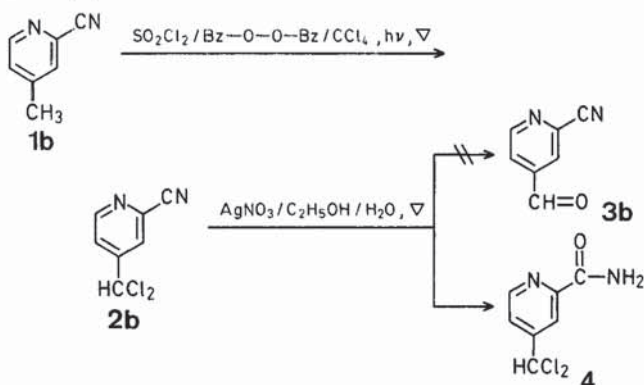


konnte mittels Silbernitrat in Ethanol/Wasser in das gewünschte Produkt **3a** umgewandelt werden; die Hydrolyse **2a** → **3a** gelang nicht bei Verwendung von Blei(II)-nitrat oder Natriumacetat in siedenden Ethanol/Wasser-Gemischen.

Das nach Lit.⁶ erhaltene 4-Methylpyridin-2-carbonitril (**1b**) ergab bei radikalischer Bromierung mittels *N*-Bromosuccinimid ein komplexes Reaktionsgemisch, aus dem das Dibromomethyl-Derivat nicht kristallisiert werden konnte. Dagegen gelang die radikalische Chlorierung von **1b** zu 4-Dichloromethylpyridin-2-carbonitril (**2b**); aber **2b** konnte auch unter den besonders schonenden Bedingungen der Hydrolyse mittels Silbernitrat/Ethanol/Wasser nicht in **3b** umgewandelt werden, sondern es entstand 4-Dichloromethylpyridin-2-carboxamid (**4**).



6-Dibromomethyl-2-cyanopyridin (2a):

Ein Gemisch von 2-Cyano-6-methylpyridin⁶ (**1a**; 10.0 g, 84.7 mmol), *N*-Bromosuccinimid (34 g, 191 mmol), Dibenzoyl-peroxid (0.75 g, 3.1 mmol) und Tetrachloromethan (150 ml) wird 10 h gekocht und während dieser Zeit extern mit einer U.V.-Lampe bestrahlt. Danach gibt man weiteres Dibenzoyl-peroxid (0.5 g, 2.1 mmol) zu und kocht das Gemisch noch 14 h unter U.V.-Bestrahlung. Anschließend wird heiß filtriert und der abgesaugte Niederschlag mit Tetrachloromethan ausgekocht. Die Extrakte werden vereinigt und eingedampft, und das zurückbleibende Produkt wird aus 80%igem wäßrigem Ethanol umkristallisiert; Ausbeute: 12.8 g (55%); F: 117–118 °C, schwach bräunliche Kristalle.

$\text{C}_7\text{H}_4\text{Br}_2\text{N}_2$	ber.	C 30.74	H 1.46	N 10.15	Br 57.92
(275.9)	gef.	30.42	1.56	10.29	57.99

I.R. (KBr): $\nu = 2240, 1700, 1570, 1445, 1160, 990, 820, 740, 690, 595 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-N.M.R. ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta = 8.3\text{--}7.5$ (m, 3 $\text{H}_{\text{Pyridin}}$); 6.62 ppm (s, 1H, $-\text{CHBr}_2$).

2-Cyano-6-formylpyridin (3a):

6-Dibromomethyl-2-cyanopyridin (**2a**; 9.0 g, 32.6 mmol) wird mit Silbernitrat (11.1 g, 65.3 mmol) in Ethanol (160 ml) + Wasser (40 ml) unter Stickstoff unter Rückfluß und heftigem Rühren 10 h gekocht. Anschließend wird eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser (150 ml) versetzt und dieses Gemisch mit Chloroform (4 × 50 ml) extrahiert. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand mit Cyclohexan (5 × 50 ml) ausgekocht. Aus den heißen Cyclohexan-Lösungen kristallisieren beim Abkühlen farblose Nadeln aus; Ausbeute: 3.1 g (72%); F: 80–82 °C.

$\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$	ber.	C 63.64	H 3.05	N 21.20
(132.1)	gef.	63.54	3.06	21.47

Synthese von 6-Formyl-2-pyridincarbonitril

K. EICHINGER, H. BERBALK*, H. KRONBERGER

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Wien, Getreidemarkt 9, A-1060 Wien, Österreich

Als Ausgangsmaterial zum Aufbau von substituierten Pyridyl-ethylenen und Pyridoinen benötigten wir 2-Cyano-6-formylpyridin (6-Formyl-2-pyridincarbonitril, **3a**), das, ebenso wie isomere unsubstituierte Formyl-2-pyridincarbonitrile, nicht bekannt war. Da Verbindung **3a** als Synthesebaustein von allgemeinerem Interesse erscheint und nur wenige Formylpyridincarbonitrile beschrieben sind (vgl. Lit.^{1–5}), wird nachfolgend über einen Reaktionsweg zu **3a** und über Versuche der Übertragung dieser Synthese auf die Herstellung von 4-Formyl-2-pyridincarbonitril (**3b**) berichtet.

Das nach Lit.⁶ leicht zugängliche 6-Methylpyridin-2-carbonitril (**1a**) wurde durch radikalische Bromierung in 6-Dibromomethylpyridin-2-carbonitril (**2a**) übergeführt. Verbindung **2a**

I.R. (KBr): $\nu = 2240, 1715 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-N.M.R. (CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}})$: $\delta = 10.1$ (s, 1 H, —CHO); 8.3–7.7 ppm (m, 3 H_{Pyridin}).

4-Dichloromethyl-2-cyanopyridin (2b):

Zu einer Lösung von 2-Cyano-4-methylpyridin⁶ (**1b**; 15.0 g, 127 mmol) in Tetrachloromethan (200 ml) gibt man Dibenzoyl-peroxid (1.6 g, 6.6 mmol) und läßt unter Belichtung mit einer U.V.-Lampe und unter Rückflußkochen eine Lösung von Sulfurylchlorid (35.0 g, 259 mmol) in Tetrachloromethan (50 ml) innerhalb von 6 h zutropfen. Anschließend wird das Gemisch unter weiterem Belichten 12 h unter Rückfluß gekocht. Danach läßt man nochmals eine Lösung von Sulfurylchlorid (35.0 g, 259 mmol) in Tetrachloromethan (50 ml) während 8 h unter Belichtung zu dem siedenden Gemisch tropfen und setzt dann Belichten und Kochen noch 12 h fort. Danach gießt man das Gemisch auf Eis (1000 g), extrahiert mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung (4 × 100 ml), vereinigt die wäßrigen Phasen und extrahiert sie mit Dichloromethan (2 × 100 ml). Die organischen Phasen werden vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Solvens wird abgedampft und der Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert; Ausbeute: 11.2 g (47%); F: 63–64 °C, farblose Nadeln.

C ₇ H ₄ Cl ₂ N ₂	ber.	C 45.06	H 2.16	N 15.01	Cl 37.76
(186.6)	gef.	45.00	2.29	14.92	37.61

I.R. (KBr): $\nu = 2240, 1590, 1390, 758, 742 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-N.M.R. (CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}})$: $\delta = 8.8$ (m, 1 H_{Pyridin}); 8.1–7.6 (m, 2 H_{Pyridin}); 6.68 ppm (s, 1 H, —CHCl₂).

2-Aminocarbonyl-4-dichloromethylpyridin (4):

4-Dichloromethyl-2-cyanopyridin (**2b**; 7.01 g, 37.5 mmol) wird mit Silbernitrat (1.23 g, 7.24 mmol) in Ethanol (200 ml) + Wasser (30 ml) unter Stickstoff und heftigem Rühren 7 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird vom Niederschlag abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser (200 ml) versetzt, mit Dichloromethan (100 ml) extrahiert, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der so erhaltene Rückstand wird mit heißem Cyclohexan erschöpfend extrahiert. Die Extrakte werden eingedampft, und dieser Eindampfrückstand wird aus Cyclohexan umkristallisiert; Ausbeute: 2.1 g (27%); F: 122–124 °C (subl.), farblose Nadeln.

C ₇ H ₆ Cl ₂ N ₂ O	ber.	C 41.01	H 2.95	N 13.66
(205.1)	gef.	41.29	3.05	13.49

I.R. (KBr): $\nu = 3400, 1710, 1600, 740 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-N.M.R. (CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}})$: $\delta = 8.8$ –7.5 (m, 3 H_{Pyridin}); 6.72 ppm (s, 1 H, —CHCl₂); —CO—NH₂ nicht lokalisierbar.

Eingang: 11. Juni 1982

* Korrespondenz-Adresse.

¹ G. S. Ponticello, J. J. Baldwin, *J. Org. Chem.* **44**, 2702 (1979).

² W. Mathes, W. Sauermilch, *U.S.-Patent* 3088963 (1961), Raschig GmbH; *C. A.* **57**, 5895 (1962).

³ S. E. Forman, *U.S.-Patent* 3150135 (1964), FMC Corp.; *C. A.* **62**, 2765 (1965).

⁴ W. S. Chilton, A. K. Butler, *J. Org. Chem.* **32**, 1270 (1967).

⁵ G. Quéguiner, P. Pastour, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 3655.

⁶ W. E. Feely, E. M. Beavers, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4004 (1959).