

Received: March 17, 1986; accepted: May 22, 1986

PRELIMINARY NOTE

Ein neuer Zugang zu substituierten 5,6,7,8-Tetrafluorchinolinen

H.J. BADER, G. SCHÜTZ und H. WENCK

Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld, Universitätsstraße,  
D 4800 Bielefeld, (B.R.D.)

SUMMARY

The reaction of 2,3,4,5,6-pentafluorochalcones in ammonium acetate/glacial acetic acid yields 5,6,7,8-tetrafluoroquinolines. In addition 4-pentafluorophenyl-2,6-diphenylpyridines are formed.

Zum Aufbau mehrkerniger fluoriertes Heteroaromaten wird bei Ringschlußreaktionen die leichte Substituierbarkeit von Polyfluoraromaten vielfach genutzt, z.B [1-3]. Dieses Syntheseprinzip wurde bisher jedoch nicht zur Darstellung von 5,6,7,8-Tetrafluorchinolinen angewandt[4,5].

Ein unter milden Bedingungen ablaufender neuartiger Zugang zu 5,6,7,8-Tetrafluorchinolinen, die in 2-Stellung durch aromatische Reste substituiert sind, gelingt ausgehend von den 2,3,4,5,6-Pentafluorchalkonen **2**. Diese sind aus den Ketonen **1** und Pentafluorbenzaldehyd durch Kondensation in Ethanol/Natronlauge einfach zugänglich. Die Ringschlußreaktion von **2** in siedendem Ammoniumacetat/Eisessig führt in 15-80%iger Ausbeute zu den Chinolin **3**.

Neben den Chinolin **3** werden in wechselnden Mengen 4-Pentafluorphenyl-2,6-diphenylpyridine **5** isoliert. Der einleitende Schritt zur Bildung dieser Produkte könnte eine zum Teil erfolgende Retro-Aldolreaktion der Chalkone **2** sein. Die rückgebildeten Ketone **1** können dann nach Tschitschibabin mit **2** über die Stufe des Dihydropyridins **4** und anschließende Dehydrierung durch Aldehyd zum Pyridinderivat **5** reagieren. Die Pyridine **5** und Chinoline **3** werden durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Chloroform/Petrolether (3:1) als Laufmittel getrennt.

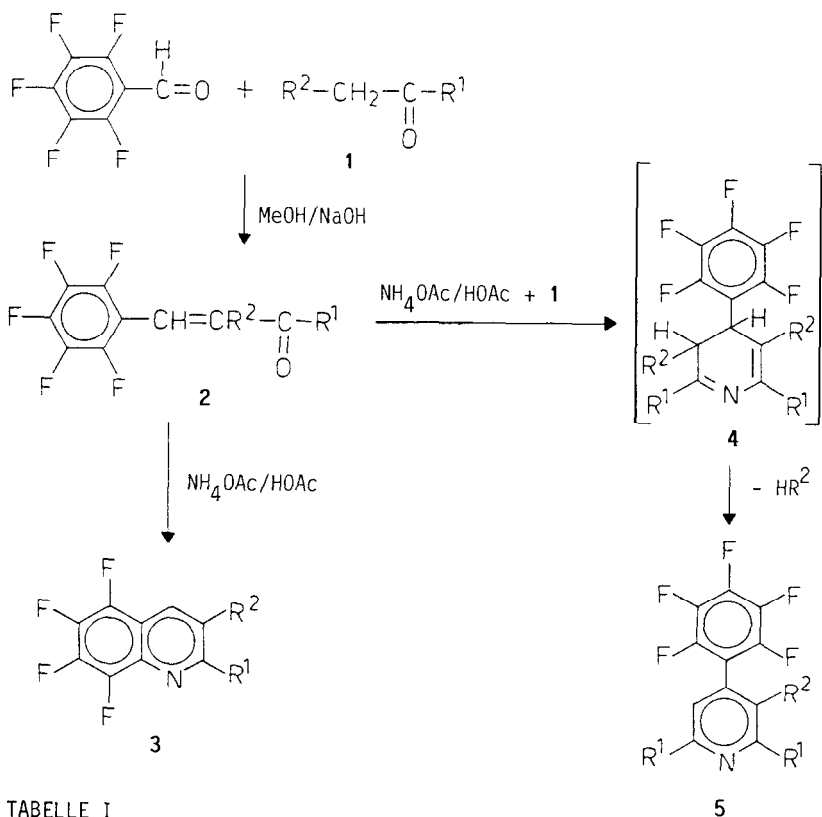


TABELLE I

Chinoline 3 und Pyridine 5 aus 2,3,4,5,6-Pentafluorchalkonen 2

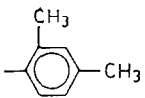
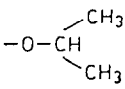
1,2	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Chinolin	Pyridin
a <sup>6)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	3a	5a
b		H	3b	--
c		H	3c	5c
d		H	3d	5d
e		H	3e	5e
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		3f	--

Prinzipiell ist die Reaktion auch auf Ketone übertragbar, die zusätzlich in  $\omega$ -Stellung substituiert sind. So konnte von dem Keton **1f** ( $R^2$ =Isopropoxy) ausgehend das Chinolin **3f** gewonnen werden, es tritt jedoch kein Pyridinderivat auf. Die bisher untersuchten Beispiele zeigt Tab.I.

Der Zugang zu den Chinolin- und Pyridinderivaten **3** und **5** gelingt auch ohne die Isolierung der Chalkone durch Reaktion äquimolarer Mengen Keton **1** und Pentafluorbenzaldehyd in Ammoniumacetat/Eisessig (Tab.II). Diese Reaktion wird dann vorteilhaft angewandt, wenn die Darstellung der Chalkone nicht gelingt. Im Fall des Ketons **1i** findet die Aromatisierung des Dihydropyridins zum Pyridin **5i** analog der von Teuber *et al.*[7] beschriebenen Reaktion unter Abspaltung von Methanol statt. Ersetzt man die Methoxy- durch eine n-Propoxygruppe, kann nur das Chinolin **3j** isoliert werden.

TABELLE II

Chinoline **3** und Pyridine **5** aus Pentafluorbenzaldehyd und Ketonen **1**

1,2	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Chinolin	Pyridin
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	3a	5a
e		H	3e	5e
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		3f	5f
i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>3</sub>	3i	5i[7]
j	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3j	--

- 1 G.G. Jakobson, T.D.Petrova and L.S.Kobrina in: Fluorine Chemistry Reviews (Hrsg.: P.Tarrant, Vol.7, 125, Marcel Dekker, New York 1974.
- 2 F.E.Herkes, J. Fluorine Chem., **12** (1978) 1.
- 3 R. Filler, S.M. Woods and A.F. Freudenthal, J.Org.Chem., **38** (1973) 811.
- 4 G.M. Brooke, W.K.R. Musgrave and R.J.D. Rutherford, J.Chem.Soc(C), (1966) 215.
- 5 T. Tanabe and N. Ishikawa, Nippon Kagaku Kaishi, (1972) 1255.
- 6 R. Filler, V.C. Beaucaire and H.H. Kang, J.Org.Chem., **40** (1975) 935.
- 7 Diese Verbindung wurde bereits auf einem anderen Weg synthetisiert: H.J.Teuber, G.Schütz und H.J. Bader, Liebigs Ann. Chem. (1977) 1321.