiger Sicherheit um Addukte aus Aldehyd und SbCl_5 ; vgl. R. C. Paul, H. R. Signal, S. L. Chadha, *J. Chem. Soc. A*, **1969**, 1849.
- ²⁷⁾ Selbst nach ca. 7stündigem Erhitzen in CH_2Cl_2 liegen die Verbindungen **10** und die Aldehyde **2** nebeneinander unverändert vor.
- ²⁸⁾ Die beiden Sauerstoffsubstituenten am zentralen Sb-Atom in **17** wurden zum besseren Verständnis in der *trans*-Anordnung gezeichnet; am Gleichgewicht (5) ist die entsprechende *cis*-Form u. U. ebenfalls beteiligt.
- ²⁹⁾ R. A. Lalancette, W. Furey, J. N. Costanzo, P. R. Hemmes, F. Jordan, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1978) 2950.
- ³⁰⁾ Die abschließende Beantwortung der Frage, ob BF_3 bzw. SbCl_5 das Strukturelement **1** besser stabilisiert oder der mißlungene Syntheseveruch für **8** auf eine sehr niedrige Aktivierungsenergie des Zerfalls von **8** in **2** und BF_3 zurückzuführen ist, muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben (vgl. z. B.: G. A. Olah, K. Surya Prakash, J. Sommer, *Supercacids*, S. 24ff., John Wiley & Sons, New York 1985).
- ³¹⁾ Ein solcher Zerfall wird bei der Umsetzung von **9f** mit Triethylamin beobachtet; vgl. hierzu auch Kapitel B.
- ^{32a)} D. Y. Curtin, J. A. Kampmeier, B. R. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 863. — ^{32b)} G. Köbrich, J. Grosser, W. Werner, *Chem. Ber.* **106** (1973) 2610.
- ³³⁾ Teil der *Dissertation* von A. Stankowiak, Univ. Erlangen 1986. Über weitere Eigenschaften dieser Salzklasse **24** wird gesondert berichtet: E. Anders, A. Stankowiak, *Synthesis*, in Vorbereitung.
- ³⁴⁾ Salze des Typs **25** wurden von uns bereits auf einem anderen Weg hergestellt: Teil der *Dissertation* von A. Stankowiak (vgl. Lit.³³⁾).
- ³⁵⁾ Zusätzlich sind jedoch die relativen Abgangsgruppenqualitäten sämtlicher C1-Substituenten sowie — neben den bereits diskutierten sterischen Einflüssen (vgl. Lit.¹⁶⁾) — die elektronischen Eigenschaften von Pyridinring-Substituenten zu berücksichtigen.
- ³⁶⁾ So reagiert **6b** bekanntlich mit zahlreichen Nucleophilen eher an der C2- bzw. C4-Position des Ringsystems. Bezüglich weiterer Untersuchungen: vgl. U. Gruntz, A. R. Katritzky, D. H. Kenny, M. C. Rezende, H. Sheik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977** 701.
- ³⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7154 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52144, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³⁸⁾ Alle Rechnungen wurden mit dem Structure Determination Package von Enraf-Nonius (Delft, Niederlande) auf einem PDP II/23-plus-Rechner ausgeführt.
- ³⁹⁾ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.