

1-Amino-2,6-hexacosamethylen-4-pyridon, eine Ausgangsverbindung für eine mögliche Catenan-Synthese

Gerard L. Isele* und Klaus Scheib¹⁾

Pharmazeutisches Institut der Universität Freiburg i. Br.,
D-7800 Freiburg /Br., Hermann-Herder-Str. 9, und
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

Eingegangen am 4. Dezember 1974

Vier Synthesewege für das 2,6-disubstituierte 1-Amino-4-pyridon **16** aus 9,12-Heneicosadiin-11-on (**10**) werden beschrieben. Die Titelverbindung **22** wird dargestellt durch Cyclisierung von 2,6-Di-(12-tridecynyl)-4-pyridon (**19 c**), katalytische Hydrierung der Dreifachbindungen und *N*-Aminierung mit Chloramin/Natriumhydrid in Dimethylformamid. Als Nebenprodukte bilden sich bei diesem Verfahren *O*-Amino-4-pyridone (**17**, **23**).

1-Amino-2,6-hexacosamethylene-4-pyridone, a Potential Starting Compound for the Synthesis of a Catenane

Four synthetic pathways to the 2,6-disubstituted 1-amino-4-pyridone **16** from 9,12-heneicosadiyne-11-one (**10**) are described. The synthesis of the title compound **22** is performed by cyclisation of 2,6-di(12-tridecynyl)-4-pyridone (**19 c**), followed by catalytic hydrogenation of the triple bonds and *N*-amination with chloroamine/sodium hydride in DMF. *O*-Amino-4-pyridones (**17**, **23**) are formed as by-products during this procedure.

Von den verschiedenen Versuchen²⁾, Catenane nach einem halbstatistischen Prinzip, wie es in der Abbildung skizziert ist, zu synthetisieren, führte bisher nur einer zum Erfolg³⁾. Unter halbstatistischen Catenan-Synthesen verstehen wir solche, bei welchen die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Catenans durch Cyclisierung einer langen Kette in Gegenwart eines Makrocyclus dadurch wesentlich erhöht wird, daß die Kette vor der Cyclisierung durch eine Hilfsbindung am Makrocyclus fixiert wird. Die Hilfsbindung wird nach der Cyclisierung wieder gespalten. Die sterischen Verhältnisse in der Umgebung der Hilfsbindung sind dabei im Gegensatz zu den Bedingungen der „gezielten“⁴⁾ Catenan-Synthese so beschaffen, daß die Konformation der Kette-Ring-Verbindung **1a** eine intraannulare

¹⁾ Teil der Dissertation K. Scheib, Univ. Freiburg 1973.

²⁾ Eine Übersicht findet sich in: G. Schill, Catenanes, Rotaxanes and Knots, S. 38 ff., Academic Press, New York und London 1971.

³⁾ A. Lüttringhaus und G. L. Isele, Angew. Chem. **79**, 945 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 956 (1967).

⁴⁾ l. c.²⁾, S. 29.

Cyclisierung zu **2** zwar ermöglicht, daß eine extraannulare Cyclisierung über **1b** zu **3** jedoch nicht ausgeschlossen werden kann. Während die Spaltung der Hilfsbindung in **2** zum Catenan **4** führt, ergeben sich aus **3** die getrennten Ringe **5**.

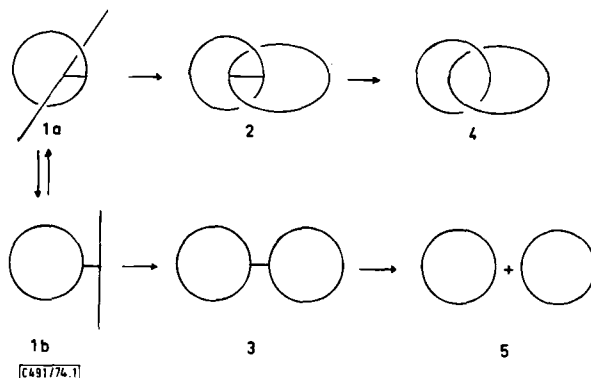
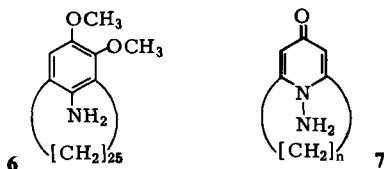


Abb. 1. Synthese von Catenanen nach einem halbstatistischen Prinzip

Nach den positiven Erfahrungen mit 4-Amino-3,5-pentacosamethylenveratrol (**6**) bezüglich einer halbstatistischen Catenan-Synthese⁵⁾ scheint uns auch ein 2,6-polymethylenüberbrücktes *N*-Amino-4-pyridon (**7**) eine geeignete Ausgangsverbindung zu sein. Die Anknüpfung von zwei Ketten, die cyclisierungsfähige Endgruppen tragen, an die Amino-Gruppe in **7** soll zu der 1 entsprechenden Verbindung führen und die N–N-Bindung als Hilfsbindung durch Hydrogenolyse mittels Raney-Nickel gespalten werden.



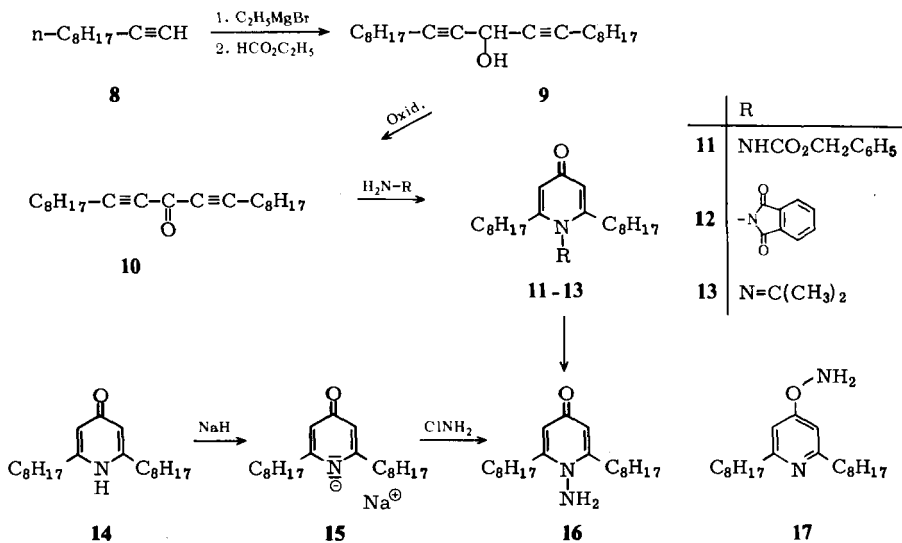
Modellversuche

2,6-Disubstituierte 4-Pyridone sind durch Umsetzung von α,α' -Diinketonen mit Ammoniak darstellbar⁵⁾. Die entsprechenden Diinketone bilden sich bei der Reaktion der Magnesiumsalze von 1-Alkinen mit Ameisensäure-äthylester und anschließender Oxidation mit Chromsäure⁵⁾.

Versuche mit Modellsubstanzen sollten zunächst klären, ob sich über die Umsetzung von α,α' -Diinketonen mit Hydrazin, dessen eine Aminogruppe geschützt ist, *N*-Amino-4-pyridone herstellen lassen.

⁵⁾ J. Chauvelier, Ann. Chim. (Paris) 3, 393 (1948).

Zu diesem Zweck stellten wir 9,12-Heneicosadiin-11-on (**10**) her:



Wir setzten **10** mit Benzyloxycarbonylhydrazin, *N*-Aminophthalimid und Acetonhydrazon zu **11** – **13** um. Die Schutzgruppe wurde von **11** durch Hydrogenolyse, von **12** durch Hydrazinolyse und von **13** durch Hydrolyse abgespalten. In allen drei Fällen wurde **16** in etwa 25proz. Ausbeute, bezogen auf **10**, erhalten.

Als Alternative erprobten wir die *N*-Aminierung des Pyridons **14**, hergestellt aus **10** und Ammoniak, mit ätherischer Chloraminlösung, einem Reagens, das zur *N*-Aminierung von 2-Pyridonen erfolgreich angewandt worden war^{6, 7}. Jedoch führte nur die Reaktion in Dimethylformamid, in dem das Natriumsalz von **14** gut löslich ist, zum Erfolg (Ausb. 40%). In etwa 6proz. Ausbeute wurde das *O*-Aminierungsprodukt **17** erhalten, dessen Struktur sich aus elementaranalytischen, IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten ergab; katalytische Reduktion führte zu **14** und Ammoniak.

Darstellung von 1-Amino-2,6-hexacosamethylen-4-pyridon (**22**)

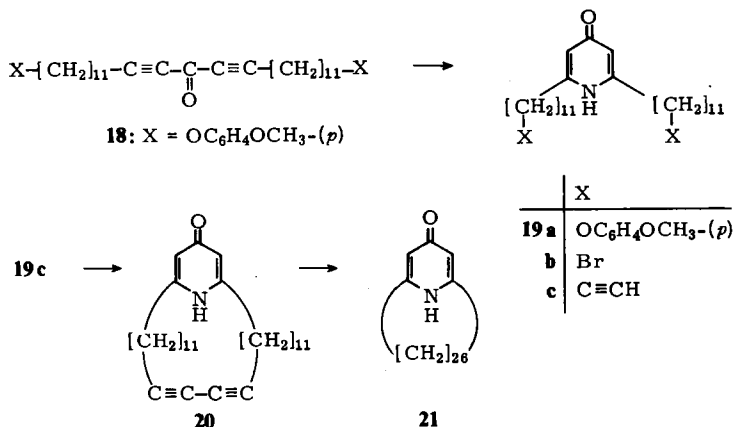
Die Übertragung einer der geschilderten Reaktionen auf ein makrocyclisches α,α' -Diinketon hätte das gewünschte *N*-Amino-4-pyridon **7** ergeben sollen. Da es uns aber bisher nicht gelang, ein solches makrocyclisches Diinketon auf einfachem Wege herzustellen, sollte der Ringschluß zum Makrocyclus erst nach der Bildung des 4-Pyridon-systems vorgenommen werden. Damit konnte die Einführung der *N*-Aminogruppe erst am Schluß erfolgen, da Störungen der einzelnen Reaktionsschritte des geplanten Syntheseweges durch die Aminogruppe zu erwarten waren.

Entsprechend wie **10** stellten wir **18** dar, dessen Umsetzung mit Ammoniak zu **19a** führte. Ätherspaltung mit Bromwasserstoff in Eisessig ergab **19b**, woraus mit Natrium-

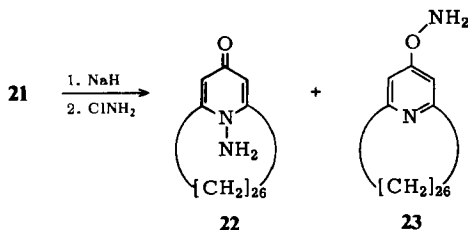
⁶) K. Högerle und H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta **39**, 1203 (1956).

⁷) C. W. Rees und M. Yelland, J. C. S. Perkin I **1972**, 77.

acetylid **19c** erhalten wurde. Die Reinigung von **19b** und **c** brachte einige Schwierigkeiten mit sich, da **19a–c** sich in ihrem chromatographischen Verhalten und ihren Löslichkeiten sehr ähnlich sind. Die oxidative Cyclisierung von **19c** mit Kupfer(II)-acetat in Pyridin⁸⁾ führte trotzdem in hoher Ausbeute (79%) zu **20**, dessen katalytische Hydrierung an Palladium/Kohle nahezu quantitativ **21** ergab.



Die *N*-Aminierung von **21** mit Chloramin erbrachte etwas geringere Ausbeuten an **22** (30%) als die analoge Reaktion von **14** zu **16**, jedoch entstand das *O*-Aminoprodukt **23** in 20proz. Ausbeute. Offensichtlich spielt die sterische Abschirmung des Stickstoffs im 4-Pyridonsystem eine entscheidende Rolle für das Verhältnis der Mengen an *N*- und *O*-Amino-4-pyridon. **23** wurde durch katalytische Hydrierung wieder in das Ausgangsprodukt **21** übergeführt.



Damit war das Ziel, ein 2,6-polymethylen-überbrücktes 1-Amino-4-pyridon zu synthetisieren, erreicht. Versuche zur passenden Substitution der Aminogruppe und Spaltung der N–N-Bindung sind im Gange.

⁸⁾ G. Eglinton und W. McCrae, *Advan. Org. Chem.* **4**, 225 (1963).

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 125. — NMR-Spektren: Varian A 60, Lösungsmittel CDCl_3 , innerer Standard Tetramethylsilan. — Schmelzpunkte (unkorrigiert): Gerät nach *Tottoli*. Säulen-chromatographie: Kieselgel der Firma Macherey-Nagel, Düren, Korngröße 0.05–0.2 mm.

9,12-Heneicosadiin-11-ol (**9**): Zur Lösung von 0.60 mol Äthylmagnesiumbromid in 200 ml Äther läßt man unter Kühlung eine Lösung von 78.4 g (0.57 mol) 1-Decin⁹⁾ in 80 ml Äther tropfen. Nach 5 Stdg. Kochen unter Rückfluß läßt man abkühlen und läßt dann 21.0 g (0.28 mol) Ameisensäure-äthylester, in 20 ml Äther gelöst, zutropfen. Danach kocht man 12 h unter Rückfluß. Unter Eiskühlung wird mit Wasser und Salzsäure hydrolysiert und das Produkt mit der Ätherphase abgetrennt. Der Rückstand aus der Ätherlösung wird fraktioniert destilliert. Ausb. 61.0 g (70%); Sdp. 156–158°C/0.1 Torr.

$\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{O}$ (304.5) Ber. C 82.83 H 11.92 Gef. C 82.66 H 11.96

9,12-Heneicosadiin-11-on (**10**): Zur Lösung von 30.4 g (0.10 mol) **9** in 50 ml Aceton läßt man innerhalb 1 h unter Eiskühlung eine Lösung von 10.0 g (0.10 mol) CrO_3 in 40 ml 35proz. Schwefelsäure tropfen. Bei Raumtemp. wird noch 1 h weitergerührt und sodann nach Zugabe von 50 ml Wasser mit Äther ausgeschüttelt. Der ölige Rückstand aus der Ätherphase wird an Kieselgel mit Benzol/Petroläther (60/70°C) (1:1) chromatographiert. Man erhält 26.0 g (87%) eines schwach gelben Öls. — IR (CHCl_3): $\text{C}\equiv\text{C}$ 2200; $\text{C}=\text{O}$ 1610 cm^{-1} .

$\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}$ (302.5) Ber. C 83.38 H 11.25 Gef. C 83.19 H 11.36

2,6-Dioctyl-4-pyridon (**14**): 16.6 g (55.0 mmol) **10** werden unter Kühlung langsam mit 50 ml einer bei 0°C gesättigten Lösung von Ammoniak in Äthanol versetzt. Die dunkelrote Lösung wird 2 h im Bombenrohr auf 160°C erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand zweimal aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 15.5 g (88%); Schmp. 75–76°C.

IR (KBr): 4-Pyridon 1610, 1520, 1385; NH 3250; CH (Pyr.) 3040, 3060; CH (aliphat.) 2940, 2900, 2840 cm^{-1} . — ¹H-NMR: $\tau = 3.87$ (s, 2H, Pyr.); 7.2–7.6 (m, 4H, CH_2 -Pyr.); 8.8 (breit. s, 2H, CH_2); 9.1 (t, 6H, CH_3).

$\text{C}_{21}\text{H}_{37}\text{NO}$ (319.5) Ber. C 78.93 H 11.67 N 4.38 Gef. C 78.68 H 11.68 N 4.19

1-Amino-2,6-dioctyl-4-pyridon (**16**)

a) *Durch Aminierung von 14*: Eine Suspension von 6.1 g (19.0 mmol) **14** und 0.48 g (20 mmol) NaH in 50 ml Dimethylformamid wird 30 min bei 80°C gerührt, wobei **14** allmählich als Natriumsalz **15** in Lösung geht. Danach wird auf 0°C abgekühlt und eine kalte Lösung von 1.03 g (20.0 mmol) ClNH_2 in 108 ml Äther¹⁰⁾ zugegeben. Nach 3 h bei 0°C wird 12 h bei Raumtemp. weitergerührt. Mit 50 ml Eiswasser wird hydrolysiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus Benzol/Äther (1:1) Ausb. 2.4 g (40%); Schmp. 136–137°C. Die Mutterlauge enthält 17.

b) *Über 1-Benzyloxycarbonyl-2,6-dioctyl-4-pyridon* (**11**): 1.66 g (0.010 mol) Benzyloxycarbonylhydrazin werden mit 3.02 g (0.010 mol) **10** in 20 ml Äthanol 12 h im Bombenrohr auf 160°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in Essigester auf eine Säule mit Kieselgel gegeben. Zunächst wird mit Essigester gewaschen und dann das Produkt mit Äthanol eluiert. Die erhaltenen 1.20 g (26%) **11** werden nach Zugabe von 0.5 g Palladium/Kohle (10proz.) in 30 ml Äthanol und 3 ml Eisessig bei Normaldruck und Raumtemp. hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert, die Lösung zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen und die Lösung mit verd. Natronlauge gewaschen. Aus Benzol/Äther (1:1) 0.75 g 88%, bezogen auf **11**; 23%, bezogen auf **10** an **16**.

⁹⁾ E. F. Jenny und J. Druey, *Helv. Chim. Acta* **42**, 401 (1959).

¹⁰⁾ W. Theilacker und E. Wegner, *Angew. Chem.* **72**, 129 (1960).

c) Über 2,6-Dioctyl-1-phthalimido-4-pyridon (12): 0.90 g (5.6 mmol) *N*-Aminophthalimid und 1.70 g (5.60 mmol) 10 werden in 10 ml Benzol und 10 ml *tert*-Butylalkohol 20 h im Bombenrohr auf 150°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit wenig Essigester digeriert. Die filtrierte Lösung wird auf eine Säule mit Kieselgel gegeben. Das Produkt wird mit Essigester eluiert und aus Benzol/Petroläther (1:5) umkristallisiert. Die erhaltenen 0.60 g (23%) 12 werden mit 0.10 g (2 mmol) Hydrazinhydrat (80proz.) in 10 ml Äthanol 2 h gekocht. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand mit Chloroform und verd. Natronlauge aufgenommen und die Chloroformphase mit Wasser neutral gewaschen. Aus Benzol/Äther (1:1) 0.40 g 16 (93%, bezogen auf 12; 21%, bezogen auf 10).

d) Über 1-Isopropylidenamino-2,6-dioctyl-4-pyridon (13): 1.20 g (4.0 mmol) 10 und 0.36 g (5 mmol) Acetonhydrazon werden in 10 ml *tert*-Butylalkohol 1 h im Bombenrohr auf 150°C erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Zunächst werden mit Tetrahydrofuran Nebenprodukte eluiert und dann mit Äthanol 0.50 g (32%) 13. Aus Petroläther Schmp. 65–66°C. 13 wird mit 20 ml Äthanol und 20 ml verd. Salzsäure 12 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zusatz von verd. Natronlauge wird mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus Benzol/Äther (1:1) 0.40 g 16 (90%, bezogen auf 13; 29%, bezogen auf 10).

IR (KBr): NH₂ 3250; CH₃, CH₂ 2945, 2910, 2840; 4-Pyridon 1615, 1520, 1385 cm⁻¹. – ¹H-NMR: τ = 3.97 (s, 2H, Pyr.); 5.13 (s, 2H, NH₂); sonst wie 14.

C₂₁H₃₈N₂O (334.5) Ber. C 75.39 H 11.45 N 8.37 Gef. C 75.24 H 11.45 N 8.31

O-(2,6-Dioctyl-4-pyridyl)hydroxylamin (17): Die Benzol/Äther-Mutterlauge, welche bei der Darstellung von 16 durch Aminierung von 14 mit Chloramin anfällt, wird eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel chromatographiert. Als erste Fraktion eluiert man ein farbloses Öl, das in der Kälte erstarrt. Aus Petroläther (30/50°C) kristallisiert die Substanz bei –25°C aus; Schmp. 28–29°C, Ausb. ca. 6%.

IR (CHCl₃): NH₂ 3250; CH (aromat.) 3050; C=C (aromat.) 1588; 1182, 1094, 950, 850 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 3.22 (s, 2H, Pyr.); 4.08 (s, 2H, NH₂); 7.25 (t, 4H, CH₂-Pyr.); 8.2–8.9 (m, 24H, CH₂); 9.1–9.3 (m, 6H, CH₃).

C₂₁H₃₈N₂O (334.5) Ber. C 75.39 H 11.45 N 8.37 Gef. C 75.75 H 11.47 N 8.16

1,27-Bis(4-methoxyphenoxy)-12,15-heptacosadiin-14-on (18)

a) 11-(4-Methoxyphenoxy)undecyl-*p*-toluolsulfonat: Zu einer Aufschlämmung von 38.0 g 11-(4-Methoxyphenoxy)-1-undecanol¹¹⁾ (0.13 mol) und 25.0 g (0.13 mol) *p*-Toluolsulfonylchlorid in 200 ml absol. Chloroform läßt man bei Raumtemp. 21.0 g (0.26 mol) Pyridin tropfen. Man erhält eine klare Lösung, die noch 5 h weitergerührt wird. Danach gibt man die Lösung zu 700 ml 10proz. Salzsäure, schüttelt gut durch und trennt die Chloroformphase ab. Nach Abziehen des Chloroforms wird der Rückstand in der eben notwendigen Menge Benzol gelöst. Dazu gibt man die gleiche Menge Petroläther (60/70°C) und kühlt auf 0°C ab, worauf der nicht umgesetzte Alkohol ausfällt. Das Sulfonat wird mit weiterem Petroläther ausgefällt. Ausb. 48.0 g (83%), Schmp. 40–41°C.

b) 13-(4-Methoxyphenoxy)-1-tridecin: Zu einer Natriumacetylid-Suspension, hergestellt aus 9.0 g Natrium in 250 ml flüssigem Ammoniak, läßt man 300 ml absol. Dimethylformamid tropfen. Unter Durchblasen von Stickstoff wird das Ammoniak verdampft. Danach läßt man eine Lösung von 43.5 g (0.10 mol) 11-(4-Methoxyphenoxy)undecyl-*p*-toluolsulfonat in 100 ml absol. DMF zutropfen, erwärmt anschließend noch 3 h auf 80°C, hydrolysiert unter Eiskühlung, nimmt das Produkt mit Chloroform auf, wäscht die Lösung mehrmals mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, löst das Produkt in Benzol/Petroläther (1:1) und filtriert über Kieselgel. Nach Abziehen des Lösungsmittels Ausb. 22.5 g (77%), aus Petroläther (60/70°C) Schmp. 34–35°C.

C₂₀H₃₀O₂ (302.5) Ber. C 79.42 H 10.00 Gef. C 79.40 H 10.00

¹¹⁾ G. L. Isele, Diplomarbeit, Univ. Freiburg 1965.

c) *1,27-Bis(4-methoxyphenoxy)-12,15-heptacosadiin-14-ol*: Zu der Grignard-Verbindung aus 5.80 g (0.24 mol) Magnesium und 26.0 g (0.24 mol) Äthylbromid in 100 ml absol. Äther werden 70.0 g (0.23 mol) *13-(4-Methoxyphenoxy)-1-tridecin* in 200 ml absol. Tetrahydrofuran gegeben. Man läßt 5 h unter Rückfluß kochen, gibt dann 8.2 g (0.11 mol) Ameisensäure-äthylester in 50 ml absol. THF hinzu, läßt 12 h unter Rückfluß sieden und hydrolysiert dann mit Eiswasser/HCl. Es wird mit weiterem Äther ausgeschüttelt, die Ätherphase mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Aus Benzol/Petroläther (1 : 1) Ausb. 39.0 g (70%), Schmp. 71–72°C.

$C_{41}H_{60}O_5$ (632.9) Ber. C 77.80 H 9.55 Gef. C 77.30 H 9.02

d) **18**: 37.6 g (5.9 mmol) des vorstehend beschriebenen Alkohols werden bei 35°C in 150 ml Aceton gelöst. Bei der gleichen Temp. gibt man eine Lösung von 5.9 g (5.9 mmol) CrO_3 in 24 ml 35proz. Schwefelsäure zu. Nach 1 h wird dekantiert und der Rückstand mit warmem Aceton nachgewaschen. Zur Acetonlösung gibt man wenig Wasser und kühlt ab. Das ausgefallene Produkt wird nach Trocknen aus Petroläther (60/70°C) umkristallisiert. Ausb. 32.0 g (87%), Schmp. 58 bis 59°C. – IR (KBr): CH (aromat.) 3045; CH (aliph.) 2925, 2910, 2845; $C \equiv C$ 2200; $C=O$ 1610; $C=C$ 1500; $C-O$ 1230 cm^{-1} .

$C_{41}H_{58}O_5$ (630.9) Ber. C 78.05 H 9.26 Gef. C 77.67 H 9.53

2,6-Bis[11-(4-methoxyphenoxy)undecyl]-4-pyridon (19a): 22.5 g (35.6 mmol) **18** werden zusammen mit 100 ml Äthanol, welches bei 0°C mit Ammoniak gesättigt worden ist, 2 h im Bombenrohr auf 160°C erhitzt. Nach Abkühlen fällt das Produkt aus. Aus Äthanol Ausb. 20.0 g (86%), Schmp. 117–118°C.

IR (KBr): NH 3260, 3120; CH (aromat.) 3045; CH (aliph.) 2910, 2840; 4-Pyridon 1618, 1520, 1385; $C=C$ (aromat.) 1505; $C-O-C$ 1230, 1043, 1035 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CHCl_3$): $\tau = 3.20$ (s, 8 aromat. H); 3.83 (s, 2H, Pyr.); 6.13, 6.28 (t und s teilw. überlagert, 10H, OCH_3 , OCH_2); 7.4 (m, breit, 4H, CH_2 Pyr.); 8.2–8.9 (m, breit, 36H, CH_2).

$C_{41}H_{61}NO_5$ (647.9) Ber. C 76.00 H 9.48 N 2.16 Gef. C 75.91 H 9.97 N 2.06

2,6-Bis(11-bromundecyl)-4-pyridon (19b): 19.6 g (30.2 mmol) **19a** werden mit 350 ml 48proz. Bromwasserstoffsäure in Eisessig unter Rühren in Stickstoffatmosphäre 12 h gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit Chloroform aufgenommen, die Chloroformphase neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Produkt auf eine mit Kieselgel/Essigester gefüllte Säule gegeben. Zunächst werden mit Essigester dunkelgefärbte Verunreinigungen eluiert, danach die Hauptmenge mit Essigester/Äthanol (9 : 1). Aus Tetrahydrofuran Ausb. 16.0 g (94%), Schmp. 97–98°C.

IR (KBr): NH 3260, 3120; CH (Pyr.) 3050; CH_2 2910, 2840; 4-Pyridon 1615, 1523, 1385 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CHCl_3$): $\tau = 3.83$ (s, 2H, Pyr.); 6.64 (t, 4H, CH_2 Br); 7.4 (m, br., 4H, CH_2 -Pyr.); 8.2–8.9 (m, br., 36H, CH_2).

$C_{27}H_{47}Br_2NO$ (561.5) Ber. Br 28.46 Gef. Br 27.22

2,6-Di(12-tridecynyl)-4-pyridon (19c): Zu einer Natriumacetylid-Suspension aus 4.60 g (0.20 mol) Natrium in 100 ml Ammoniak und 350 ml absol. Dimethylformamid gibt man 13.0 g (23.0 mmol) **19b**. Man läßt das Ammoniak verdampfen und erwärmt anschließend noch 2 h auf 80°C. Danach wird mit Eiswasser hydrolysiert, das Produkt mit Benzol aufgenommen, die benzolische Lösung mit verd. Salzsäure und mit Wasser gewaschen, das Produkt an Kieselgel mit Chloroform/Äthanol (9 : 1) chromatographiert und dann aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. Ausb. 7.50 g (72%); Schmp. 89–90°C.

IR (KBr): $\equiv C-H$ 3270; NH 3250, 3120; CH (Pyr.) 3050; CH_2 2910, 2840; $C \equiv C$ 2100; 4-Pyridon 1620, 1525, 1385 cm^{-1} .

2,6-Hexacos-12,14-diänylen-4-pyridon (20): Die Lösung von 3.30 g (7.30 mmol) **19c** in einem Gemisch aus 500 ml Pyridin, 250 ml Äther und 50 ml Methanol läßt man innerhalb von 5 Tagen

zu einer Lösung von 9.0 g Kupfer(II)-acetat · H₂O (4.5 mmol) in 1250 ml Pyridin und 500 ml Äther, die mit einem 90°C heißen Bad erwärmt wird, tropfen. Im Abstand von einem Tag werden jeweils 0.50 g Kupferacetat zugegeben. Nach Beendigung des Zutropfens wird noch ein Tag lang weitergekocht. Danach wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit 100 ml 10proz. Schwefelsäure versetzt, mit Chloroform aufgenommen, die Chloroformlösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung entsäuert und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Produkt wird an Kieselgel-Essigester/Äthanol (9 : 1) chromatographiert und dann aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 2.60 g (79 %); Schmp. 177–178°C.

IR (KBr): NH 3265, 3120; CH (Pyr.) 3050; CH₂ 2910, 2840; C≡C 2150; 4-Pyridon 1615, 1520, 1385 cm⁻¹.

C₃₁H₄₇NO (449.7) Ber. C 82.79 H 10.53 N 3.11 Gef. C 82.64 H 10.28 N 3.78

2,6-Hexacosamethylen-4-pyridon (**21**): 2.60 g **20** (5.3 mmol) werden in 50 ml Äthanol bei Raumtemp. und Normaldruck an Palladium/Kohle (10proz.) hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Aus Essigester Ausb. 2.60 g (98 %), Schmp. 184–185°C.

IR (KBr): NH 3265, 3120; CH (Pyr.) 3050; CH₂ 2910, 2840; 4-Pyridon 1615, 1520, 1385 cm⁻¹.

C₃₁H₅₅NO (457.8) Ber. C 81.33 H 12.11 N 3.05

Gef. C 81.26 H 12.05 N 3.04

Mol.-Masse 454 (dampfdruckosmometr. in Äthanol)

1-Amino-2,6-hexacosamethylen-4-pyridon (**22**): Die Aminierung von **21** mit Chloramin erfolgt analog zur Darstellung von **16**. Zur Reinigung wird das Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert. Man eluiert zunächst mit Chloroform das *O*-Aminopyridon **23**, dann mit Äthanol Ausgangsprodukt und das *N*-Aminopyridon **22**. Zur Abtrennung des Ausgangsproduktes wird mit 200 ml heißem Essigester aufgenommen. Beim Abkühlen auf 0°C fällt das Ausgangsprodukt aus. Aus der auf 10 ml eingegangenen Lösung kristallisiert **22** aus. Aus 2.0 g **21** erhält man 0.60 g **22** (30%) und 0.40 g **23** (20%).

22: Schmp. 129–130°C. – IR (CHCl₃): NH₂ 3300, 3240, 3150; CH₂ 2910, 2840; 4-Pyridon 1630, 1540 cm⁻¹.

C₃₁H₅₆N₂O (472.8) Ber. C 78.75 H 11.94 N 5.92 Gef. C 78.31 H 11.99 N 6.45

[491/74]