

Chem. Ber. 114, 1455 – 1463 (1981)

Sterisch gehinderte Pyridiniumsalze, II<sup>1)</sup>**Darstellung und Eigenschaften von 2,6-Di-*tert*-butyl-1-methylpyridiniumsalzen***Horst Weber*<sup>\*a</sup>, *Johannes Pant*<sup>a</sup>, *Mechthild Liedigk*<sup>b</sup> und *Hartmut Wunderlich*<sup>b</sup>

Institut für Pharmazeutische Chemie<sup>a</sup> und  
 Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie<sup>b</sup> der Universität Düsseldorf,  
 Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

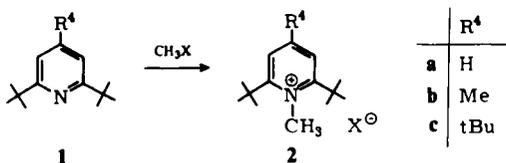
Eingegangen am 15. September 1980

Die Pyridiniumsalze **2a** – **c** wurden erstmals durch Alkylierung der entsprechenden Pyridine **1** mit Fluorsulfonsäure-methylester bei Atmosphärendruck dargestellt. Im Gegensatz zur seitherigen Auffassung besitzen sie keine außergewöhnlichen Eigenschaften; sie sind nicht unzerstet sublimierbar. Die spektroskopischen Befunde werden eingehend diskutiert. Die Kristallstrukturen des Iodids und Perchlorats von **2a** wurden mit Röntgenmethoden bestimmt. Die Kationen stimmen im Rahmen der Standardabweichungen überein und zeigen nur eine geringfügige Deformation des Pyridiniumrings.

**Sterically Hindered Pyridinium Salts, II<sup>1)</sup>****Synthesis and Properties of 2,6-Di-*tert*-butyl-1-methylpyridinium Salts**

The pyridinium salts **2a** – **c** have been synthesized by alkylation of the corresponding pyridines **1** with methyl fluorosulfonate under atmospheric pressure. In contrast to literature data they do not possess any unusual properties e. g. sublimation without decomposition. The spectroscopic data are discussed. The crystal structures of the iodide and perchlorate of **2a** have been analysed by X-ray diffraction. The cations of both structures are identical within the standard deviations and show only slight deformations of the pyridinium ring.

1966 berichteten *Okamoto* und *Shimagawa*<sup>2)</sup> über die Darstellung von **2a**-Iodid mit dem Schmelzpunkt 134°C durch Druckreaktion aus **1** und Methyljodid bei 5 kbar. 1970 konnten *Le Noble* und *Ogo*<sup>3)</sup> jedoch zeigen, daß es sich bei dem fraglichen Reaktionsprodukt nicht um das Iodid von **2a**, sondern um das Hydroiodid von **1a** handelte.



Dessen ungeachtet bestätigten 1975 *Okamoto* und *Lee*<sup>4)</sup> ihre ursprünglichen Ergebnisse von 1966 und beschrieben jetzt neben dem Iodid von **2a** (Schmelzpunkt 145°C)

Chem. Ber. 114 (1981)

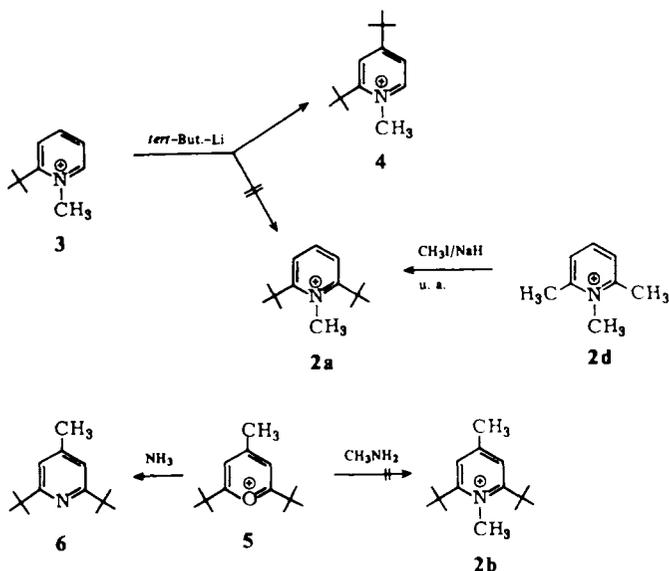
© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

0009 – 2940/81/0404 – 1455 \$ 02.50/0

auch die Fluorsulfonate von **2a** und **2c**, die durch Druckreaktion aus **1a** und **1c** mit Methyljodid bzw. Methylfluorsulfonat bei 5–6 kbar und 90°C in guten Ausbeuten zugänglich sein sollten.

### Synthese der Pyridiniumsalze

Wir benötigten **2a** für Untersuchungen zum Mechanismus der *Decker*-Oxidation quartärer Pyridiniumsalze<sup>5)</sup>. Zur Vermeidung der Druckreaktion sollte die Darstellung von **2a** zunächst auf anderem Wege versucht werden.



Die Alkylierung von **3** mit *tert*-Butyllithium in Dioxan mit nachfolgender Oxidation brachte keinen Erfolg; es konnte nur das relativ weniger gehinderte Pyridiniumsalz **4** in geringer Ausbeute isoliert werden. Die Natriumhydrid-katalysierte *C*-Alkylierung von **2d** in siedendem Dioxan lieferte zwar **2a** als Bestandteil eines Gemisches verschieden hoch substituierter Pyridiniumsalze<sup>1)</sup>, doch lag die Ausbeute unter 1%, so daß eine Isolierung nicht möglich war. Auch die versuchte Darstellung von **2** aus 2,6-Di-*tert*-butylpyryliumsalzen mit Methylamin schlug fehl. So lieferte die Umsetzung von **5** mit Methylamin trotz variiertener Bedingungen<sup>6)</sup> kein definiertes Produkt, während die Reaktion mit wäßrigem Ammoniak<sup>7)</sup> in fast quantitativer Ausbeute zum Pyridin **6** führt.

Beim Nacharbeiten der von *Okamoto*<sup>4)</sup> beschriebenen Hochdruckreaktion<sup>8)</sup> von **1a** mit Methyljodid konnten wir jedoch in Übereinstimmung mit den Angaben von *Le Noble*<sup>3)</sup> kein alkyliertes Produkt nachweisen, und mit Methylfluorsulfonat erhielten wir das Fluorsulfonat von **2a** nur in einer Ausbeute von < 1% neben > 99% des Hydrofluorsulfonats von **1a**, obwohl die Druckreaktion unter Wasserausschluß durchgeführt wurde. Das Ergebnis änderte sich auch nicht bei einer Erhöhung des Reaktionsdruckes auf über 10 kbar. Die daraus abgeleitete Annahme, daß hoher Druck offenbar

keine notwendige Bedingung für die Methylierung der Pyridine **1a** – **c** ist, konnte bestätigt werden, als uns die Darstellung der Fluorsulfonate von **2a**, **2b** und **2c** auch in offener Apparatur bei Atmosphärendruck gelang. Durch Variation der Reaktionstemperatur und der verwendeten Lösungsmittel konnte die Ausbeute an methylierten Pyridiniumsalzen nach 48 Stunden Reaktionsdauer auf über 10% gesteigert werden.

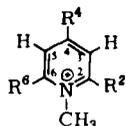
### Physikalische Eigenschaften

Aus den Fluorsulfonaten von **2** wurden durch Ionenaustausch die entsprechenden Iodide, Thiocyanate und Perchlorate hergestellt, die im Vergleich mit den Angaben von *Okamoto*<sup>4)</sup> andere physikalische Eigenschaften besitzen: so beträgt der Schmelzpunkt des Iodids von **2a** nicht 145 sondern 178 °C. Dabei zerfällt es – wie auch alle anderen 2,6-dialkylierten 1-Methylpyridiniumiodide – vollständig in das entsprechende Pyridin **1a** und Methyljodid, während *Okamoto*<sup>4)</sup> eine thermische Stabilität bis 300 °C angibt. Thermische Labilität unter Rückbildung der Pyridine **1** zeigen außer den Iodiden auch die Thiocyanate von **2**, während sich die entsprechenden Fluorsulfonate und Perchlorate erst weit oberhalb der Schmelzpunkte zersetzen. Dies deckt sich mit dem Verhalten aller übrigen 1,2,6-trialkylierten Pyridiniumsalze<sup>1)</sup>. Für die Auffassung von *Okamoto*<sup>2,4)</sup> über einen „besonderen“ Charakter der N – Methylbindung in den sterisch stark gehinderten Salzen **2a**, **2b** und **2c** fehlt somit die Grundlage. Die Pyridiniumsalze **2a** – **c** lösen sich unabhängig von der Art der hier beschriebenen Anionen gut in Chloroform und lassen sich mit diesem Solvens aus wäßriger Lösung extrahieren.

### Spektroskopische Eigenschaften

Die *Massenspektren* der Iodide von **2a**, **2b** und **2c** ergeben unabhängig von Quellentemperatur und Ionisationsenergie keinen Hinweis auf das jeweilige intakte Pyridinium-Ion; sie stimmen mit den Spektren der entsprechenden Pyridine **1a**, **1b** und **1c** überein. Dies entspricht ganz dem Verhalten des Trimethylpyridiniumiodids **2d**<sup>9)</sup>. Der Nachweis von  $m/e = 206$  für **2a**-Iodid neben dem entsprechenden Cluster-Ion  $m/e = 539$  gelingt jedoch bei Anwendung der FD-Technik<sup>10)</sup>.

Die *<sup>1</sup>H-NMR-Spektren* der 2,6-dialkylierten 1-Methylpyridiniumsalze **2** (Tab. 1) zeigen mit zunehmender sterischer Behinderung durch die Substituenten R<sup>2</sup> und R<sup>6</sup> eine deutliche Tieffeldverschiebung für die Resonanzlage der N-Methylprotonen. Eine Gegenüberstellung ist allerdings nur bei Übereinstimmung von Anion und Lösungsmittel erlaubt, welches einen deutlichen Einfluß auf die chemische Verschiebung besitzt (Tab. 2).



	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>6</sup>	
<b>2a</b>	tBu	H	tBu	
<b>b</b>	tBu	Me	tBu	
<b>c</b>	tBu	tBu	tBu	
<b>d</b>	Me	H	Me	Lit. <sup>1)</sup>
<b>e</b>	Et	H	Et	Lit. <sup>1)</sup>
<b>f</b>	iPr	H	iPr	Lit. <sup>1)</sup>
<b>g</b>	H	H	H	Lit. <sup>15)</sup>

Mit zunehmender Größe von  $R^2$  und  $R^6$  werden auch die Protonen 3-H und 5-H paramagnetisch verschoben ( $\Delta\delta$  0.22 für **2a**–**d**). Derartige Effekte wurden auch in entsprechend substituierten Benzolderivaten gefunden und lassen sich auf einen intramolekularen van der Waals-Effekt zurückführen<sup>11–13</sup>). Die Möglichkeit einer Verminderung der sterischen Wechselwirkungen durch ein Abweichen von der ebenen Konformation des quartären Pyridiniumringes in **2a**–**c** erscheint dagegen nicht verwirklicht, da dies zum gegensinnigen Effekt einer Hochfeldverschiebung<sup>12</sup>) der entsprechenden Protonenresonanzen führen müßte.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Perchlorate von **2** in [D<sub>6</sub>]DMSO. Chemische Verschiebung in  $\delta$ (ppm) gegen TMS

	N-CH <sub>3</sub>	3-H = 5-H	4-H	R <sup>4</sup>	R <sup>2</sup> = R <sup>6</sup>
<b>2a</b>	4.39 s	8.07 m <sup>a)</sup>	8.36 m <sup>a)</sup>	–	1.61 s (18H)
<b>2b</b>	4.35 s	7.95 s	–	2.60 s (3H)	1.60 s (18H)
<b>2c</b>	4.38 s	7.91 s	–	1.40 s (9H)	1.65 s (18H)
<b>2d</b>	4.03 s	7.85 m	8.31 m	–	2.79 s (6H)
<b>2e</b>	4.11 s	7.85 m	8.40 m	–	1.32 t (6H), 3.14 q (4H)
<b>2f</b>	4.20 s	7.91 m	8.41 m	–	1.35 d (12H), 3.6 m (2H)

a)  $J_{3,4} = J_{4,5} = 8.5$  Hz.

Tab. 2. Vergleich der chemischen Verschiebungen der *N*-Methylprotonen ( $\delta$  in ppm gegen TMS) der Iodide bzw. Perchlorate von **2a**, **b** und **c** in CDCl<sub>3</sub> bzw. [D<sub>6</sub>]DMSO. 0.1 M Lösungen bei 37 °C

	<b>2a</b> -I	<b>2a</b> -ClO <sub>4</sub>	<b>2b</b> -I	<b>2b</b> -ClO <sub>4</sub>	<b>2c</b> -I	<b>2c</b> -ClO <sub>4</sub>
CDCl <sub>3</sub>	4.62	4.55	4.57	4.49	4.65	4.55
[D <sub>6</sub> ]DMSO	4.37	4.39	4.35	4.35	4.40	4.38
$\Delta\delta$	0.25	0.16	0.22	0.14	0.25	0.17

Während die <sup>13</sup>C-Resonanzen des Heterocyclus und der Substituenten von **2** im Erwartungsbereich liegen<sup>14</sup>), zeigt die chemische Verschiebung des *N*-Methylkohlenstoffs einen außergewöhnlichen Effekt: sie beträgt beim unsubstituierten Pyridiniumsalz **2g**  $\delta$  50.7<sup>15</sup>) und erfährt durch die zweifache Methylsubstitution in **2d** eine Hochfeldverschiebung nach  $\delta$  42.5. Dieser Trend setzt sich in abgeschwächter Form fort, wenn man zum Diethyl- bzw. Diisopropylpyridiniumsalz **2e** und **2f** übergeht. Die Hochfeldverschiebung beträgt etwa 8–10 ppm und läßt sich auf den sterischen  $\gamma$ -Effekt durch die Substituenten  $R^2$  und  $R^6$  zurückführen, die jeweils noch ein Proton tragen. Bei den *tert*-butylsubstituierten Verbindungen **2a**–**c** beobachtet man demgegenüber jedoch eine deutliche Tieffeldverschiebung des <sup>13</sup>C-Signals der *N*-Methylgruppe (Tab. 3), die sich nicht mehr mit der üblichen Erklärung<sup>16,17</sup>) als Resultat einer sterischen Hinderung deuten läßt.

Als mögliche Ursache für diese Verschiebung scheiden Hyperkonjugationseffekte<sup>18,19</sup>) ebenfalls aus, sonst müßte auch bei **2f** eine entsprechende Verschiebung eintreten, da die Isopropyl-Substituenten nicht mehr zur Hyperkonjugation befähigt sind<sup>20</sup>).

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Perchlorate von **2**. Chemische Verschiebung in  $\delta$ (ppm)

	N-CH <sub>3</sub>	C-2 C-6	C-3 C-5	C-4	R <sup>2</sup> = R <sup>6</sup>		R <sup>4</sup>	
					$\alpha$ -C	$\beta$ -C	$\alpha$ -C	$\beta$ -C
<b>2a</b> <sup>a)</sup>	45.0	166.4	125.5	145.0	38.6	30.4	—	—
<b>2b</b> <sup>a)</sup>	44.3	165.2	125.9	158.0	38.3	30.4	21.4	—
<b>2c</b> <sup>a)</sup>	44.5	165.8	122.0	168.4	38.7	30.4	36.2	29.3
<b>2a</b> <sup>b)</sup>	47.3	169.6	128.0	147.4	41.0	32.6	—	—
<b>2d</b> <sup>b)</sup>	42.5	158.6	129.7	146.6	23.7	—	—	—
<b>2e</b> <sup>b)</sup>	41.1	163.0	127.6	147.0	29.7	13.7	—	—
<b>2f</b> <sup>b)</sup>	40.8	167.1	125.7	147.4	33.7	23.7	—	—
<b>2g</b> <sup>b)</sup>	50.7	147.7	130.4	147.1	—	—	—	—

<sup>a)</sup> In [D<sub>6</sub>]DMSO (TMS). — <sup>b)</sup> In D<sub>2</sub>O (TPS-Natrium).

Eine befriedigende Deutung der beobachteten Ergebnisse ist nur durch die Heranziehung des  $\delta$ -Substituenteneffektes möglich. Obwohl dieser normalerweise sehr klein ist<sup>21)</sup>, führt er hier zu einer Tieffeldverschiebung von  $\approx 6$  ppm, weil die jeweils drei Methylgruppen der Substituenten in **2a–c** einer  $\delta$ -synaxialen Wechselwirkung mit der *N*-Methylgruppe ausgesetzt sind. Ähnliche Auswirkungen sind von *Batcheler*<sup>22)</sup> auch an acyclischen Verbindungen gemessen worden.

Die *UV-Spektren* der Pyridinium-perchlorate **2** zeigen unabhängig von der Größe der Alkyl-Substituenten R<sup>2</sup> und R<sup>6</sup> ein relativ konstantes Absorptionsmaximum um 275 nm, so daß hieraus nicht auf das Vorliegen außergewöhnlicher Strukturverhältnisse<sup>23)</sup> bei den stark gehinderten Salzen **2a–c** geschlossen werden kann.

Tab. 4. UV-Absorptionsmaxima (nm) der Pyridinium-perchlorate **2** in Methanol

	$\lambda_{\text{max}}$ 1	(lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{max}}$ 2	(lg $\epsilon$ )	
<b>2a</b>	—		277	(3.95)	Lit. <sup>2)</sup> 228!
<b>2b</b>	230	(3.73)	275	(3.92)	
<b>2c</b>	231	(3.83)	277	(3.90)	
<b>2d</b>	—		279		Lit. <sup>24)</sup>
<b>2e</b>	—		274	(3.89)	
<b>2f</b>	—		275	(4.01)	

Zur endgültigen Klärung der Widersprüche, die sich zu den Untersuchungen von *Okamoto*<sup>4)</sup> ergaben, wurden Röntgenstrukturanalysen des Iodids und Perchlorats von **2a** durchgeführt.

### Röntgenstrukturanalyse von **2a**

Die zwei untersuchten Salze von **2a** kristallisieren aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln in Form von etwa 0.02 mm dünnen gelblichen (Iodid: I) bzw. farblosen (Perchlorat: II) Plättchen mit Ausdehnungen bis zu einigen mm. Für die röntgenographischen Untersuchungen mußten die mechanisch wenig stabilen Plättchen geschnitten werden. Photographische Vorunter-

Tab. 5. Kristallographische und strukturanalytische Daten des Iodids (I) und Perchlorats (II) von 2a

	Iodid (I)	Perchlorat (II)
Kristallsystem	monoklin	rhombisch
<i>a</i> [pm]	715.0(3)	767.6(2)
<i>b</i> [pm]	1264.6(6)	1234.0(3)
<i>c</i> [pm]	1780.2(9)	1656.7(4)
$\beta$ [°]	104.88(4)	
<i>V</i> [pm <sup>3</sup> ]	1.556 · 10 <sup>9</sup>	1.569 · 10 <sup>9</sup>
<i>Z</i>	4	4
<i>d</i> <sub>exp</sub> [mg/mm <sup>3</sup> ]	1.42	1.28
<i>d</i> <sub>ber</sub> [mg/mm <sup>3</sup> ]	1.42	1.29
$\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	2.1	0.3
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
2 $\theta$ <sub>max</sub> (Mo-K $\alpha$ )	50°	50°
Reflexe	2735	1609
davon beobachtet	1293	881
<i>R</i> ; <i>R</i> <sub>w</sub> (beob.)	0.070; 0.062	0.085; 0.067

Tab. 6. Lageparameter des Iodids (I) und Perchlorats (II) von 2a mit geschätzten Standardabweichungen in Klammern, wie sie aus der Verfeinerung resultierten. Die asymmetrischen Einheiten wurden so gewählt, daß die Koordinaten nach einer Ursprungsverschiebung in II um  $y = 1/4$  ungefähr übereinstimmen, womit sich eine mögliche Strukturverwandtschaft andeutet

	(I)			(II)		
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
I; Cl	0.7969(1)	0.6411(1)	0.2027(1)	0.8239(4)	0.8870(3)	0.1934(2)
O(1)				0.658(1)	0.864(1)	0.226(0)
O(2)				0.937(1)	0.921(1)	0.257(1)
O(3)				0.889(1)	0.791(1)	0.157(1)
O(4)				0.804(1)	0.968(1)	0.133(1)
N	0.546(1)	0.360(1)	0.251(1)	0.525(1)	0.613(1)	0.252(1)
C(2)	0.569(2)	0.590(1)	0.327(1)	0.523(1)	0.642(1)	0.331(1)
C(3)	0.429(2)	0.457(1)	0.342(1)	0.390(1)	0.706(1)	0.358(1)
C(4)	0.275(2)	0.490(1)	0.283(1)	0.262(1)	0.740(1)	0.307(1)
C(5)	0.258(2)	0.457(1)	0.208(1)	0.263(1)	0.705(1)	0.228(1)
C(6)	0.394(2)	0.391(1)	0.191(1)	0.393(1)	0.639(1)	0.200(1)
C(7)	0.369(2)	0.355(1)	0.106(1)	0.389(2)	0.603(1)	0.109(1)
C(8)	0.540(3)	0.385(1)	0.074(1)	0.511(3)	0.676(1)	0.061(1)
C(9)	0.195(3)	0.411(2)	0.052(1)	0.205(2)	0.626(1)	0.075(1)
C(10)	0.331(3)	0.237(1)	0.096(1)	0.417(2)	0.482(1)	0.093(1)
C(11)	0.693(3)	0.287(2)	0.235(1)	0.679(2)	0.551(1)	0.220(1)
C(12)	0.738(2)	0.355(1)	0.395(1)	0.661(2)	0.604(1)	0.392(1)
C(13)	0.754(2)	0.234(1)	0.405(1)	0.678(2)	0.476(1)	0.391(1)
C(14)	0.929(2)	0.401(1)	0.385(1)	0.839(2)	0.660(1)	0.379(1)
C(15)	0.712(2)	0.400(1)	0.472(1)	0.605(2)	0.634(1)	0.479(1)

suchungen lieferten die Raumgruppen und einen Hinweis auf hohe thermische Bewegungen in beiden Substanzen, so daß von vornherein der Genauigkeit der Strukturanalyse Grenzen gesetzt waren. Die kristallographischen Ergebnisse sind in Tab. 5 enthalten. Die Intensitäten aller symmetrie-unabhängigen Reflexe im angegebenen Bereich (s. Tab. 5) wurden mit einem rechnergesteuerten Diffraktometer (Syntex P2<sub>1</sub>, Kristallmonochromator, Mo-K $\alpha$ -Strahlung) im variablen „ $\omega$ -scan“ vermessen. Das Phasenproblem wurde mit der Patterson-Funktion gelöst. Die Strukturen wurden auf üblichem Weg vervollständigt und verfeinert. Die H-Atome konnten teilweise aus Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden, die Lagen der restlichen ließen sich berechnen. Die abschließenden Verfeinerungen (s. Tab. 5) enthielten alle H-Atome als fixierte Par-

tialstrukturfaktoren. Die Bewichtung erfolgte nach  $1/w = \sigma_F^2 + (0.02F_o)^2$ . Atomformfaktoren nach *Cromer und Waber*<sup>25)</sup> mit Berücksichtigung der anomalen Dispersion für I wurden verwendet. Alle Berechnungen erfolgten mit einem modifizierten Programm-System EXTL (Syntax) auf einem Rechner Eclipse (Data General). Tab. 6 enthält die Lageparameter der Nichtwasserstoffatome. Thermische Parameter, Lageparameter der H-Atome und Strukturfaktorlisten können von den Autoren (H. W.) angefordert werden.

Die Kationen stimmen innerhalb der Standardabweichungen überein, so daß die Strukturdiskussion an den Mittelwerten geführt werden kann. Abb. 1 zeigt das Kation von II mit den wichtigsten gemittelten Bindungslängen und Bindungswinkeln. Die Bindung N–C(11) ist mit 150(1) pm an der oberen Grenze des zu erwartenden Bereichs einer Einfachbindung und zeigt somit wie alle übrigen Bindungslängen normales Verhalten. Die Bindungswinkel zeigen jedoch übereinstimmend eine leichte Verzerrung des Pyridiniumrings durch Aufweitung des endocyclischen C–N–C-Winkels auf 123(1)°. Diese Winkeldeformation würde die sterische Behinderung der *tert*-Butylgruppen mit der Methylgruppe noch vergrößern. Durch ein „Abknicken“ der *tert*-Butylgruppen um 3° (exocyclische Winkel N–C–C: 123(1)°) wird dieser Effekt jedoch überkompensiert. Die Pyridiniumringe sind innerhalb der Standardabweichungen planar, die angrenzenden Atome C(7), C(11) und C(12) liegen im Einzelfall bis zu  $9\sigma$  außerhalb der Ringebene. Da hierbei in den Molekülen kein einheitlicher Trend zu erkennen ist, können diese geringen Deformationen durch Effekte der Kristallpackung verursacht werden.

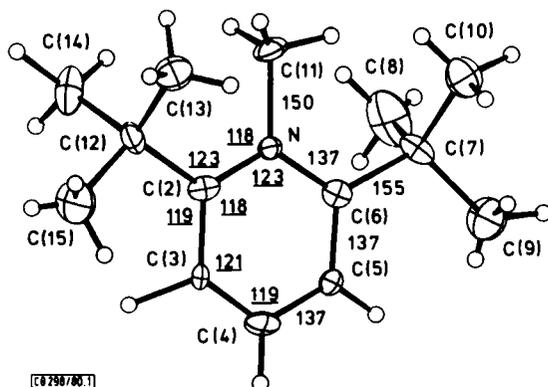


Abb. 1. Das Kation von II in kristallographisch willkürlicher Orientierung mit über I und II gemittelten Bindungslängen in pm und Bindungswinkeln in Grad (unterstrichen). Wegen der Ununterscheidbarkeit der beiden Molekülhälften (nicht kristallographische Spiegelebene senkrecht zur Ringebene durch C(4), N und C(11)) wurden gegenüberliegende Werte gemittelt, wodurch das Molekül symmetrisch wurde. Thermische Schwingungsellipsoide mit 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit<sup>26)</sup> sind dargestellt. Der Temperaturfaktor der H-Atome wurde auf  $B = 1.0 \text{ \AA}^2$  gesetzt. Die geschätzten Standardabweichungen betragen 1 pm bzw. 1°

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Elementaranalysen: Perkin-Elmer Modell 240. Schmp.: Linströmgerät (unkorr.).  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Varian CFT 20. IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 177. Massenspektren: Finnigan Modell 3500. UV-Spektren: Zeiss DM 4.

*Darstellung der Pyridine 1 nach Literaturangaben.*

**2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)pyridin (1a)**<sup>27)</sup>: Farbloses Öl vom Sdp. 86°C/12 Torr. *Perchlorat*: Farblose Kristalle vom Schmp. 228–230°C (aus Isopropylalkohol).

**2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylpyridin (1b)**<sup>7)</sup>: Farblose Kristalle vom Schmp. 31–33°C (aus Ethanol/Wasser). *Perchlorat*: Farblose Kristalle vom Schmp. 258–260°C (aus Isopropylalkohol).

**2,4,6-Tris(1,1-dimethylethyl)pyridin (1c)**<sup>27,28)</sup>: Farblose Kristalle vom Schmp. 69–71°C (aus Ethanol/Wasser). *Perchlorat*: Farblose Kristalle vom Schmp. 223–225°C (aus Aceton/Ether).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Methylierung der Pyridine 1a–c mit Methylfluorsulfonat*

0.1 mol des entsprechenden Pyridins **1** wird mit 34.2 g (0.3 mol) frisch destilliertem Fluorsulfonsäure-methylester in 250 ml wasserfreiem 4-Chlortoluol unter Feuchtigkeitsausschluß und Rückflußkühlung im Ölbad 48 h auf 180°C erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch i. Vak. weitgehend abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird mit 300 ml Ether versetzt, worauf sich ein etherunlösliches Öl mit Kristallisationsneigung abscheidet, das sich nach Zugabe von 200 ml Wasser teilweise löst. Der unlösliche Anteil wird abgesaugt und das sauer reagierende Filtrat solange mit Ether extrahiert, bis der Extrakt kein Pyridin **1** mehr enthält (DC-Nachweis). Anschließend kann nach verschiedenen Methoden verfahren werden:

*Methode A* (mit Isolierung der Fluorsulfonate): Die pyridinfreie, sauer reagierende Wasserphase wird mit verd. Natronlauge auf pH 7 eingestellt und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird mit getrocknetem Magnesiumsulfat fein verrieben und mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Nach dem Einengen des Extraktes und Etherzugabe fallen die Fluorsulfonate von **2** als farblose Kristalle aus.

*Methode B* (ohne Isolierung der Fluorsulfonate): Die pyridinfreie, sauer reagierende Wasserphase wird über einen neutralgewaschenen, OH-beladenen, stark basischen Anionenaustauscher gegeben. Das basisch reagierende Eluat wird mit verd. Iodwasserstoffsäure oder Perchlorsäure genau neutralisiert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der getrocknete Rückstand wird umkristallisiert und liefert die Iodide bzw. Perchlorate von **2**.

Die Thiocyanate von **2** werden aus den entsprechenden Fluorsulfonaten durch Ionenaustausch an einem SCN-beladenen, stark basischen Anionenaustauscher dargestellt.

**2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-1-methylpyridiniumsalz (2a)**

*Perchlorat*: Ausb. 2.9 g (9.5%). Schmp. 208–210°C (aus Aceton/Ether). – MS (70 eV):  $m/e$  = 206 (Kation). – IR (KBr): 3155, 2980, 1620, 1590, 1485, 1385, 1220, 1180, 1100 (breit), 815, 760, 625  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{ClNO}_4$  (305.8) Ber. C 54.99 H 7.91 N 4.58 Gef. C 55.01 H 7.88 N 4.51

*Fluorsulfonat*: Schmp. 183–185°C (aus Methylenchlorid/Ether), Lit.<sup>4)</sup> 143–145°C.

*Iodid*: Schmp. 178–180°C (Zers., aus Methylenchlorid/Ether), Lit.<sup>4)</sup> 143–145°C.

*Thiocyanat*: Schmp. 158–160°C (Zers., aus Methylenchlorid/Ether).

**2,6-Bis(1,1-dimethylethyl)-1,4-dimethylpyridiniumsalz (2b)**

**Perchlorat:** Ausb. 5.4 g (16.9%), Schmp. 158–160°C (aus Isopropylalkohol). – MS (70 eV):  $m/e = 220$  (Kation). – IR (KBr): 3140, 2980, 1630, 1575, 1480, 1380, 1220, 1100 (breit), 870, 625  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{ClNO}_4$  (319.8) Ber. C 56.33 H 8.19 N 4.38 Gef. C 56.47 H 8.26 N 4.33

**Fluorsulfonat:** Hygroskopische Kristalle, die an der Luft unter Rotfärbung zerfließen.

**Iodid:** Schmp. 163–165°C (Zers., aus Aceton/Petrolether).

**2,4,6-Tris(1,1-dimethylethyl)-1-methylpyridiniumsalz (2c)**

**Perchlorat:** Ausb. 4.6 g (12.7%). Schmp. 184–185°C (aus Aceton/Ether). – MS (70 eV):  $m/e = 262$  (Kation). – IR (KBr): 2970, 1625, 1570, 1550, 1480, 1455, 1380, 1370, 1240, 1220, 1100 (breit), 945, 915, 880, 625  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{ClNO}_4$  (361.9) Ber. C 59.74 H 8.91 N 3.87 Gef. C 59.60 H 8.95 N 3.80

**Fluorsulfonat:** Schmp. 212–215°C (aus Aceton/Ether), Lit.<sup>4)</sup> 149–152°C.

**Iodid:** Schmp. 136–140°C (Zers., aus Aceton/Ether).

- 1) I. Mitteil.: *H. Weber* und *J. Pant*, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **313**, 307 (1980).
- 2) *Y. Okamoto* und *Y. Shimagawa*, Tetrahedron Lett. **1966**, 317.
- 3) *W. J. Le Noble* und *Y. Ogo*, Tetrahedron **26**, 4119 (1970).
- 4) *Y. Okamoto* und *K. J. Lee*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4015 (1975).
- 5) *H. Weber*, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **309**, 396 (1976).
- 6) *A. R. Katritzky*, *R. H. Manzo*, *J. M. Lloyd* und *R. C. Patel*, Angew. Chem. **92**, 315 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 306 (1980).
- 7) *A. G. Anderson* und *P. J. Stang*, J. Org. Chem. **41**, 3034 (1976).
- 8) Für die Durchführung der Hochdruckreaktionen danken wir Herrn Dr. *D. Bieniek* vom Institut für Ökologische Chemie, Neuherberg, sehr herzlich.
- 9) *R. Salsmans* und *G. van Binst*, Org. Mass. Spectrom. **8**, 357 (1974).
- 10) Für die Anfertigung der FD-Massenspektren sind wir Herrn *J. Lindemann* vom Fachbereich Pharmazie der Freien Universität Berlin zu großem Dank verpflichtet.
- 11) *V. M. S. Gil* und *W. A. Gibbons*, Mol. Phys. **8**, 199 (1964).
- 12) *W. A. Gibbons* und *V. M. S. Gil*, Mol. Phys. **9**, 163 und 167 (1965).
- 13) *L. R. C. Barclay*, *J. R. Mercer* und *J. C. Hudson*, Can. J. Chem. **50**, 3965 (1972).
- 14) *A. T. Balaban* und *V. Wray*, Org. Magn. Reson. **9**, 16 (1977).
- 15) Vgl. dazu: *F. A. L. Anet* und *J. Yavari*, J. Org. Chem. **41**, 3589 (1976).
- 16) *L. Kozerski*, Org. Magn. Reson. **9**, 395 (1977).
- 17) *J. Dabrowski*, *K. Kamienska-Trela* und *L. Kozerski*, Org. Magn. Reson. **6**, 43 (1974).
- 18) *J. Dabrowski*, *K. Kamienska-Trela* und *A. J. Sadlej*, Org. Magn. Reson. **3**, 589 (1971).
- 19) *W. R. Woolfenden* und *D. M. Grant*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 1496 (1966).
- 20) *F. Becker*, Angew. Chem. **65**, 97 (1953).
- 21) *F. W. Wehrli* und *T. Wirthlin*, Interpretation of Carbon-13-NMR-Spectra, Verlag Heyden, London, New York, Rheine 1976.
- 22) *J. G. Batcheler*, J. Magn. Reson. **18**, 212 (1975).
- 23) *W. A. Gibbons* und *H. Fischer*, Tetrahedron Lett. **1964**, 43.
- 24) *Y. Ferré*, *E. J. Vincent*, *H. Larivé* und *J. Metzger*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 2570.
- 25) *D. T. Cromer* und *J. T. Waber*, International Tables for X-ray Crystallography, Vol. IV, S. 71–98, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 26) *C. K. Johnson*, Programm ORTEP II, Report ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A.
- 27) *H. C. Brown* und *B. Kanner*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3895 (1955).
- 28) *F. V. Scalzi* und *N. F. Golob*, J. Org. Chem. **36**, 2541 (1971).

[298/80]