

## Nucleophile Substitutionen am (*Z*)-Perchlor-1,3-butadien-1-carbonitril mit Natriumphenolat und sekundären aliphatischen Aminen

Alfred Roedig\*, Klaus Grohe und Herbert Sommer

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eingegangen am 18. September 1981

Die Titelverbindung **1** liefert mit Natriumphenolat in Dioxan bei 70°C oder mit sek. aliphatischen Aminen in Ether bei Raumtemperatur die mercocyaninartigen Trisubstitutionsprodukte **3** oder **2a–d**. Die Konstitution **2** wird durch UV-spektroskopische Untersuchungen und den Salzsäure-Abbau zu **6** gestützt. Ringschlußreaktionen von **2** unter Amin-Eliminierung führen mit Schwefelsäure zu den 2(1*H*)-Pyridinonen **7** und mit trockenem Chlorwasserstoff zu dem Pyridinderivat **8a**.

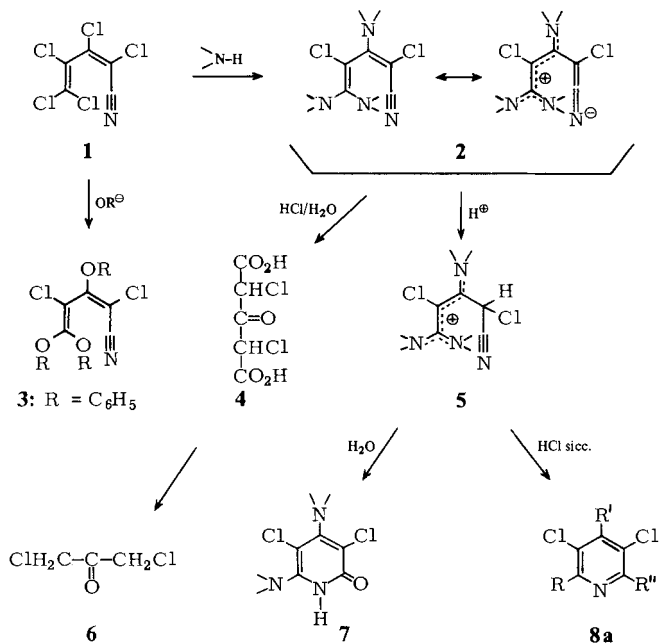
### Nucleophilic Substitutions of (*Z*)-Perchloro-1,3-butadiene-1-carbonitrile with Sodium Phenolate and Secondary Aliphatic Amines

The title compound **1** is threefold substituted by sodium phenolate in dioxane at 70°C or by sec. aliphatic amines in ether at room temperature, yielding the mercocyanine-like compounds **3** or **2a–d**. The structure **2** is based on UV spectroscopic investigations and degradation with hydrochloric acid to **6**. Ring closure of **2** occurs under amine elimination to the 2(1*H*)-pyridinones **7** with sulfuric acid and to the pyridine **8a** with dry hydrogen chloride.

Vor längerer Zeit haben wir über die Darstellung resonanzstabilisierter Keten-aminale, -acetale und -thioacetale aus Trichloracrylnitril berichtet<sup>1)</sup>. Die große Beweglichkeit der  $\beta$ -Chloratome dieses Nitrils konnte auch zur Synthese von 2,6(1*H*,5*H*)-Pyridindionen ausgenutzt werden<sup>2)</sup>. Bei dem nächst höheren Homologen, dem (*Z*)-Perchlorpentadiennitril **1**, läßt der  $-M$ -Effekt der Cyangruppe nucleophile Substitutionen sowohl am  $\beta$ - als auch am  $\delta$ -C-Atom erwarten. Bekannt sind aber bisher nur Reaktionen von **1** mit Nucleophilen, die nach dem Primärangriff auf die Cyangruppe unter Eliminierung eines  $\delta$ -Chloratoms zu Pyridinderivaten führen<sup>3)</sup> und keine bei denen das offenkettige System und die Cyangruppe erhalten bleiben. Dieses Ziel ist erreichbar, wenn man die stark basischen Nucleophile (Alkoholate und Carbanionen) durch schwächer basische (Phenolate und Amine) ersetzt.

Die beim Trichloracrylnitril erfolgreiche Arbeitsweise mit Phenol in wäßrig-alkalischer Lösung ist auf **1** nicht anwendbar. Mit 3 mol Natriumphenolat in Dioxan bei 70°C unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß gelingt der Austausch von drei Chloratomen aber recht gut. Für die Konstitution **3** des Reaktionsprodukts, das im IR-Spektrum eine schwache  $C\equiv N$ -Bande bei  $2183\text{ cm}^{-1}$  zeigt, haben wir keinen direkten Beweis, doch ist diese auf Grund der theoretischen Vorhersage und in Analogie zu den besser untersuchten Verbindungen **2** nicht zu bezweifeln.

Die ebenfalls in einem Austausch von drei Chloratomen bestehende Reaktion von **1** mit 6 mol eines sek.amins in Ether läuft schon bei Raumtemperatur unter Abscheidung von Aminhydrochlorid mit starker Wärmeentwicklung ab. Die Konstitution **2** der Reaktionsprodukte, die im IR-Spektrum eine  $C \equiv N$ -Bande bei  $\approx 2180 \text{ cm}^{-1}$  zeigen, ergibt sich auf Grund ihrer UV-Spektren und ihres chemischen Verhaltens.



2, 7	$-N<$	8	R	R'	R''
a		a			Cl
b		b	Cl		Cl
c		c		Cl	
d	$-N(CH_3)_2$	d	Cl	Cl	Cl
		e	Cl	Cl	
		f	Cl	$NO_2$	Cl

Schon die intensive gelbe Farbe der gut kristallisierten Verbindungen **2a–c** spricht für ein merocyaninartiges Resonanzsystem mit der Beteiligung zwitterionischer Strukturen am Grundzustand<sup>4</sup>. Dementsprechend sollte die Lage der Absorptionsmaxima im UV-Spektrum von der Polarität des Solvens abhängig sein. Da **2b** in  $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  Lösung beim Übergang vom unpolaren zum polaren Lösungsmittel eine positive Solvatochromie ( $\lambda_{\text{max}}$  in *n*-Heptan 242, 325, 386 nm, in Methanol 240, 335, 399 nm) zeigt, kann der Mesomeriebeitrag der polaren Grenzstruktur nicht allzu groß sein<sup>5</sup>.

Die Verbindungen **2** können unzersetzt aus Methanol/Wasser umkristallisiert werden. Von konz. Salzsäure werden sie bei 70°C allmählich abgebaut, wobei als einziges, aber konstitutionsbeweisendes Reaktionsprodukt 1,3-Dichloraceton (**6**) isolierbar ist. Hydrolytisch angreifbar sind, außer der Ketenaminalgruppe am C-4, die Enaminogruppe am C-2 und die Cyangruppe am C-1. Die Reihenfolge der einzelnen Hydrolyseschritte und Decarboxylierungen intermediär auftretender  $\beta$ -Ketosäuren ist nicht feststellbar. Insofern ist **4** nur eine der zahlreichen denkbaren Zwischenstufen.

Es ist sehr bemerkenswert und spricht für die große Bildungstendenz der Resonanzhybride **2**, daß es nicht gelingt, durch entsprechende Molverhältnisse der Reaktionspartner Mono- oder Disubstitutionsprodukte von **1** darzustellen. Wenn weniger als 6 mol Amin angeboten werden, erhält man stets Substanzgemische aus **2** und unverändertem **1**.

Mit Ammoniak und einigen prim. Aminen mit Ausnahme von Benzylamin konnten wir keine definierten Produkte erhalten. Diese Reaktionen verlaufen anscheinend viel komplexer. Das farblose Benzylaminderivat  $C_{19}H_{14}ClN_3$  unterscheidet sich von dem beim Austausch von zwei Chloratomen zu erwartenden Produkt  $C_{19}H_{16}Cl_3N_3$  um 2 mol HCl und ist vermutlich heterocyclisch gebaut.

Die nucleophilen Substitutionen am  $\beta$ -C-Atom von **1** verlaufen ebenso wie der Austausch von  $\beta$ -Chloratomen an (Z)-2,4-Pentadienthiosäure-S-estern<sup>6</sup> und am (Z)-Perchlor-2,4-pentadienal<sup>7</sup> unter Retention. Für die Z-Konfiguration an der C-1, C-2-Doppelbindung von **2** sprechen die Ringschlußreaktionen zu den 2(1*H*)-Pyridinonen **7** und dem Pyridinderivat **8a**, die den bekannten Cyclisierungen des (Z)-Perchlor-2,4-pentadiensäure-amids zu 2(1*H*)-Pyridinonen<sup>8</sup> und zum Perchlorpyridin<sup>9</sup> vergleichbar sind. Die 2(1*H*)-Pyridinone **7** sind an feuchter Luft leicht zersetzlich, besonders **7d** und **7c**, das nicht isoliert werden konnte. Wahrscheinlich werden die Ringschlußreaktionen von **2** mit einer Protonierung am C-2 zu dem resonanzstabilisierten **5** eingeleitet, von dem aus die Bildung von **7** und **8a** durch Amin-Eliminierung unter Mitwirkung von Wasser bzw. HCl-Gas erklärt werden kann.

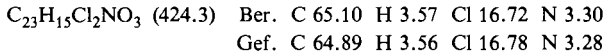
Um jeden Zweifel über die Konstitution auszuschließen, haben wir versucht **8a** (Schmp. 135 bis 136°C) aus der von uns als **8b** angesehenen Verbindung (Schmp. 84.5–85.5°C<sup>9</sup>) darzustellen. Deren Umsetzung mit Morpholin lieferte jedoch ein mit **8a** nicht identisches Dimorpholinderivat (Schmp. 180°C), bei dem es sich nur um **8c** handeln konnte. Daraus mußten wir schließen, daß in der Reaktion von **8d** mit Morpholin nicht wie früher angenommen **8b**<sup>9</sup> sondern **8e** (Schmp. 84.5 bis 85.5°C) entstanden war<sup>10</sup>. Der Fehler wurde gleichzeitig auf Grund anderer Beobachtungen von Roberts und Suschitzky<sup>11</sup> korrigiert. Die gleichen Autoren haben etwas später auch die Darstellung von **8a** (Schmp. 131°C) und **8b** (Schmp. 118°C) aus **8f** mit Morpholin beschrieben<sup>12</sup>. Inzwischen dürfte gesichert sein, daß nur kleinere Nucleophile **8d** in 4-Stellung substituieren, größere (z. B. Morpholin) aber in 2-Stellung<sup>13</sup>.

Wir danken dem *Fonds der Chemie* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

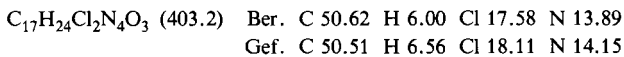
## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Gerät 157 G. – UV-Spektren: Beckman-Gerät DBG7.

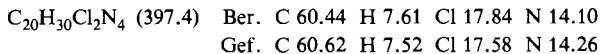
(*Z*)-1,3-Dichlor-2,4,4-triphenoxy-1,3-butadien-1-carbonitril (**3**): 10.0 g (40 mmol) **1**<sup>3</sup> in 100 ml trockenem Dioxan werden unter Rühren allmählich mit 15.9 g (120 mmol) trockenem Natriumphenolat in 200 ml Dioxan versetzt und unter Stickstoff 20 h auf 70 °C erhitzt. Nach der Abtrennung des Natriumchlorids wird die Dioxanlösung i. Vak. eingedampft, wobei 12.9 g (97%) gelbbraunes Rohprodukt zurückbleiben. Farblose Kristalle vom Schmp. 120–120.5 °C (mehrmals aus Methanol). – IR (KBr): 2183 cm<sup>-1</sup> (C≡N).



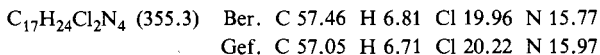
(*Z*)-1,3-Dichlor-2,4,4-trimorpholino-1,3-butadien-1-carbonitril (**2a**): 10.0 g (40 mmol) **1**<sup>3</sup> in 200 ml trockenem Ether werden mit 20.8 g (240 mmol) Morpholin bei 0 °C tropfenweise verrührt. Nach 2 h Rühren bei Siedetemp. und Wasserzugabe wird das in Ether ziemlich schwer lösliche **2a** abgesaugt und mit dem beim Eindampfen der mit Wasser gewaschenen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrockneten Etherlösung erhaltenen Rückstand aus Aceton oder Methanol/Wasser (4:1) umkristallisiert. Ausb. 11.1 g (69%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 204–205 °C. – IR (KBr): 2180 (C≡N), 1590 cm<sup>-1</sup> (C=C). – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 244 (3.13), 330 (3.15), 389 nm (2.93).



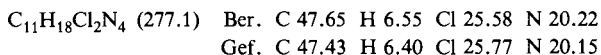
(*Z*)-1,3-Dichlor-2,4,4-tripiperidino-1,3-butadien-1-carbonitril (**2b**): Darstellung und Aufarbeitung analog **2a** aus 10.0 g (40 mmol) **1** und 27.2 g (320 mmol) über KOH getrocknetem Piperidin. Rohausb. 12.8 g (81%). Derbe gelbe Kristalle vom Schmp. 135–136 °C [aus Methanol/Wasser (4:1)]. – IR (KBr): 2183 (C≡N), 1500, 1540 cm<sup>-1</sup> (C=C). – UV (Methanol): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 240 (4.15), 335 (4.12), 399 nm (3.95). – UV (*n*-Heptan): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 242 (4.12), 325 (4.15), 386 nm (3.95).



(*Z*)-1,3-Dichlor-2,4,4-tripyrrolidino-1,3-butadien-1-carbonitril (**2c**): Darstellung und Aufarbeitung analog **2a** aus 5.0 g (20 mmol) **1** und 8.6 g (120 mmol) Pyrrolidin. Rohausb. 7.1 g (96%). Derbe zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 171.5–172.5 °C (mehrmals aus Ethanol). – IR (KBr): 2183 cm<sup>-1</sup> (C≡N).



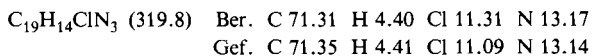
(*Z*)-1,3-Dichlor-2,4,4-tris(dimethylamino)-1,3-butadien-1-carbonitril (**2d**): Zu 5.0 g (20 mmol) **1** in 50 ml trockenem Ether werden bei 0 °C 5.4 g (120 mmol) verflüssigtes Dimethylamin getropft. Nach 1 h bei Siedetemp. wird vom Aminhydrochlorid abgesaugt. Die Etherlösung hinterläßt beim Eindampfen 3.7 g (68%) zähes, gelbbraunes Öl. Die Reinigung durch Molekulardestillation bei 90–95 °C/10<sup>-4</sup> Torr ist verlustreich. – IR (kap. Schicht): 2138 (C≡N), 1500, 1550 cm<sup>-1</sup> (C=C).



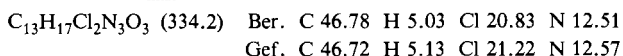
Abbau von **2a** zu 1,3-Dichloraceton (**6**): 7.0 g (17 mmol) **2a** werden in 20 ml konz. Salzsäure 10 h auf 60–70 °C erhitzt. Man gibt Wasser und verd. Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion zu, saugt den Niederschlag ab und löst ihn in Ether. Die alkalische Lösung wird mit verd. Salzsäure angesäuert und 12 h mit Ether kontinuierlich extrahiert. Die vereinigten Etherlösungen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das Rohprodukt wird durch Sublima-

tion bei 12 Torr gereinigt. Ausb. 0.30 g (15%) **6**, tafelförmige tränenreizende Kristalle vom Schmp. 42 °C (Lit.<sup>14</sup>) 43 °C). Weitere Identifizierung durch IR-Spektrenvergleich.

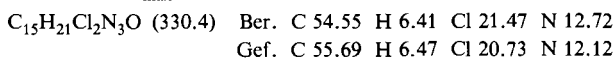
*Umsetzung von 1 mit Benzylamin:* 1.7 g (6.8 mmol) **1** werden mit 2.9 g (27 mmol) Benzylamin in 50 ml absol. Ether 2 d zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Aminhydrochlorids wird die Etherlösung i. Vak. eingedampft. Der rotbraune schmierige Rückstand wird mehrmals aus Methanol unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 0.25 g farblose, silbrig glänzende Blättchen vom Schmp. 137 – 138 °C.



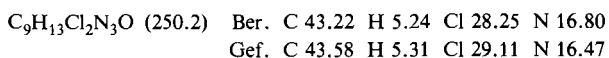
*3,5-Dichlor-4,6-dimorpholino-2(1H)-pyridinon (7a):* 5.0 g (12.5 mmol) **2a** werden in 12 ml 93 – 94proz. Schwefelsäure 24 h bei Raumtemp. gerührt. Man gießt auf Eis/Wasser, gibt 2 N NaOH bis zur schwach alkalischen Reaktion zu und neutralisiert dann mit verd. Schwefelsäure. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Ethanol oder Essigester umkristallisiert. Ausb. 1.5 g (40%) farblose Kristalle vom Schmp. 172 – 173 °C. – IR (KBr): 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 260 (3.19), 308 (2.91), 340 nm (Schulter).



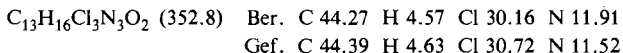
*3,5-Dichlor-4,6-diperidino-2(1H)-pyridinon (7b):* Darstellung analog **7a** aus 5.0 g (12.5 mmol) **2b**. Ausb. 0.95 g (28%) farblose Kristalle vom Zers.-P.  $\approx 115$  °C. – IR (KBr): 1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 273 (3.14), 307 (2.99), 340 nm (2.90).



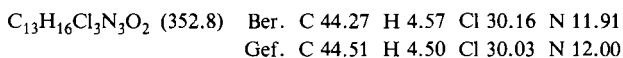
*3,5-Dichlor-4,6-bis(dimethylamino)-2(1H)-pyridinon (7d):* Darstellung analog **7a**. Das Rohprodukt wird unter trockenem Stickstoff über eine Umkehrfritte abgesaugt und gereinigt. Nach mehrmaligem Lösen in absol. Methanol bei Raumtemp. (wobei rote Verunreinigungen zurückbleiben) und Abkühlung auf –70 °C erhält man 2.3 g (51%) farblose Kristalle vom Schmp. 124 – 125 °C, die sich an feuchter Luft rasch rotbraun färben.



*3,5,6-Trichlor-2,4-dimorpholinopyridin (8a):* In die Suspension von 8.4 g (21 mmol) **2a** in 150 ml absol. Ethanol leitet man mit mäßiger Geschwindigkeit trockenes HCl-Gas ein. Wenn die Selbsterwärmung abgeklungen ist, wird kurz zum Sieden erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach dem Einengen i. Vak. und Abkühlung auf 0 °C isoliert man 2.9 g (40%) farblose Kristalle vom Schmp. 135 – 135.5 °C (mehrmals aus Ethanol) (Lit.<sup>12</sup>) 131 °C). – IR (KBr): 2800, 2992 (C–H), 1420, 1495, 1545  $\text{cm}^{-1}$  (Py-Kern). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 269 (3.34), 295 nm (2.85, Sch).



*3,4,5-Trichlor-2,6-dimorpholinopyridin (8c):* 6.0 g (20 mmol) **8e** (in Lit.<sup>9</sup>) fälschlich **8b**) werden mit 3.7 g (40 mmol) Morpholin 3 h auf 110 – 120 °C erhitzt. Nach Wasserzugabe wird ausgeethert und die Etherlösung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Rohausb. 6.6 g (95%). Farblose Kristalle vom Schmp. 180 °C (mehrmals aus Ethanol). – IR (KBr): 2800, 2992 (C–H), 1420, 1520  $\text{cm}^{-1}$  (Py-Kern). – UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 250 (3.12), 270 (3.05, Sch), 329 nm (2.93).



- 1) A. Roedig, K. Grohe und W. Mayer, Chem. Ber. **100**, 2946 (1967).
- 2) A. Roedig, K. Grohe und W. Mayer, Tetrahedron **24**, 1851 (1968).
- 3) A. Roedig, K. Grohe, D. Klatt und H. G. Kleppe, Chem. Ber. **99**, 2813 (1966); A. Roedig, K. Grohe und D. Klatt, ebenda **99**, 2818 (1966).
- 4) L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. Van Dyke, E. VanLare, G. VanZandt und F. L. White, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5326 (1951).
- 5) L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. Van Dyke, E. Van Lare, G. VanZandt, F. L. White, H. W. Cressman und S. G. Dent jr., J. Am. Chem. Soc. **73**, 5332 (1951); N. S. Bayliss und E. G. McRae, ebenda **74**, 5803 (1952); S. Hünig, H. Schweetberg und H. Schwarz, Liebigs Ann. Chem. **587**, 132 (1954); S. Hünig und O. Rosenthal, ebenda **592**, 161 (1955).
- 6) A. Roedig und K. Fleischmann, Chem. Ber. **114**, 159 (1981).
- 7) A. Roedig und H. Göpfert, Chem. Ber. **114**, 165 (1981).
- 8) A. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. **636**, 1 (1960).
- 9) A. Roedig und K. Grohe, Chem. Ber. **98**, 923 (1965).
- 10) Staatsexamensarbeit H. Sommer, Univ. Würzburg 1967.
- 11) S. M. Roberts und H. Suschitzky, Chem. Commun. **1967**, 893.
- 12) S. M. Roberts und H. Suschitzky, J. Chem. Soc. C **1968**, 2844.
- 13) B. Idon und H. Suschitzky, in Polychloroaromatic Compounds, 1. Aufl., S. 236, Plenum Press, London und New York 1974.
- 14) Th. Posner und K. Rhode, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 3233 (1909).

[339/81]