

PHOTOCHEMIE VON 1-ALKOXY- und 1-DIALKYLAMINO-2-PYRIDONEN

Harald Furrer

Farbwerke Hoechst AG, vormals Meister Lucius & Brüning,
D-623 Frankfurt/M. 80

(Received in Germany 14 June 1974; received in UK for publication 4 July 1974)

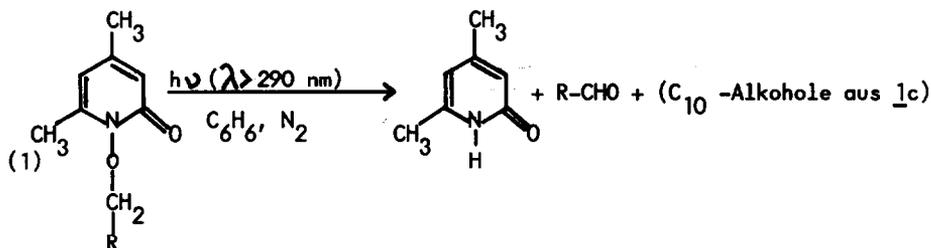
Die Belichtung einer Reihe von 2-Pyridonen, die in 1-Stellung entweder Wasserstoff oder Kohlenstoffgruppierungen, wie Methyl- oder Phenylreste etc. tragen, führt in teilweise sehr guten Ausbeuten zu intramolekularen Cycloaddukten, den 3-Oxo-2-azabicyclo[2.2.0]-hexenen-(5)¹⁾.

Die in dieser Arbeit beschriebenen 2-Pyridone mit einem Heteroatoms substituenten, wie einer Alkoxy- oder Dialkylaminogruppe in 1-Stellung, zeigen dagegen ein anderes Reaktionsverhalten: Bei ihrer Belichtung in verdünnter Lösung findet vor einer intramolekularen Cyclisierung eine verhältnismäßig rasche Spaltung der schwachen N-O- bzw. N-N-Bindung statt²⁾.

Als Folgeprodukte dieser Spaltungen können auftreten:

- a) Aldehyde (z. B. 3a - c) (Gleichung 1)
- b) zusätzlich zu a): Alkohole (z. B. C₁₀-Alkohole aus 1c)
- c) 4.6-Dimethylpyridon-(2) (2)
- d) Isomere der Ausgangsprodukte, wie z. B. 5 nach Photolyse von 4 (Gleichung 2)
- e) Amine (Gleichung 2)

1. Photolyse von 1-Alkoxy-4.6-dimethyl-2-pyridonen (1a - c):

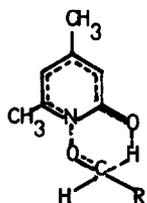


1a, b, c: R = H, C₆H₅, C₉H₁₉ 2 3a - c

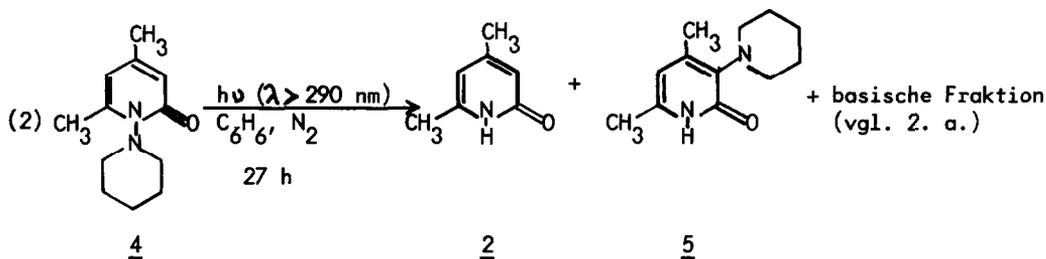
Bei Belichtung der 2-Pyridone 1a - c in verdünnter benzolischer Lösung nach Gleichung (1) entstehen als Hauptprodukte (vgl. Tab. 1)

- 4.6-Dimethylpyridon-(2) (2)
- die Aldehyde 3a - c: Formaldehyd, Benzaldehyd (100 % Ausbeute) und Caprinaldehyd (50 % Ausbeute)³⁾
- aus 1c wird zusätzlich noch ein Gemisch von Alkoholen gebildet, das von Caprinaldehyd (3c) durch präparative Gaschromatographie an Siliconöl abgetrennt wurde und nach IR-, Kernresonanz- und Massenspektren noch mindestens einen ungesättigten C₁₀-Alkohol enthält. Diese Deutung ließ sich durch katalytische Hydrierung des Gemischs in Methanol an Pd-Aktivkohle bestätigen: als einziges Produkt entstand n-Decanol (spektroskopisch und gaschromatographisch identisch mit authentischem Material).

Die photochemische Spaltung der N-O-Bindung von Substanzen wie 1a - c wird wahrscheinlich durch den 2-Pyridonrest über eine photochemische Abstraktion des α -Wasserstoffatoms der Alkoxygruppe noch unterstützt⁴⁾. Es ist allerdings noch unklar, ob die Bildung der Aldehyde aus den photochemisch angereg-



ten Verbindungen 1a - c über einen synchronen Mechanismus verläuft (Mechanismus a), oder ob primär die N-O-Bindung eine Spaltung in Radikale erleidet, die sich in einer 2. Reaktionsstufe absättigen (Mechanismus b). Die Bildung von C₁₀-Alkoholen nach Photolyse von 1c ist durch den Mechanismus b erklärbar.

2. Photolyse von 1-(1'-Piperidinyl)-4.6-dimethylpyridon-(2) (4)

Nach der Belichtung von 4 (s. Gleichung 2 und Tabelle 1) wurden durch präparative Schichtchromatographie an Silicagel isoliert:

- a. eine basische Fraktion, in der u. a. offenbar auch Folgeprodukte des abgespaltenen Piperidynrestes enthalten sind (Amine)
- b. 4.6-Dimethylpyridon-(2) (2) (55.6 % Ausbeute)³⁾
- c. 3-(1'-Piperidinyl)-4.6-dimethylpyridon-(2) (5) (10.3 % Ausbeute)

Neben 2 und einer basischen Fraktion (vergl. Gleichung 2) wurde mit 5 erstmals auch das Produkt der photochemisch induzierten Wanderung eines Substituenten vom Stickstoff an den Kohlenstoff eines 2-Pyridonringes gefunden.

5: Schmp. 182 - 183°C; NMR: $\tau(\text{H} - 5) = 4.15 \text{ ppm}$ (in CDCl_3)⁵⁾.

Bibliographie

1. a. E. J. Corey und J. Streith, J. Amer. Chem. Soc. 86, 950 (1964)
 b. H. Furrer, Chem. Ber. 105, 2780 - 90 (1972)
 c. R. C. De Selms und W. R. Schleigh, Tetrahedron Letters [London] 1972, 3563
2. R. S. Davidson und A. Lewis, Tetrahedron Letters [London] 1973, 4679, berichteten kürzlich über die Homolyse der N-N-Bindung einiger Hydrazide mit kurzwelligem UV-Licht (254 nm). Die Bruchstücke sättigen sich hier durch Wasserstoffabstraktion aus der Umgebung zu Amidin und Aminen ab.
3. Die Ausbeuten in Prozent sind auf umgesetztes Ausgangsprodukt bezogen (CH_2O aus 1a wurde nicht quantitativ bestimmt).
4. Bei Belichtung ($\lambda > 290 \text{ nm}$) von 1.4.6.-Trimethylpyridon-(2) in Cyclonhexen unter N_2 wird z. B. Dicyclohexenyl gebildet (unveröffentlichter Versuch).
5. zum Vergleich: 3- bzw. 5-Amino-4-methyl-6-isopropylpyridon-(2):
 $\tau(\text{H}-5) = 4.17 \text{ ppm}$ bzw. $\tau(\text{H}-3) = 3.7 \text{ ppm}$ (in CDCl_3).
6. Dr. Lohaus und Dr. Heep (Farbwerke Hoechst AG) danke ich für die freundliche Überlassung der 2-Pyridone 1a - b bzw. 4.

T A B E L L E 1
Belichtung^{a)} der 2-Pyridone 1a - c und 4

Eingesetzte Menge	Konzentration mMol/l Benzol	Belichtungszeit (Stdh.)	Umgesetzte Menge	nach Gleichg. Nr.	Reaktionsprodukte
19.6 mMol 1 a b)	23	23	18.6 mMol	(1)	17 mMol 4.6-Dimethylpyridon-(2) 2 (+ ca. 1.6 mMol im GC dicht nach 2 eluierte unbekannte Substanz) + <u>Formaldehyd^{c)}</u>
13.1 mMol 1 b b)	15	2.5	13.1 mMol	(1)	13.1 mMol 2 + 13.1 mMol Benzaldehyd
32.3 mMol 1 c b)	21	23	28.7 mMol	(1)	21.8 mMol 2 (+ ca. 6.9 mMol eines Gemisches zweier nicht identifizierter kurz nach 1 c im GC eluierter Produkte) + 14.4 mMol Caprinaldehyd ^{d)} + ca. 7.4 mMol Gemisch aus n-Decanol und mind. 1 ungesättigtem C ₁₀ -Alkohol
13.6 mMol 4	16	27	10.6 mMol	(2)	5.9 mMol 2 e) + 1.1 mMol 3-(1'-Piperidinyl)4.6-dimethylpyridon-(2) 5e) + basische Fraktion mit Produkten aus dem abgespaltenen Piperidinylrest

a) Sämtliche Belichtungen erfolgten unter N₂-Spülung in Benzol mit Hg-Hochdruckröhren HQ 400 W (von Phillips) durch Solidexglas

b) Die Produktmengen der Belichtungen von 1a - c wurden durch GC an mit 1.5 m Siliconöl AK 30 000/Chromosorb G-AW-DMCS gefüllten Säulen ermittelt und nach Isolierung durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert

c) nachgewiesen mit Dimedon: Derivat Schmp. 191 - 193°C

d) 2.4-Dinitrophenylhydrazon: Schmp. 106°C

e) Mengen nach Isolierung durch präp. Schichtchromatographie an Kieselgel bestimmt