

Alfred Dornow, Helmold v. Plessen und Rolf Huischen

Synthesen stickstoffhaltiger Heterocyclen, XXXIX<sup>1)</sup>

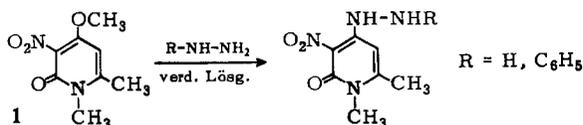
## Über eine neuartige Reaktion von 3-Nitro-4-methoxy-1.6-dimethyl-pyridon-(2) mit Hydrazin bzw. Phenylhydrazin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

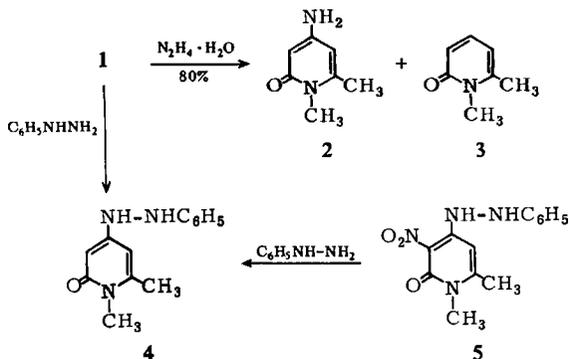
(Eingegangen am 8. Juli 1965)

3-Nitro-4-methoxy-1.6-dimethyl-pyridon-(2) (**1**) reagiert mit Hydrazinhydrat bzw. Phenylhydrazin in ungewöhnlicher Weise: Die Nitrogruppe wird in beiden Fällen abgespalten. Die Methoxygruppe wird durch Phenylhydrazin substituiert ( $\longrightarrow$  **4**); mit Hydrazinhydrat entsteht statt der erwarteten 4-Hydrazinoverbindung die entsprechende 4-Aminoverbindung (**2**), deren Konstitution durch unabhängige Synthese gesichert wurde.

Wie in der letzten Mitteilung berichtet, führt die Einwirkung von Hydrazin bzw. Phenylhydrazin auf 3-Nitro-4-methoxy-1.6-dimethyl-pyridon-(2) (**1**) in verdünnter Lösung durch Substitution der Methoxygruppe zu den entsprechenden Hydrazinoverbindungen:

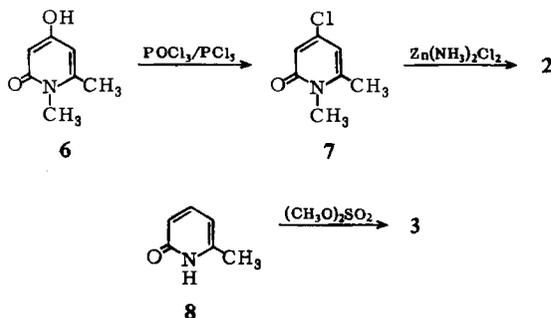


Ganz anders verläuft die Reaktion dagegen, wenn die genannten Reagenzien unverdünnt verwendet werden. Es entstehen **2** und **3** bzw. **4**.

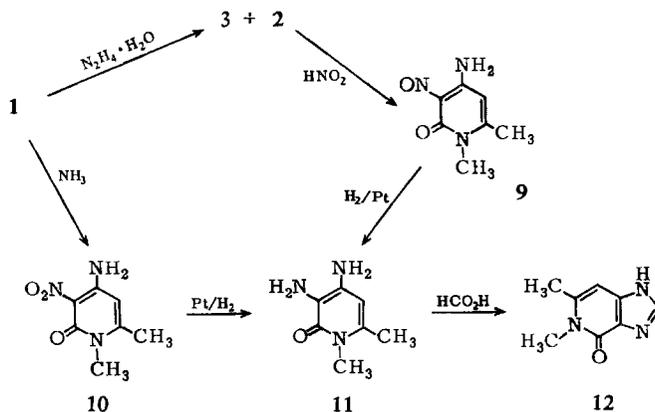


<sup>1)</sup> XXXVIII. Mittel.: A. Dornow und H. v. Plessen, Chem. Ber. 99, 244 (1966), vorstehend.

4 bildet sich auch bei der Umsetzung von 3-Nitro-4-phenylhydrazino-1,6-dimethylpyridon-(2) (5) mit Phenylhydrazin. Die Darstellung von 2 und 3 auf anderem Wege lieferte den Konstitutionsbeweis dieser beiden Verbindungen, wobei 6 aus 4-Hydroxy-6-methyl-pyron-(2)<sup>2)</sup> mit Methylamin gewonnen wurde. \*



Die Nitrosierung von 2 ergab 3-Nitroso-4-amino-1,6-dimethyl-pyridon-(2) (9)<sup>3)</sup>. 9 konnte katalytisch zum 3,4-Diamino-1,6-dimethyl-pyridon-(2)<sup>1)</sup> (11) hydriert werden, das auch bei der Reduktion von 3-Nitro-4-amino-1,6-dimethyl-pyridon-(2)<sup>1)</sup> (10) entstand. 11 ließ sich mit Ameisensäure in das Imidazo[4,5-c]pyridin<sup>1)</sup> 12 überführen:



Diese Untersuchungen werden fortgesetzt.

Wir danken dem *Verband der Chemischen Industrie* und der Firma *Degussa*, Frankfurt, für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>2)</sup> F. Arndt, B. Eistert, H. Scholz und E. Aron, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2373 (1936).

<sup>3)</sup> E. Klingsberg, Pyridin II, S. 482 (1961) in: A. Weissberger, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Interscience Publishers, New York.

## Beschreibung der Versuche

1. *4-Amino-1.6-dimethyl-pyridon-(2)* (**2**) und *1.6-Dimethyl-pyridon-(2)* (**3**): 10 g *3-Nitro-4-methoxy-1.6-dimethyl-pyridon-(2)*<sup>1)</sup> (**1**) wurden mit 50 ccm 80-proz. *Hydrazinhydrat* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, wobei zu Beginn des Siedens unter Gasentwicklung eine lebhaftere Reaktion stattfand. Das überschüss. *Hydrazinhydrat* wurde i. Vak. bei 100° abdestilliert und der gelbbraune Rückstand 1 Stde. i. Vak. auf 120° erhitzt; dabei begann der Kolbeninhalt sehr heftig zu schäumen, was nach wenigen Minuten beendet war \*). Das abgekühlte Reaktionsprodukt wurde mit 20 ccm *Dioxan* und 2 ccm *Äthanol* verrieben. Nach 12 Stdn. bei 0° wurde abgesaugt (1.5 g, Schmp. 256—257°) und umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (14%) **2**, Schmp. 165—166° (*Pyridin*).

$C_7H_{10}N_2O$  (138.2) Ber. C 60.85 H 7.30 N 20.28 Gef. C 60.79 H 7.37 N 20.52

Das Filtrat von **2** wurde i. Vak. bei 130° vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand destilliert. Bei ungefähr 100°/0.3 Torr gingen 2.0 g (32%) **3** über, das in *Benzol* gelöst und mit ätherischer *Salzsäure* in das *Hydrochlorid* umgewandelt wurde. Schmp. 202—203° (Zers.) (*Dimethylformamid/Benzol*, Sublimation i. Vak.).

$C_7H_{10}NOCl$  (159.6) Ber. C 52.67 H 6.32 N 8.78 Gef. C 52.47 H 6.32 N 8.78

2. *4-Chlor-1.6-dimethyl-pyridon-(2)* (**7**): 2.1 g **6**<sup>2)</sup> wurden mit 3 g  $PCl_5$  und 30 ccm  $POCl_3$  unter Zusatz einiger Tropfen *Wasser* 3 Stdn. auf 130° erhitzt. Das  $POCl_3$  wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in *Eiswasser* gelöst. Nach Zugabe von *Kaliumcarbonat* bis zur schwach alkalischen Reaktion wurde ausgeäthert, der Äther mit *Natriumsulfat* getrocknet und abdestilliert.

Ausb. 0.8 g (30%). Schmp. 70° (*Petroläther*).

$C_7H_8ClNO$  (157.6) Ber. C 53.35 H 5.12 Cl 22.50 N 8.88  
Gef. C 53.33 H 5.08 Cl 22.87 N 9.24

3. *4-Amino-1.6-dimethyl-pyridon-(2)* (**2**): 3.0 g **7** wurden mit 12 g *Diamminzink(II)-chlorid* 5 Stdn. im Bombenrohr auf 230° erhitzt, die Reaktionsmasse mit 100 ccm 50-proz. *Kalilauge* aufgenommen, der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit *Wasser* gewaschen. Ausb. 1.0 g (38%), Schmp. 257—258° (*Pyridin* oder *Äthanol*).

$C_7H_{10}N_2O$  (138.2) Ber. C 60.85 H 7.30 N 20.28 Gef. C 60.69 H 7.34 N 20.24

4. *1.6-Dimethyl-pyridon-(2)* (**3**): 2.0 g **8**<sup>4)</sup> wurden mit 3.5 ccm *Dimethylsulfat* unter Zusatz von 17.5 ccm 3*n* *NaOH* bei Raumtemp. methyliert. Die erhaltene Lösung wurde mit 3*n* *HCl* schwach angesäuert, mit *Ammoniaklösung* alkalisiert und i. Vak. weitgehend eingedampft. Der Rückstand wurde mit 30 ccm *absol. Äthanol* verrieben, filtriert und der *Alkohol* abdestilliert. Es hinterblieb ein gelbliches Öl (2.3 g) das mit ätherischer *Salzsäure* in das *Hydrochlorid* umgewandelt wurde. 1. Frakt. Ausb. 0.9 g (31%), Schmp. 199° (Zers.) (*Dimethylformamid*). Durch Fällen mit *Benzol* konnte noch eine 2. Frakt. [0.6 g (20%), Schmp. 197—198°] gewonnen werden.

Der Misch-Schmp. mit der aus **1** erhaltenen Substanz war ohne Depression.

5. *4-Phenylhydrazino-1.6-dimethyl-pyridon-(2)* (**4**):

a) 2.0 g **1** wurden mit 20 ccm *Phenylhydrazin* 1 Stde. auf 130° erhitzt; anschließend wurde bei 150° i. Vak. abdestilliert (70 Min.), der Rückstand mit *Methanol* versetzt und abgesaugt. Ausb. 1.9 g (82%), Schmp. 277° (Zers.) (*Dimethylformamid/Wasser*).

$C_{13}H_{15}N_3O$  (229.3) Ber. C 68.10 H 6.59 N 18.33 Gef. C 67.95 H 6.58 N 18.33

\*) Wegen der heftigen Gasentwicklung muß für diese Reaktion ein großer Kolben vorgesehen werden.

4) O. A. Seide, J. russ. physik.-chem. Ges. **50**, 540 (1918), C. **1923**, III, 1022.

b) 1.0 g **5** mit 18 ccm *Phenylhydrazin* wie bei a) behandelt. Ausb. quantitativ, Schmp. 277° (Zers.); Misch-Schmp. 277° (Zers.).

6. *3-Nitroso-4-amino-1.6-dimethyl-pyridon-(2)* (**9**): 5.0 g (36 mMol) **2** wurden in 100 ccm heißem Wasser gelöst, auf 5° abgekühlt, dann mit einer Lösung von 4.0 g (58 mMol) *Natriumnitrit* in 20 ccm Wasser vermischt und bei 0–3° unter Rühren tropfenweise mit 30 ccm verd. Salzsäure (8 ccm konz. Salzsäure auf 50 ccm aufgefüllt) versetzt. Die ausgeschiedene grüne Substanz lieferte aus verd. Äthanol 4.6 g (76 %) **9**, Zers.-P. 246° (Verpuffen).

$C_7H_9O_2$  (167.2) Ber. C 50.29 H 5.43 N 25.14 Gef. C 50.44 H 5.32 N 25.25

7. *4-Oxo-5.6-dimethyl-4.5-dihydro-1H-imidazo[4.5-c]pyridin*<sup>1)</sup> (**12**)

a) 1.5 g **9** wurden in 80 ccm 50-proz. Äthanol mit 0.2 g  $PtO_2$  bei 40–50° in etwa 15 Min. (0.4 l  $H_2$ ) katalytisch reduziert. Nach Abfiltrieren vom Katalysator wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand (1.2 g) erhitze man mit 30 ccm 99-proz. *Ameisensäure* 1 Stde. zum Sieden und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Ausb. quantitativ. Schmp. 277° (Äthanol, Wasser).

$C_8H_9N_3O$  (163.2) Ber. C 58.88 H 5.56 N 25.75 Gef. C 58.72 H 5.69 N 25.74

b) Der Misch-Schmp. mit der aus *3-Nitro-4-amino-1.6-dimethyl-pyridon-(2)*<sup>1)</sup> (**10**) gewonnenen Substanz **12** lag bei 276°. [313/65]