

Einführung von Sauerstoff-Funktionen in die α -Stellung von β -Diketonen, 9¹⁾

Ozonolytische Fragmentierung von Pyridinium-Yliden

Kurt Schank* und Carlo Lick

Fachrichtung 14.1 Organische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 13. Mai 1982

Introduction of Oxygen Functions into the α -Position of β -Diketones, 9¹⁾

Ozonolytic Fragmentation of Pyridinium Ylides

Pyridinium diacyl methanides **3** are cleaved by equimolar amounts of ozone in aprotic medium yielding vicinal tricarbonyl compounds **6** and pyridine. Peroxidic reaction products are not detectable.

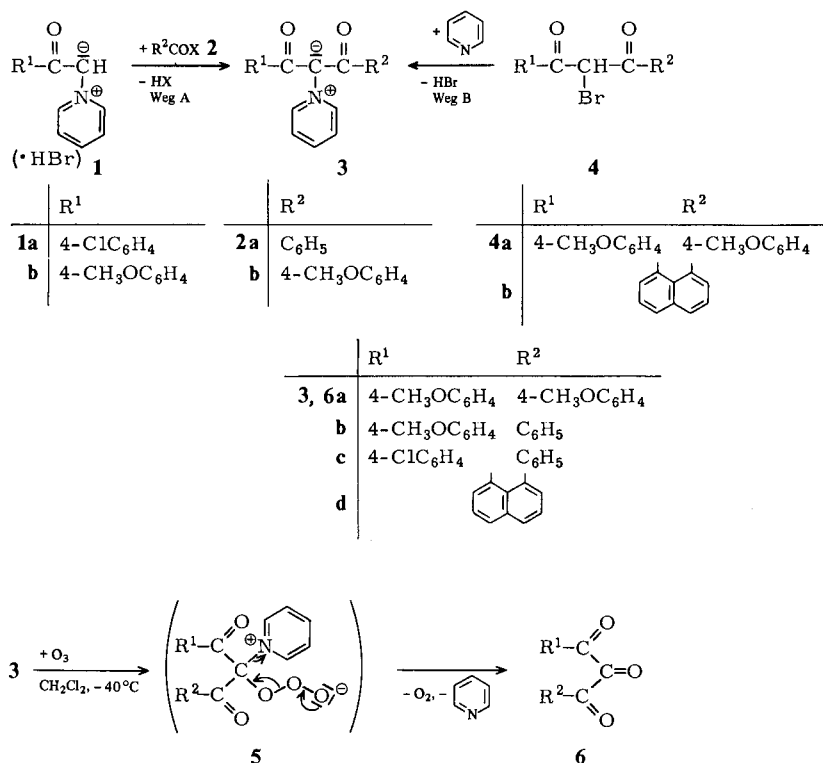
Die Ozonisierung olefinischer Doppelbindungen führt im Normalfall zunächst zu einer 1,3-dipolaren Cycloaddition, woran sich, dem „Criegee-Mechanismus“ folgend, eine Cycloreversion zu Carbonylverbindung und Carbonyloxid sowie eine erneute 1,3-dipolare Cycloaddition dieser Intermediate zum Sekundärozonid anschließt²⁾. Aus sterischen und/oder elektronischen Gründen kann jedoch die primäre Cycloaddition ausbleiben, in solchen Fällen wird unter Eliminierung von molekularem Sauerstoff Oxiranbildung beobachtet³⁾. Unterschiedliche Reaktionswege ähnlicher Art wurden auch bei der Ozonisierung normaler und sterisch gehinderter Sulfine beobachtet⁴⁾, wobei im letzteren Falle eine Fragmentierung eines offenkettigen 1,5-Dipols postuliert wurde.

Im Zusammenhang mit der Ozonspaltung der Dimethylsulfonium-diacylmethanide¹⁾, bei der das kationische Zentrum offensichtlich einen Sauerstoff des Ozons im Verlauf einer primären Cycloaddition wie bei ungehinderten Olefinen übernimmt, war es von Interesse, wie sich die Pyridinium-diacylmethanide **3** unter gleichen Bedingungen verhalten würden, bei denen keine analoge primäre Cycloaddition mehr möglich ist.

Zur Herstellung der Pyridinium- β -diketonate **3** wurden literaturbekannte Methoden⁵⁾ benutzt. Die offenkettigen Vertreter **3a** und **3b** wurden nach Weg A durch Zweitacylierung von leicht zugänglichen Pyridinium-monoacylmethaniden erhalten. Da Weg A zur Synthese cyclischer Vertreter ausscheidet, wurde zusätzlich auf die Umsetzung von 2-Brom-1,3-diketonen mit Pyridin als Weg B zurückgegriffen.

Die so hergestellten Pyridinium- β -diketonate **3** reagierten in *aprotischem* Medium⁶⁾ bei tiefer Temperatur spontan mit der stöchiometrischen Menge Ozon unter Bildung der vicinalen Triketone **6** und Pyridin.

Vom Reaktionsverlauf her wird auf eine Ozonaddition zur zwitterionischen Zwischenstufe **5** geschlossen, deren Fragmentierung die genannten Reaktionsprodukte und molekularen Sauerstoff⁷⁾ liefern sollte. Peroxidische Reaktionsprodukte konnten ebensowenig wie Pyridin-*N*-oxid nachgewiesen werden. Ein analoges Reaktionsschema wurde schon für die Ozonspaltung von (hypothetischen) Oxyphosphonium-Yliden diskutiert⁸⁾, konnte aber aufgrund der Produktanalyse dort nur einen von verschiedenen Reaktionswegen darstellen.



Der präparative Vorteil der geschilderten Methode liegt in den äußerst schonenden und aprotischen Reaktionsbedingungen, in vielen Fällen sind auch die Ausgangsprodukte **3** leicht zugänglich. Von Nachteil kann sein, daß die Base Pyridin neben den reaktiven, elektrophilen Triketonen **6** gebildet wird. Außerdem gelang es nicht, Pyridinium-dimedonat, z. B. nach Weg B, herzustellen. Die bislang einzig gangbare Synthese für diese Substanz führte über das entsprechende Phenylidonium-Ylid⁹⁾, und es erschien sinnvoll, an diesem unmittelbar eine Ozonspaltung durchzuführen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind Inhalt der nachfolgenden Arbeit.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Die Ausbeuten beziehen sich auf reine Produkte, die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: Beckman IR-4230 und IR-33. – ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 und EM 360. Als Ozonquelle diente ein Ozon-Generator Modell 503 der Firma Fischer. – Elementaranalysen: nach Walisch¹⁰⁾.

Die Phenacylpyridiniumbromide **1** · HBr sowie die Pyridiniumaroylmethanide **1** wurden nach bzw. analog Literaturvorschriften hergestellt.

1-(4-Chlorphenacyl)pyridiniumbromid (**1a** · HBr): Schmp. 205 °C (Zers.), Lit.¹¹⁾ 206 °C (Zers.).

Pyridinium-(4-chlorbenzoyl)methanid (1a): Schmp. 137 °C (Zers.), Lit.¹¹⁾ 135 – 136 °C (Zers.).

1-(4-Methoxyphenacyl)pyridiniumbromid (1b · HBr): Schmp. 201 °C (Zers.), Lit.¹²⁾ 203 – 204 °C (Zers.).

Pyridinium-(4-methoxybenzoyl)methanid (1b): Schmp. 102 °C (Zers.), Lit.¹²⁾ 96 °C (Molekülverbindung mit dem Bromid).

Pyridinium-bis(4-methoxybenzoyl)methanid (3a) (Weg B): 6.0 g (16 mmol) Brom-bis(4-methoxybenzoyl)methan und 1.6 g (20 mmol) Pyridin wurden in 100 ml Toluol während 5 h auf 80 °C erhitzt. Das beim Abkühlen ausfallende Pyridiniumsalz **3a** · HBr wurde abgesaugt, in 100 ml Wasser von 50 °C gelöst, abgekühlt und mit 10 ml 1 n NaOH versetzt. Nach Extraktion mit Chloroform, Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieb ein gelbes Öl, das bei Zugabe von Ether langsam kristallisierte. Ausb. 2.31 g (40 %) **3a** als gelbes Pulver. Schmp. 185 °C (Zers.) (Essigester). – IR (KBr): 1480 (C=C–O⁻) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 3.66 (s, 6H, OCH₃), 6.54, 7.32 (*J*_{AB} = 8 Hz, 8H, Ar), 7.7–8.3 (m, 3H, CH-β/γ), 8.76 (d, 2H, CH-α).

C₂₂H₁₉NO₄ (361.4) Ber. C 73.12 H 5.30 N 3.87 Gef. C 72.85 H 5.16 N 3.95

Pyridinium-(benzoyl)(4-methoxybenzoyl)methanid (3b) (Weg A): 4.0 g (13 mmol) **1b** · HBr wurden in 50 ml Wasser suspendiert, mit 100 ml einer 10proz. Kaliumcarbonatlösung versetzt und mit 100 ml Chloroform unterschichtet. 3.65 g (26 mmol) Benzoylchlorid in 50 ml Chloroform wurden unter Rühren zugegeben. Die Chloroformphase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Der gelbe Rückstand wurde aus Ethanol/Ether umkristallisiert. Ausb. 2.8 g (65 %) **3b**, Schmp. ab 144 °C (Zers.). – IR (KBr): 1480 (C=C–O⁻) cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 3.68 (s, 3H, OCH₃), 6.4–8.26 (m, 12H, Ar), 8.74 (d, 2H, CH-α).

C₂₁H₁₇NO₃ (331.4) Ber. C 76.12 H 5.17 N 4.23 Gef. C 76.02 H 5.10 N 4.36

Pyridinium-(benzoyl)(4-chlorbenzoyl)methanid (3c) (Weg A): Analog **3b** werden aus 5.0 g (16 mmol) **1a** · HBr und 4.5 g (32 mmol) Benzoylchlorid 3.76 g (70 %) **3c** erhalten. Schmp. 212 °C (Zers.) (Ethanol/Ether), Lit.^{13b)} 215 °C (Zers.).

2-Pyridinium-2,3-dihydro-1,3-dioxophenalenid (3d) (Weg B): 2 g (7.3 mmol) 2-Brom-2,3-dihydro-1,3-dioxophenalen¹⁴⁾ und 1.2 g (15 mmol) Pyridin wurden in 100 ml Toluol 12 h auf 80 °C erhitzt. Das ausgefallene Salz **3d** · HBr wurde abgesaugt, in warmem Wasser gelöst, und die abgekühlte Lösung mit 200 ml 1 n Natronlauge versetzt. Es wurde dreimal mit jeweils 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformextrakte wurden mit 50 ml Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Ausb. 1.60 g (80 %) **3d**, zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 220–225 °C (Zers.) (Methanol-Ether). – IR (KBr): 1630, 1535–1560 (breit). – ¹H-NMR (CDCl₃/[D₆]DMSO/TMS): δ = 9.04 (d, 2H, CH-α), 7.52–8.60 (m, 9H, Ar).

C₁₈H₁₁NO₂ (273.3) Ber. C 79.11 H 4.06 N 5.12 Gef. C 79.35 H 4.11 N 5.30

1,3-Bis[4-methoxyphenyl]-1,2,3-propantrion (6a): Eine Lösung von 2.2 g (6.1 mmol) **3a** in 150 ml absol. Methylenchlorid wurde bei –40 °C ozonisiert, bis in einer nachgeschalteten Kaliumiodid-Waschflasche Iod gebildet wurde (ziemlich exakte stöchiometrische Ozonaufnahme). Das Methylenchlorid wurde i. Vak. abdestilliert, und das verbleibende gelbe Öl mit einigen ml Benzin-A (60–80 °C) durch Anreiben zur Kristallisation gebracht. Ausb. 1.36 g (75 %) **6a**, gelbe Nadeln, Schmp. 124 °C (Benzin-F), Lit.¹⁵⁾ 126.5–127.5 °C.

1-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-1,2,3-propantrion (6b): Entsprechend wurden aus 1.50 g (4.5 mmol) **3b** 850 mg (70 %) **6b** erhalten, Schmp. 64 °C (Benzin-F), Lit.¹⁶⁾ 65 °C.

1-(4-Chlorphenyl)-3-phenyl-1,2,3-propantrion (6c): 1.8 g (5.36 mmol) **3c** lieferten 1.05 g (72 %) **6c** als zitronengelbe Plättchen vom Schmp. 65 °C (Benzin-F), Lit.¹⁷⁾ 66–68 °C.

IH-Phenalen-1,2,3-trion (6d): 1.7 g (6.2 mmol) **3d** wurden in 200 ml absol. Methylenchlorid bei –20 °C ozonisiert, bis die ursprünglich gelbe Lösung intensiv rot gefärbt war. Das Methylenchlorid wurde i. Vak. abdestilliert und das verbleibende Triketon wurde in einer Trockenpistole bei 80 °C/20 Torr 2 h getrocknet. Ausb. 1.10 g (84 %) **6d**, dunkelrotes Pulver, Schmp. 270 °C (Zers.), Lit. 270–272 °C¹⁷⁾, 273 °C (Zers.)¹⁸⁾.

- ¹⁾ 8. Mitteil.: *K. Shank* und *Chr. Schuhknecht*, Chem. Ber. **115**, 3032 (1982).
- ²⁾ *P. S. Bailey* in Ozonation in Organic Chemistry, Organic Chemistry, A Series of Monographs, Vol. 39-I (Olefinic Compounds), Chapt. IV., Academic Press, New York 1978.
- ³⁾ ^{3a)} Ref.²⁾, S. 193, 197; Tab. S. 199–201. – ^{3b)} *X. Creary*, J. Org. Chem. **45**, 2419 (1980). – ^{3c)} *L. Morin*, *D. Barrilier*, *M.-P. Strobel* und *D. Paquer*, Tetrahedron Lett. **1981**, 2267.
- ⁴⁾ ^{4a)} *B. Zwanenburg* und *W. A. J. Janssen*, Synthesis **1973**, 617. – ^{4b)} *B. Zwanenburg*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **101**, 1 (1982).
- ⁵⁾ *D. M. Smith* in Comprehensive Organic Chemistry (Ed. *D. H. R. Barton* und *W. D. Ollis*), Vol. 4, p. 8, Heterocyclic Compounds (Ed. *P. G. Sammes*), Pergamon Press, Oxford, New York 1979.
- ⁶⁾ Vgl. die Oxidation von Chinolinium- β -diketonaten mit H₂O₂/Eisessig: *M. M. Yousif*, *S. Sacki* und *M. Hamana*, Heterocycles **15**, 1083 (1981).
- ⁷⁾ Da präparative Gesichtspunkte im Vordergrund der vorliegenden Arbeit standen, wurde auf den Nachweis der zwangsläufigen Sauerstoffbildung durch Arbeiten mit sauerstofffreiem Ozon verzichtet.
- ⁸⁾ Ref.²⁾, S. 187ff.
- ⁹⁾ *O. Neilands* und *G. Vanags*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **129**, 337 (1959) [Chem. Abstr. **52**, 7177 e (1959)].
- ¹⁰⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
- ¹¹⁾ *F. Kröhnke*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **69**, 921 (1936).
- ¹²⁾ *F. Kröhnke* und *W. Heffe*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 864 (1937).
- ¹³⁾ ^{13a)} *C. A. Henrick*, *E. Ritchie* und *W. C. Taylor*, Aust. J. Chem. **20**, 2455 (1967). – ^{13b)} *J. W. Cornforth*, *R. Gigg* und *M. S. Tute*, Aust. J. Chem. **20**, 2479 (1967).
- ¹⁴⁾ *B. Eistert*, *W. Eifler* und *H. Göth*, Chem. Ber. **101**, 2162 (1968).
- ¹⁵⁾ ^{15a)} *L. Horner* und *F. Maurer*, Liebigs Ann. Chem. **736**, 145 (1970). – ^{15b)} *B. Eistert* und *J. Grammel*, Chem. Ber. **104**, 1942 (1971).
- ¹⁶⁾ *H. Wieland* und *S. Bloch*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 1524 (1904).
- ¹⁷⁾ *M. Regitz* und *H.-G. Adolph*, Liebigs Ann. Chem. **723**, 47 (1969).
- ¹⁸⁾ ^{18a)} *G. Errera*, Gazz. Chim. Ital. **43**, 583 (1913); **44**, 18 (1914). – ^{18b)} *W. Ried* und *M. L. Mehrotra*, Liebigs Ann. Chem. **718**, 120 (1968). – ^{18c)} *B. Eistert*, *O. Ganster* und *W. Ried*, Liebigs Ann. Chem. **723**, 198 (1969); s. a. Ref.¹⁴⁾.

[158/82]