

ÜBER SPIRANE DER PYRIDINREIHE

C. SCHIELE, M. RUCH und D. HENDRIKS

Forschungsinstitut der Telefunken AG, 79 Ulm

(Received in Germany 5 January 1967; accepted for publication 11 January 1967)

Zusammenfassung.—Es wird nachgewiesen, dass Spirane der Pyridinreihe auf den üblichen Wegen nicht darstellbar sind.

Abstract.—It has been shown that spiro pyridinopyrans can not be synthesized in the conventional manner.

DA wir nachweisen konnten, dass Spirane der Chinolinreihe im Gegensatz zu früheren Angaben darstellbar sind,^{1,2} fand auch die Untersuchung der Darstellbarkeit von Spiranen der Pyridinreihe unser Interesse. Diese wurde für das N-Methyl-spiro [2H-1-benzopyran-2,2'-(1,2-dihydropyridin)] von Chaudé³ aus UV-spektroskopischen Daten abgeleitet, ein in Substanz vorliegendes Spiran jedoch nicht isoliert. Von Wizinger⁴ wiederum konnte das Spiro[3H-naphtho[2,1-b]pyran-3,2'-1',4',6'-triphenyl-(1,2-dihydropyridin)] nur als zwitterionisches "Spirain" erhalten werden; in Übereinstimmung damit resultiert nach Knott⁵ aus der Umsetzung von N-Äthylpicoliniumjodid mit Salicylaldehyd das entsprechende Merocyanin als Penta-hydrat.

Bei der Untersuchung der Zyklisierbarkeit von Vinylpyridiniumsalzen zum Spiran nach folgendem Schema stellten wir nun fest, dass in keinem Fall ein Spiran erhalten werden konnte. Erhalten wurden aus den N-Methyl-vinylpyridiniumsalzen bei

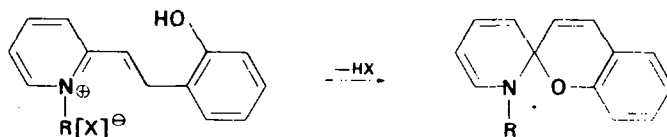


FIG. 1.

Zyklisierungsversuchen lediglich kristallwasserhaltige zwitterionische "Spiraine", während Vinylpyridiniumsalze unter den von uns untersuchten Bedingungen die eingesetzte Styrylverbindung zurücklieferten. Die Versuche werden im folgenden beschrieben.

EXPERIMENTELLES

2-(o-Hydroxy)styryl-N-methyl-pyridiniumjodid (1) wurde aus 2.44 g Salicylaldehyd (2/10 Mol) und 4.5 g N-Methylpicoliniumjodid in 50 ml Äthanol unter Zusatz von 5 Tropfen Piperidin nach Wizinger⁴

¹ C. Schiele und H. O. Kalinowski, *Angew. Chem.* **78**, 389 (1966).

² C. Schiele und H. O. Kalinowski, *Liebigs Ann.* **696**, 81 (1966).

³ O. Chaudé, *Cah. Phys.* **52**, 46 (1954).

⁴ R. Wizinger und H. Wenning, *Helv. Chim. Acta* **23**, 261, 271 (1940).

⁵ E. B. Knott, *J. Chem. Soc.* 3038, 3046 (1951).

kondensiert. Nach Fällen mit H_2O und Waschen mit Äther wurden nach Umkristallisation aus Methanol 1.5 g (ca. 20% d.Th.) gelbe Kristallnadeln vom Schmp. 245–247° erhalten. $C_{14}H_{14}NO$] (339.16) Ber: C, 49.57; H, 4.16; N, 4.13. Gef: C, 50.02; H, 4.22; N, 4.28%. IR-Spektrum (KBr): 3440, 3300, 3200 (OH); 2960, 2855, 2708, 2583 ($\dot{N}-CH_3$); 1633 (C=C); 1569 (C=N); 1234 (=C—O); 772 cm^{-1} (γCH). $HClO_4$

2-(O-Hydroxy)styryl-N-methyl-pyridiniumperchlorat (2) wurde aus dem Jodid mit 70%iger erhalten. Aus Methanol gelbe Nadeln vom Schmp. 198–200°. Bei Chaudé³ wird ein Schmp. von 240° angegeben. $C_{14}H_{14}NO$]ClO₄ (311.73) Ber: C, 53.93; H, 4.53. Gef: C, 53.50; H, 4.52%. IR-Spektrum (KBr): 3400 (OH); 2960, 2858, 2748, 2600 ($\dot{N}-CH_3$); 1636 (C=C); 1570 (C=N); 1236 (=C—O); 772 (γCH); 1110, 628 cm^{-1} (ClO₄).

3-(O-Hydroxy)styryl-pyridin (3), 61 g Salicylaldehyd (0.5 Mol) und 47 g Picolin (0.5 Mol) wurden mit 56 g Ac_2O (0.55 Mol) etwa 5 h auf 150° gehalten. Das resultierende dunkelbraune, viskose Öl lieferte nach längerem Kochen mit NH_4OH ein gelbbraunes, festes Produkt. Wiederholtes Kristallisieren aus Benzol führt zu weissen Nadeln vom Schmp. 141–142°. Die Ausbeute betrug etwa 30% d.Th. $C_{13}H_{11}NO$ (197.22) Ber: C, 79.17; H, 5.63; N, 7.10; O, 8.11. Gef: C, 79.90; H, 5.80; N, 7.03; O, 8.05%. IR-Spektrum (KBr): 3200–2500 (OH, $\dot{N}H$); 1628 (C=C); 1564 (C=N); 1277 (=C—O); 774, 755 cm^{-1} (γCH)

2-(O-Hydroxy)styryl-pyridiniumperchlorat (4). Aus einer möglichst konzentrierten Lösung von 3 in Methanol erhält man 4 nach Zugabe von 70%iger $HClO_4$ und Fällen mit Äther. Nach wiederholtem Umfällen aus Methanol hellgelbe, mikrokristalline Nadelchen vom Schmp. 160–163°. $C_{13}H_{12}NO$]ClO₄ (297.70) Ber: C, 52.45; H, 4.06; N, 4.71. Gef: C, 51.65; H, 4.10; N, 4.77%. IR-Spektrum (KBr): 3400 (OH); 3255–2640 ($\dot{N}H$); 1637 (C=C); 1539 (C—O); 1137–1065, 629 (ClO₄); 767, 743 cm^{-1} (γCH).

2-(O-Hydroxy)styryl-N-methyl-pyridiniummethosulfat (5). Beim Zutropfen von Dimethylsulfat zu einer leicht erwärmten äthanolischen Lösung von 3 scheiden sich nach kurzer Zeit beim Abkühlen in nahezu quantitativer Ausbeute gelbe Kristalle aus, die nach Kristallisation aus Methanol einen Schmp. von 189–191° zeigen. $C_{14}H_{14}NO$]CH₃SO₄ (323.36) Ber: C, 55.72; H, 5.31; N, 4.33. Gef: C, 56.40; H, 5.32; N, 4.27%. IR-Spektrum (KBr): 3200–2480 (OH, $\dot{N}-CH_3$, CH₃); 1636 (C=C); 1573 (C=N); 1262, 1011 (=C—O); 1220 (SO₄); 776, 744 cm^{-1} (γCH). Überführen der N-methylierten Verbindung 5 in ihr Perchlorat liefert ein mit 2 völlig identisches Produkt.

1-(N-Methyl-2-vinyl-pyridinium)-phenolat (2) \times 2H₂O (6) resultierte aus den Zyklisierungsversuchen. Dazu wurde das Perchlorat (2) in methanolischer Lösung mit dem basischen Ionenaustauscher Merck III suspendiert, wobei fast augenblicklich ein Farbumschlag nach dunkelrot auftrat. Nach etwa 30 min wurde vom Ionenaustauscher filtriert und im Vakuum eingengt. Das erhaltene hellrote, metallisch glänzende Produkt lieferte nach Kristallisation aus Wasser ein Dihydrat in Form roter Nadeln, die sich bei etwa 80° unter Dunkelfärbung zersetzen. $C_{14}H_{13}NO \times 2H_2O$ (248.28) Ber: C, 67.73; H, 7.31; N, 5.64; H₂O, 14.51. Gef: C, 67.15; H, 6.43; N, 5.68; H₂O, 14.45%. IR-Spektrum (KBr): 3475, 3312 (OH); 1632 (C=C); 1562 (C=N); 1537 (C—O); 1267 (=C—O); 754, 740 cm^{-1} (γCH). Nach Lösen in Methanol und Zugabe von $HClO_4$ wurde 2 wieder zurückerhalten. In Benzol, Essigsäureäthylester u. a. löst sich die Verbindung in der Wärme mit tiefblauvioletter Farbe. Das erhaltene Dihydrat gibt im Vakuum über P₂O₅ das Wasser quantitativ ab und geht in eine anhydrische rote, metallisch glänzende Form über. Beim Stehen an der Luft werden die 2 H₂O quantitativ wieder aufgenommen.

2-[1-Vinyl-(2-hydroxy)naphthyl]-N-methyl-pyridiniumjodid (7). Bei der Kondensation von $\frac{1}{10}$ Mol 2-Oxynaphthaldehyd(1) und $\frac{1}{10}$ Mol N-Methylpicoliniumjodid nach Wizinger⁴ wurden 1.2 g (15% d.Th.) orangefarbener Kristallnadeln vom Schmp. 233–235 erhalten. $C_{18}H_{16}NO$]J (389.25) Ber: C, 55.56; H, 4.15. Gef: C, 55.81; H, 4.12%. IR-Spektrum (KBr): 3440 (OH); 3215, 3050 ($\dot{N}-CH_3$); 1631 (C=C); 1566 (C=N); 1285 (=C—O); 818, 767, 749 cm^{-1} (γCH).

2-[1-Vinyl-(2-hydroxy)naphthyl]-N-methyl-pyridiniumperchlorat (8) resultierte aus 7 mit 70%iger $HClO_4$. Nach Kristallisation zeigten die orangegelben Kristallnadeln einen Schmp. von 251–253°. Nach Chaudé³ 253°. $C_{18}H_{16}NO$]ClO₄ (361.75) Ber: C, 59.77; H, 4.47; N, 3.87. Gef: C, 60.00; H, 4.56; N, 3.86%. IR-Spektrum (KBr): 3368 (OH); 2900, 2755 (N—CH₃); 1631 (C=C); 1567 (C=N); 1288 (=C—O); 822, 770, 754 (γCH); 1112, 632 cm^{-1} (ClO₄).

2-[1-Vinyl-(2-hydroxy)naphthyl]-pyridin (9). Die Kondensation wurde analog der von 3 durchgeführt. Hierbei fiel ein bislang noch nicht näher untersuchtes Nebenprodukt vom Schmp. 251° an, das nach der NH_4OH -Behandlung durch Digerieren mit heissem Methanol als Festkörper abgetrennt werden konnte. Beim Einengen der methanolischen Lösung fällt schliesslich 9 in etwa 30% d.Th. an. Nach Kristallisation aus Benzol verfilzte hellgelbe Kristallnadeln vom Schmp. 180–181°. $C_{17}H_{13}NO$ (247.27) Ber: C, 82.56;

H, 5.30; N, 5.66; O, 6.47. Gef: C, 83.00; H, 5.39; N, 5.59; O, 6.45%. IR-Spektrum (KBr): 3080–2510 (OH, $\overset{+}{N}H$); 1625 (C=C); 1576 (C=N); 1257 (C—O); 807, 775, 744 cm^{-1} (γ CH).

2-[1-Vinyl-(2-hydroxy)naphthyl]-pyridiniumperchlorat (10). Aus 9 mit 70%iger HClO_4 . Ein Teil der gewünschten Verbindung kristallisierte bereits aus der warmen Lösung aus, der Rest konnte mit Äther gefällt werden. Umkristallisation aus wenig Alkohol liefert gelbe Nadeln mit einem Schmp. von 203–205°. $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{NO}[\text{ClO}_4]$ (347.77) Ber: C, 58.71; H, 4.06; N, 4.04. Gef: C, 58.10; H, 4.12; N, 4.11%. IR-Spektrum (KBr): 3430, 3365 (OH); 3180–2630 ($\overset{+}{N}H$); 1634 (C=C); 1569 (C=N); 1532 (C=O); 1145–1089, 633 (ClO_4); 829, 765, 757 cm^{-1} (γ CH).

2-[1-Vinyl-(2-hydroxy)naphthyl]-N-methyl-pyridiniummethosulfat (11). Die methylierte Verbindung wurde analog 5 dargestellt. Nach Kristallisation aus Methanol gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmp. 203–204°. $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}[\text{CH}_3\text{SO}_4]$ (373.40) Ber: C, 61.11; H, 5.13; N, 3.75. Gef: C, 61.00; H, 5.19; N, 3.76%. IR-Spektrum (KBr): 3230–2650 ($\overset{+}{N}H$, $\overset{+}{N}-\text{CH}_3$); 1630 (C=C); 1567 (C=N); 1252 (C—O); 1208 (SO_4); 821, 745 cm^{-1} (γ CH). Überführen der N-methylierten Verbindung 11 in ihr Perchlorat führt zu einem mit 8 völlig identischem Produkt.

1-(N-Methyl-2-vinyl-pyridinium)-naphthoxylat ($2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$) (12) wurde analog 6 erhalten. Nach Kristallisation aus Wasser fiel ein rotes Dihydrat an, das sich bei etwa 80 unter Dunkelfärbung zersetzte. Das Produkt zeigte im übrigen ein zu 6 analoges Verhalten. $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO} \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (298.33) Ber: C, 72.47; H, 6.76; N, 4.69; H_2O , 12.08. Gef: C, 71.40; H, 6.67; N, 4.60; H_2O , 12.17%. IR-Spektrum (KBr): 3680, 3460, 3410 (OH); 1630 (C=C); 1562 (C=N); 1530 (C—O); 1268 (C—O); 751 cm^{-1} (γ CH).

Bei 4 und 10 wurden Zyklisierungsversuche mit CaO in angefeuchtem Äther, NH_4OH und dem Ionenaustauscher Merck III unternommen. Im Normalfall wurde 3 bzw. 9 zurückerhalten, aus dem Ionenaustauscher war das entstandene Produkt jedoch mit organischen Lösungsmitteln nicht mehr zu eluieren.

Wir danken abschliessend Herrn G. Arnold für die Auswertung der IR-Spektren, den Herren D. Staudacher und A. Wilhelm für Teilpräparationen.