

SYNTHESEN MIT NITRILEN, 25. MITT.: EINE DIREKTE DARSTELLUNG VON 1,6-NAPHTHYRIDIN-DIONEN AUS ENAMINOKETONEN UND DIMEREM MALONITRIL.

H. Junek und A. R. O. Schmidt

Institut für Organische Chemie der Universität Graz, Österreich

(Received in Germany 21 April 1969; received in UK for publication 19 May 1969)

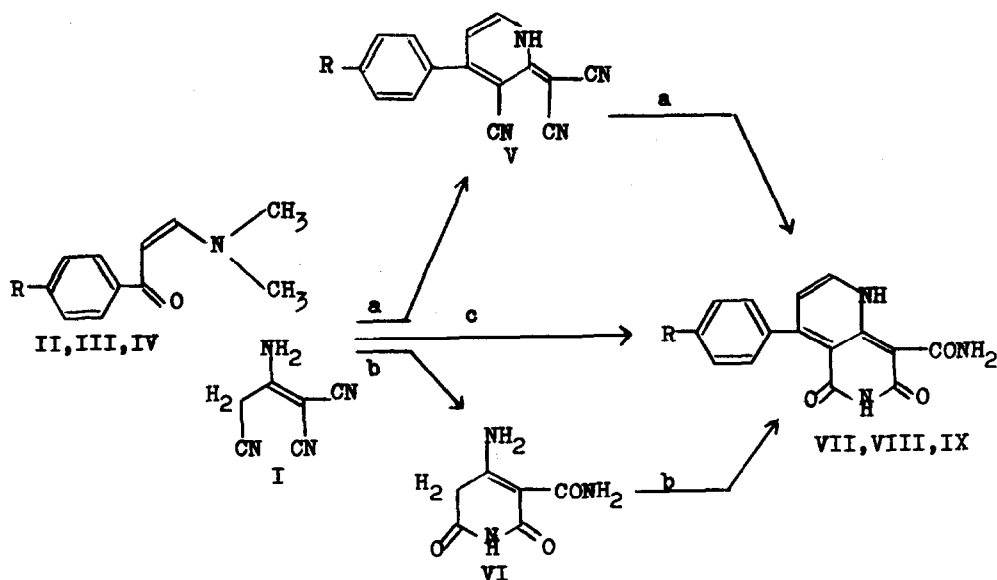
Die Kondensation des dimeren Malonitrils I mit Enaminoketonen vom Typ des 3-Dimethylamino-1-phenyl-2-propen-1-on II liefert unter bestimmten Reaktionsbedingungen das 2-Dicyanmethylen-1,2-dihydropyridin-3-carbonitril V, bzw. dessen Carbonsäureamid(1). Durch saure Hydrolyse von V gelangt man zum 5,7-Dioxo-1,5,6,7-tetrahydro-1,6-naphthyridin VII (2). Kürzlich ist gezeigt worden, dass Enaminoketone auch mit Glutazin, Glutazin-3-carbonitril und Glutazin-3-carbonsäureamid VI in sehr guter Ausbeute zu denselben 1,6-Naphthyridinen umgesetzt werden können(3). Die Darstellung von VI kann durch partielle Hydrolyse und gleichzeitige Cyclisierung des dimeren Malonitrils I erfolgen (4). Damit stehen für die Synthese der erwähnten Naphthyridinderivate zwei Wege - a und b - zur Verfügung. Eine dritte Möglichkeit - c - ist die direkte Darstellung von VII, VIII und IX aus den Enaminoketonen und dem dimeren Malonitril in Gegenwart von konz. HCl. Die Zwischenprodukte V oder VI lassen sich dabei nicht isolieren.

Darstellung der 5,7-Dioxo-4-phenyl-1,5,6,7-tetrahydro-1,6-naphthyridin-8-carbonsäureamide VII, VIII und IX:

2 g des Enaminoketons erhitzt man mit 1,2 g dimerem Malonitril in 6 ml konz. HCl 10 Min. auf 100°. Das Reaktionsgemisch erstarrt zu einem Kristallbrei, der nach dem Erkalten abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Dimethylformamid.

	R	Ausb. %	Schmp.	Ber.	Gef.
VII	-H	71	250°	+	+
VIII	-CH ₃	90	260°	C 65,08, H 4,44,	C 64,82, H 4,44,
IX	-OCH ₃	50	304°	C 61,73, H 4,21,	C 62,01, H 4,25,

+ Die Identität von VII ist durch den Vergleich der IR-Spektren mit dem Produkt gegeben, dass sowohl durch Weg a als auch Weg b dargestellt worden ist(2,3).



Literatur

- (1) H. Junek, Mh. Chem. **95**, 1473 (1964).
- (2) H. Junek, Mh. Chem. **96**, 2046 (1965).
- (3) H. Junek und A.R.O. Schmidt, Mh. Chem. **100**, im Druck.
- (4) H. Junek und A. Schmidt, Mh. Chem. **98**, 1097 (1967).