

EINE NEUE ART DER BUCHERER-REAKTION. AZOKUPPLUNG AUF PYRIDIN
UND BESCHLEUNIGUNG DER NITRIERUNG VON PYRIDIN

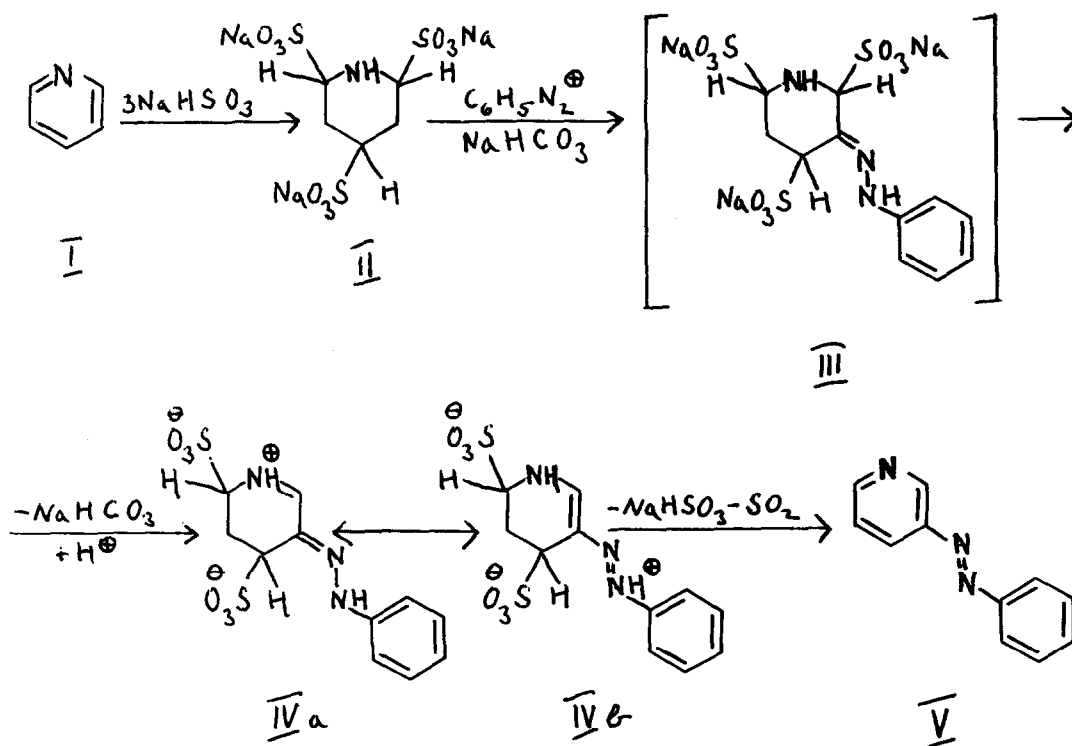
Z. J. Allan*, J. Podstata und Z. Vrba

Forschungsinstitut für organische Synthesen,

Industrie-Chemie-Werke Pardubice, Tschechoslowakei

Received in the UK 6 October 1969; accepted for publication 27 October 1969

Die direkte Kupplung von Diazoniumverbindungen auf Pyridin (I \rightarrow V) ist wegen der niedrigen Reaktionsfähigkeit des Pyridins und der leichten Zersetzlichkeit der Diazoverbindungen nicht möglich. Jetzt haben wir diese Kupplung auf dem Umweg über die Bucherer-Addukte II-IV durchgeführt.



*Jetzige Adresse: Bruggartenweg 10, Allschwil (BL), Schweiz.

Das Addukt von drei Molekeln Natriumhydrogensulfit an Pyridin (I) wurde nach Bucherer (1) hergestellt, wobei durch Anwendung nur der halben Wassermenge erreicht wurde, dass das Reaktionsprodukt bereits während der Synthese grösstenteils ausfällt. Die Verbindung wurde von Bucherer (1) als schwefligsaurer Ester formuliert; wegen ihrer Beständigkeit kann man sie eher als Piperidin-2,4,6-trisulfosäure (II) betrachten.

Die Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid auf II verläuft langsam und muss deshalb sehr konzentriert durchgeführt werden. Durch Zusatz von Calciumcarbonat wird das sich bildende für die Diazoverbindung schädliche Sulfit als Calciumsalz ausgefällt, wodurch sich die Ausbeute von 10 auf 70% erhöht. Zu 0,3 Mol konzentrierter Benzoldiazoniumchlorid-Lösung wurde 1 Mol II und ein Ueberschuss von Calciumcarbonat gegeben. Nach 20 Minuten wurden portionenweise weitere 1,2 Mol der Diazonium-Lösung und weiteres Calciumcarbonat (insgesamt 300 g) eingetragen. Das Gemisch (2300 ml, 15°) wurde 4 Stunden gerührt, wobei es durch Ausscheidung des Produktes dick wurde, dann wurde es über Nacht stehen gelassen, mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure kongosauer gestellt und von Nebenprodukten, die sich durch Zersetzung der Diazoniumverbindung bildeten, bei 90° abfiltriert. Aus dem Filtrat schieden sich flache Nadeln von IV aus. Nach Reinigung und Ueberführung in das Bariumsalz $C_{11}H_{11}BaN_3O_6S_2 \cdot 2,5H_2O$, welches bei 120° im Vakuum getrocknet wurde, ergaben sich folgende Analysenwerte: C 25,45%, H 2,80%, Ba 25,9%, N 7,81%, S 12,18%.

IV löst sich in Wasser mit intensiver, brillanter, grünstichig gelber Farbe. Die Lösung wird durch Zusatz von Natriumcarbonat fast vollständig entfärbt. Das elektronische Absorptionsspektrum dieser alkalischen Lösung ist sehr ähnlich demjenigen der sauren Lösung, nur ist es in das nahe ultraviolette Gebiet verschoben. Für eine Azoverbindung ist IV in saurem Milieu gegen Reduktionsmittel ungewöhnlich stabil, es wird nicht einmal durch 1-stündiges Erhitzen mit HCl + SnCl₂ oder SO₂ merklich entfärbt, was zu seiner Reinigung von farbigen Nebenprodukten ausgenützt wurde. Die grosse Stabilität von IV kann man dadurch erklären, dass es sich nicht nur um einen Azofarbstoff, sondern auch um

einen typischen Polymethinfarbstoff handelt, der sich durch eine hohe Symmetrie im Farbzentrum und beträchtliche Konjugation auszeichnet.

Es ist interessant, dass das erste Molekül Sulfit besonders leicht von III abgespalten wird (quantitativ schon während der Kupplung in neutralem Milieu bei 0°) und die zwei restlichen Moleküle Sulfit aussergewöhnlich schwer (auch in alkalischem Milieu erst gegen 250°, wobei das Produkt teilweise zersetzt wird). Die Ursache beider Erscheinungen ist wahrscheinlich wieder in der hohen Konjugation und Stabilität des zweimal sulfitierten Zwischenproduktes IV zu suchen. Die vollständige Desulfitierung IV \rightarrow V wird durch trockene Destillation der reinen Substanz IV oder im Gemisch mit Natriumcarbonat am besten im Vakuum in kleinen Ansätzen durchgeführt (43 %). Durch scharfes Absaugen des erstarrten Produktes von öligen Bestandteilen und nochmalige Destillation des festen Anteils bekommt man 3-Benzolazo-pyridin (V) in gelben Blättchen, Schmp. 50°. Der chromatographischen Analyse nach enthält es ca 0,5% Azobenzol; die Elementaranalyse ergab: C 72,03%, H 5,02%, N 22,66%. Durch Reduktion mit Zinn-II-chlorid bekommt man 3-Aminopyridin und Anilin, die papierchromatographisch durch Vergleich mit authentischen Präparaten nachgewiesen wurden.

Die Reaktionsfolge I \rightarrow II \rightarrow IV \rightarrow V (wahrscheinlich auch über III) ist in ihrer Gesamtheit eine Azokupplung auf Pyridin, die über Hydrogensulfit-Additionsverbindungen geht und so eine Art der Bucherer-Reaktion in weiterem Sinne darstellt. Von der gewöhnlichen Bucherer-Reaktion unterscheidet sie sich hauptsächlich durch andere Bedingungen in der zweiten Reaktionsstufe, die unter Ausschluss von Sulfit und bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur als die erste Stufe ausgeführt werden muss.

Auf ähnliche Weise wie die Azokupplung haben wir auch die Nitrierung von II ausgeführt. Es entstand direkt 3-Nitropyridin, wobei eine Temperatur von 20° genügte, wogegen Pyridin selbst zur Nitrierung 330° braucht (2). Die Ausbeute jedoch beträgt in beiden Fällen nur ca 15%.

Es ist überraschend, dass durch die Addition von Hydrogensulfit (Prinzip der Katalyse bei der Bucherer-Reaktion) nicht nur, wie bekannt, die nucleophilen

Reaktionen (Hydro- und Ammonolysen) ausserordentlich beschleunigt werden, sondern auch, wie jetzt gefunden wurde, die elektrophilen Reaktionen (Azokupplung und Nitrirung). Zur Erklärung kann man annehmen, dass der elektrophilen Reaktion die nukleophile Abspaltung eines Protons vom Kohlenstoff in II vorangeht. Auf das so gebildete Anion wird das Diazonium- oder Nitronium-kation addiert.

LITERATUR

1. H.T. Bucherer und J. Schenkel, Ber. 41, 1346 (1908).
2. F. Friedel, Ber. 45, 428 (1912).