

SYNTHESE VON PYRIDONONEN-(2,6) AUS TRICHLORACRYLNITRIL UND ALKYLALONESTERN

A. ROEDIG, K. GROHE und W. MAYER

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg

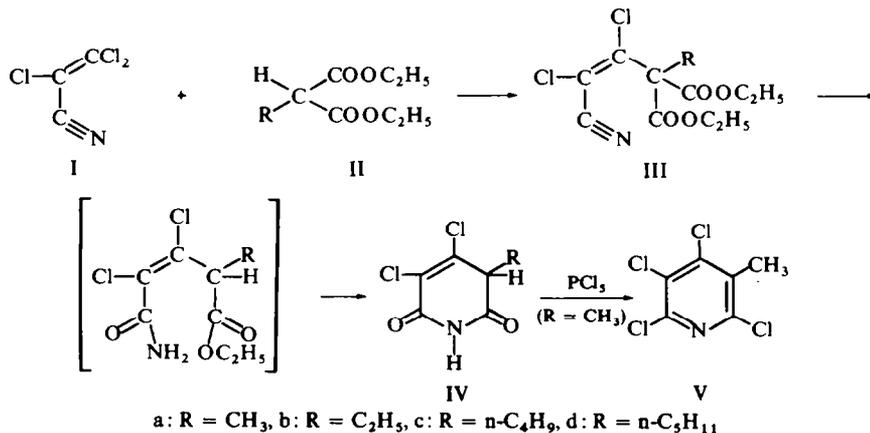
(Received in Germany 23 July 1967; accepted for publication 17 August 1967)

Zusammenfassung—Durch Cyanvinylierung von Alkylmalonestern mit Trichloracrylnitril erhältliche α,β -dichlor- β -cyan-vinyl-substituierte Alkylmalonester (III) lassen sich mit konz. Schwefelsäure bei 130–140° komplikationslos in 4,5-Dichlor-3-alkyl-pyridonone-(2,6) (IV) überführen.

Abstract—4,5-Dichloro-3-alkyl-pyridonones-(2,6) (IV) are obtained by treatment of α,β -dichloro- β -cyanovinyl substituted alkylmalonic esters (III) with conc. sulfuric acid at 130–140°. The esters III arise from cyanovinylation of alkylmalonic esters with trichloroacrylonitrile.

TRICHLORACRYLNITRIL (I), das zwei nucleophil austauschbare Chloratome in β -Stellung besitzt und sich daher mit Aminen, Phenolaten und Thiophenolaten sehr leicht zu resonanzstabilisierten Ketenaminalen-acetalen und -mercaptalen umsetzt¹ kann auch zur Cyanvinylierung von aktiven Methylenverbindungen herangezogen werden indem eines der beiden β -Chloratome von dem betreffenden Carbanion verdrängt wird. Mit offenkettigen und cyclischen β -Ketocarbonsäureestern entstehen so β -alkyl- bzw. cycloalkyl-substituierte Acrylnitrile die mit konz. Schwefelsäure einen glatten Ringschluss zu α -Pyridonen erfahren.² Eine ähnliche zu Pyridononen-(2,6) führende Synthese geht von I und Alkylmalonestern aus.

Die Umsetzung von β -Chloracrylnitril mit Natriummalonester zum β -Cyanovinyl-malonester wurde von Scotti und Frazza beschrieben.³ Wir erhielten aus I und den Kaliumsalzen der Alkylmalonester II a–d in absol. *t*-Butanol die Dichlorcyanovinyl-alkyl-malonester III a–d in guter Ausbeute. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 130–140° gehen diese unter partieller Verseifung und Decarboxylierung, ohne dass eine der denkbaren Zwischenstufen fassbar ist, glatt in die entsprechenden 3,4-Dichlor-5-alkyl-pyridonone-(2,6) (IV a–d) über.



Das IR-Spektrum von IVa (Abb. 1) zeigt im festen Zustand (KBr) eine NH-Valenzschwingungsbande bei 3.19μ ($3135/\text{cm}$) und eine CO-Valenzschwingungsbande bei 6.13μ ($1631/\text{cm}$) mit einer Schulter bei 5.98μ ($1672/\text{cm}$).

Eine Kontrollaufnahme in Nujol weist keine OH-Valenzschwingungsbande auf. Die in festem Zustand aufgenommenen IR-Spektren schliessen somit die Struktur eines Pyridindiols-(2,6) bzw. irgend eines anderen der denkbaren Tautomeren mit

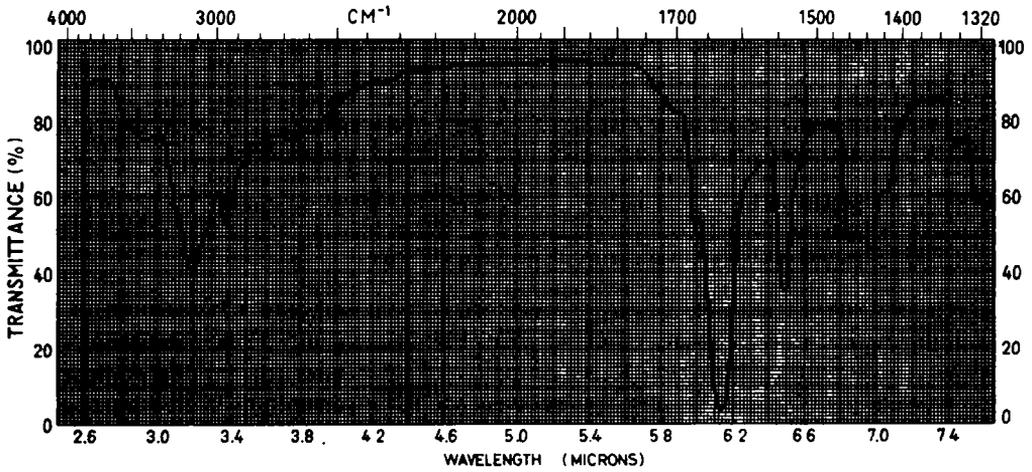


ABB. 1. IR-Spektrum von 4,5-Dichlor-3-äthyl-pyridonon-(2,6) (IVa) in KBr.

einer OH-Gruppe aus. In $1.6 \cdot 10^{-3}$ m CCl_4 -Lösung (gemessen in Infrasilküvetten, 10 mm Schichtdicke in Kompensation) tritt neben der NH-Valenzschwingungsbande bei 3.19μ ($3135/\text{cm}$) eine allerdings sehr schwache Bande bei 2.95μ ($3390/\text{cm}$) auf, die vermutlich einer OH-Valenzschwingung zukommt. Dies deutet auf eine Gleichgewichtseinstellung zwischen IV a und einer oder mehreren der möglichen Strukturen mit OH-Gruppe hin.⁴ In der Literatur sind ausser dem Pyridindiol-(2,6)⁵ zahlreiche Derivate desselben⁶ beschrieben, denen ohne Ausschluss der Tautomeriemöglichkeiten diese Struktur (als Registrierformel) zugeordnet wird. In einigen Fällen wurde eine Hydroxypyridonstruktur nachgewiesen.⁷ Für die Existenz von Pyridononen-(2,6) gibt es unseres Wissens bisher keine exakten experimentellen Anhaltspunkte. Nach unseren Befunden ist aber anzunehmen, dass zumindest ein Teil der als Pyridindiole bezeichneten Verbindungen im festen Zustand ebenfalls in der Pyridononform vorliegt.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid bei $180\text{--}190^\circ$ auf das Pyridonon IV a führt erwartungsgemäss zum 2,4,5,6-Tetrachlor-3-methyl-pyridin (V).

Das UV-Spektrum des neuen Pyridinderivates V (Abb. 2) ist mit dem des bekannten 3,4,5,6-Tetrachlor-2-methyl-pyridins⁸ praktisch identisch ($\lambda_{\text{max}_1} = 208$ bzw. $211 \text{ m}\mu$; $\lambda_{\text{max}_2} = 285$ bzw. $287 \text{ m}\mu$). Im Vergleich zum 2-Methyl-pyridin⁹ ist die Lichtabsorption um $\sim 25 \text{ m}\mu$ nach längeren Wellen verschoben.

Das UV-Spektrum des Pyridonons IVb stimmt im Gesamthabitus sehr gut mit dem der als Pyridindiol-(2,6) bezeichneten Verbindung⁵ überein. Bei IVb liegen die

Maxima $\lambda_{\text{max}_1} = 236 \text{ m}\mu$ und $\lambda_{\text{max}_2} = 340 \text{ m}\mu$ lediglich um 5 bzw. 20 $\text{m}\mu$ langwelliger. Die hier beschriebene Synthese von Pyridononen-(2,6) ist gut vergleichbar mit der von Röhnert,¹⁰ die durch Einsatz von Diäthylcyanacetylchlorid an Stelle von I zu 2,4,6-Trioxopiperidinen führt.

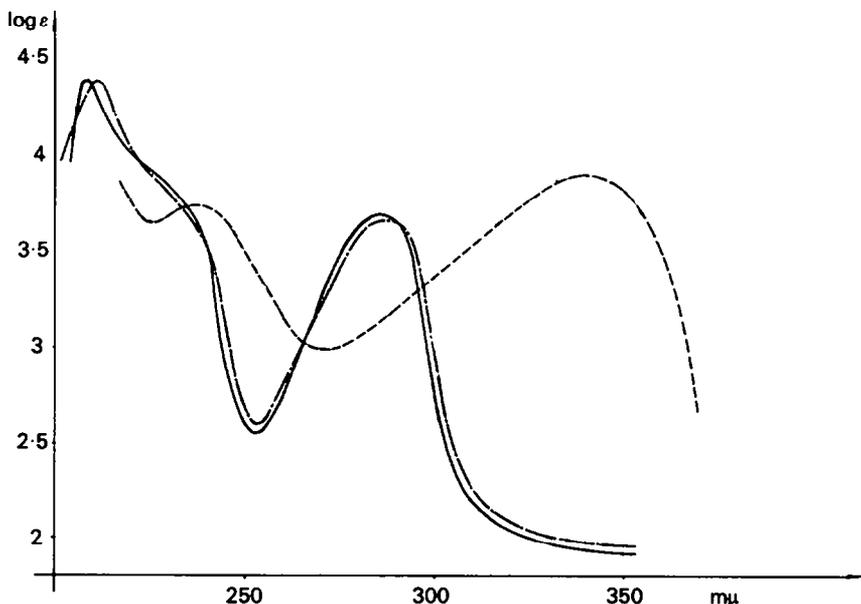


ABB. 2. UV-Spektren von 2,4,5,6-Tetrachlor-3-methyl-pyridin (V) — 3,4,5,6-Tetrachlor-2-methyl-pyridin - - - - und 4,5-Dichlor-3-äthyl-pyridonon-(2,6) (IVb) - - - - in $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ Methanollösung.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alkyl-(α,β -dichlor- β -cyan-vinyl)malonsäurediäthylester (III). Zu 4,5 g (115 mg-Atome) Kalium in 80 ccm absol. *t*-Butanol werden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss bei 50° 115 mMol der trockenen Alkylmalonsäurediäthylester II a–d rasch zugetropft. Nachdem sich der Ester vollständig gelöst hat, rührt man unter Eiskühlung 18 g (115 mMol) I tropfenweise ein und erhitzt 15–16 Stdn. unter Rückfluss zum Sieden. Nach Abdestillation des *t*-Butanols i. Vak. wird der Rückstand in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Äthers wird das braune Öl i. Vak. destilliert, wobei farblose bzw. schwach gelbe Flüssigkeiten erhalten werden.

| III | R | Sdp. | n_D^{20} | Ausbeute |
|-----|--|--------------------|------------|----------------------|
| a | CH ₃ | 85°/0,03 Torr | 1,4784 | 33 g (95%) farblos |
| b | C ₂ H ₅ | 120–130°/0,2 Torr | 1,4791 | 28 g (75%) hellgelb |
| c | <i>n</i> -C ₄ H ₉ | 134–144°/0,3 Torr | 1,4776 | 32 g (82%) hellgelb |
| d | <i>n</i> -C ₅ H ₁₁ | 120–122°/0,05 Torr | 1,4752 | 25,5 (65,8%) farblos |

C₁₁H₁₃Cl₂NO₄ (294,2) (IIIa) Ber: C, 44,92; H, 4,46; Cl, 24,11; N, 4,76; Gef: C, 44,89; H, 4,27; Cl, 23,96; N, 4,73%.

4,5-Dichlor-3-alkyl-pyridonone-(2,6) (IV). 5 g Ester III a–d werden mit 15 ccm konz. H₂SO₄ und 1 ccm Wasser 1 Stunde auf 130–140° erhitzt. Nachdem die CO₂-Entwicklung beendet ist, giesst man auf Eis.

| IV | R | Rohausbeute | Zers. P. | Elementaranalyse | C | H | Cl | N |
|----|----------------------------------|-------------|----------------------------|--|--------------------------|--------------|----------------|--------------|
| a | CH ₃ | 3.0 g (93%) | 196-197° (aus Methanol) | C ₆ H ₅ Cl ₂ NO ₂ (194.0) | Ber: 37.14 Gef: 37.43 | 2.60 3.02 | 36.55 36.76 | 7.22 7.36 |
| b | C ₂ H ₅ | 3.2 g (88%) | 179-182° (aus Methanol) | C ₇ H ₇ Cl ₂ NO ₂ (206.1) | Ber: 40.42 Gef: 40.62 | 3.39 3.82 | 34.08 33.13 | 6.73 6.29 |
| c | n-C ₄ H ₉ | 3.0 g (85%) | 265-270° (aus Benzin) | C ₉ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂ (236.1) | Ber: 46.64 Gef: 45.78 | 5.09 4.96 | 30.16 30.03 | 5.59 5.93 |
| d | n-C ₅ H ₁₁ | 4.2 g (94%) | 270-272° (aus Methanol) | C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ NO ₂ (250.1) | Ber: 48.02 Gef: 47.97 | 5.24 5.22 | 28.36 28.44 | 5.60 5.78 |

Der hellbraune Niederschlag wird gut mit Wasser ausgewaschen, auf Ton abgepresst und getrocknet. Durch Umkristallisation erhält man farblose Kristalle.

2,4,5,6-Tetrachlor-3-methyl-pyridin (V). 10 g (51.5 mMol) IV a werden mit 30 g (135 mMol) PCl_5 4 Stunden im Bombenrohr auf 180–185° erhitzt. Die braune Flüssigkeit wird auf Eis gegossen und mit NaHCO_3 neutralisiert. Man äthert aus, wäscht die Ätherlösung mit 2n NaOH und Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und dampft ein. Farblose glänzende Schuppen vom Schmp. 96–97.5° (aus Methanol), Rohausbeute 11.5 g (96%). $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_4\text{N}$ (230.9) Ber: C, 31.20; H, 1.31; Cl, 61.42; N, 6.06; Gef: C, 31.34; H, 1.62; Cl, 60.95; N, 6.37%.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie und den Farbenfabriken Bayer AG für die Förderung unserer Arbeiten.

LITERATUR

- ¹ A. Roedig, K. Grohe und W. Mayer, *Chem. Ber.* **100**, 2946 (1967).
- ² K. Grohe und A. Roedig, *Chem. Ber.* **100**, 2953 (1967).
- ³ F. Scotti und E. J. Frazza, *J. Org. Chem.* **29**, 1800 (1964).
- ⁴ Wir danken Herrn Prof. Dr. E. Fahr und Herrn Dr. B. Heinrich für die Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren.
- ⁵ H. J. den Hertog, J. P. Wibaut, F. R. Schepman und Á. A. van der Wal, *Rec. Trav. Chim.* **69**, 700 (1950).
- ⁶ Siehe u. a. B. H. Chase und J. Walker, *J. Chem. Soc. (London)* 3548 (1953); H. C. Beyerman und J. S. Bontekoe, *Rec. Trav. Chim.* **72**, 262 (1953); R. Adams, B. L. van Duuren und B. H. Braun, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5608 (1952); S. N. Chatterjea und K. Prasad, *Chem. Ber.* **93**, 1740 (1960).
- ⁷ D. E. Ames, R. E. Bowman und T. F. Grey, *J. Chem. Soc.* 3008 (1953); A. J. Bailey und J. S. A. Brunskill, *Ibid.* 2554 (1959).
- ⁸ A. Roedig, K. Grohe, D. Klatt und H. G. Kleppe, *Chem. Ber.* **99**, 2813 (1966).
- ⁹ H. Freiser und W. L. Glowacki, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2575 (1948); L. C. Anderson und N. V. Seeger, *Ibid.* **71**, 343 (1949).
- ¹⁰ H. Röhnert, *Chem. Ber.* **90**, 118 (1957).