

SYNTHESEN MIT 1-ACYL-4-BENZYLIDEN-1.4-DIHYDROPYRIDINEN (III)¹⁾ :
 AKTIVIERUNG VON N-ACYLDERIVATEN DURCH BORTRIFLUORID-DIETHYLETHERKOMPLEX

Ernst Anders* und Wolfgang Will

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

1-Acyl-4-benzyliden-1.4-dihydropyridine 1 sind bezüglich ihrer Eigenschaft, Acylgruppen auf acide Reaktionspartner (Alkohole, Carbonsäuren und Halogenwasserstoffe) übertragen zu können²⁾, mit den Acylimidazoliden vergleichbar³⁾. Bei der Reaktion der Verbindungen 1 mit Acetylen-dicarbon säuredimethylester entstehen die 1-Acyl-4-(1'-phenyl-2'.3'-bismethoxycarbonyl)-propenyliden(2)-1.4-dihydropyridine, aus denen sich der 1-Acylrest leicht unter Bildung des 1-Phenyl-1-pyridyl-2.3-bismethoxycarbonyl-propens(2) abspalten läßt¹⁾.

Jetzt wurde eine weitere interessante Eigenschaft der Verbindungen 1 gefunden: Während sie in siedendem Benzol oder Chloroform über Tage stabil sind, lassen sich nach Zugabe von Bortrifluorid-diethyletherkomplex 2 schon bei Raumtemperatur nach einigen Stunden die 1-Phenyl-1-(4'-pyridyl)-alkanone(2) 3 isolieren:

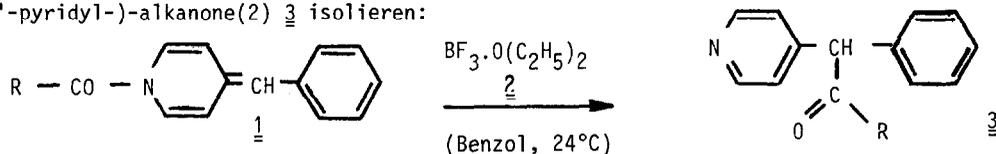


Tabelle: 1-Phenyl-1-(4'-pyridyl)-alkanone(2) 3 aus 1-Acyl-4-benzyliden-1.4-dihydropyridinen 1

<u>3</u>	R	F Kp/torr	Ausbeute % ^{b), c)}
<u>a</u>	CH ₃ -	110°/0,1	60
<u>b</u>	n-C ₃ H ₇ -	125°/0,1	50
<u>c</u>	C ₆ H ₅ -	116°	43
<u>d</u>	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	79°	44
<u>e</u>	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	106°	39

Die wenigen in der Literatur beschriebenen Verbindungen 3 wurden auf anderen Wegen mit Ausbeuten für z. B. R = C₆H₅ bzw. R = C₂H₅ von 39 bzw. 39,5 % synthetisiert^{4) a)}. Die verwendeten Methoden sind experimentell aufwendiger, da die Endprodukte neben 4-Benzylpyridin meist weitere schwer abtrennbare Verunreinigungen enthalten können⁵⁾.— Der Mechanismus dieser intermolekularen Acylierung konnte ¹H-NMR-spektroskopisch und durch Synthese von Vergleichssubstanzen aufgeklärt werden. Das bei der beschriebenen Reaktionsfolge beobachtete Prinzip der Aktivie-

rung von Acylgruppenüberträgern durch Bortrifluorid-diethyletherkomplex 2 wurde von uns auf ein Beispiel der von H.A. Staab untersuchten 1-Acylimidazole übertragen. Nach Zugabe von einem Mol 2 zu einem Mol 1-Benzoylimidazol 4 in Ether läßt sich die kristalline Substanz 5 in 90 %-iger Ausbeute isolieren:



Die Umsetzung von 4 bzw. 5 mit Methanol in Aceton wurde unter identischen Bedingungen ^1H -NMR-spektrometrisch verfolgt. Aus der graphischen Darstellung ist zu entnehmen, daß die Bildung des Benzoesäuremethylesters bei Verwendung von 5 wesentlich rascher abläuft.

UMSATZ 4 bzw. 5 (%)

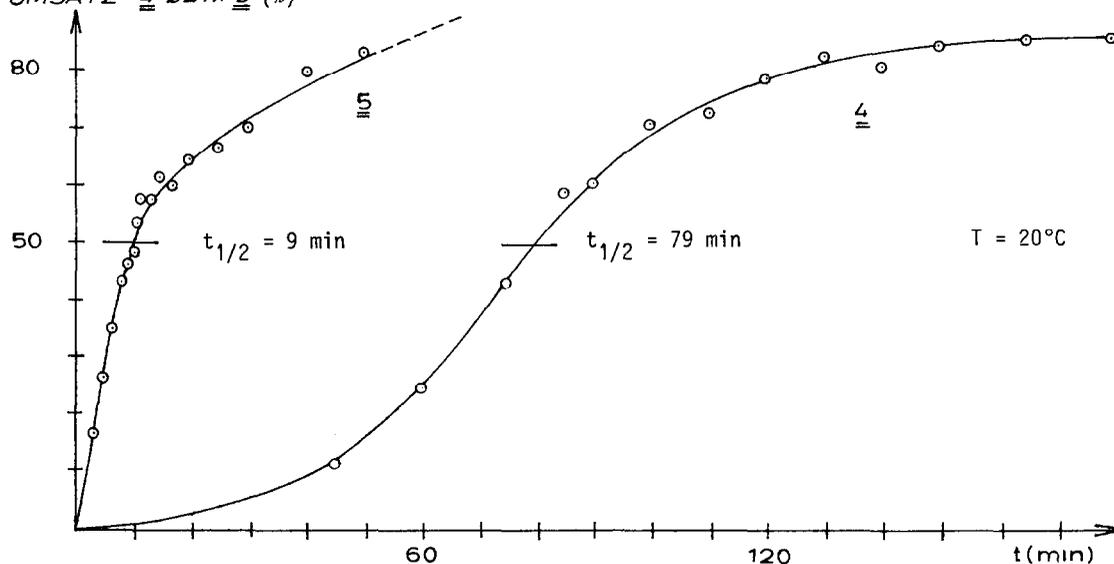


Abb.: Zeitliche Änderung des Umsatzes von 4 bzw. 5 (jeweils $8,8 \cdot 10^{-4}$ Mol in 0,45 ml d_6 -Aceton) durch Reaktion mit 0,176 ml Methanol (5-facher Überschuß)

Literatur und Fußnoten:

- b) Die gefundenen Werte der Elementaranalyse (C, $\pm 0,25$ %, H, $\pm 0,09$ %, N, $\pm 0,17$ %) stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein.
- c) Sämtliche Verbindungen 3 zeigen im ^1H -NMR-Spektrum im Bereich zwischen $\delta = 5,12$ ppm und $\delta = 6,04$ ppm ein charakteristisches Signal (s, 1H; CDCl_3).
- 1) E. Anders, Tet. Lett., (1978); im Druck.
- 2) E. Anders, Synthesis, 1978, 586.
- 3) H.A. Staab in W. Foerst: "Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie" Bd. 5, S. 53, (Verlag Chemie 1967) und dort zitierte Literatur.
- 4) S. Reynolds und R. Levine, J. Am. Chem. Soc., 82, 472, (1960); a) Ausbeuten auf 4-Benzylpyridin bezogen.
- 5) R. Levine und S. Reynolds, J. Org. Chem., 25, 530, (1960).

(Received in Germany 5 July 1978; received in UK for publication 22 August 1978)