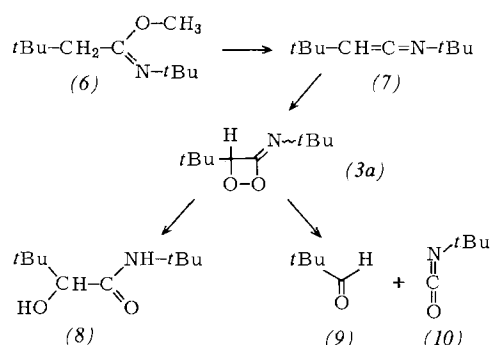


und 5.59 (1H, s) zeigte, die mit der Struktur (3a) vereinbar sind. Beim Erwärmen auf ca. 30 °C entstanden ausschließlich 2,2-Dimethylpropanal (9) und *tert*-Butylisocyanat (10). Bisher haben wir keinen Beweis für das Oxazetidinon (5)^[5]. Bei der Blitzdestillation einer Dichlormethan-Lösung destillierte das Iminodioxetan (3a) gemeinsam mit dem Lösungsmittel, was das Vorliegen einer monomeren Spezies belegt. Gleichzeitig war (3a) jedoch auch weitgehend in Aldehyd und Isocyanat zerfallen. Auf die Isolierung von (3a) in reiner Form wurde im Hinblick auf seine inhärente Explosivität verzichtet. Die iodometrische Titration bestätigte, daß (3a) in ca. 95% Ausbeute entstanden war. Mit Natriumiodid in Aceton/Essigsäure bildete sich das erwartete *N-tert*-Butyl-2-hydroxy-3,3-dimethylbutyramid (8)^[6].



Diese Befunde beweisen die vorgeschlagene 3-Imino-1,2-dioxetan-Struktur (3a) für das Singulett-Oxygenierungsprodukt des Ketenimins (7). Ferner wurde erheblich verstärkte Chemolumineszenz in Anwesenheit fluoreszierender Verbindungen wie Rubren, Pyren, 9,10-Diphenyl- oder 9,10-Dibromanthracen beobachtet, obschon beim Zerfall von (3a) keine direkte Chemolumineszenz nachzuweisen war. Angesichts der thermischen Instabilität von (3a) (die Halbwertszeiten lagen bei 0 °C in der Größenordnung weniger Sekunden) war es schwierig, die Ausbeuten der Singulett- und Triplettanregung quantitativ abzuschätzen^[8]. Unsere qualitativen Beobachtungen zeigen aber, daß die Anregungsausbeuten viel kleiner (ca. 1000fach) als bei den α -Peroxylactonen (2) sind und ein Elektronenaustausch-Mechanismus nicht vorliegt^[2].

Wir schließen aus diesen vorläufigen Ergebnissen, daß die 3-Imino-1,2-dioxetane (3) thermisch viel weniger stabil als die α -Peroxylactone (2) sind und nicht als Vorstufen für energochemisch elektronenangeregte Produkte fungieren. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß die aus *N*-Phenyl- oder *N-p*-Tolyldiphenylketenimin oder aus *N-p*-Tolyl-*tert*-butylketenimin durch Singulett-Oxygenierung entstehenden 3-Imino-1,2-dioxetane (3) selbst bei -60 °C für eine ¹H-NMR-spektroskopische Beobachtung zu instabil waren; nur die Zerfallsprodukte Carbonylverbindung und Isocyanat ließen sich nachweisen.

Eingegangen am 17. August 1979 [Z 301]

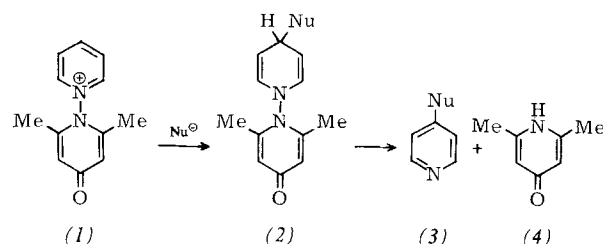
- [1] a) W. Adam, Adv. Heterocycl. Chem. 21, 437 (1977); b) K. A. Horn, J.-Y. Koo, S. P. Schmidt, G. B. Schuster, Mol. Photochem. 9, 1 (1978/1979).
 [2] a) S. P. Schmidt, G. B. Schuster, J. Am. Chem. Soc. 100, 1966 (1978); b) W. Adam, O. Cueto, F. Yany, ibid. 100, 2587 (1978).
 [3] W. H. Richardson, J. H. Burns, M. E. Price, R. Crawford, M. Foster, P. Slusser, J. H. Anderegg, J. Am. Chem. Soc. 100, 7596 (1978).
 [4] (7), $K_p = 40\text{--}45^\circ\text{C}/20\text{ Torr}$; ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.07$ (tBu), 1.20 (*N*-tBu), 3.52 (CH); IR (CCl₄): $\tilde{\nu} = 2960\text{--}2860$ (aliph. CH), 2010 (C=C=N), 1395, 1370 cm⁻¹ (tBu). Direkte Dehydratisierung von *N-tert*-Butyl-3,3-dimethylbutyramid durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit *n*-Butyllithium, Benzolsulfonylchlorid und *n*-Butyllithium lieferte ebenfalls das Ketenimin (7), allerdings nur in bescheidener Ausbeute. (7) entsteht auch aus 1,3-Di-*tert*-butylaziridinon und Triphenylphosphan: G. R. Krow, Angew. Chem. 83, 455 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 435 (1971).
 [5] Für (5) ist eine Carbonylbande bei ca. 1780–1800 cm⁻¹ zu erwarten; siehe G. Kresze, A. Trade, Tetrahedron 19, 133 (1963).

- [6] (8), Ausbeute 52%; $F_p = 91\text{--}92^\circ\text{C}$ (92 °C [7]). ¹H-NMR- und IR-Spektrum waren identisch mit denen einer authentischen Probe.
 [7] D. Giraud-Clénet, J. Anatol, C. R. Acad. Sci. Ser. C 262, 224 (1966).
 [8] N. J. Turro, P. Lechtken, G. B. Schuster, J. Orell, H.-C. Steinmetzer, W. Adam, J. Am. Chem. Soc. 96, 1627 (1974).

Regiospezifischer nucleophiler Angriff in γ -Stellung von 1-(2,6-Dimethyl-4-oxo-1,4-dihydro-1-pyridyl)pyridinium-Verbindungen; neue Synthese 4-substituierter Pyridine^[**]

Von Alan R. Katritzky, Hector Beltrami, James G. Keay, David N. Rogers, Michael P. Sammes, Christopher W. F. Leung und Cheuk Man Lee^[*]

Wir entwarfen den Substituenten 2,6-Dimethyl-4-oxo-1,4-dihydropyridyl [siehe (1)], der 1. in einem zweistufigen, mit hohen Ausbeuten verlaufenden Prozeß mit einem Pyridin-Stickstoffatom verknüpft werden kann^[1a], 2. die α -Positionen sterisch abschirmt und die γ -Position für einen nucleophilen Angriff aktiviert [(1) \rightarrow (2)] und 3. als Abgangsgruppe die Rearomatisierung des 4-substituierten Dihydropyridinrings bewirkt [(2) \rightarrow (3)]. Zunächst synthetisierten wir auf diesem Weg einige 4-Arylpyridine; dabei dienten Grignard-Reagentien als Nucleophile^[1b]. Wir haben den Anwendungsbereich jetzt erheblich erweitert und illustrieren hier die allgemeine Anwendbarkeit der Methode auf Kohlenstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Nucleophile durch neuartige Synthesen aus fünf Verbindungsklassen [(3a)–(3e)].



(a), Nu = Alkyl; (b), Nu = CRR'COAlkyl; (c), Nu = CRR'NO₂; (d), Nu = SAlkyl oder SArly; (e), Nu = 1-Benzimidazolyl oder 1-Benzotriazolyl

a) 4-Alkylpyridine (3a): Das Kation (1) reagiert mit Ethyl-, *n*-Propyl-, Isopropyl- und *n*-Butylmagnesiumbromid direkt [ohne daß das intermediäre (2a) isoliert werden muß] zu 4-Alkylpyridinen (3a) (durchschnittliche Ausbeute 82%). Andere Methoden zur Synthese von (3a), z. B. durch Alkylierung von 4-Picolin^[2], aus 4-Pyridincarbonitril über Ketone^[3] oder nach *Arens*^[4] sind weniger allgemein anwendbar, umständlicher und/oder führen zu schlechteren Ausbeuten.

b) α -(4-Pyridylmethyl)alkylketone (3b): Zusatz von (1) zum Lithiumenolat eines Ketons in Tetrahydrofuran ergibt die Zwischenstufe (2b), die sich durch Chromatographie an Al₂O₃ isolieren läßt^[5]. Durch Zersetzung von (2b) durch Rückflußkochen in CCl₄ in Gegenwart von Azobis(isobutyronitril) entsteht in hoher Ausbeute eine leicht trennbare Mischung von (3b) und (4). Auf diese Weise wurden u. a. Diethylketon, Methylisobutylketon, Pinakolon, Benzolmethylketon, Cyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon, Cycloheptanon, Acetophenon und Propiophenon in (2b) und (3b) umgewandelt; die durchschnittlichen Ausbeuten betrugen 81 bzw.

[*] Prof. Dr. A. R. Katritzky, H. Beltrami, J. G. Keay, Dr. D. N. Rogers
 School of Chemical Sciences, University of East Anglia
 Norwich NR4 7TJ (England)

Dr. M. P. Sammes, C. W. F. Leung, C. M. Lee
 Department of Chemistry, University of Hong Kong
 Pokfulam Road (Hong Kong)

[**] Synthetische Anwendung N–N-verknüpfter Heterocyclen. 6. Mitteilung. 5. Mitteilung; [1b].

85%. Bisher war der einzige praktikable Weg zu (3b) die Acylierung von 4-Alkylpyridinen^[6]; dadurch war die Auswahl an diesen Verbindungen beträchtlich eingeschränkt.

c) 4-(α -Nitroalkyl)pyridine (3c): Natriumderivate von Nitroethan, 2-Nitropropan und 2-Nitro-1-phenylpropan reagieren mit (1) in Ethanol zu (2c) (durchschnittliche Ausbeute 85%). Die Photolyse von (2c) in CHCl_3 in Gegenwart von Benzoylperoxid ergibt (3c) in durchschnittlich 52% Ausbeute. Frühere Verfahren zur Synthese von (3c) erforderten die Nitrierung von 4-Alkylpyridinen unter sauren^[7a] oder basischen Bedingungen^[7b]. Die Ausbeuten betrugen 50–70%; dabei wird aber vorausgesetzt, daß das entsprechende 4-Alkylpyridin zur Verfügung steht.

d) 4-Alkylthio- und 4-Arylthiopyridine (3d): Die Anionen Benzyl-, Ethoxycarbonylmethyl-, Furfuryl- und *p*-Chlorphenylthiolat reagieren in wäßriger Lösung mit (1) zu (2d) (durchschnittliche Ausbeute 72%). Zersetzung durch Rückflußkochen in CCl_4 mit oder ohne Radikalinitiator ergibt (3d) in durchschnittlich 90% Ausbeute.

e) 4-(1-Benzimidazolyl)- und 4-(1-Benzotriazolyl)pyridine (3e): Die Anionen von Benzimidazol und Benzotriazol addieren sich in Acetonitril an (1) zu (2e) (durchschnittlich 74% Ausbeute). (3e) entsteht daraus durch photolytische Zersetzung in CHCl_3 in Gegenwart von Benzoylperoxid und anschließende Chromatographie (Al_2O_3 , CHCl_3) (durchschnittliche Ausbeute 65%). Bisher wurde (3e) durch vielstufige, nicht verallgemeinerungsfähige und/oder mit schlechten Ausbeuten verlaufende Synthesen dargestellt, die alle von 4-substituierten Pyridinen ausgehen^[8].

Die hier beschriebene Methode ermöglicht die Synthese einer Fülle verschiedenartiger 4-substituierter Pyridine. Es können auch bereits Verbindungen vom Typ (3a)^[9], (3b) und (3c) erhalten werden, die 2- und/oder 3-methylsubstituiert sind. Bei keiner der hier mitgeteilten Reaktionen wurde 2-Substitution beobachtet. Härtere Nucleophile greifen allerdings in α -Stellung an^[10].

Eingegangen am 26. Juni 1979 [Z 305]

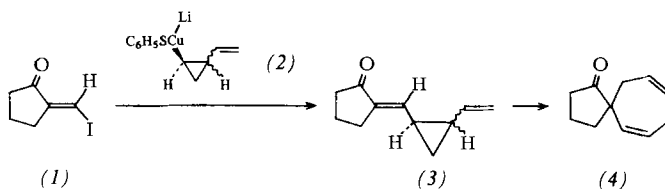
- [1] M. P. Sammes, Ho King Wah, A. R. Katritzky, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1977, 327; b) A. R. Katritzky, H. Beltrami, M. P. Sammes, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 137.
 [2] C. Osuch, R. Levine, J. Am. Chem. Soc. 78, 1723 (1956).
 [3] K. B. Prasad, H. N. Al-Jallo, K. S. Al-Dulaimi, J. Chem. Soc. C 1969, 2134.
 [4] J. F. Arens, J. P. Wibaut, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 61, 59 (1942).
 [5] Alle neuen 4-substituierten Pyridine ergaben korrekte Analysenwerte.
 [6] Siehe z. B. C. Osuch, R. Levine, J. Org. Chem. 22, 939 (1957); R. Levine, D. A. Dimmig, W. M. Kadunce, ibid. 39, 3834 (1974).
 [7] a) H. Feuer, J. Doty, J. P. Lawrence, J. Org. Chem. 38, 417 (1973); b) H. Feuer, J. P. Lawrence, ibid. 37, 3662 (1972).
 [8] a) N. Sawa, Nippon Kagaku Zasshi 89, 868 (1968); Chem. Abstr. 70, 28867g (1969); b) I. I. Grandberg, N. F. Krokshina, M. N. Kondrat'ev, Khim.-Farm. Zh. 2, 24 (1968); Chem. Abstr. 70, 11624c (1969); c) M. A. Khan, J. B. Polya, J. Chem. Soc. C 1970, 85; d) R. Robinson, S. Thornley, J. Chem. Soc. 1924, 2169.
 [9] Unter Mitarbeit von S. Cook und A. J. Cozens.
 [10] A. R. Katritzky et al., noch unveröffentlicht.

Synthese von *cis*-2-Vinylcyclopropylketonen; neue Synthese von 4-Cycloheptenonen^[**]

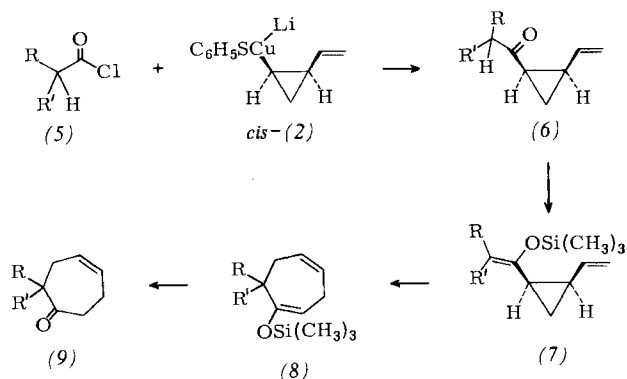
Von Edward Piers und Hans-Ulrich Reißig^[*]

Die thermische (Cope-)Umlagerung von 1,2-Divinylcyclopropanen ist zwar unter mechanistischen Gesichtspunkten recht eingehend untersucht worden^[1], wird jedoch erst

seit neuerer Zeit im Hinblick auf ihren Nutzen für die Synthese geprüft^[2]. Wir haben uns auf diesem Gebiet bereits mit der Anellierung siebengliedriger Ringe befaßt; Schlüsselschritt war die thermische Umlagerung von α,β -ungesättigten β -(2-Vinylcyclopropyl)ketonen^[2b-d], die wir aus β -Iodonen mit Lithium-phenylthio(2-vinylcyclopropyl)cupraten erhielten. So ergibt z. B. (1) mit dem Cuprat (2) (Epimerengemisch) nach thermischer Umlagerung der Primärprodukte (3) das Spiro[4.6]undeca-6,9-dien-1-on (4) (84%)^[2b].

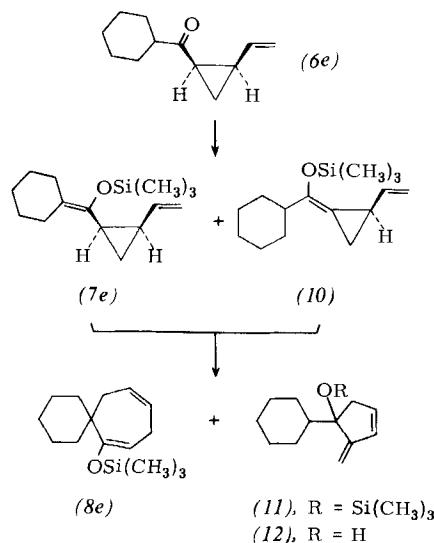


Wir berichten hier über eine Erweiterung dieser Methode, und zwar durch a) Umsetzung von Acylchloriden (5)^[3] mit *cis*-(2) zu den Ketonen (6), b) Umwandeln von (6) in Silylenolether (7) und c) thermische Umlagerung von (7) in die Cycloheptadienderivate (8). Die (für Synthesen nützliche)^[4] Silylenolethergruppe kann durch Hydrolyse zu den 4-Cycloheptenonen (9) entfernt werden (siehe Arbeitsvorschrift).



(a), $-\text{R}-\text{R}'-$ = $-(\text{CH}_2)_3-$; (b), $-\text{R}-\text{R}'-$ = $-(\text{CH}_2)_4-$; (c), R, R' = H, *n*-C₄H₉; (d), R, R' = H, C₆H₅; (e), $-\text{R}-\text{R}'-$ = $-(\text{CH}_2)_5-$.

Auch (5e) läßt sich glatt in (6e) umwandeln (87% Ausbeute), doch ergibt dieses neben dem erwarteten (7e) dessen Isomer (10) (ca. 1:1)^[8]. Thermolyse (150 °C, 30 min) der Mischung führt zu (8e) + (11)^[9] und deren Hydrolyse zu (9e) + (12) (ca. 4:3).



[*] Prof. Dr. E. Piers, Dr. H.-U. Reißig
 Department of Chemistry, University of British Columbia
 2075 Wesbrook Mall, Vancouver, B.C. (Canada) V6T 1W5

[**] Diese Arbeit wurde vom National Sciences and Engineering Research Council Canada unterstützt. H. U. R. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für ein NATO-Postdoctoral-Stipendium.