

# Untersuchungen an Picolyketonen. I

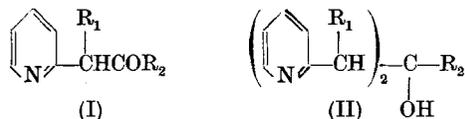
VON E. UHLEMANN

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstage gewidmet

## Inhaltsübersicht

Durch Umsetzung von  $\alpha$ -Picollythium mit  $\beta$ -Naphthoesäuremethylester, p-Phenylbenzoesäuremethylester, Phenyllessigsäuremethylester, Phenylpropionsäuremethylester und Cyclohexancarbonsäureäthylester wurden die entsprechenden Picolykete dargestellt und durch ihre Kupferchelate charakterisiert.

Eine vom Standpunkt der Komplexchemie ausführlich untersuchte Körperklasse sind die  $\beta$ -Diketone. Über ihre Derivate wie Oxime, Hydrazone und Imine, in denen C=N-Bindungen geknüpft wurden, liegt jedoch wenig Material vor. Das liegt offenbar daran, daß diese Verbindungen leicht Ringschluß zu Heterocyclen erleiden und außerdem als Azomethine außerordentlich säureempfindlich sind. Die genannten Reaktionsmöglichkeiten verschwinden, wenn das Stickstoffatom selbst bereits Glied eines Kohlenstoffringes ist, wie der Fall bei den Picolyketonen (I) liegt:



Das System der  $\alpha$ -Picolykete ermöglicht es weiterhin, durch Substitution im Pyridinring die Elektronendichte am Stickstoff, durch Variation von  $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2$  die Acidität der Enolform zu ändern.  $\alpha$ -Picolykete liegen normalerweise als Enolchelate vor. Dafür sprechen spektroskopische Untersuchungen im IR<sup>1)</sup> und UV<sup>2)</sup>, die intensive Farbreaktion mit Eisen-III-chlorid und die Bildung von Metallchelaten<sup>3)</sup>.

Hinsichtlich der Darstellung bestehen zwischen Picolyketonen und  $\beta$ -Diketonen weitgehende Analogien. So läßt sich  $\alpha$ -Picolin mit Aldehyden zu  $\alpha$ -Stilbazolen kondensieren, aus denen über die Dibromide die ge-

<sup>1)</sup> R. F. BRANCH, Nature (London) **177**, 671 (1956).

<sup>2)</sup> A. H. BECKETT u. K. A. KERRIDGE, J. chem. Soc. [London] **1954**, 2948.

<sup>3)</sup> N. N. GOLDBERG, L. B. BARKLEY u. R. LEVINE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4301 (1951).

wünschten Ketone erhalten werden<sup>4)5)</sup>). Der CLAISENKondensation vergleichbar ist die Umsetzung von  $\alpha$ -Picollyllithium mit Estern<sup>3)6)7)8)</sup>, Anhydriden und Säurechloriden<sup>9)</sup>. Besonders glatt verläuft die Acylierung mit Estern aromatischer Carbonsäuren, dagegen entsteht bei Anwendung aliphatischer Ester als Nebenprodukt auch das Carbinol (II). Im ersteren Fall wird wahrscheinlich seine Bildung aus sterischen Gründen verhindert<sup>3)</sup>.

Auch in Gegenwart von Natriumamid läßt sich  $\alpha$ -Picolin durch Reaktion mit Säureestern acylieren<sup>10)</sup>.

Die Acylierung von  $\alpha$ -Picollyllithium mit  $\beta$ -Naphthoesäuremethylester, p-Phenylbenzoesäuremethylester, Cyclohexancarbonsäureäthylester, Phenylessigsäureäthylester, Dihydrozimtsäuremethylester liefert in guten Ausbeuten die entsprechenden Picolyketone.

Umsetzung der Picolyketone mit Kupferacetat in Alkohol führt zur Bildung der meist braunen Kupferkomplexe.

## Beschreibung der Versuche

### Darstellung der Picolyketone

Aus einer Suspension von 2,76 g (0,4 Mol) feingeschnittenem Lithium in 140 ml absolutem Äther und 31,6 g (0,2 Mol) Brombenzol in 100 ml Äther wird eine Lösung von Phencyllithium bereitet und dann unter kräftigem Rühren 18,6 g (0,2 Mol) über Bariumoxyd destilliertes  $\alpha$ -Picolin langsam zugetropft, so daß der Äther nicht siedet. Die entstehende dunkelrote Lösung von  $\alpha$ -Picollyllithium wird noch 15 Minuten gerührt und dann 0,1 Mol des Esters in 50 ml Äther im Verlaufe einer Viertelstunde zugetropft. Die Reaktion verläuft unter lebhaftem Aufsieden des Äthers und unter Farbumschlag der Lösung nach Gelb. Nach weiterem Rühren (15 Minuten) gießt man das Reaktionsprodukt auf eine Mischung von 12 g Ammoniumchlorid und 150 g Eis. Das entstandene Keton wird in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Das nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende Picolyketon kann durch Destillation bzw. Kristallisation gereinigt werden.

#### $\alpha$ -Picoly- $\beta$ -naphthyl-keton

gelbe Blättchen (Alkohol), Schmp. 94—95°

Analyse: ber.: N 5,66%; gef.: N 5,34%

Ausbeute: 50% d. Theorie.

<sup>4)</sup> H. BAURATH, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 2719 (1887); **21**, 818 (1888).

<sup>5)</sup> G. SCHEUING u. L. WINTERHALDER, Friedlaender, Fortschritte der Teerfarbenfabrik **19**, 1147.

<sup>6)</sup> N. N. GOLDBERG u. R. LEVINE, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5217 (1952).

<sup>7)</sup> R. P. ZELINSKI u. M. BENILDA, J. Amer. chem. Soc. **73**, 696 (1951).

<sup>8)</sup> A. H. BECKETT, K. A. KERRIDGE, P. M. CLARK u. W. G. SMITH, J. Pharmacy Pharmacol. **7**, 717 (1959).

<sup>9)</sup> C. C. KLOPPENBURG u. J. P. WIBAUT, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **65**, 393 (1946).

<sup>10)</sup> M. J. WEISS u. C. R. HAUSER, J. Amer. chem. Soc. **71**, 2023 (1949).

FeCl<sub>3</sub>-Reaktion grün

Kupferkomplex: oliv gefärbte Nadeln (Butanol), Schmp. 179–182°

Analyse: ber.: Cu 11,43%; gef.: Cu 11,30%;

ber.: N 5,04%; gef.: N 5,01%.

#### α-Picolyl-diphenyl-keton

gelbe Nadelchen (Alkohol), Schmp. 129,5–130,5°

Ausbeute: 45% d. Theorie

Analyse: ber.: N 5,13%; gef.: N 4,81%.

FeCl<sub>3</sub>-Reaktion smaragdgrün

Kupferkomplex: hellbraune Nadelchen (Xylol), Schmp. 206–208°

Analyse: ber.: N 4,61%; gef.: N 4,85%;

ber.: Cu 10,45%; gef.: Cu 10,60%.

#### α-Picolyl-cyclohexyl-keton

gelbe Prismen (Cyclohexan), Schmp. 50–52°; Sdp. 140–143°/3 mm

Analyse: ber.: N 6,89%; gef.: N 7,07%

Ausbeute: 60% d. Theorie

FeCl<sub>3</sub>-Reaktion: grün

Kupferkomplex bräunliche Nadeln (Alkohol), Schmp. 177–179°

Analyse: ber.: N 5,99%; gef.: N 6,30%

ber.: Cu 13,58%; gef.: Cu 13,85%.

Das Hydrochlorid dieses Ketons wurde bereits von TILFORD und VAN CAMPEN<sup>11)</sup> in einer Ausbeute von 31% dargestellt, über das freie Keton finden sich jedoch keine Angaben.

#### α-Picolyl-benzyl-keton

gelbes Öl, Sdp. 140–142°/3 mm

Analyse: ber.: N 6,63%; gef.: N 6,18%.

FeCl<sub>3</sub>-Reaktion: blau

Ausbeute: 57% d. Theorie

Kupferkomplex hellbraune Nadeln (Alkohol), Schmp. 161–163°

Analyse: ber.: N 5,79%; gef.: N 5,70%

ber.: Cu 13,13%; gef.: Cu 13,12%.

#### α-Picolyl-β-phenyläthyl-keton

gelbes Öl, Sdp. 156–158°/3 mm

Analyse: ber.: N 6,22%; gef.: N 6,29%.

FeCl<sub>3</sub>-Reaktion: blau

Ausbeute: 50% d. Theorie

Kupferkomplex: hellbraune Nadeln (Alkohol), Schmp. 131–134°

Analyse: ber.: N 5,47%; gef.: N 5,56%.

<sup>11)</sup> C. H. TILFORD u. M. G. VAN CAMPEN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2439 (1954).

**$\alpha$ -Picolyl-p-nitrophenyl-keton<sup>12)</sup>**

Schmp. 166–167° (Lit. 160°)

**Kupferkomplex:** Im Gegensatz zu den Kupferkomplexen der obigen Picolylketone wird das Chelat erst erhalten, wenn die alkoholische Lösung von Komplexbildner und Kupferacetat mit methanolischer Kalilauge auf pH 8 gebracht ist. Rotbraune Kristallnadelchen, die in den meisten Lösungsmitteln unlöslich sind. Umkristallisation aus Dimethylformamid.

Analyse: ber.: N 10,26%; gef.: N 10,37%.

Alle in der Arbeit angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroheiztisch nach BOETIUS bestimmt.

Dem Direktor des Institutes für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität, Herrn Prof. Dr. L. WOLF, möchte ich für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse und für die Unterstützung mit Institutsmitteln herzlich danken.

Für die sorgfältige Ausführung der Analysen bin ich Herrn R. MARTIN zu Dank verpflichtet.

---

<sup>12)</sup> R. KNICK, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 1165 (1902).

*Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1961.