

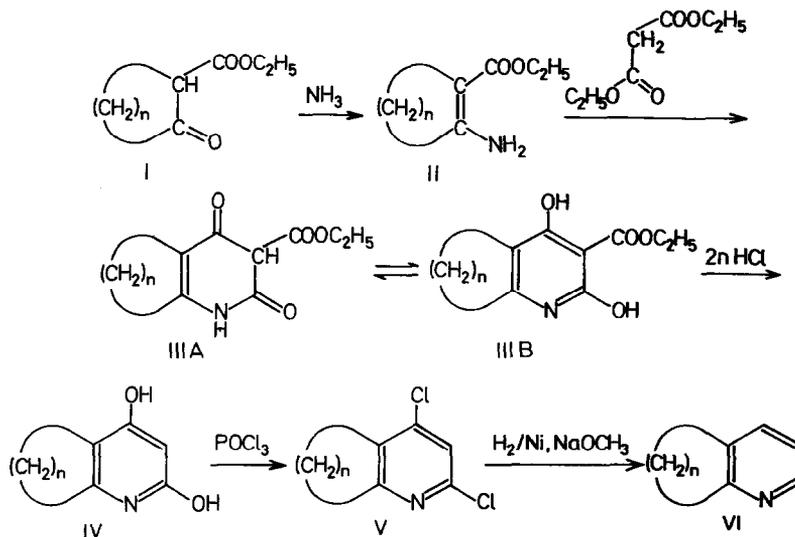
EINE BEQUEME SYNTHESE VON 2,3-CYCLOALKENOPYRIDINEN

E. Breitmaier und E. Bayer

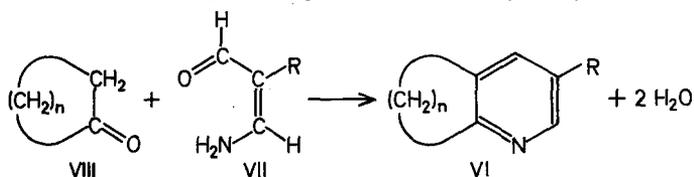
Chemisches Institut der Universität Tübingen, Germany

(Received in Germany 12 June 1970; received in UK for publication 9 July 1970)

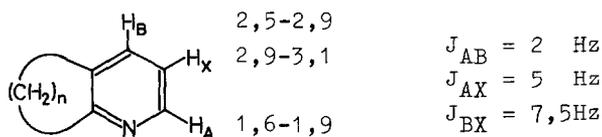
Einige 2,3-Cycloalkenopyridine (VI, n=3,4) wurden aus Steinkohlenteer isoliert¹⁾. Die Methoden zu ihrer Darstellung ergeben meist geringe Ausbeuten oder erfordern viele Syntheseschritte. Zum Beispiel wurde 2,3-Cyclohexenopyridin (VI, n=4) mit 35 % Ausbeute durch katalytische Dehydrierung von Dekahydrochinolin erhalten²⁾. Dagegen ergab die katalytische Hydrierung von Chinolin nur 4 % 2,3-Cyclohexenopyridin (VI, n=4) neben 96 % 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin³⁾. 2,3-Cycloalkenopyridine (VI, n=3,4,5,13) wurden aus Cycloalkanon-2-carbonsäureäthylestern (I) in fünfstufiger Synthese erhalten⁴⁻⁷⁾:



Die Cyclokokondensation von 3-Aminoacroleinen (VII) mit Carbonylverbindungen der Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ erschließt eine neue Pyridinsynthese^{8,9}). Wie die Tabelle zeigt, lassen sich 2,3-Cycloalkenopyridine (VI) nach dieser einstufigen Synthese bequem mit Ausbeuten zwischen 30 und 60% durch Kondensation von 3-Aminoacroleinen (VII) und Cycloalkanonen (VIII) darstellen:



Die so erhaltenen 2,3-Cycloalkenopyridine (VI) sind in der Tabelle durch ihre Siedepunkte sowie die Schmelzpunkte und Elementaranalysen ihrer Pikrate charakterisiert. Ferner läßt sich der Pyridinring sehr leicht durch die chemischen Verschiebungen (τ) und Kopplungskonstanten (J) der Pyridinprotonen (H_A, H_B, H_X) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachweisen¹⁰):



Allgemeine Arbeitsvorschrift

0,1 Mol 3-Aminoacrolein^{11,12}) (VII, $R=\text{H}, \text{CH}_3$) und 0,12 Mol Cycloalkanon (VIII, $n=3,4,5,6$) werden vermischt. Nach Zugabe des Katalysators, 5 ml Triäthylamin und 0,1 g Piperidiniumacetat, wird die Mischung 24 Std. in einem Ölbad bei 120°C unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Das rotbraune ölige Reaktionsgemisch wird dann im Vakuum über eine 50 cm Mikrodrehbandkolonne (900 u/min) fraktioniert.

2,3-CYCLOALKENOPYRIDINE AUS 3-AMINOACROLEINEN UND CYCLOALKANONEN

REAKTANTEN	-PYRIDIN	AUSB. SDP. %	SDP. °C (Torr)	SCHMP. °C	P I K R A T	
					ELEMENTARANALYSE %gef. (%ber.)	
3-Aminoacrolein Cyclopentanon	2,3-Cyclopenteno- (VI, n=3, R=H)	35	87-88 (11)	181-182	C 48,42 (48,30) H 3,38 (3,45) N 16,11 (16,07)	
3-Aminoacrolein Cyclohexanon	2,3-Cyclohexeno- (VI, n=4, R=H)	40	91-92 (11)	158-159	C 50,02 (49,75) H 3,75 (3,87) N 15,35 (15,46)	
3-Aminoacrolein Cycloheptanon	2,3-Cyclohepteno- (VI, n=5, R=H)	55	97-98 (11)	138-139	C 51,23 (51,10) H 4,25 (4,26) N 14,82 (14,87)	
3-Aminoacrolein Cyclooctanon	2,3-Cycloocteno- (VI, n=6, R=H)	50	59-60 (0,2)	150-151	C 52,05 (52,30) H 4,69 (4,62) N 14,35 (14,35)	
2-Methyl- 3-aminoacrolein Cyclopentanon	2,3-Cyclopenteno- 5-methyl- (VI, n=3, R=CH ₃)	40	94-95 (11)	203-204	C 49,60 (49,75) H 4,24 (3,87) N 15,26 (15,46)	
2-Methyl- 3-aminoacrolein Cyclohexanon	2,3-Cyclohexeno- 5-methyl- (VI, n=4, R=CH ₃)	60	46-47 (0,05)	182-183	C 51,48 (51,10) H 4,64 (4,26) N 14,88 (14,87)	
2-Methyl- 3-aminoacrolein Cycloheptanon	2,3-Cyclohepteno- 5-methyl- (VI, n=5, R=CH ₃)	60	55-56 (0,05)	162-163	C 52,25 (52,30) H 4,56 (4,62) N 14,28 (14,35)	
2-Methyl- 3-aminoacrolein Cyclooctanon	2,3-Cycloocteno- 5-methyl- (VI, n=6, R=CH ₃)	55	73-75 (0,05)	160-161	C 53,46 (53,48) H 5,24 (4,95) N 14,16 (13,86)	

- 1) P. Arnall
J. Chem. Soc. (London) 1954 , 4040
- 2) M. Ehrenstein und W. Bunge
Ber. deutsch. chem. Ges. 67 , 1715 (1934)
- 3) J. Tröger
J. präp. Chem. (2) 112 , 221, 243 (1926)
- 4) J. v. Braun und G. Lemke
Liebigs Ann. Chem. 478 , 182 (1930)
- 5) V. Prelog und W. Hinden
Helv. Chim. Acta 27 , 1854 (1944)
- 6) V. Prelog und U. Geyer
Helv. Chim. Acta 28 , 1677 (1945)
- 7) V. Prelog und S. Szpilvogel
Helv. Chim. Acta 28 , 1684 (1945)
- 8) E. Breitmaier und E. Bayer
Angew. Chem. 81 , 785 (1969) und
Angew. Chem. Int. Ed. 8 , 765 (1969)
- 9) E. Breitmaier, S. Gassenmann und E. Bayer
Tetrahedron 1970 , im Druck
- 10) H. Suhr
Anwendungen der Kernmagnetischen Resonanz in der
Organischen Chemie, Springer Verlag (1966), S. 231
- 11) A.P. Skoldinow, T.V. Protopowa und V.T. Klimko
USSR- Pat. 136351 (1961) und
Chem. Abstr. 56 , 3359 (1962)
- 12) R. Ruegg, H. Lindlar, M. Montavon, G. Savey, S.T. Schaeren,
U. Schwieter und O. Isler
Helv. Chim. Acta 42 , 851 (1959)