

Budalur Subbanarayana Thyagarajan, Kalpattu Kuppaswami Balasubramanian und Raghavendra Bhima Rao

Studien über die Claisen-Umlagerung, III *)

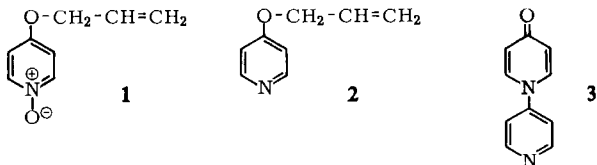
Notiz über die Bildung von *N*-[Pyridyl-(4)]-pyridon-(4) aus 4-Allyloxy-pyridin-*N*-oxid

Aus dem Department of Organic Chemistry, University of Madras, Indien

(Eingegangen am 1. Juni 1965)

Um Einblick in den Mechanismus der Claisen-Umlagerung zu gewinnen, untersuchten wir das Verhalten von Allyloxy-pyridinen und ihren *N*-Oxiden. Kürzlich wurde von anderer Seite¹⁾ bereits die Umlagerung von 3-Allyloxy-pyridin, 2-Allyloxy-pyridin, 4-Allyloxy-pyridinen und 2-Allyloxy-pyridin-*N*-oxid beschrieben. Unser Studium der Umlagerung von 4-Allyloxy-pyridin-*N*-oxid führte dagegen zu einem unerwarteten Produkt.

Das bisher nicht beschriebene 4-Allyloxy-pyridin-*N*-oxid (1) gewannen wir aus 4-Nitropyridin-*N*-oxid²⁾ oder 4-Chlor-pyridin-*N*-oxid²⁾ durch nucleophile Substitution mit Natriumallylalkoholat. Abspaltung von Sauerstoff aus 1 mit Phosphortrichlorid in Benzol oder Chloroform bei Raumtemperatur gab glatt 2¹⁾; auch beim Kochen in Chloroform mit Phosphortrichlorid entstand 2. Die Behandlung mit Phosphortrichlorid in siedendem Benzol jedoch führte zu ca. 9% *N*-[Pyridyl-(4)]-pyridon-(4) (3)³⁾. Das IR-Spektrum zeigt die Amidbande bei 1639/cm; das UV-Maximum liegt bei 284 m μ (log ϵ 4.5). Massenspektrometrisch ermittelten wir ein Molekulargewicht von 172. Das NMR-Spektrum der Base in D₂O⁴⁾ ergab vier Signale für je zwei Protonen, zentriert um 6.7, 7.5, 8.2 und 8.7 ppm, entsprechend einem regulären A₂B₂-Spektrum.



Die zu 3 führende Umwandlung scheint nicht durch eine Lewis-Säure katalysiert zu sein, denn 4-Allyloxy-pyridin-*N*-oxid konnte nach Behandeln mit Aluminiumchlorid unter identischen Bedingungen unverändert wiedergewonnen werden.

Auch 4-Benzoyloxy-pyridin-*N*-oxid²⁾ und 4-Chlor-pyridin-*N*-oxid²⁾ gaben beim Kochen mit PCl₃ in absol. Benzol 3. Vermutlich entsteht das aus 1 bzw. 4-Benzoyloxy-pyridin-*N*-oxid gebildete Pyridylpyridon über 4-Chlor-pyridin-*N*-oxid.

*) II. Mittel.: B. S. Thyagarajan, K. K. Balasubramanian und R. Bhima Rao, Tetrahedron [London] **21**, 2289 (1965).

1) R. B. Moffett, J. org. Chemistry **28**, 2885 (1963); F. J. Dinan und H. Tieckmann, ebenda **29**, 892, 1650 (1964).

2) E. Ochiai, J. org. Chemistry **18**, 534 (1953).

3) F. Arndt, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 92 (1932).

4) Wir danken Herrn Dr. J. P. Heeschen, Dow Chemical Co., Midland, Michigan, USA, für die NMR-Messungen.

Herrn Prof. S. Swaminathan danken wir für die Unterstützung und Ermöglichung dieser Arbeit. K. K. B. dankt dem Council of Scientific and Industrial Research für ein Junior Research Fellowship und R. B. R. der Universität von Madras für ein Research Assistantship. Aufrichtig danken wir Herrn Dr. P. S. Landis, Secony Mobil Research Laboratory, Paulsboro, New Jersey, USA, für die Hilfe bei der Massenspektrometrie.

Beschreibung der Versuche

4-Allyloxy-pyridin-N-oxid (1): In die gerührte Lösung von 2.3 g Natrium in 70 ccm Allylalkohol wurden in 15 Min. 10.5 g 4-Nitro-pyridin-N-oxid²⁾ eingetragen. Nach 4stdg. Rühren und 15stdg. Aufbewahren bei Raumtemp. wurde in Chloroform aufgenommen und mit 5n HCl ausgezogen. Die saure Phase versetzte man mit Natriumcarbonat und extrahierte mit Chloroform. Dessen dunkelbrauner Rückstand kristallisierte: 11 g (73%). Auch nach Umlösen aus Benzol gelang eine Analyse und Schmp.-Bestimmung des hochviskosen Materials nicht. IR (KBr): 1626, 1493, 1379, 1290, 1227, 1183, 1111, 1064, 1000, 957, 909, 793.7 und 757.6/cm. UV (Wasser): λ_{\max} 260 m μ (log ϵ 4.45).

Pikrat: Aus Äthanol Schmp. 126°.

C₈H₁₀NO₂]C₆H₂N₃O₇ (380.3) Ber. C 44.22 H 3.18 N 14.73 Gef. C 44.21 H 3.55 N 14.62

Entsprechend wurde **1** mit 86% Ausb. aus 4-Chlor-pyridin-N-oxid²⁾ dargestellt.

4-Allyloxy-pyridin (2)

a) 3 g **1** wurden in 30 ccm Benzol mit 3 ccm PCl₃ versetzt. Nach 3stdg. Rühren gab man weitere 3 ccm PCl₃ zu und rührte noch 2 Stdn. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit zerstoßenem Eis und Natriumcarbonat behandelt und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen (Na₂SO₄) gab dessen Rückstand 2 g viskoses Öl. IR (Chloroform): 1639, 1587, 1449, 1361, 1282, 1000, 943.4 und 840.3/cm.

Pikrat: Aus Äthanol Schmp. 106–107° (Lit.¹⁾: 109–110°).

C₈H₁₀NO]C₆H₂N₃O₇ (364.3) Ber. C 46.16 H 3.32 N 15.38 Gef. C 46.20 H 3.55 N 15.48

Sauerstoffabspaltung aus **1** mit PCl₃ in Chloroform gab bei Raumtemp. und Rückflußtemp. nur **2**.

b) 0.5 g **1** wurden in 10 ccm Eisessig mit 0.5 g Eisenspänen und einem Tropfen Schwefelsäure 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die übliche Aufarbeitung gab 0.3 g blaßrotes Öl. Das bei 106–107° schmelzende *Pikrat* zeigte mit vorstehendem *Pikrat* keine Schmp.-Depression.

N-[Pyridyl-(4)]-pyridon-(4) (**3**): 10 g **1** in 100 ccm absol. Benzol wurden mit 10 ccm PCl₃ 2 Stdn. gekocht und nach weiterem Zusatz von 10 ccm PCl₃ nochmals 2 Stdn. rückfließend gekocht. Am nächsten Tag zog man das Lösungsmittel i. Vak. ab, behandelte mit Eis und Natriumcarbonat sowie Chloroform. Die wäßr. Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Chloroform extrahiert. Der braune Rückstand der Chloroformauszüge kristallisierte aus Benzol: 500 mg (9%), Schmp. 169–172°. Nach Umlösen aus Aceton mit Petroläther Schmp. 176° (Lit.³⁾: 177–178°). IR (Nujol): 1631, 1580, 1490, 1453, 1410, 1370, 1361, 1323, 1300, 1224, 1205, 1070, 1030, 952.4, 854.7 und 833.3/cm. UV (Wasser): λ_{\max} 283 m μ (log ϵ 4.5) (Lit.⁵⁾: 284 m μ , log ϵ 4.46).

C₁₀H₈N₂O · H₂O (190.2) Ber. C 63.15 H 5.30 N 14.73

Gef. C 63.94, 64.27 H 5.60, 5.38 N 14.57

Das *Pikrat* von **3** kristallisierte aus viel heißem Methanol mit Schmp. 192°.

C₁₀H₁₀N₂O]2C₆H₂N₃O₇ (630.4) Ber. C 41.91 H 2.24 Gef. C 41.47 H 2.44

⁵⁾ J. P. Wibaut und F. W. Broekman, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 78, 593 (1959).

Umsetzung von 4-Benzoyloxy-pyridin-N-oxid mit PCl_3 : 5 g des N-Oxids²⁾ kochte man mit 10 ccm PCl_3 in 100 ccm absol. Benzol unter Rückfluß. Nach Aufarbeiten wie bei 3 wurde in das Pikrat umgewandelt. Schmp. 188°, Misch-Schmp. mit Pikrat von 3 188—190°, übereinstimmende IR-Spektren.

In gleicher Weise wurde mit 4-Chlor-pyridin-N-oxid²⁾ verfahren.

Versuchte Umlagerungen von 1: 1 wurde nach 6 Stdn. Rückflußkochen in Dimethylformamid quantitativ wiedergewonnen. Beim Kochen von 1 in Dimethylsulfoxid unter CO_2 erhielt man nach 5 Stdn. schwarzes teigartiges Material, das nach wiederholten Extraktionen mit heißem Benzol und dann mit Aceton eine braune viskose Flüssigkeit gab, von der kein Pikrat gewonnen werden konnte. Kochen von 1 in Phenol ließ ebenfalls keine Umlagerung erkennen. Teilweise wurde 1 wiedergewonnen beim Rückflußkochen in *p*-Cymol (3 Stdn.). Bei langsamem Erwärmen in Diäthylanilin unter Stickstoff trat eine exotherme Reaktion ein; kein definiertes Produkt.

[253/65]