

EINE NEUE REAKTION VON PYRIDIN-N-OXYD MIT SÄUREANHYDRIDEN

Christoph Rüchardt, Sieglinde Eichler und Otto Krätz
Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 28 November 1964)

AUS Pyridin-N-oxyd und Essigsäureanhydrid bildet sich α -Acet-oxypyridin und kein CO_2 ¹⁾. Andere Anhydride hingegen setzen sich mit 2 Mol Pyridin-N-oxyd in inerten Lösungsmitteln bei 80-120° zu Aldehyden oder Ketonen, Pyridin und CO_2 um:



Außer den in Tab. 1 angeführten Produkten lieferte Diphenyl-essigsäureanhydrid Spuren Tetraphenyläthan. Phenylessigsäureanhydrid bildete 2-5 % Benzyl-phenylacetat, welches durch die gaschromatographische Retentionszeit und das IR-Spektrum, das sich von dem einer Vergleichsprobe kaum unterschied, identifiziert wurde. Die Ausbeute dieses Esters nahm zu, als man das Amin-oxyd langsam zur heißen Lösung des Anhydrids eintropfte. Toluol, Dibenzyl, Benzylalkohol und 2- oder 4-Benzylpyridin waren gaschromatographisch nicht nachweisbar. Sauerstoff wurde nicht absorbiert und beeinflusste die Reaktion nicht. Als man die Umsetzung bei 80° in Styrol oder Acrylnitril durchführte, trat keine nennenswerte Polymerisation ein. Durch Thermolyse von tert.-Butyl-phenyl-peracetat²⁾ bei 80° in Gegenwart von

1 Mol Pyridin-N-oxyd freigesetzte Benzylradikale lieferten weniger als 2 % Benzaldehyd.

Wir nehmen an, daß sich primär N-Acyloxy-pyridinium-Ionen bilden³⁾, wodurch die geringe Reaktivität des p-Methoxy- und die rasche Reaktion des p-Nitro-phenylelessigsäureanhydrids

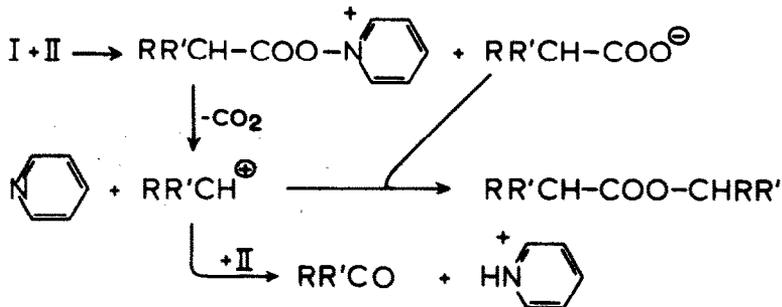
Tabelle 1

Umsetzung von Säureanhydriden $(RR'CHCO)_2O$ mit Pyridin-N-oxyd^{a)}

R	R'	Mol/l	Zeit	CO ₂	Produkt ^{b)}
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ^{c, f)}	0.11	18	0.77	Benzophenon (0.52)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ ^{c, f)}	1.00	21	0.93	Benzophenon ^{h)}
C ₆ H ₅	H ^{d, f)}	0.50	16	0.47	Benzaldehyd (0.46)
C ₆ H ₅	H ^{c, g)}	0.25	24	0.73	Benzaldehyd ^{h)}
C ₆ H ₅	H ^{e, f)}	0.50	39	0.56	Benzaldehyd ^{h)}
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H ^{c, g)}	0.25	40	0.65	Anisaldehyd (0.69)
p-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H ^{e, f)}	0.50	86	0.44	Anisaldehyd ^{h)}
p-NO ₂ -C ₆ H ₄	H ^{e, f)}	0.50	23	0.21	p-Nitrobenzaldehyd (0.20)
CH ₂ =CH	H ^{c, i, k)}	1.11	~ 0.1	0.43	Acrolein (0.17)
R+R'=CH ₃ -CH=	^{c, i, k)}	1.11	20	0.39	Acrolein ^{h)}
CH ₃	CH ₃ ^{c, g)}	1.00	6	0.16	Aceton ^{h)}

a) 2 Mol Pyridin-N-oxyd pro Mol Anhydrid; alle Versuche unter N₂; Zeit in Std.; Ausbeuten in Mol/Mol Anhydrid; b) als DNP bestimmt; c) in Chlorbenzol; d) in Benzol; e) in Acetonitril; f) bei 80°; g) bei 120°; h) nur qualitativ nachgewiesen; i) 4 Mol Pyridin-N-oxya pro Mol Anhydrid; k) bei 100°.

erklärbar ist. Die Reaktionsprodukte sind am einfachsten analog der säurekatalysierten Fragmentierung bestimmter Perester⁴⁾ und Diacylperoxyde⁵⁾ durch ionische Fragmentierung der N-Acyl-



oxy-pyridinium-Ionen zu deuten. Die entstehenden Carboniumionen könnten durch überschüssiges Pyridin-N-oxyd oxydiert werden⁶⁾. Diese Annahme wird durch die Abhängigkeit der Ausbeute von der Struktur, die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit von Crotonsäure- und Vinyllessigsäureanhydrid und die Isolierung von Benzyl-phenylacetat unterstützt^{*)}. Andere Reaktionswege scheinen jedoch möglich⁷⁾.

α - und γ -Picolin-N-oxyd bilden unter den gleichen Reaktionsbedingungen weniger CO_2 und Carbonylverbindung. Die Anwendungsbreite und der Mechanismus dieser neuen Reaktion wird weiter untersucht.

*) Die Tatsache, daß aus Buttersäureanhydrid nur 12.4 % Propionaldehyd und kein Aceton entstehen⁷⁾ ist kein Widerspruch; Carbonium-Umlagerungen unterbleiben bisweilen in inerten Lösungsmitteln, z.B. bei der Reaktion von Diazoalkanen mit Carbonsäuren⁸⁾.

Für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlich.

REFERENZEN

- 1) H. MARKGRAF, H. B. BROWN, S. C. MOHR u. R. G. PETERSON, J. Amer. chem. Soc. **85**, 958 (1963).
V. BOEKELHEIDE u. L. LEHN, J. Org. Chem. **26**, 428 (1961).
- 2) P. D. BARTLETT u. D. M. SIMONS, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1753 (1960);
P. D. BARTLETT u. C. RÜCHARDT, ibid. **82**, 1756 (1960).
- 3) Die Literatur über die Isolierung von N-Acyloxy-ammonium Ionen wurde von W. KOLBECK, Dissertation Univ. München, 1964, kritisch zusammengefaßt.
- 4) H. SCHWARZER, Dissertation Univ. München, 1964
C. RÜCHARDT u. H. SCHWARZER, Angew. Chem. **74**, 251 (1962).
- 5) H. HART u. R. A. CIPRIANI, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3697 (1962).
- 6) W. FEELEY, W. H. LEHN u. V. BOEKELHEIDE, J. Org. Chem. **22**, 1136 (1957).
- 7) T. COHEN, I. H. SONG u. J. H. FAGER, Tetrahedron Letters, **4**, 237 (1965)
- 8) siehe z. B. R. HUISGEN u. C. RÜCHARDT, Liebigs Ann. Chem. **601**, 1 (1956).