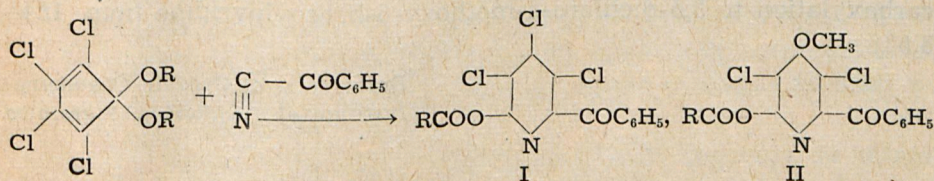


**REAKCJE DIENOWE KETALÓW CZTEROCHLOROCYKLOPENTA-
DIENONU Z CYJANKIEM BENZOILU**

**DIENE REACTIONS OF TETRACHLOROCYCLOPENTADIENONE
KETALS WITH BENZOYL CYANIDE**

Reakcja dwumetyloketalu 1,2,3,4-czterochlorocyklopentadienonu z cyjankiem benzoilu (185—190°, 190 godz.) ma przebieg odmienny od opisanych przez M c B e e i współpr.¹⁾ reakcji dienowych tego ketalu z innymi dienofilami. Nie prowadzi ona do zwykłego adduktu, ani też do całkowitego wyrwania mostka, jak opisana dawniej reakcja czterofenylocyklopentadienonu z cyjankiem benzoilu²⁾, lecz następuje w niej jednostronne przerwanie mostka ketalowego z wytworzeniem estru metylowego kwasu 3,4,5-trójchloro-6-benzoilopikolinowego (I, R = CH₃) (t.t. 145—147°), co stwierdzono na podstawie składu elementarnego tej substancji i szeregu jej przemian.

W analogicznej reakcji dwuetyloketal 1,2,3,4-czterochlorocyklopentadienonu (185—190°, 70 godz.) daje ester etylowy tego samego kwasu o t.t. 111—112° (I, R = C₂H₅).



Obydwa estry pod działaniem CH₃ONa tworzą identyczny ester metylowy kwasu 3,5-dwuchloro-4-metoksy-6-benzoilopikolinowego (II) o t.t. 107—109°; ester ten pod wpływem hydrolizy kwasowej daje kwas 3,5-dwuchloro-4-hydroksy-6-benzoilopikolinowy, topiący się z rozkładem w temp. ok. 200° na skutek zachodzącej dekarboksylacji (powstaje przy tym 3,5-dwuchloro-4-hydroksy-6-benzoilopirydyna t.t. 264—268° z rozkł.).

Hydroliza alkaliczna estru (II) prowadzi do odpowiedniego kwasu, który również łatwo ulega dekarboksylacji z utworzeniem 3,5-dwuchloro-4-metoksy-6-benzoilo-pirydyny (t.t. 184—185,5°).

Szczegółowy opis wykonanych reakcji będzie ogłoszony w *Rocznikach Chemii*.

Katedra Chemii Organicznej
Politechniki, Warszawa
2.VII.1957.

Tadeusz Jaworski
Wanda Polaczkowa

LITERATURA CYTOWANA

1. McBee E. T., Newcomer J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 946 (1949); McBee E. T., Diveley W. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 385 (1955).
2. Polaczkowa W., Jaworski T., Woliński J., *Roczniki Chem.*, **27**, 488 (1953).

SUMMARY

Contrary to the other similar reactions ^{1,2)} 1,2,3,4-tetrachlorocyclopentadienone dimethyl- or diethylketal gives with benzoyl cyanide (185—190°, 190 hrs or 185—190°, 70 hrs resp.) Me (I, R = Me, m.p. 145—147°) or a Et ester (I, R = Et, m.p. 111—112°) of 3,4,5-trichloro-6-benzoylpicolinic acid. With MeONa these esters form the same Me ester of 3,5-dichloro-4-methoxy-6-benzoylpicolinic acid (II, m.p. 107—109°) which on acid hydrolysis gives 3,5-dichloro-4-hydroxy-6-benzoylpicolinic acid decomposing at 200° with the loss of CO₂ and formation of 3,5-dichloro-6-benzoylpyridine (m.p. 264—268°). Alkaline hydrolysis of ester II leads to the corresponding methoxy acid (decomp. about 200°) which on melting undergoes decarboxylation to 3,5-dichloro-4-methoxy-6-benzoylpyridine (m.p. 184—185,5°).

Department of Organic Chemistry
Institute of Technology, Warszawa