

Christian Reichardt

Notiz zur Darstellung von *N*-Äthoxy-pyridinium- und -chinoliniumsalzen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 2. Dezember 1965)

Substituierte heterocyclische *N*-Alkoxy-imoniumsalze haben Bedeutung als Zwischenprodukte bei der Synthese von cyan-substituierten Heterocyclen^{1,2}), bei der Desoxygenierung von *N*-Oxiden unter nichtreduzierenden Bedingungen^{3,4}), und sie geben mit Basen Ringöffnungsreaktionen⁵). Sie sollten sich als neue Endgruppen für die Synthese von Polymethinfarbstoffen eignen. Ihre Darstellung durch die Alkylierung von *N*-Oxiden mit Alkylhalogeniden oder Dialkylsulfaten wurde beschrieben^{1,2,3,6}), sie verlangt jedoch in der Regel längeres Erwärmen der Reaktionspartner, und die im letzteren Fall entstehenden hygroskopischen Methosulfate sind schlecht zu handhaben.

Eine bequeme und schnelle Methode zur Darstellung der stabilen, nicht hygroskopischen *N*-Äthoxy-pyridinium- bzw. -chinolinium-tetrafluorborate ist dagegen die Umsetzung der heterocyclischen *N*-Oxide mit Triäthylloxonium-tetrafluorborat⁷), die im folgenden beschrieben sei:

1-Äthoxy-4-methyl-pyridinium-tetrafluorborat

23.0 g (120 mMol) *Triäthylloxonium-tetrafluorborat* werden in eine Lösung von 10.9 g (100 mMol) *4-Methyl-pyridin-N-oxid* in 30 ccm trockenem Chloroform eingetragen. Nach kurzer Zeit setzt die exotherme Reaktion unter Aufsieden der Mischung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch 2 Min. unter Rückfluß erhitzt. Das ölige Reaktionsprodukt wird durch Abkühlen in einem Kältebad (Eis/Kochsalz; in manchen Fällen Methanol/Trockeneis) und Reiben mit dem Glasstab zur Kristallisation gebracht. Die farblosen Kristalle werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 20.5 g (91 mMol; 91%). Schmp. 56–57° (aus 1,2-Dichlor-äthan).

$C_8H_{12}NO]BF_4$ (225.0) Ber. C 42.70 H 5.38 N 6.23 Gef. C 42.64 H 5.26 N 6.24

- 1) *W. E. Feely* und *E. M. Beavers*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 4004 (1959); *W. E. Feely*, *G. Evanea* und *E. M. Beavers*, *Org. Syntheses* **42**, 30 (1962).
- 2) *T. Okamoto* und *H. Tani*, *Chem. pharmac. Bull. [Tokyo]* **7**, 130 (1959), *C. A.* **54**, 22644 (1960).
- 3) *E. Ochiai*, *M. Katada* und *T. Naito*, *J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi]* **64**, 210 (1944), *C. A.* **45**, 5154 (1951); *E. Ochiai*, *J. org. Chemistry* **18**, 534 (1953).
- 4) *A. R. Katritzky*, *J. chem. Soc. [London]* **1956**, 2404.
- 5) *R. Eisenthal* und *A. R. Katritzky*, *Tetrahedron [London]* **21**, 2205 (1965).
- 6) *G. F. Duffin*, *The Quaternization of Heterocyclic Compounds*, in: *Advances in Heterocyclic Chemistry* (Edit. *A. R. Katritzky*), Vol. **3**, S. 52, Academic Press, New York—London 1964.
- 7) *H. Meerwein*, *G. Hinz*, *P. Hofmann*, *E. Kroning* und *E. Pfeil*, *J. prakt. Chem. [2]* **147**, 257 (1937); *H. Meerwein*, *E. Battenberg*, *H. Gold*, *E. Pfeil* und *G. Willfang*, ebenda [2] **154**, 83 (1940); *H. Meerwein* in: *Methoden der organ. Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. VI/3, S. 325, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

Auf gleiche Weise wurden erhalten:

tetrafluorborat	% Ausb.	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysendaten		
				C	H	N
1-Äthoxy-3-methyl- pyridinium-	89	63–64°	C ₈ H ₁₂ NO]BF ₄ (225.0)	Ber. 42.70	5.38	
				Gef. 42.55	5.09	
1-Äthoxy-2,6-dimethyl- pyridinium-	90	61–62°	C ₉ H ₁₄ NO]BF ₄ (239.0)	Ber. 45.22	5.90	
				Gef. 44.91	5.57	
1-Äthoxy-2,4,6-trimethyl- pyridinium-	88	95–96°	C ₁₀ H ₁₆ NO]BF ₄ (253.1)	Ber. 47.46	6.37	
				Gef. 47.31	6.44	
1-Äthoxy-4-nitro- pyridinium-	95	89–90°	C ₇ H ₉ N ₂ O ₃]BF ₄ (256.0)	Ber. 32.85	3.54	10.95
				Gef. 33.20	3.73	10.68
1-Äthoxy-4-chlor- pyridinium-	65	32–35°	C ₇ H ₉ ClNO]BF ₄ (245.4)	Ber. 34.26	3.70	
				Gef. 33.79	3.72	
1-Äthoxy- chinolinium-	96	89–90°	C ₁₁ H ₁₂ NO]BF ₄ (261.1)	Ber. 50.61	4.64	
				Gef. 50.23	4.68	
1-Äthoxy-2-methyl- chinolinium-	98	114–115°	C ₁₂ H ₁₄ NO]BF ₄ (275.1)	Ber. 52.40	5.13	5.09
				Gef. 52.42	5.05	5.49
1-Äthoxy-4-methyl- chinolinium-	80	129–130°	C ₁₂ H ₁₄ NO]BF ₄ (275.1)	Ber. 52.40	5.13	
				Gef. 52.41	4.94	
2-Äthoxy-3-methyl- isochinolinium-	66	88–89°	C ₁₂ H ₁₄ NO]BF ₄ (275.1)	Ber. 52.40	5.13	
				Gef. 52.17	4.90	

Die Darstellung der *N*-Oxide erfolgte nach dem durch Boekelheide und Linn⁸⁾ modifizierten Verfahren von Ochiai und Mitarbb.³⁾ Die Analysen wurden vom Mikroanalytischen Labor A. Bernhardt, Mülheim (Ruhr), ausgeführt. Die Verbrennung erfolgte wegen des Borgehaltes mit V₂O₅.

Der Firma Dr. F. Raschig GmbH, Ludwigshafen (Rhein), sei für die Überlassung einiger *N*-Oxide gedankt.

⁸⁾ V. Boekelheide und W. J. Linn, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1286 (1954).