

Fungizide Pyridinderivate, 2. Mitt.: Derivatisierung von α -Trichlormethyl-3-pyridinmethanol

Fritz Sauter*, Peter Stanetty, Josef Schulner, Wilhelm Sittenthaler und Ulrich Jordis

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Wien, A-1060 Wien, Österreich

Fungicidal Pyridine Derivatives, II. Derivates of α -trichloromethyl-3-pyridinemethanol

Summary. The antifungal lead structure α -trichloromethyl-3-pyridinemethanol (**1 a**) was modified and esters, (thio-)carbamates, and sulfonates as well as other derivatives incorporating the pyridyl-carbinol structure were prepared. The optical resolution as well as the N-oxidation of **1 a** are described.

Keywords. Fungicides; Pyridinemethanols.

Einleitung

Nach Auffinden der antifungalen Leadstruktur **1 a** [1] mit Wirkung gegen u. a. Gerstenmehltau, Bohnenrost, Weizensteinbrand und Schneeschimmel war es Ziel der hier beschriebenen Arbeiten durch

- einen Wirkungsvergleich der optischen Antipoden von **1 a**,
- Synthese des zu **1 a** isomeren 4-Pyridyl-Produktes,
- Erfassung der Grenzen der Wirksamkeit durch Synthese von variierten Grundstrukturen,

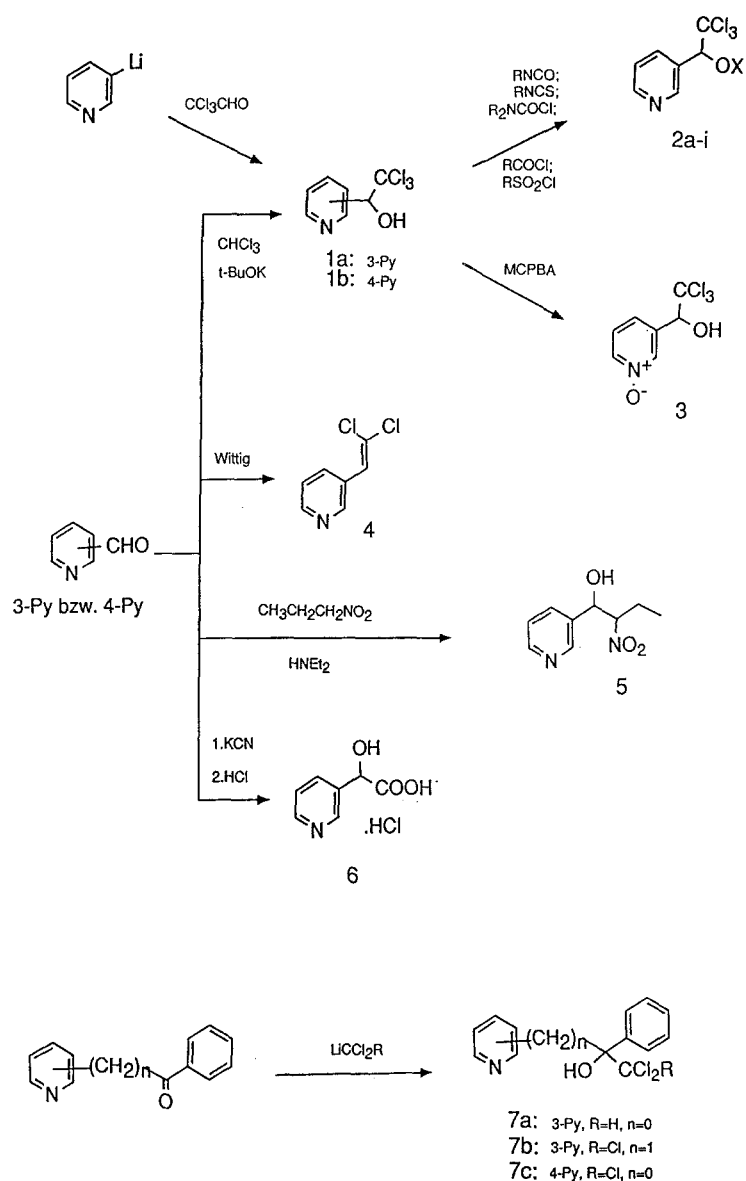
weitere Struktur-Wirkungsbeziehungen zu erfassen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Razemattrennung von **1 a** erfolgte über Salzbildung mit (+)-Campher-10-sulfonsäure-hydrat. Dabei zeigte sich, daß bereits beim Versuch, (–) **1 a** aus dem Camphersulfonat durch Verteilung zwischen gesättigter Natriumbicarbonatlösung ($pH=8.5$) und Methylenchlorid zu isolieren, vollständige Razemisierung eintrat. Die Isolierung von (–) **1 a** gelang jedoch durch Extraktion bei pH 4.4.

1 a wurde alternativ auch durch Umsetzung von 3-Pyridyllithium mit Chloral in 48% Ausbeute dargestellt.

Die Carbamate **2 a–2 d** wurden durch Umsetzung mit Isocyanaten oder Carbamoylchloriden erhalten, wobei die Reaktion von **1 a** mit Methylisocyanat bzw. Allylisothiocyanat nur nach Zugabe von Triethylamin in befriedigender Weise erfolgte; im letzten Fall wurden die besten Ausbeuten bei Verwendung von Reagens-Überschuß als Lösungsmittel erzielt.



Als weitere Strukturvarianten wurden auch das N-Oxid **3** (*MCPBA*), das Dichlorvinyl-Produkt **4** (Wittig-Reaktion) und die Nitroverbindung **5** (Nitroalkan-Addition) hergestellt.

Die Strukturen **7a** und **7c** haben mit **1a** die Pyridylcarbinolstruktur gemeinsam; in **7b** wird dieses Strukturelement durch eine Methylengruppe vom Pyridinkern getrennt. Die Synthese der Verbindungen **7** erfolgte durch Addition von Di- bzw. Trichlormethylithium an die entsprechenden Carbonylverbindungen bei Temperaturen um -100°C .

Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler Heitzschmikroskop, nicht korr.; Elementaranalysen: Mikroanalyt. Lab. am Inst. f. Physik. Chemie der Universität Wien unter Leitung von Herrn Dr. J. Zak. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Perkin

Elmer R12A (60 MHz). Dünnschichtchromatographie: Kieselgel GF WOELM, Laufmittel: Benzol/Ethanol 80 : 20.

α -Trichlormethyl-3-pyridinmethanol (1 a) (Alternativmethode zur Herstellung nach [1])

Zu einer Lösung von 101 ml *n*-Butyllithium (15% in Hexan) in 60 ml absolutem Ether wurde bei -70°C innerhalb von 35 min unter N_2 eine durch Trockeneis gekühlte Lösung von 16.0 g (0.10 mol) 3-Brompyridin in 25 ml Ether bei leicht exothermer Reaktion zugetropft und das gelbliche Reaktionsgemisch 30 min bei -70°C gerührt. Anschließend wurde bei -70°C innerhalb 0.5 h eine gekühlte Lösung von 14.75 g (0.10 mol) wasserfreiem Chloral in 80 ml Ether zugetropft und 0.5 h bei dieser Temperatur weitergerührt. Nach kurzem Erwärmen auf 0°C wurden bei -30°C 40 ml Wasser und 60 ml 2 N H_2SO_4 zugesetzt. Die organische Phase wurde nochmals mit 2 N H_2SO_4 ausgeschüttelt, die wäßrigen Phasen mit festem NaHCO_3 neutralisiert und mit Ethylacetat (3×90 ml) extrahiert. Waschen mit 150 ml Wasser, Trocknen über MgSO_4 und Filtration über 10 g Kieselgel ergab nach Eindampfen im Feinvakuum 10.75 g (48%) **1 a**, welches mit dem nach [1] hergestellten Produkt identisch war.

α -Trichlormethyl-4-pyridinmethanol (1 b)

Herstellung analog der Synthese von **1 a** [1] aus 4-Pyridinaldehyd und Chloroform in 13% Ausbeute. Farblose Kristalle, Schmp.: $121 - 123^{\circ}\text{C}$ (aus Methanol). $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}$ (226.49) Ber.: C 37.12, H 2.67, N 6.18. Gef.: C 37.38, H 2.68, N 6.24.

Razemattrennung von 1 a

20.0 g (88.3 mmol) **1 a** [1] und 11.05 g (44.1 mmol) (+)-Campher-10-sulfonsäure-monohydrat wurden in der Reibschale verrieben und am Wasserbad mit 40 ml Essigsäureethylester versetzt. Unter Rühren kam es zur Auflösung, kurz darauf setzte Kristallisation ein. Das Reaktionsgemisch wurde noch warm filtriert und der Niederschlag mit heißem Essigsäureethylester (4×25 ml) und anschließend mit Ether (2×40 ml) gewaschen: 17.77 g (88%) farblose Kristalle des (+)-Campher-10-sulfonsäuresalzes, welches dreimal aus absol. Ethanol umkristallisiert wurde. Hierbei blieb sowohl der Schmp. des Salzes ($181.5 - 182.5^{\circ}\text{C}$) als auch dessen Drehwert ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11.1^{\circ}$, $c = 30$ in H_2O) ab dem ersten Mal Umkristallisieren konstant: $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$ (458.79). Ber.: C 45.51, H 4.83, N 3.05. Gef.: C 44.61, H 4.90, N 3.04.

Eine Lösung des Salzes (2.5 g, 5.4 mmol) in 70 ml Wasser wurde tropfenweise mit 0.5 M Phosphatpuffer (pH 5.8) versetzt und der pH -Wert mittels einer Glaselektrode gemessen. Bei pH 4.2 begann die Ausscheidung der Base in kristalliner Form. Nach Erhöhung des pH -Wertes auf 4.4 wurde die ausgefallene Base mit Methylenchlorid (3×40 ml) extrahiert, der Extrakt getrocknet (CaCl_2) und eingedampft: 1.12 g (91%) farblose Kristalle von (–)-**1 a**, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -3.2^{\circ}$, $c = 11.2$ in absol. Ethanol.

Durch Aufarbeiten (Waschen mit Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 , Eindampfen und Umkristallisieren aus Methanol) des Filtrats der Salzfällung wurde (+)-**1 a** mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +4.9^{\circ}$, $c = 20$ in absol. Ethanol erhalten.

N-Methyl-carbaminsäure-1-(3-pyridyl)-2,2,2-trichlor-ethylester (2 a)

Eine Lösung von 10.0 g (44 mmol) **1 a**, 3.8 g (67 mmol) Methylisocyanat in 120 ml absolutem Dioxan und 5 ml Triethylamin wurde in einem gasdicht verschlossenen Kolben am Wasserbad 60 h bei 55°C erwärmt. Das nach Abkühlen und Einengen der Lösung ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert: farblose Kristalle, DC: R_f 0.47.

N,N-Dimethyl-carbaminsäure-1-(3-pyridyl)-2,2,2-trichlor-ethylester (2 b)

Zu einer Lösung von 10.0 g (44 mmol) **1 a** und 4.1 ml (44.6 mmol) Dimethylcarbamoylchlorid in 70 ml absol. Dioxan wurde bei Raumtemperatur 0.91 N Kalium-*t*-butylat in *t*-Butanol (50 ml, 45.5 mmol)

zugetropft und weitere 5 h bei 30–50 °C gerührt. Nach Verteilen zwischen 1 *N*-HCl und Ether (je 250 ml) wurde die HCl-Phase mit Ether (2 × 250 ml) extrahiert und die vereinten Etherphasen mit 1 *N*-HCl (100 ml) rückgeschüttelt. Die vereinten HCl-Phasen wurden mit NaHCO₃ neutralisiert (*pH* 6.5–7) und mit Ether (2 × 250 ml) extrahiert. Trocknung (Na₂SO₄) und Eindampfen im Vakuum ergab nach Umkristallisieren aus Methanol/Wasser das Produkt in Form farbloser Kristalle.

¹H-NMR (CDCl₃, *TMS*): δ (ppm) = 2.94 (3 H, s), 3.07 (3 H, s), 6.32 (1 H, s), 7.32 (1 H, q), 7.93 (1 H, d), 8.62 (1 H, d), 8.82 (1 H, s).

N-Phenyl-carbaminsäure-1-(3-pyridyl)-2,2,2-trichlor-ethylester (**2c**)

Zu einer Lösung von 10.0 g (44 mmol) **1a** in 120 ml absol. Dioxan wurde innerhalb 1 h eine Lösung von 5.3 g (45 mmol) Phenylisocyanat in 20 ml absol. Dioxan getropft. Nach 16 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch zwischen Wasser und Methylenchlorid verteilt und die gesammelten organischen Phasen im Vakuum eingengt. Zweimaliges Umkristallisieren aus Chloroform ergab farblose Kristalle. DC: *R_f* 0.58.

N-Allyl-thiocarbaminsäure-1-(3-pyridyl)-2,2,2-trichlor-ethylester (**2d**)

Zu einer farblosen Lösung von 6.0 g (27 mmol) **1a** in 62 g Allylisothiocyanat wurden 5 ml Triethylamin zugegeben und 50 h bei Raumtemp. gerührt. Druch Abkühlen und Einengen wurde das Produkt kristallin erhalten und aus Chloroform umkristallisiert: farblose Kristalle, DC: *R_f* 0.60.

Essigsäure-[1-(3-pyridyl)-2,2,2-trichlor-ethyl]-ester (**2e**)

Eine Lösung von 10.0 g (44 mmol) **1a** in 50 ml Acetanhydrid wurde nach Zugabe von 2.0 g Natriumacetat 10 min am Wasserbad erwärmt und nach Stehen über Nacht im Vakuum eingengt. Verteilung zwischen Natriumbicarbonatlösung und Methylenchlorid ergab nach Einengen der mit Natriumsulfat getrockneten organischen Phase und Umkristallisieren aus Petrolether das Produkt in Form von farblosen Kristallen. DC: *R_f* 0.61.

Hexadecansäure-[1-(3-pyridyl)-2,2,2-trichlor-ethyl]-ester (**2f**)

Zu einer Lösung von 9.6 g (43 mmol) **1a**, 13.0 g (130 mmol) Triethylamin und 0.5 g (4 mmol) 4-Dimethylaminopyridin in Chloroform (120 ml) wurde 27.4 g (90 mmol) frisch destilliertes Palmitinsäurechlorid getropft. Nach 4 h Rückflußkochen wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase getrocknet (Na₂SO₄), über 15 g Kieselgel filtriert und eingedampft. Flash-Chromatographie an 100 g Kieselgel (Woelm, Korngröße 0.032–0.063 mm) mittels Methylenchlorid/Aceton 99:1 ergab das Produkt als wachsartig erstarrendes Öl.

IR (*v*_{max}): 2920, 2850, 1760, 1590, 1575, 1460, 1425, 1135, 1110, 770, 710 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃, *TMS*): δ (ppm) = 0.87 (3 H, t), 1.26 (28 H, m), 1.6–2.7 (4 H, m), 6.43 (1 H, s), 7.36 (1 H, dd), 7.98 (1 H, m), 8.78 (1 H, dd), 8.90 (1 H, d).

Octadecansäure-[1-(3-pyridyl)-2,2,2-trichlor-ethyl]-ester (**2g**)

Herstellung analog **2g** mit Stearoylchlorid. ¹H-NMR (CDCl₃, *TMS*): δ (ppm) = 0.87 (3 H, m), 1.25 (24 H, m), 1.5–2.65 (4 H, m), 6.45 (1 H, s), 7.36 (1 H, dd), 7.98 (1 H, m), 8.78 (1 H, dd), 8.90 (1 H, d).

Methansulfonsäure-1-(3-pyridyl)-2,2,2-trichlor-ethylester (**2h**)

Zu einer Lösung von 25.0 g (0.11 mol) **1a** in 140 ml absolutem Pyridin wurden bei 0 °C unter Rühren innerhalb 1.5 h 19.0 g (0.166 mol) Methansulfonylchlorid zugetropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtem-

peratur wurde die Reaktionslösung in Methylenchlorid aufgenommen, mit gesättigter Natriumbicarbonatlösung extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und der Eindampfrückstand aus Chloroform umkristallisiert: farblose Kristalle, DC: R_f 0.51.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 2.95 (3 H, s, CH_3), 5.93 (1 H, s, CH), 7.28 (1 H, m, H-5), 7.95 (1 H, m, H-4), 8.70 (2 H, m, H-2 und H-6).

4-Methylbenzolsulfonsäure-1-(3-pyridyl)-2,2,2-trichlorethylester (2i)

Analog **2h**, jedoch Reaktion 48 h im Kühlschrank, einen Tag bei Raumtemperatur und einen Tag bei 50°. Nach Umkristallisieren aus Benzol farblose Kristalle. DC: R_f 0.57.

***α*-Trichlormethyl-3-pyridinmethanol-N-oxid (3)**

Zu einer Lösung von 11.3 g (50 mmol) **1a** in 150 ml absolutem Chloroform wurden bei 0–3 °C portionsweise 15.0 g (74 mmol) 85% 3-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) zugegeben und noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen wurde mit 300 ml Ether digeriert und das kristalline Produkt aus Tetrahydrofuran umkristallisiert: 9.09 g (75%) farblose Kristalle, Schmp.: 170–172 °C. $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (242.49). Ber.: C 34.67, H 2.49, N 5.78. Gef.: C 34.83, H 2.46, N 5.78.

3-(2,2-Dichlorvinyl)-pyridin (4)

Eine Suspension von Dichlormethyltriphenylphosphoran in *n*-Heptan, hergestellt gemäß Lit. [2] aus 65.5 g (0.25 mol) Triphenylphosphin und 29.8 g (0.25 mol) Chloroform, wurde unter Rühren bei 15–20 °C und ca. 1 Torr auf ca. 300 ml eingengt und anschließend unter Stickstoff 26.8 g (0.25 mol) 3-Pyridinaldehyd derart zugetropft, daß die Temperatur nicht über 0 °C anstieg. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Eiskühlung und weitere 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Stehen über Nacht

Tabelle 1. Hergestellte Verbindungen **2**

Nr.	R	Schmp. (°C)	Ausb. (%)	Formel Molmasse	ber. C gef.	H	N
2a	CONHMe	140–141	87	$\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$ 283.54	38.13 38.41	3.20 3.33	9.88 9.80
2b	CONMe ₂	100–103	66	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_2$ 297.57	40.36 40.71	3.73 3.79	9.41 9.35
2c	CONHC ₆ H ₅	145–147	66	$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{O}_3$ 345.62	48.65 49.21	3.21 3.25	8.11 8.27
2d	CSNHCH ₂ CH=CH ₂	147–148.5	86	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{OS}$ 325.65	40.57 40.72	3.41 3.34	8.60 8.53
2e	COCH ₃	86–87	74	$\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_2$ 268.53	40.26 40.43	3.00 2.96	5.22 5.28
2f	CO- <i>n</i> -C ₁₅ H ₃₁	38–41	55	$\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ 464.91	59.42 60.29	7.81 8.00	3.01 3.04
2g	CO- <i>n</i> -C ₁₇ H ₃₅	Öl	49	$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ 492.95	60.91 61.45	8.18 8.41	2.84 2.73
2h	SO ₂ Me	117–119	92	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{S}$ 304.58	31.55 31.51	2.65 2.57	4.60 4.64
2i	SO ₂ C ₄ H ₄ -4-Me	175–177	74	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{S}$ 380.68	44.17 44.12	3.13 3.09	3.68 3.60

Tabelle 2. Fraktionen bei der Destillation des Produktes 4

Fraktion	Menge (g)	K.p. (°C)	Druck (Torr)	n_D^{20}
1	1.75	63.5–65	0.5	1.5841
2	13.7	65–67	0.5	1.5976
3 ^a	11.91	53.5	0.3	1.5978

^a Redestillation der Fraktion 2

wurde vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid abgesaugt, der Niederschlag mit Ether (3 × 200 ml) gewaschen und die vereinigten Filtrate zur Entfernung des nicht umgesetzten 3-Pyridinaldehyds mit 40% NaHSO₃-Lösung (3 × 150 ml) extrahiert. Die Etherphase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und unter Stickstoff destilliert. Es wurden 3 Fraktionen erhalten (Tabelle 2).

Gaschromatographische Reinheitsprüfung (6 m gepackte Säule, SP 1000) zeigte bei Fraktion 1 3-Pyridinaldehyd als Verunreinigung, Fraktion 2 war 99.3% rein, bei Fraktion 3 war keinerlei Verunreinigung festzustellen.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ (ppm) = 6.82 (1 H, s), 7.27 (1 H, m), 7.95 (1 H, m), 8.52 (1 H, m), 8.68 (1 H, d).

C₇H₅Cl₂N (174.03). Ber.: C 48.31, H 2.9, N 8.05. Gef.: C 48.03, H 3.00, N 8.09.

2-Nitro-1-(3-pyridyl)-butanol (5)

12.3 g (115 mmol) **1a** und 11.23 g (126 mmol) 1-Nitropropan wurden mit je 2 Tropfen Diethylamin und Benzylamin 12 h bei 95–100 °C gerührt. Die nach mehrwöchigem Stehen im Tiefkühlschrank ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert: 3.44 g (15%) farblose Kristalle, Schmp.: 95–98 °C. In der Mutterlauge konnten neben **5** (R_f = 0.27) vier weitere Nebenprodukte dünnenschichtchromatographisch (CHCl₃/Me₂CO/AcOH 70 : 28 : 2) nachgewiesen werden.

C₉H₁₂N₂O₃ (196.21). Ber.: C 55.09, H 6.16, N 14.28. Gef.: C 54.89, H 6.09, N 14.23.

¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ (ppm) = 0.85 (3 H, t), 1.60 (2 H, m), 4.61 (1 H, m), 5.08 (1 H, d), 8.00 (1 H, b), 7.36 (1 H, m), 7.80 (1 H, m), 8.42 (2 H, m).

Pyridin-3-glycolsäure Hydrochlorid (6)

Zu einer Lösung von 10.7 g (0.1 mol) 3-Pyridinaldehyd in 52.5 ml 2 N HCl wurde bei –4 °C unter Rühren innerhalb von 20 min 50 ml 20% KCN in Wasser bis zur Neutralisation zugetropft. Das ausgefallene Cyanhydrin wurde abfiltriert, unter Eiskühlung in 8.7 ml conc. HCl gelöst und 10 min lang HCl-Gas eingeleitet. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemperatur wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet: 11.3 g (60%) farblose Kristalle, Schmp.: 153–157 °C.

α -Dichlormethyl- α -phenyl-3-pyridinmethanol (7a)

Zu 7.0 g (82 mmol) Methylenchlorid in 150 ml absol. THF, 33 ml absol. Ether und 33 ml absol. Petrolether wurde bei –85 °C 41.25 ml einer 2 M-*n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan getropft und nach beendeter Zugabe noch 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 15.0 g (82 mmol) Phenyl-3-pyridylmethanon zugetropft und 2 h bei –85 °C gerührt. Dann wurde mit festem CO₂ versetzt, auf Raumtemperatur erwärmt und mit gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Die wäßrige Phase wurde ausgeethert, die vereinigten organischen Extrakte über Na₂SO₄ getrocknet,

eingedampft und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert: 9.32 g (42.5%) beige Kristalle, Schmp.: 145–147 °C.

IR (KBr) ν_{max} : 3 450, 3 200, 1 590, 1 480, 1 430, 1 180, 770, 750, 710 cm^{-1} . $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{NO}$ (268.14). Ber.: C 58.23, H 4.13, N 5.22. Gef.: C 57.94, H 4.08, N 5.20.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS): δ (ppm) = 6.40 (1 H, bs, OH), 7.00 (1 H, s, CH), 7.1–7.8 (6 H, m), 7.95 (1 H, dt, H-4), 8.45 (1 H, dd, H-6), 8.85 (1 H, d, H-2).

α -Phenyl- α -trichlormethyl-3-pyridinethanol (7b)

Zu 9.04 g (76 mmol) Chloroform in 90 ml absol. THF und 30 ml absolutem Ether wurden bei –105 °C 51.85 ml (75.3 mmol) einer 1.457 M *n*-Butyllithiumlösung in *n*-Hexan getropft und nach beendeter Zugabe noch 1 h bei –100 °C gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 13.5 g (68.4 mmol) 1-Phenyl-2-(3-pyridyl)-ethanon in 80 ml absolutem Chloroform zugetropft und noch 2 h bei –105 °C gerührt, dann auf –90 °C erwärmt und das Reaktionsgemisch auf 500 ml Eiswasser und 5 ml konz. H_2SO_4 gegossen. Nach Neutralisation mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und aus Methanol umkristallisiert: 5.51 g (25.4%) farblose Kristalle, Schmp.: 184–186 °C.

IR (KBr) ν_{max} : 3 420, 3 060, 2 930, 1 590, 1 580, 1 480, 1 450, 1 425, 1 390, 1 230, 1 190, 1 130, 1 070, 805, 730, 700 cm^{-1} .

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{NO}$ (316.62). Ber.: C 53.11, H 3.50, N 4.42. Gef.: C 53.32, H 3.93, N 4.38.

α -Phenyl- α -trichlormethyl-3-pyridinmethanol (7c)

Zu einem auf –120 °C abgekühlten Gemisch von 110 ml (0.616 mol) trockenem CHCl_3 , 200 ml trockenem Ether und 450 ml trockenem THF wurden unter Rühren 64.3 ml (0.090 mol) 1.4 M *n*-BuLi in *n*-Hexan getropft, anschließend noch 1 h bei –115 °C gerührt und eine Lösung von 15.0 g (82 mmol) Phenyl-4-pyridyl-methanon in 100 ml trockenem Ether und 150 ml trockenem CHCl_3 zugetropft. Nach 4 h Rühren bei –110 °C wurde das Reaktionsgemisch auf 2 l Eiswasser und 30 ml H_2SO_4 gegossen. Nach Zugabe von 250 ml Methylenchlorid wurde mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und nach Eindampfen aus Ethylacetat umkristallisiert: 11.6 g (47%) beige Kristalle, Schmp.: 180–181 °C (Zers.).

IR (KBr) ν_{max} : 3 480, 3 010, 1 590, 1 480, 1 400, 1 060, 800, 750, 700, 630 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, TMS): δ (ppm) = 7.40 (2 H, m), 7.70 (4 H, m), 8.00 (1 H, s), 8.60 (2 H, dd).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}$ (302.59). Ber.: C 51.60, H 3.33, N 4.63. Gef.: C 51.82, H 3.37, N 4.93.

*α -Phenyl- α -trichlormethyl-3-pyridinmethanol-*N*-oxid (8a)*

Analog 3 aus α -Phenyl- α -trichlormethyl-3-pyridinmethanol [1] in 95% Ausbeute, farblose Kristalle, Schmp. 181–185 °C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{NO}_2$ (318.59). Ber.: C 49.01, H 3.16, N 4.4. Gef.: 48.91, H 3.21, N 4.31.

N -Methyl-3-(2,2,2-trichlor-1-hydroxy-1-phenyl-ethyl)-pyridinium jodid (8b)

Aus 5.0 g (16 mmol) α -Phenyl- α -trichlormethyl-3-pyridinmethanol [1] durch 4 h Rückflußkochen mit 5 ml Methyljodid in 100 ml absolutem Acetonitril und Umkristallisieren des Eindampfrückstandes aus Ethylacetat: 6.5 g (88%) gelbe Kristalle, Schmp.: 168–170 °C.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{INO}$ (444.53). Ber.: C 37.82, H 2.95, N 3.15. Gef.: C 37.90, H 2.91, N 3.10.

Dank

Wir danken der Pflanzenschutzmittelabteilung des Consortiums für Elektrochemische Industrie München, besonders Herrn Dr. F. Müller, für die Ausführung des biologischen Screenings.

Literatur

- [1] 1. Mitt.: Sauter F., Stanetty, P., Sittenthaler W., Waditschatka R. (1988) Monatsh. Chem. **119**: 1427
- [2] Speziale J., Ratts K. W., Bissing D. E. (1973) Org. Synth. Coll. **V**: 361

Eingegangen 23. Januar 1991. Angenommen 14. Februar 1991