

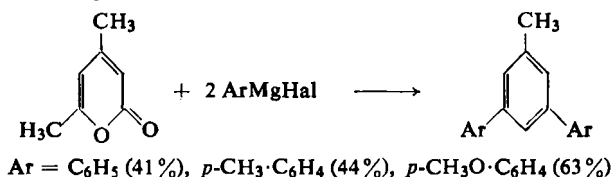
RUDOLF GOMPPER und OTTO CHRISTMANN

Pyrane, II¹⁾Neue Synthese aromatischer Kohlenwasserstoffe^{2,3)}

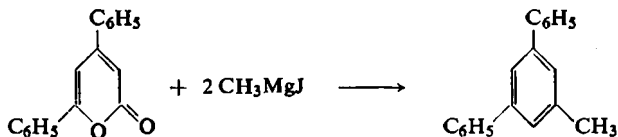
Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart
(Eingegangen am 20. Dezember 1960)

Die Umsetzungen des 4.6-Dimethyl-cumalins mit aromatischen Grignard-Verbindungen und des 4.6-Diphenyl-cumalins mit Methylmagnesiumjodid führen unter geeigneten Bedingungen zu 1.3.5-trisubstituierten Benzolderivaten (Abkömmlingen des *m*-Terphenyls). Ähnliche 1.3.5-Tri-(alkyl-aryl)-benzole entstehen ebenfalls aus 2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat und Grignard-Verbindungen. — Setzt man das Trimethylpyryliumsalz mit Malodinitril oder 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) um, so gelangt man zum [3.5-Dimethyl-phenyl]-malodinitril und 1-Phenyl-3-methyl-4-[3.5-dimethyl-phenyl]-pyrazolon-(5).

In der I. Mitteil.¹⁾ ist gezeigt worden, daß sich α - und γ -Pyrone mit aliphatischen und aromatischen Grignard-Verbindungen zu α - und γ -Pyranen umsetzen lassen. Mit aromatischen Grignard-Verbindungen entstehen die α -Pyrane jedoch nur dann, wenn das Grignard-Reagens stets im Überschuß vorhanden ist (langsameres Zutropfen der ätherischen Lösung des α -Pyrons). Gibt man umgekehrt die Grignard-Verbindungen langsam zur ätherischen Lösung des 4.6-Dimethyl-cumalins oder dieses sehr rasch zu den Grignard-Lösungen, so entstehen überraschenderweise in der Hauptsache aromatische Kohlenwasserstoffe. Daneben wirken sich auch die Konzentrationen der Reaktionspartner und die Temperatur auf den Verlauf der Umsetzung aus, für die folgendes Schema gilt:



Das 3.5-Diphenyl-toluol ist sowohl aus 4.6-Dimethyl-cumalin und Phenylmagnesiumbromid als auch aus 4.6-Diphenyl-cumalin und Methylmagnesiumjodid



zugänglich. Um die Richtigkeit dieser Reaktionsfolgen zu beweisen, haben wir das 3.5-Diphenyl-toluol und das 3.5-Di-[*p*-tolyl]-toluol auch auf anderem

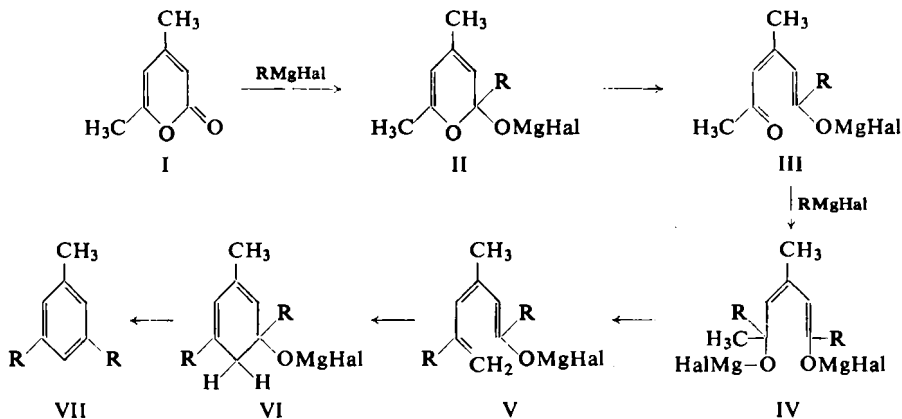
¹⁾ I. Mitteil.: R. GOMPPER und O. CHRISTMANN, Chem. Ber. **94**, 1784 [1961], vorstehend.

²⁾ Vorläufige Mitteil.: Angew. Chem. **71**, 32 [1959]; s. auch Angew. Chem. **71**, 378 [1959].

³⁾ Teil der Dissertat. O. CHRISTMANN, Techn. Hochschule Stuttgart, 1959.

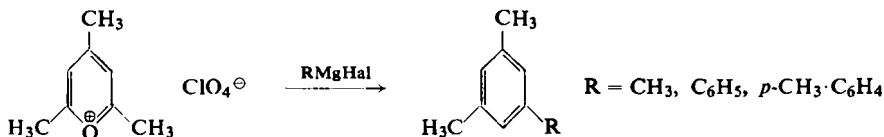
Wege^{4,5)} synthetisiert; in beiden Fällen ergaben Misch-Schmelzpunktsbestimmungen und Vergleich der IR-Spektren völlige Identität mit den von uns gewonnenen Substanzen.

Den Verlauf der neuen Kohlenwasserstoffsynthese, die sich bei Verwendung Li-organischer Verbindungen wesentlich schwieriger beherrschen läßt, stellen wir uns folgendermaßen vor:



Die Grignard-Verbindung addiert sich in üblicher Weise an die Carbonylgruppe des α -Pyrone I zu II. Im Anschluß an die Ringöffnung zu III lagert sich wiederum RMgHal an. Darauf folgt die Abspaltung von $\text{Mg}(\text{OH})\text{Hal}$. Der Übergang von V in VI stellt dann die Umkehrung der anfänglichen Ringöffnung dar. In der letzten Stufe wird schließlich durch Abspaltung von $\text{Mg}(\text{OH})\text{Hal}$ aus VI das aromatische System VII erreicht.

Auch ein Pyryliumsalz ist als Zwischenstufe denkbar. Tatsächlich lassen sich auch diese mit Grignard-Verbindungen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen umsetzen:



Trimethyl-pyryliumperchlorat setzt sich mit den angegebenen Grignard-Verbindungen in Ausbeuten zwischen 27 und 81 % zu Derivaten des *m*-Xylols um. Arbeitet man mit Phenylmagnesiumbromid bei tiefer Temperatur, so kann nach G. KÖBRICH⁶⁾ das 4-Methyl-6-phenyl-heptadien(3.5)-on-(2) nachgewiesen werden. Das nach obigem Schema gebildete Mesitylen ($\text{R}=\text{CH}_3$) zeigte die gleichen Eigenschaften wie eine authentische Probe.

Die geschilderte Synthese gehört zu denen von Aromaten aus Pyryliumsalzen⁷⁾. Sie entspricht der Umwandlung des Trimethyl-pyrylium-perchlorats in 3.5-Dimethyl-pheno⁸⁾ durch Erhitzen mit Natronlauge oder der Bildung des *N,N*-Dimethyl-*m*-xylylids^{8a)} bei der

4) H. STOBBE und G. HEUN, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1959 [1901].

5) C. GASTALDI und F. CHERCHI, Gazz. chim. ital. **45** II, 274 [1915]; C. **1916** I, 421.

6) Angew. Chem. **72**, 348 [1960].

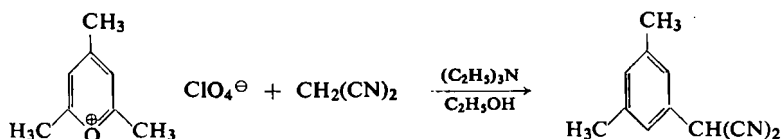
7) Vgl. die Zusammenfassung von K. DIMROTH, Angew. Chem. **72**, 331 [1960].

8) A. v. BAEYER und J. PICCARD, Liebigs Ann. Chem. **407**, 332 [1915].

8a) O. DIELS und K. ALDER, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 716 [1927].

Behandlung mit Dimethylamin. Stets wird das fehlende Benzol-C-Atom durch die 4(6)-Methylgruppe des Pyryliumsalzes geliefert. Eine andere Art der Ringveränderung ist die elegante Herstellung aromatischer Nitroverbindungen aus Triphenyl-pyrylium-perchlorat⁹⁾ und anderen Pyryliumsalzen⁷⁾ mit Nitromethan und Alkoholat. Hier wird das C-Atom des Nitromethans in den Ring eingebaut. Diesem Reaktionstyp ist auch die Pyridinsynthese aus Pyryliumsalzen und Ammoniak zuzurechnen¹⁰⁾. — In jüngster Zeit berichteten K. DIMROTH und G. NEUBAUER¹¹⁾ über die Bildung von 1.2.3.5-Tetraphenyl-benzol aus 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluorborat und Benzyllithium.

Erwartungsgemäß ist die beschriebene Aromatisierung des Trimethyl-pyrylium-perchlorats mittels Grignard-Verbindungen durch den Einsatz von CH-aciden Verbindungen erweiterungsfähig. Ein Beispiel ist die glatte Umsetzung mit Malodinitril:



Analog entsteht mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) das 1-Phenyl-3-methyl-4-[3.5-dimethyl-phenyl]-pyrazolon-(5).

Im Gegensatz dazu lagert 2.6-Diphenyl-pyrylium-perchlorat das Acetylaceton-Anion in der 4-Position ein; es entsteht 4-[Diacetyl-methyl]-2.6-diphenyl- γ -pyran¹²⁾. Im 2.4.6-Triphenyl-pyrylium-fluorborat sind alle elektrophilen Ringpositionen sterisch gleich ungünstig; die Reaktion mit Cyanessigester^{6,11)} liefert analog zur Umsetzung mit Nitromethan⁹⁾ 2.4.6-Triphenyl-benzonitril.

Herrn Professor Dr. H. BREDERECK sei für die Förderung dieser Arbeit auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.5-Diphenyl-toluol

a) Die äther. Lösung von 6.2 g 4.6-Dimethyl- α -pyron wurde innerhalb von 1 Min. unter kräftigem Rühren zu der Grignard-Verbindung aus 23.6 g Brombenzol und 3.7 g Mg in 100 ccm Äther gegeben und das Gemisch anschließend 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit Eis zersetzt, mit 15-proz. Salzsäure angesäuert, mit Äther mehrfach ausgeschüttelt und die Ätherauszüge mit wasserfreiem Na-Acetat unter Zusatz von etwas Magnesiumcarbonat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand i. Vak. destilliert:

1. Frakt. 2.7 g, Sdp._{0.01} 60—86°, 2. Frakt. 5 g, Sdp._{0.02} 168—175°, 3. Frakt. 1.4 g, Sdp._{0.02} 225°.

Die 1. Frakt. besteht aus Biphenyl, Schmp. 69° (aus Äthanol umkristallisiert). Die 2. Frakt., nochmals destilliert, ergab eine farblose Flüssigkeit, Sdp._{0.001} 128°, die nach Anreiben mit Äthanol kristallisierte. Farblose Blättchen (aus Äthanol), Schmp. 130°. Der Misch-Schmp.

⁹⁾ K. DIMROTH, G. NEUBAUER, H. MÖLLENKAMP und G. OSTERLOO, Chem. Ber. 90, 1668 [1957].

¹⁰⁾ A. BAEYER, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 2337 [1910].

¹¹⁾ Chem. Ber. 92, 2042 [1959].

¹²⁾ F. KRÖHNKE und K. DICKORÉ, Chem. Ber. 92, 46 [1959]; vgl. auch K. DIMROTH und K. H. WOLF, Angew. Chem. 72, 777 [1960].

mit einer auf anderem Wege⁴⁾ hergestellten Probe war ohne Depression. Auch die IR-Spektren der beiden Substanzen waren identisch. Ausb. 5 g (41% d. Th.).

$C_{19}H_{16}$ (244.3) Ber. C 93.40 H 6.60 Gef. C 93.69 H 6.54

Im wesentlichen zum gleichen Ergebnis (Ausb. 41% d. Th.) gelangt man, wenn man die Grignard-Verbindung zu der siedenden äther. Lösung des Pyrons innerhalb von 1 Stde. zutropfen läßt und anschließend noch 11 Stdn. zum Sieden erhitzt.

b) Einer siedenden Lösung von 12.4 g 4.6-Diphenyl- α -pyron in 100 ccm Anisol ließ man die Lösung der Grignard-Verbindung aus 21.3 g Methyljodid und 3.7 g Mg in 100 ccm Äther bei 100–120° innerhalb von 1 Stde. zutropfen. Anschließend wurde noch 4 Stdn. auf 40° erwärmt und nach 12 stdg. Stehenlassen wie beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 6.5 g (53% d. Th.) vom Sdp._{0.03} 146–148°, Schmp. 130°.

3.5-Di-*p*-tolyl-toluol: Die Grignard-Verbindung aus 25.7 g *p*-Brom-toluol und 3.7 g Mg in 150 ccm Äther ließ man innerhalb von 45 Min. der siedenden äther. Lösung von 6.2 g 4.6-Dimethyl- α -pyron zutropfen. Anschließend wurde noch 5 Stdn. zum Sieden erhitzt und wie oben aufgearbeitet.

Destillation: 1. Frakt. ca. 0.5 g, Sdp._{0.005} 60–80°, 2. Frakt. ca. 1 g, Sdp._{0.005} 84–90°, 3. Frakt. 6 g, Sdp._{0.005} 171–180°.

Die 1. Frakt. bestand hauptsächlich aus nicht umgesetztem Bromtoluol, die 2. aus *p,p'*-Bitolyl, Schmp. 121° (aus Äthanol) (Lit.¹³⁾: 122°).

Die 3. Frakt. erstarrte rasch zu farblosen Kristallen. Schmp. 117° (aus Äthanol); der Misch-Schmp. mit einem auf anderem Wege hergestellten Präparat⁵⁾ war ohne Depression. Auch die IR-Spektren beider Substanzen waren identisch. Ausb. 6 g (44% d. Th.).

$C_{21}H_{20}$ (272.4) Ber. C 92.60 H 7.40 Gef. C 92.30 H 7.85

3.5-Bis-[*p*-methoxy-phenyl]-toluol: Die äther. Lösung (50 ccm) von 6.2 g 4.6-Dimethyl- α -pyron wurde innerhalb von 30 Sek. zu der Lösung der Grignard-Verbindung aus 28.1 g *p*-Brom-anisol und 3.7 g Mg in 100 ccm Äther gegeben. Unter heftiger Wärmeentwicklung bildeten sich 2 Schichten aus. Das Gemisch wurde noch 5 Stdn. zum Sieden erhitzt und dann wie beschrieben aufgearbeitet.

Destillation: 1. Frakt. 1.2 g, Sdp._{0.02} 110–145°, 2. Frakt. 9.5 g, Sdp._{0.04} 310–315°.

Die erste Frakt. bestand zur Hauptsache aus *p,p'*-Bianisyl, Schmp. 172°¹⁴⁾. Die 2. Frakt. erstarrte sofort im Luftkühler. Farblose Blättchen (aus Äthanol), Schmp. 141°. Ausb. 9.5 g (63% d. Th.).

$C_{21}H_{20}O_2$ (304.4) Ber. C 82.86 H 6.62 Gef. C 82.87 H 6.57

3.5-Dimethyl-biphenyl: Zur Aufschlammung von 22.3 g 2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat in 50 ccm Äther wurde die Lösung der Grignard-Verbindung aus 47.1 g Brombenzol und 7.3 g Mg in 200 ccm Äther unter Rühren innerhalb von 2 Min. zugegeben. Unter heftiger Erwärmung hatte sich nach 15 Min. eine klare gelbe Lösung gebildet. Nach 12 Stdn. wurde wie oben aufgearbeitet.

Destillation: 1. Frakt. 4 g, Sdp._{0.005} 52–90°, 2. Frakt. 14.8 g, Sdp._{0.01} 139–142°.

Die 1. Frakt. bestand aus Biphenyl. Die 2. Fraktion ergab, nochmals destilliert, ein blaßgelbes Öl vom Sdp._{0.008} 120–128°. In der Lit.¹⁵⁾ ist die Verbindung als farblose Flüssigkeit beschrieben. Ausb. 14.8 g (81% d. Th.).

$C_{14}H_{14}$ (182.3) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 91.82 H 7.88

¹³⁾ F. ULLMANN und G. M. MEYER, Liebigs Ann. Chem. **332**, 44 [1904].

¹⁴⁾ F. ULLMANN und O. LÖWENTHAL, Liebigs Ann. Chem. **332**, 67 [1904].

¹⁵⁾ D. H. HEY und E. R. B. JACKSON, J. chem. Soc. [London] **1934**, 645.

3.5.4'-Trimethyl-biphenyl: Aus 19.5 g *2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat*, 36.1 g *p-Brom-toluol* und 5.1 g Mg in 250 ccm Äther wie vorstehend beschrieben (Zutropfzeit 3 Min., anschließend wurde noch 30 Min. zum Sieden erhitzt).

Destillation: 1. Frakt. ca. 3 g, Sdp._{0.02} 62–110°, 2. Frakt. 13.2 g, Sdp._{0.02} 145–170°.

Die 1. Frakt. bestand aus *Bitolyl*. Die 2. Frakt. ergab, nochmals destilliert, eine zähe blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp._{0.01} 138–146°. Nach der Lit.¹⁵⁾ soll der Schmp. 44–45° betragen. Es gelang jedoch nicht, die Substanz zur Kristallisation zu bringen. Ausb. 13.2 g (77% d. Th.).

$C_{15}H_{16}$ (196.3) Ber. C 91.78 H 8.22 Gef. C 91.22 H 8.12

Mesitylen: Aus 22.3 g *2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat*, 42.6 g *Methyljodid* und 7.3 g Mg in 250 ccm Äther wie vorstehend beschrieben (Zutropfzeit 2 Min., anschließend wurde 12 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt). Sdp. 155–160° (Lit.¹⁶⁾: 165°). Ausb. ca. 3 g (ca. 27% d. Th.).

Die Substanz wurde mit überschüss. *Brom* versetzt. Nach Aufhören der HBr-Entwicklung wurde das Brom im Luftstrom verjagt und der krist. Rückstand zweimal aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 224°. Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat von *Tribrom-mesitylen*¹⁷⁾ ergab keine Depression.

[3.5-Dimethyl-phenyl]-malodinitril: 5 g *2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat* und 1.5 g *Malodinitril* wurden in 50 ccm Äthanol unter Zusatz von 2.5 g Triäthylamin 20 Min. zum Sieden erhitzt. Die anfangs stark rote Lösung hellte sich dabei auf. Nach Zugabe von 1.5 g Triäthylamin wurde weitere 20 Min. erhitzt, anschließend nach Abkühlen in Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert und mit Na-Acetat abgestumpft. Das ausgeschiedene feste gelbe Produkt wurde abfiltriert. Ausb. 3 g (75% d. Th.) farblose Kristalle, Schmp. 94–96° (aus Methanol/Wasser).

$C_{11}H_{10}N_2$ (170.2) Ber. C 77.62 H 5.92 N 16.46 Gef. C 77.20 H 5.92 N 16.30

1-Phenyl-3-methyl-4-[3.5-dimethyl-phenyl]-pyrazolon-(5): Die Lösung von 0.8 g *1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)* und 0.5 g Triäthylamin in 15 ccm Äthanol wurde mit 1 g *2.4.6-Trimethyl-pyrylium-perchlorat* versetzt. Nach 5 Min. wurden noch 0.5 g Triäthylamin in 5 ccm Äthanol zugefügt und das Gemisch dann 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde in Wasser gegossen, mit Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Produkt, das allmählich fest wurde, abgesaugt. Ausb. 0.6 g (48% d. Th.). Schmp. 165–166° (aus Äthanol/Wasser).

$C_{18}H_{18}N_2O$ (278.4) Ber. C 77.65 H 6.52 N 10.06 Gef. C 78.20 H 6.56 N 10.13

¹⁶⁾ R. FITTIG und W. H. BRUECKNER, Liebigs Ann. Chem. 147, 42 [1868].

¹⁷⁾ A. W. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. 71, 128 [1849].