

SYNTEZA DIENOWA UKŁADU PIRYDYNOWEGO. REAKCJE KETALI CZTEROCHLORO CYKLOPENTADIENONU Z CYJANKIEM BENZOILU*

Tadeusz JAWORSKI i Wanda POLACZKOWA

Katedra Chemii Organicznej Politechniki, Warszawa

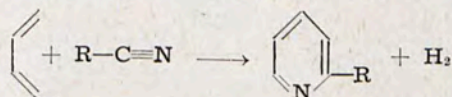
Badano przydatność ketali czterochlorocyklopentadienonu do syntez dienowych układu pirydynowego na przykładach ich reakcji z cyjankiem benzoilu i benzonitrylem jako dienofilami.

Исследовалась применимость кеталей тетрахлорциклопентадиенона к диеновым синтезам пиридиновых систем на примерах их реакций с цианистым бензоилом и бензонитрилом, являющихся диенофилами.

The usefulness of tetrachlorocyclopentadienone ketals in diene synthesis of the pyridine system has been studied on the example of their reactions with benzoyl cyanide and benzonitrile.

Opisane w literaturze syntezy dienowe prowadzące do układu pirydynowego można podzielić na dwie grupy.

1. Syntezy zapoczątkowane w roku 1947 przez Janza i współpr.¹⁾ reakcją butadienu z cyjankiem, opracowywane następnie na przykładach reakcji dienów z nityrlami alifatycznymi i benzonitrylem²⁾. Syntezy te przebiegają w fazie gazowej, w temp. 400—500°, w obecności katalizatorów, z wydajnością nie przekraczającą 20%.

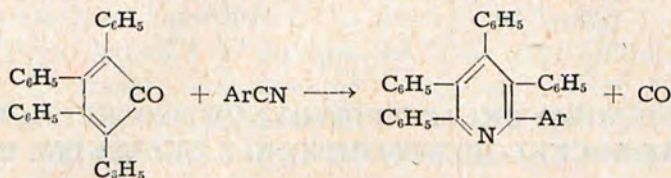


Analogiczny przebieg możnaby przypisać zasygnalizowanym przez Aldera³⁾ (bez podania danych doświadczalnych) reakcjom dienów z cyjanomrówczanem, prowadzącym do homologów kwasu pikolinowego.

2. Syntezy, w których jako dienu używa się czterofenylocyklopentadienonu, przebiegające w fazie ciekłej w temp. 200—300°. Pierwszą te-

* Patr.: *Roczniki Chem.*, 31, 1337 (1957).

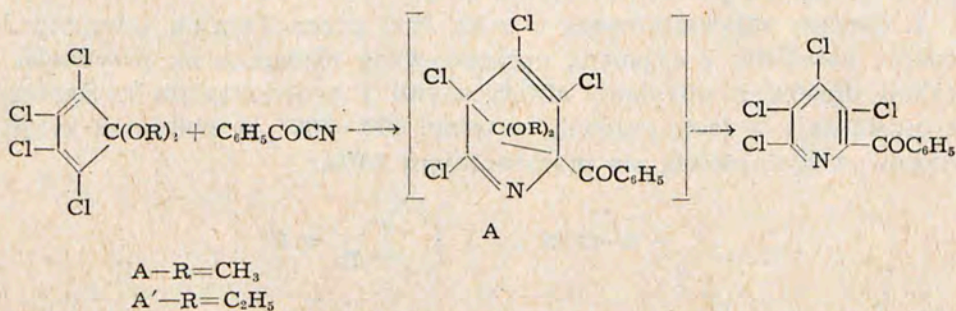
go rodzaju syntezę z benzonitrylem jako dienofilem opisał Dielthe y w r. 1935⁴⁾. Dalsze przykłady podane są w naszych poprzednich pracach⁵⁾. Prowadzą one do pięcioarylowych pochodnych pirydyny, lub czterofenylpirydyloketonów i przebiegają zgodnie ze schematem:



Syntezy obydwu tych grup nie mają praktycznego znaczenia; grupy pierwszej — ze względu na konieczność stosowania destrukcyjnie działającej wysokiej temperatury i związaną z tym małą wydajność, oraz powstawanie produktów ubocznych; grupy drugiej — ponieważ prowadzą do całkowicie lub niemal całkowicie arylowanych pochodnych pirydyny nie użytecznych do dalszych syntez.

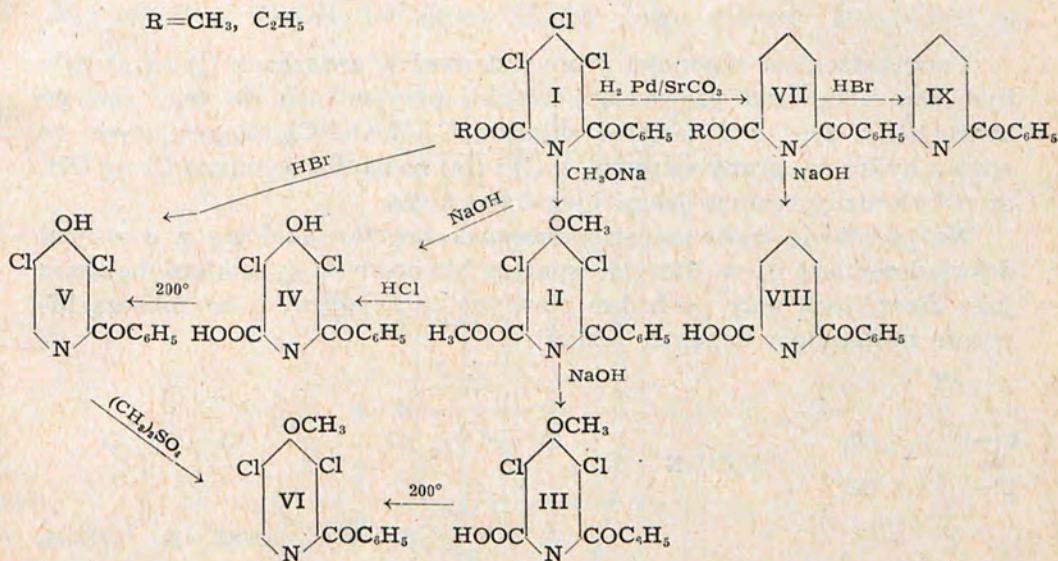
Celem naszej pracy było znalezienie lepszych niż dotychczasowe sposobów otrzymywania pochodnych pirydyny opartych na syntezie dienowej.

Jako dienofilu użyliśmy cyjanku benzoilu, którego wyjątkową aktywność stwierdziliśmy już poprzednio⁵⁾. Używając jako dienu dwumetyloketalu czterochlorocyklopentadienu, przypuszczaliśmy na podstawie analogii do jego reakcji z fenyloacetylenem⁶⁾, że nastąpi aromatyzacja i produktem reakcji będzie 2-benzoilo-3,4,5,6-czterochloropirydyna, a więc związek zawierający 4 atomy chloru w pierścieniu pirydynowym i z tego względu rokujący nadzieje na przydatność do dalszych syntez.



Jakkolwiek w czasie ogrzewania mieszaniny substratów obserwowano wydzielanie się produktów gazowych, to jednak otrzymany produkt (schemat 1:1) miał skład chemiczny C₁₄H₈O₃NCl₃ nie odpowiadający składowi spodziewanego związku (C₁₂H₅ONCl₄). Wydajność reakcji po 235 godz. ogrzewania równomolowych ilości substratów w temp. 188±2° wyniosła 52%. Również reakcja dwumetyloketalu czterochlorocyklopent-

tadienonu z cyjankiem benzoilu nie była zgodna z założonym schematem, przebiegała ona w niższej temp. ($179 \pm 2^\circ$), a produkt uzyskany z wyd. 39% miał skład chemiczny ($C_{15}H_{10}O_3NCl_3$) różny od spodziewanego i od poprzedniego.

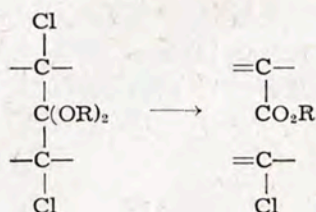


Wobec niezgodności składu chemicznego pomiędzy oczekiwanymi, a otrzymanymi produktami reakcji rozważano inne możliwości rozkładu hipotetycznego adduktu (A), w dalszym ciągu zakładając, że w wyniku reakcji dienowej nastąpiło zamknięcie pierścienia pirydynowego.

Porównanie składu obydwu produktów reakcji (I i Ia) ze składem odpowiednich adduktów (A i A') wykazało różnicę RCl:

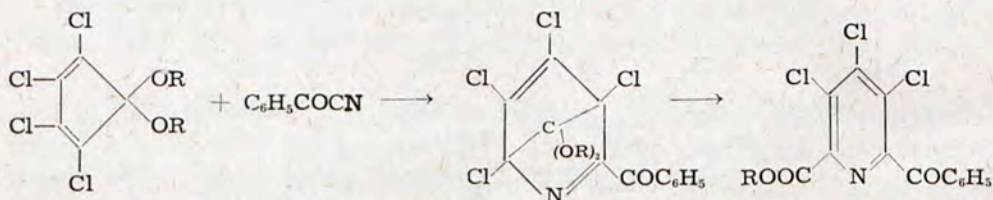
Substrat	Skład		Różnica składu A - I
	adduktu A	produktu I	
dwumetyloketal	$C_{15}H_{11}O_3NCl_4$	$C_{14}H_9O_2NCl_3$	CH ₃ , Cl
dwuetyloketal	$C_{17}H_{15}O_3NCl_4$	$C_{11}H_{10}O_2NCl_3$	C ₂ H ₅ , Cl

Ubytek grupy R w produkcie (I) w stosunku do adduktu A skłaniał do przypuszczenia, że mostek ketalowy adduktu C(OR)₂ przekształcił się w grupę estrową CO₂R, a ubytek Cl konsekwentnie prowadził do wniosku, że na skutek aromatyzacji nastąpiło oderwanie chloru od węgla, z którym związany był centralny atom węgla mostka ketalowego.



Potwierdzeniem obecności grupy estrowej w związkach (I) i (Ia) była hydroliza alkaliczna prowadząca w obu przypadkach do tego samego kwasu (t. t. 200° z dekarb.) o składzie $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_4\text{NCl}_2$ sugerującym, że oprócz hydrolizy grupy estrowej w (I) i (Ia) nastąpiła wymiana Cl na OH, co potwierdziły reakcje jakim ulegał ten kwas.

Na podstawie omówionych przesłanek i przez analogię z dawnymi doświadczeniami⁵⁾, w których syntezy dienowe z cyjankiem benzoilu jako dienofilem, dały pochodne pirydyny, przyjęliśmy jako roboczą hipotezę następujący schemat reakcji:



Słuszności tego schematu dowiodły dalsze doświadczenia. Nie są w nim uwidocznione gazowe produkty reakcji, powstające podczas przekształcania się mostka ketalowego w grupę estrową (ubytek R, Cl). Przeprowadzona próba uchwycenia $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ w gazowych produktach reakcji cyjanku benzoilu z ketalem dwuetylowym czterochlorocyklopentadienonu nie dała pozytywnego rezultatu.

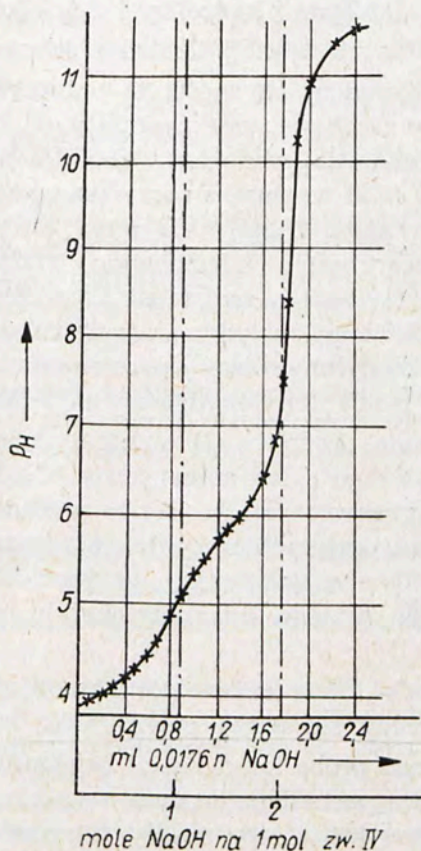
Aromatyzacja hipotetycznego adduktu A w myśl przytoczonego schematu nie jest zjawiskiem odosobnionym. Przypadkiem najbardziej zbliżonym do zaobserwowanego przez nas jest zachodzące pod działaniem kwasu siarkowego przekształcenie adduktu dwumetyloketalu czterochlorocyklopentadienonu z bezwodnikiem maleinowym, w kwas 4,5-dwuchloro-benzeno-1,2,3-trójkarboksylowy⁷⁾; w badanych przez nas reakcjach addukt już w warunkach reakcji ulegał aromatyzacji.

Związki (I) i (Ia) poddane działaniu metanolowego roztworu CH_3ONa dały identyczny produkt reakcji (II) (t. t. 107—109°) o składzie $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NCl}_2$. Pod działaniem metanolanu sodu na ester (Ia) oprócz wymiany jednego z atomów chloru nastąpiła więc jego transestryfikacja.

Rozważając położenie grupy estrowej w związkach (I) i (Ia) oraz w związku (II) można było przypuszczać że znajduje się ona w pozycji 2

lub 5 pierścienia pirydynowego, to jest przy jednym z tych atomów węgla, pomiędzy którymi w pierwotnym addukcie znajdował się mostek ketalowy. Następujące fakty jednoznacznie świadczyły, że zajmuje ona położenie 2.

Po pierwsze — w związkach (I) i (Ia) tylko jeden z atomów chloru był ruchliwy (NaOH, CH_3ONa). Gdyby grupa estrowa znajdowała się



w pozycji 5, atomy chloru zajmowałyby pozycje 2, 3, 4, a więc dwa z nich byłyby ruchliwe.

Po drugie — wszystkie otrzymane pochodne zawierające wolną grupę karboksylową łatwo (200°) ulegały dekarboksylacji, co jest charakterystyczne dla pochodnych kwasu pikolinowego. Kwas (IV) dawał przy tym związek (V) wykazujący własności fenolu (V nie rozpuszczał się w NaHCO_3 był natomiast rozpuszczalny w NaOH).

Wykres potencjometrycznego miareczkowania związku (IV) (rys. 1) potwierdza zarówno obecność 1 grupy karboksylowej oraz 1 grupy hy-

droksylowej o własnościach fenolowych, jak i ciężar cząsteczkowy przypisywany temu związkowi.

Związek (V) charakteryzuje się brakiem ostrej t. t. (264—268°, zaczyna nieco zmieniać się już w temp. o 30° niższej). Wydaje się prawdopodobne, że jest to spowodowane zjawiskiem tautometrii właściwej dla pochodnych γ -hydroksypirydyny. Z siarczanem metylu w środowisku alkalicznym związek (V) daje pochodną metylową (VI). Była ona identyczna z produktem alkalicznej hydrolizy i dekarboksylacji związku (II).

Cykl przeprowadzonych reakcji ilustruje schemat 1.

Jednoznacznym dowodem obecności w opisanych związkach układu pirydynowego było przeprowadzenie produktu (I) w 2-benzoilopirydynę (IX): związek (I) redukowano wodorem wobec Pd/SrCO₃. Reakcja ustała po pochłonięciu ok. 3 moli wodoru, a otrzymany produkt (VII) (t. t. 77—80°) miał oczekiwany skład C₁₄H₁₁O₃N i był estrem (po hydrolizie alkalicznej dawał z siarczanem miedziowym trudno rozpuszczalną sól miedziową). Ester (VII) poddany hydrolizie kwasowej przechodził w produkt identyczny z 2-benzoilopirydyną, co stwierdzono przez przeprowadzenie go w *p*-nitrofenylohydrazon i porównanie tej pochodnej z wzorcowym preparatem, *p*-nitrofenylohydrazonem 2-benzoilopirydyny.

Podczas oczyszczania produktu (I) wyodrębniono pewną ilość związku (X) (t. t. 114°), którego skład sumaryczny (C₁₀H₄O₂Cl₇) i własności estrowe nasuwały przypuszczenie, że jest to produkt przekształcenia dimeru dwumetyloketalu czterochlorocyklopentadienonu. Słuszności tego przypuszczenia dowiedziono wykazując, że produkt ten powstaje również przez ogrzewanie samego dwumetyloketalu czterochlorocyklopentadienonu.

Trzeba jeszcze dodać, iż w czasie kondensacji, obok dwóch omówionych produktów, tworzy się także pewna ilość substancji smolistych.

Wykonana przez nas próba kondensacji benzonitrylu z dwumetyloketalem czterochlorocyklopentadienonu dała wynik negatywny. W wyniku tej reakcji, podczas której wydzielają się produkty gazowe, otrzymaliśmy obok związku (X) jedynie substancje smoliste — niewątpliwie produkty rozkładu przejściowo powstających soli pirydyniowych.

Wydaje się, że dodatni wynik opisanych syntez można przypisać obecności grupy benzoilowej, która w produkcie reakcji osłabia zasadowość azotu⁵⁾ i tym samym zdolność tworzenia soli pirydyniowych. Nietrwałość termiczna tych soli stwierdzona była niejednokrotnie.⁹⁾

Duża ruchliwość chloru w pochodnych pirydyny powstających w reakcji dienowej z ketali czterochlorocyklopentadienonu, wskutek możliwości reakcji wtórnych, ogranicza ich zastosowanie do tego rodzaju syntez dienowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Przygotowanie substratów

Cyjank benzoiłu otrzymano przez hydrolizę 4'-dwumetyloaminoanilu cyjanku benzoiłu⁵⁾.

Dwumetylo- i dwuetyloketal 1,2,3,4-czterochlorocyklopentadienonu otrzymano z sześciochlorocyklopentadienu wg Newcomera i Mc Bee⁷⁾.

Ketal dwumetylowy wykazywał t. wrz. i współczynnik załamania światła identyczne z podanymi przez cytowanych autorów, jednak był ciałem stałym o t. t. 26—27°.

Sześciochlorocyklopentadien otrzymano wg Prinsa⁹⁾ z sześciochloropropenu i *cis*-1,2-dwuchloroetyleny.

Sześciochloropropen otrzymano przez działanie chlorku glinu na symetryczny siedmiochloropropan¹⁰⁾.

Siedmiochloropropan otrzymano przez przyłączenie czterochlorku węgla do trójchloroetyleny wobec chlorku glinu, wg patentu Prinsa¹¹⁾.

Mieszaninę 131 g (1 mol) trójchloroetyleny, 616 g (4 mole) czterochlorku węgla i 18 g handlowego chlorku glinu mieszano w ciągu 250 godz. w temp. 18—20°. W miarę upływu czasu mieszanina stopniowo zabarwiła się aż do barwy ciemnowisniowej. Po wylaniu na lód warstwę organiczną oddzielono i po oddestylowaniu nieprzereagowanych substratów pozostałość destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymano 102,7 g (36%) siedmiochloropropanu. Stosując świeżo sublimowany, dokładnie sproszkowany chlorek glinu, już po 25 godz. mieszania uzyskano wydajność 40%.

Reakcja dwumetyloketalu 1,2,3,4-czterochlorocyklopentadienonu z cyjankiem benzoiłu

Ester metylowy kwasu 3,4,5-trójchloro-6-benzoiłopikolinowego (I)

Mieszaninę 13,2 g (0,05 mola) dwumetyloketalu 1,2,3,4-czterochlorocyklopentadienonu i 6,6 g (0,05 mola) cyjanku benzoiłu ogrzewano 235 godz. na łaźni metalicznej pod chłodnicą powietrzną zabezpieczoną od dostępu wilgoci. Temp. masy reakcyjnej 186—190°. W czasie trwania reakcji obserwowano wydzielanie się produktów gazowych. Ubytek masy wyniósł 3,3 g. Produkt reakcji ekstrahowano eterem naftowym, a następnie metanolem. Z ekstraktu wypadły kryształy produktu (I), które oczyszczono przez kilkakrotną krystalizację z kwasu octowego, oraz mieszaniny alkohol-benzen. Jasnożółte igły trudno rozpuszczalne w eterze naftowym i metanolu, łatwo w benzenie i kwasie octowym; t. t. 145—147°.

Ługi pokrystaliczne obok produktu (I) zawierały produkt (X), który wyodrębniono (2 g) przez frakcjonowaną sublimację (w temp. 140°/10 mm) pozostałości po oddestylowaniu rozpuszczalników i oczyszczono przez krystalizację z metanolu; t. t. 113—114,5°. Z pozostałości po sublimacji otrzymano po krystalizacji jeszcze trochę produktu (I) uzyskując go łącznie 9,04 g (52,5%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_8O_3NCl_3$ — Obliczono: 48,8% C, 2,3% H, 4,1% N, 30,9% Cl; otrzymano: 49,0% C, 2,6% H, 4,3% N, 30,9% Cl.

Przeobrażenie dwumetyloketalu czterochloropentadienu w produkt (X).

5,3 g dwumetyloketalu czterochlorocyklopentadienu ogrzewano 235 godz. w temp. 186—190°. Utworzony produkt (X) uwolniono od nieprzereagowanego ketalu przez przemycie niewielką ilością metanolu i oczyszczono przez sublimację w temp. 140°/10 mm, oraz kilkakrotną krystalizację z metanolu. Bezbarwne płatki (1,8 g) o t. t. 113—114,5°. T. t. nie ulegała depresji po zmieszaniu tego preparatu z produktem (X) wyodrębnionym w poprzednim doświadczeniu.

Produkt (X) ogrzewany 6 godz. z 1%-owym roztworem NaOH przechodził w związek o t. t. 203—205° rozpuszczalny w NaHCO₃.

Reakcja dwuetyloketalu 1,2,3,4-czterochlorocyklopentadienu z cyjankiem benzoilu Ester etylowy kwasu 3,4,5-trójchloro-6-benzoilopikolinowego (Ia)

Mieszanie 14,6 g (0,05 mola) dwuetyloketalu czterochlorocyklopentadienu i 6,6 g (0,05 mola) cyjanku benzoilu ogrzewano 205 godz. na łaźni metalicznej pod chłodnicą powietrzną zabezpieczoną od dostępu wilgoci. Temp. masy reakcyjnej 177—181°. W czasie trwania reakcji obserwowano wydzielanie się produktów gazowych. Całkowity ubytek masy wyniósł 3,6 g. Produkt reakcji poddano ekstrakcji eterem naftowym a następnie metanolem. Z ekstraktów wypadły żółtawe kryształy produktu (Ia), które oczyszczono przez krystalizację z kwasu octowego oraz mieszaniny alkohol-benzen, uzyskując 7,06 g (39,3%) prawie bezbarwnych igieł o t. t. 111—112°.

Obecności produktu ubocznego nie stwierdzono.

Analiza:

Dla wzoru C₁₅H₁₀O₃NCl₃ — Obliczono: 50,2% C, 2,8% H, 3,9% N, 29,6% Cl;
otrzymano: 50,3% C, 2,7% H, 4,1% N, 29,3% Cl.

Ester metylowy kwasu 3,5-dwuchloro-4-metoksy-6-benzoilopikolinowego (II)

W 150 ml metanolu rozpuszczono 0,48 g (0,021 mola) sodu i dodano 6 g (0,017 mola) estru metylowego kwasu 3,4,5-trójchloro-6-benzoilopikolinowego. Mieszanie ogrzewano 0,5 godz. pod chłodnicą zwrotną. Związek wyjściowy uległ całkowitemu rozpuszczeniu i wytrąciło się nieco NaCl. Po dodaniu 100 ml wody oddestylowano ok. 70 ml metanolu. Z ochłodzonego roztworu wypadły bezbarwne igły związku (II) topiące się po krystalizacji z rozcieńczonego metanolu 107—109°. Wydajność 4,3 g (74,4%).

Ester (II) otrzymano również, gdy działania metanolanu sodu w opisanych warunkach poddano produkt (Ia) (z wyd. 89%).

Analiza:

Dla wzoru C₁₅H₁₁O₄NCl₂ — Obliczono: 52,9% C, 3,3% H, 4,1% N, 20,8% Cl;
otrzymano: 52,7% C, 3,4% H, 4,2% N, 20,7% Cl.

Kwas 3,5-dwuchloro-4-hydroksy-6-benzoilopikolinowy (IV)

A. Z estru metylowego kwasu 3,4,5-trójchloro-6-benzoilopikolinowego (I).

0,5 g związku (I) ogrzewano 10 godz. do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z 10 ml 20%-owego roztworu KOH. Po przesączeniu klarowny roztwór zakwaszono rozc. HCl. Wytrącony bezbarwny drobnokrystaliczny kwas (IV) po krystalizacji z rozc. metanolu topił się z dekarboksylacją w temp. ok. 200°. Wydajność prawie ilościowa.

Kwas (IV) otrzymano również przez hydrolizę w tych samych warunkach produktu (Ia).

B. Z estru metylowego kwasu 3,5-dwuchloro-4-metoksy-6-benzoilopikolinowego (II).

1,0 g związku (II) ogrzewano 4 godz. do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z 25 ml stęż. HCl. Po rozcieńczeniu wodą odsączono nierozpuszczalny drobnokrystaliczny kwas (IV) topiący się po krystalizacji z rozc. metanolu ok. 200°. Wydajność 0,87 g (94,5%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_7O_4NCl_2$ — Obliczono: 50,0% C, 2,2% H, 4,5% N, 22,7% Cl;
otrzymano: 49,8% C, 2,4% H, 4,6% N, 22,3% Cl.

3,5-Dwuchloro-4-hydroksy-6-benzoilopirydyna (V)

A. Z estru metylowego kwasu 3,4,5-trójchloro-6-benzoilopikolinowego (I).

2,5 g związku (I) ogrzewano 10 godz. do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z 50 ml stęż. roztworu HBr. Nierozpuszczone smoliste zanieczyszczenia odsączono na gorąco, a przesącz rozcieńczono wodą. Po ochłodzeniu wypadły prawie bezbarwne, drobne kryształki związku (V), igły (z etanolu) o t. t. 264—268° (z rozkł.). Wyd. 1,55 g (80%).

B. Z kwasu 3,5-dwuchloro-4-hydroksy-6-benzoilopikolinowego (IV).

0,5 g związku (IV) poddano sublimacji w temp. 240°/10 mm. Produkt sublimacji po kilkakrotnej krystalizacji z etanolu topił się w temp. 264—268° (z rozkł.) i był identyczny ze związkiem (V) otrzymanym poprzednio. Wydajność 0,34 (78,8%).

Analiza:

Dla wzoru $C_{12}H_7O_2NCl_2$ — Obliczono: 53,7% C, 2,6% H, 5,2% N, 26,4% Cl;
otrzymano: 53,6% C, 2,6% H, 5,2% N, 26,6% Cl.

3,5-Dwuchloro-4-metoksy-6-benzoilopirydyna (VI)

A. Z 3,5-dwuchloro-4-hydroksy-6-benzoilopirydyny (V).

1,0 g związku (V) rozpuszczono w rozc. roztworze NaOH i energicznie wstrząsając dodawano kroplami $(CH_3)_2SO_4$ aż do wystąpienia odczynu obojętnego. Po paru godzinach bezbarwny krystaliczny osad pochodnej metylowej (VI) odsączono i przekrystalizowano z rozc. metanolu; t. t. 184—185,5°; 0,95 g (90,5%).

B. Z estru metylowego kwasu 3,5-dwuchloro-4-metoksy-6-benzoilopikolinowego (II).

0,5 g związku (II) ogrzewano 6 godz. z 10 ml 1%-owego KOH. Po przesączeniu klarowny roztwór zakwaszono HCl, a wytrącony osad poddano sublimacji w temp. ok. 200°/10 mm. Produkt sublimacji krystalizowano z rozc. metanolu, uzyskując 0,3 g (72%) substancji o t. t. 184—185,5° identycznej z poprzednio otrzymanym związkiem (VI).

Analiza:

Dla wzoru $C_{13}H_9O_2NCl_2$ — Obliczono: 55,3% C, 3,2% H, 5,0% N, 25,1% Cl;
otrzymano: 55,2% C, 3,1% H, 5,3% N, 24,8% Cl.

Ester metylowy kwasu 6-benzoilopikolinowego (VII)

3,40 g produktu (I) zawieszono w 100 ml metanolu poddano redukcji wodorem w temp. pokojowej wobec 3,5 g 2% Pd/SrCO₃. Po 7 godz. objętość pobranego wodoru wynosiła 3 mole w przeliczeniu na 1 mol produktu (I). Pochłanianie wodoru ustało, a początkowo nierozpuszczalny związek wyjściowy rozpuścił się całkowicie. Po odsączeniu katalizatora, przemyciu go metanolem i niewielką ilością wody dodano ok. 100 ml wody, oddestylowano metanol i oleistą pozostałość ekstrahowano benzenem. Z wyciągu benzenowego po oddestylowaniu rozpuszczalnika wyodrębniono przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem związek (VII); jasno-żółty olej o t. wrz. 229—232°/26 mm; 1,86 g (78,1%).

Olej (VII) po rozpuszczeniu w metanolu i ochłodzeniu w stałym CO₂ krystalizował w postaci bezbarwnych płatków o t. t. 77—80°. W warstwie wodnej (po ekstrakcji benzenem) znaleziono 94% całkowitej ilości chloru znajdującego się w związku wyjściowym.

Analiza:

Dla wzoru $C_{14}H_{11}O_3N$ — Obliczono: 69,7% C, 4,6% H, 5,8% N;
otrzymano: 69,7% C, 4,6% H, 5,9% N.

1 g estru (VII) ogrzewano 8 godz. do wrzenia z 10 ml 10%-owego roztworu KOH. Po odsączeniu niewielkiej ilości ciemnego oleju warstwę wodną ekstrahowano benzenem i zakwaszono HCl. Wytrącony olej po przepłukaniu wodą rozpuszczono w roztworze NaHCO₃ i dodano nadmiar nasyconego roztworu CuSO₄; wytrącony seledynowy osad soli miedziowej przemyto rozc. H₂SO₄, wodą i niewielką ilością metanolu.

Analiza:

Dla wzoru $C_{26}H_{16}O_6N_2Cu$ — Obliczono: 5,4% N, 12,3% Cu;
otrzymano: 5,6% N, 12,1% Cu.

2-Benzoilopirydyna (IX)

0,3 g estru (VII) ogrzewano 5 godz. z 3 ml stęż. roztworu HBr. Po rozcieńczeniu 10 ml wody ciemny roztwór ekstrahowano benzenem. Wyciąg benzenowy odrzucono, a roztwór wodny po zakwaszeniu ekstrahowano benzenem. Po odpędzeniu rozpuszczalnika wyodrębniono przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem 0,1 g żółtawego oleju, który po ogrzewaniu z alkoholowym roztworem p-nitrofenylohydrazyny dał osad; złote igły (z etanolu) o t. t. 197—198°¹²).

Analiza:

Dla wzoru $C_{15}H_{13}O_2N_4$ — Obliczono: 17,6% N,
otrzymano: 17,6% N.

Domieszka syntetycznego p-nitrofenylohydrazonu 2-benzoilopirydyny nie wywołała depresji t. t.

Otrzymano 7.VII.1959.

(w ostatecznej redakcji 2.I.1960).

LITERATURA CYTOWANA

1. Hawkins P. J., Janz G. J., *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1479, 1485.
2. Janz G. J., i in., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1790 (1952); *ibid.*, **75**, 1910, 5389 (1953); *ibid.*, **76**, 6377 (1954); *ibid.*, **77**, 3014, 3143 (1955).
3. Neuere Methoden der Präparativen Organischen Chemie, Berlin 1943, str. 354—357.
4. Dielthey W., Schammer W., Höschen W., Dierichs H., *Ber.*, **68**, 1162 (1935).
5. Polaczkowa W., Woliński J., Jaworski T., *Roczniki Chem.*, **26**, 407 (1952); *ibid.*, **27**, 468 (1953).
6. Mc Bee E. T., Dieveley W. R., Burch J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 385 (1955).
7. Newcomer J. S., Mc Bee E. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 946 (1949).
8. Wibault J. P., i in., *Rec. trav. chim.*, **54**, 807 (1935); *ibid.*, **58**, 885 (1939); Mc Elvain S. M., Goese M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2227 (1943).
9. Prins H. J., *Rec. trav. chim.*, **65**, 445 (1946).
10. Prins H. J., *Rec. trav. chim.*, **54**, 249 (1935).
11. Prins H. J., pat. niem. 261689; *J. prakt. Chem.*, (2), 89, 417.
12. Huntress E. H., Walter H. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3702 (1948).

**DIENE SYNTHESIS OF PYRIDINE RING. REACTIONS OF
TETRACHLOROCYCLOPENTADIENONE KETALS WITH BENZOYL
CYANIDE**

by T. JAWORSKI and W. POLACZKOWA

Department of Organic Chemistry, Institute of Technology, Warszawa

The reaction of tetrachlorocyclopentadienone dimethyl- or diethylketal with benzoyl cyanide gives 3,4,5-trichloro-6-benzoylpicolinic acid methyl or ethyl ester respectively. This proves that the aromatization of the hypothetic adduct A causes the rearrangement of the ketal bridge to the carboalkoxy group. The location of the carboxylic group in α -position of the pyridine ring was deduced from the reactivity of only one Cl atom in the trichloro compound obtained, and from the easy decarboxylation of all its derivatives with free carboxyl groups.

In order to confirm the structure of compounds (I) and (Ia) some of their derivatives were prepared: methyl 3,5-dichloro-4-methoxy-6-benzoylpicolinate (II, m.p. 107—109°), 3,5-dichloro-4-hydroxy-6-benzoylpicolinic acid (IV, m.p. 200° (dec.)) and the decarboxylation products of these acids: 3,5-dichloro-4-methoxy-6-benzoylpyridine (VI, m.p. 184—185.5°) and 3,5-dichloro-4-hydroxy-6-benzoylpyridine (V, m.p. 264—268° dec.). Catalytic hydrogenation of (I) led to an ester, which after hydrolysis and decarboxylation gave 2-benzoylpyridine identified by the

melting points of its *p*-nitrophenylhydrazone and of that obtained from the standard preparation.

The formation of pyridine derivatives in the reaction of tetrachlorocyclopentadienone ketals with benzoyl cyanide is ascribed to the reduced basicity of the N atom in the pyridine ring in the presence of the α -benzoyl group, which impedes the formation of pyridinium salts with a reactive γ -Cl atom of the second molecule.

In the unsuccessful experiments with benzonitrile the phenyl in α -position of the pyridine ring, giving a similar but weaker effect, does not apparently hinder pyridinium salt formation, and this salt resinifies in the reaction conditions.