

218. Friedrich Klages und Heinrich Träger*): Über den Austausch von Pyridin-Stickstoff gegen Oxonium-Sauerstoff**) (III. Mitteil. über Oxonium-Salze***)

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität München]
(Eingegangen am 3. August 1953)

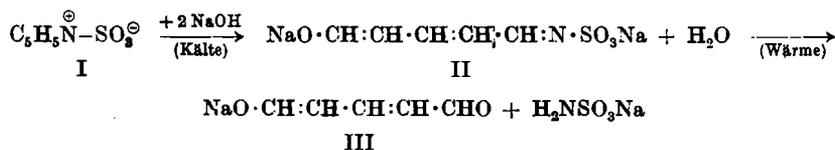
Es wird über ein Verfahren berichtet, das erlaubt, Pyridin in einer Mehrstufenreaktion in ein Pyrylium-Salz überzuführen. Die Methode ist zur präparativen Gewinnung des nichtsubstituierten Pyryliumperchlorats geeignet, konnte jedoch bisher noch nicht auf die analoge Umwandlung von Pyridin-Derivaten übertragen werden.

Trotz der großen konstitutionellen Ähnlichkeit beider Ringsysteme konnten die Pyrylium-Salze bisher nicht aus den entsprechenden Pyridin-Derivaten auf dem Wege einer einfachen Substitution des Stickstoffs durch Oxonium-Sauerstoff gewonnen werden.

Man war daher zu ihrer Darstellung auf mehr oder weniger komplizierte Umwege angewiesen, von denen hier nur kurz das von A. v. Baeyer¹⁾ ausgearbeitete Verfahren der Anlagerung von Grignard-Verbindungen an γ -Pyrone mit anschließender Dehydratisierung i. Ggw. starker Säuren und die von W. Schneider und A. Sack²⁾ sowie von O. Diels und K. Alder³⁾ beschriebene Kondensation von Mesityloxyd mit den gemischten Anhydriden aus Essigsäure und starken Mineralsäuren angeführt seien. Da sich beide Verfahren nicht zur Gewinnung von im Kern nicht substituierten Pyrylium-Salzen eignen, waren wir zu deren Darstellung auf die Ausarbeitung einer neuen Methode angewiesen, für welche uns die oben erwähnte direkte Substitution des Pyridin-Stickstoffs durch Sauerstoff am geeignetsten erschien.

Die Möglichkeit einer derartigen Substitutionsreaktion war um so aussichtsreicher, als die einzelnen Reaktionsstufen, über die man eine solche Substitution vornehmen kann, an verschiedenartigen Verbindungen bereits durchgeführt wurden.

So ist es P. Baumgarten⁴⁾ z. B. gelungen, das Pyridin nach Überführung in die Anhydro-pyridin-schwefelsäure (I) mit Alkalien hydrolytisch aufzuspalten und in der folgenden Zweistufenreaktion das Natriumenolat des Glutacon-dialdehyds (III) darzustellen, in dem der Pyridin-Stickstoff bereits vollständig durch Sauerstoff ersetzt ist:



*) Teil der Dissertat. H. Träger München, voraussichtl. 1954.

) Vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Freiburg/Breisg. am 8. 10. 1952; vergl. *Angew. Chem.* **64, 623 [1952].

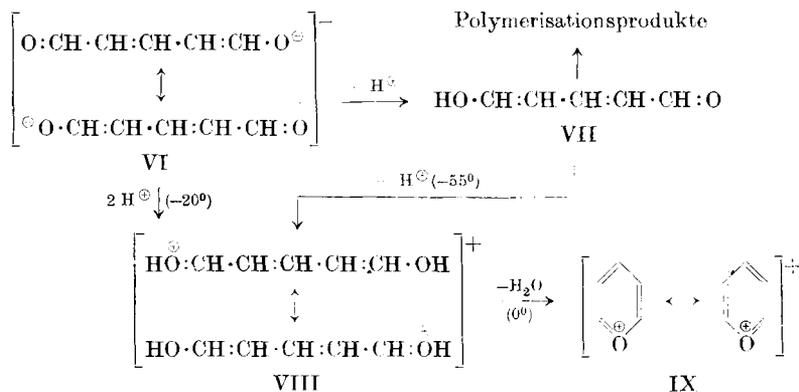
***) I. Mitteil.: F. Klages u. H. Meuresch, *Chem. Ber.* **85**, 863 [1952]; II. Mitteil. vorstehend.

¹⁾ A. v. Baeyer u. J. Piccard, *Liebigs Ann. Chem.* **384**, 215 [1911].

²⁾ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **56**, 1786 [1923]. ³⁾ *Ber. dtsh. chem. Ges.* **60**, 716 [1927].

⁴⁾ P. Baumgarten, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **57**, 1622 [1924], **59**, 1166 [1926], **60**, 1174 [1927], **62**, 820 [1929].

der beschriebenen Lösung des freien Aldehyds, der auch unter den günstigsten Umständen nur in maximal 50-proz. Ausbeute entsteht, überhaupt verzichtet und das Natriumenolat in methanolischer Lösung bei -20° direkt und möglichst rasch mit Perchlorsäure umgesetzt, wodurch wir die Ausbeute von 25 auf 75–85% d. Theorie steigern konnten.

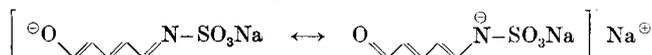


Zusammenfassend ergibt sich also, daß eine Substitution des Pyridin-Stickstoffs durch Oxonium-Sauerstoff unter Erhaltung der labilen Polyenkette durchaus möglich ist, wenn man die Reaktion ausschließlich über die vier Zwischenprodukte I, II, III (bzw. VI) und VIII führt, in denen eine Stabilisierung der Polyenkette durch eine benzolähnliche Mesomerie zwischen energiegleichen Strukturen⁶⁾ möglich ist. In dem Augenblick aber, in dem man diese Vorsichtsmaßregel außer acht läßt und die Zwischenstufe des nur zu einer Mesomerie mit einer energiereichen Zwitter-Ion-Struktur befähigten freien Glutacon-dialdehyd-enols (VII) einschaltet, tritt sofort eine mindestens teilweise Polymerisation ein.

Das noch nicht bekannte, nicht substituierte Pyryliumperchlorat erwies sich als eine in reinem Zustand beliebig lange haltbare Substanz, die im Gegensatz zu anderen Pyryliumperchloraten nicht schmelzbar ist und sich etwa bei 275° unter heftiger Detonation zersetzt. Durch Wasser, Methanol und Ammoniak wird der Pyryliumring anscheinend noch leichter aufgespalten als in dem von A. v. Baeyer beschriebenen Trimethylpyrylium-Salz, so daß die Umkehrung unserer Synthese, die Substitution des Pyrylium-Sauerstoffs durch Pyridin-Stickstoff nur bei weitgehendem Wasserausschluß in einer feuchten Ammoniumacetat-Schmelze durchgeführt werden kann.

Versuche, dieses Verfahren auch auf die Darstellung substituierter Pyrylium-Salze auszudehnen, scheiterten, weil sich in den von uns untersuchten Verbindungen, dem α - und γ -Picolin, dem 2.4.6-Collidin, dem β -Brom- und β -Phenyl-pyridin schon die erste Reaktionsstufe, die Aufspaltung des Pyridinringes zu einer dem Natriumenolat des Glutacon-dialdehyds analogen Ver-

⁶⁾ bzw. bei II den annähernd energiegleichen Strukturen:

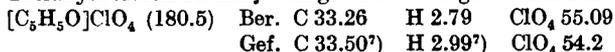


bindung, wegen unerwünschter Nebenreaktionen nicht verwirklichen ließ. Diese Nebenreaktionen traten zum Teil sogar bereits bei den Versuchen zur Darstellung der der Anhydro-pyridin-schwefelsäure analogen, stark sulfonierend wirkenden SO_3 -Addukte dieser Pyridinbasen ein.

Beschreibung der Versuche

Glutacon-dialdehyd: Zur Darstellung einer ätherischen Lösung des Glutacon-dialdehyds wurden 5 g des Natriumenolats in 200 ccm Wasser gelöst, mit 2*n* Salzsäure gegen Lackmus neutralisiert und fünfmal mit im ganzen 750 ccm Äther ausgeschüttelt. Trotz raschen Arbeitens flockte ein Teil des freien Aldehyds sofort in polymerer Form aus und ging nicht mehr in Lösung. Die entstehende ätherische Lösung wurde nach 1stdg. Trocknen über frisch geglühtem Natriumsulfat im schwachen Vakuum bei 0° auf 250 ccm eingeeengt und hinterließ dann einen Eindampfrückstand von 2 bis 2.5 g, entspr. einer etwa 50-proz. Ausbeute an freiem Aldehyd.

Pyryliumperchlorat, a) aus Glutacon-dialdehyd: Die beschriebene ätherische Lösung des Glutacon-dialdehyds wurde unter Kühlung mit einem Trockeneis-Trichloräthylengemisch auf -55° und starkem mechanischen Rühren innerhalb einer Stunde mit etwa 100 ccm 70-proz. Perchlorsäure versetzt. Nach anschließendem 24stdg. Aufbewahren der entstandenen tiefroten Lösung im Eisschrank hatte sich am Boden des Gefäßes eine gelbbraune Kristallmasse abgeschieden, die möglichst schnell auf einer Glasritze gesammelt und unter sorgfältigem Vermeiden des völligen Absaugens der Flüssigkeit mehrmals mit Äther nachgewaschen wurde, bis dieser farblos ablief. Die schließliche Trocknung erfolgte auf der Fritte im evakuierten Exsiccator. Die so erhaltenen 1.9 g (25% d.Th. bezogen auf das oben eingesetzte Natriumenolat) des rohen Salzes wurden zur Reinigung mehrmals vorsichtig (Maximaltemperatur 70° !) aus 15 ccm 52-proz. Perchlorsäure umkristallisiert, bis ein völlig farbloses Produkt entstand. Die Ausbeute bei diesem Reinigungsverfahren konnte durch Zusatz etwa des vier- bis fünffachen Volumens von Tetrahydrofuran zu den jeweiligen Mutterlaugen wesentlich erhöht werden.



b) aus Glutacon-dialdehyd-enolat: Zu einer auf -20° gekühlten Lösung von 5 g Glutacon-dialdehydenolat in 50 ccm Methanol wurde unter starkem Rühren eine ebenfalls auf -20° gekühlte Mischung von 150 ccm Äther und 75 ccm 70-proz. Perchlorsäure in einem Guß zugegeben. Hierbei stieg die Temperatur infolge der Neutralisationswärme intermediär auf etwa -10° an. Das Rühren wurde nach Zugabe von weiteren 75 ccm Äther unter Aufrechterhaltung der Kühlung noch etwa 1 Stde. fortgesetzt und der Ansatz anschließend 24 Stdn. im Eisschrank stehengelassen. Hierbei schied sich etwa 6.3 g (83% d.Th.) eines ähnlichen bräunlichen Rohproduktes ab wie beim Versuch a), die in gleicher Weise isoliert und (unter etwa 30-proz. Substanzverlust) zweimal umkristallisiert wurden.

Pyridin aus Pyryliumperchlorat: 2 g des reinen Salzes wurden in kleinen Anteilen in eine etwa 75° warme Schmelze von 20 g feuchtem Ammoniumacetat eingetragen und die Mischung $\frac{1}{2}$ Stde. kräftig verrührt. Die beim anschließenden Abkühlen der rotbraunen Schmelze erhaltene Kristallmasse wurde in 150 ccm 2*n* Natronlauge aufgenommen und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat (100 ccm) wurde zur Erleichterung der Extrahierbarkeit des Pyridins mit etwa 10 g festem Natriumhydroxyd versetzt und anschließend fünfmal mit je 80 ccm Äther ausgeschüttelt. Aus den vereinigten Ätherauszügen konnten nach Trocknen über Natriumsulfat und Einengen auf 30 ccm 0.33 g (9.7% d.Th.) eines kristallisierten Pikrates gefällt werden, das sich auf Grund seines Schmelz- (165.5°) und Misch-Schmelzpunktes mit einem synthetischen Präparat (166°) als Pyridin-pikrat erwies.

⁷⁾ Zur CH-Bestimmung mußte die Substanz wegen ihrer Explosionsneigung mit mindestens der 20 fachen Menge Quarzsand vermischt werden.