

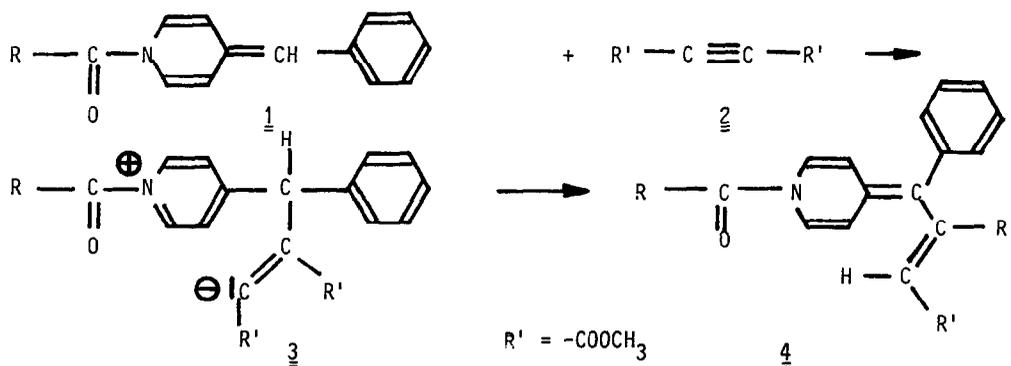
SYNTHESEN MIT 1-ACYL-4-BENZYLIDEN-1.4-DIHYDROPYRIDINEN (II) ¹⁾ :
 DARSTELLUNG VON 1-ACYL-4-(1'-PHENYL-2'.3'-BISMETHOXYCARBONYL)-PROPENYLIDEN(2)-
 1.4-DIHYDROPYRIDINEN

Ernst Anders

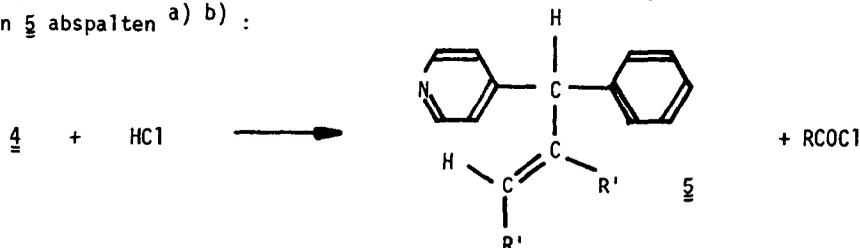
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen, Henkestr.42, D-8520 Erlangen

1-Acyl-4-benzyliden-1.4-dihydropyridine 1 lassen sich aus Carbonsäurechloriden, 4-Benzylpyridin und Basen wie Triethylamin oder Diisopropylethylamin leicht darstellen ¹⁾. Sie erweisen sich als gute Acylgruppenüberträger und sind in dieser Hinsicht mit den Acylimidazoliden vergleichbar ²⁾.

Bei der Reaktion der Verbindungen 1 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester 2 entstehen die 1-Acyl-4-(1'-phenyl-2'.3'-bismethoxycarbonyl)-propenyliden(2)-1.4-dihydropyridine 4:



Es wird angenommen, daß bei dieser Umsetzung primär die Betaine 3 gebildet werden, die sich durch eine 1-3-Wasserstoffverschiebung unter Bildung der Verbindungen 4 stabilisieren. Die gelben konjugierten Verbindungen 4 sind ebenso wie die Verbindungen 1 zur Acylgruppenübertragung geeignet: Mit verdünnten Mineralsäuren läßt sich der 1-Acylrest unter Bildung der Verbindungen 5 abspalten ^{a) b)} :



Additionsreaktionen des hier beschriebenen Typs lassen sich mit 1-Alkyl (bzw. Aryl)-4-alkyliden-1.4-dihydropyridinen ³⁾ und 1-Alkyl (bzw. Aryl)-2-alkyliden-1.2-dihydropyridinen ebenfalls durchführen ⁴⁾. Die Abspaltung des 1-Alkyl (bzw. Aryl)-Restes aus den Produkten ist jedoch unter milden Reaktionsbedingungen nicht möglich.

Tabelle: 1-Acyl-4-(1'-phenyl-2'.3'-bismethoxycarbonyl)-propenyliden(2)-1.4-dihydropyridine 4 aus 1-Acyl-4-benzyliden-1.4-dihydropyridinen 1 und Acetylendicarbonsäure-dimethylester 2

<u>4</u>	R	F(°C)	Ausbeute (%) ^{a),c)}
<u>a</u>	C ₆ H ₅ -	144-145	54
<u>b</u>	CH ₃ -O-C ₆ H ₄ -	133-137	57
<u>c</u>	CH ₃ -	80- 85	66
<u>d</u>	C ₆ H ₅ -CH=CH-	192-196	48

Die Stereochemie der dargestellten Verbindungen 4 und 5 (Z- und E-Konformation) wurde nicht untersucht.

Bei dem beschriebenen Synthesepinzip handelt es sich um eine einfache Methode zur Herstellung von substituierten Benzylpyridinen, die sich auf anderem Wege nur schlecht darstellen lassen. Die Anwendbarkeit dieser Methode, deren Vorteil in der leichten Abspaltbarkeit des 1-Acylrests aus den primären Additionsprodukten beruht, ist zur Zeit Gegenstand weiterführender Untersuchungen.

Literatur und Fußnoten:

- a) Die gefundenen Werte der Elementaranalyse (C,H,N) stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein.
- b) Öl; Kp 160-180°C/0.02 torr, Zersetzung; Ausbeute 85 %
 H-NMR-Spektrum (CDCl₃):
 δ (ppm): 3,53 (s,3H); 3,73 (s,3H); 4,88 (d,1H; J = 1,6 Hz); 6,88 (d,1H; J = 1,6 Hz); 7,23 (m,7H); 8,63 (m,2H)
 IR-Spektrum (Film): $\nu_{\text{CO}}^{\text{I}} = 1710 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{CO}}^{\text{II}} = 1735 \text{ cm}^{-1}$
- c) Sämtliche Verbindungen 4 zeigen im ¹H-NMR-Spektrum im Bereich zwischen $\delta = 3,60$ und $\delta = 3,66$ ppm zwei charakteristische Signale (jeweils s,3H; Lösungsmittel: CDCl₃).
- 1) Als I) soll gelten: E. Anders, Synthesis, (1978), im Druck.
- 2) H.A. Staab in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. 5, S. 53 (Verlag Chemie 1967).
- 3) A. Tschitschibabin, Chem. Ber., 61, 547, (1928).
- 4) Vgl. A.R.Katritzky und J.M. Lagowski, Chemie der Heterocyclen, S. 59, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1968).

(Received in Germany 29 May 1978; received in UK for publication 18 July 1978)