

Preliminary communication

SILICIUMORGANISCHE VERBINDUNGEN

LVI*. C-SILYLIERTE PYRIDAZINE

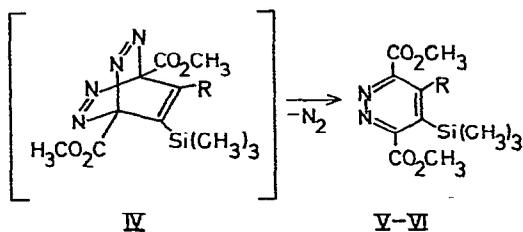
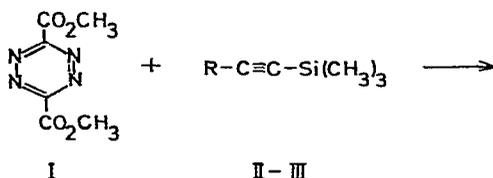
LEONHARD BIRKOFER und RAINER STILKE

Institut für Organische Chemie der Universität Düsseldorf (Deutschland)

(Eingegangen den 24. Mai 1974)

Die erstmalig von Carboni und Lindsey [2] nach Art einer Diensynthese durchgeführte Umsetzung von Tetrazinderivaten mit Dreifachbindungssystemen ist auch in der siliciumorganischen Chemie verwendbar.

Die Reaktion von 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin (I) [3] mit Mono-trimethylsilyl-acetylen (II) [4] und Bis(trimethylsilyl)-acetylen (III) [5] führt über den nicht fassbaren Bicyclus IV zu 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-4-trimethylsilyl-pyridazin (V) und 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-4,5-bis(trimethylsilyl)-pyridazin (VI).



	R	
II	H	V
III	Si(CH ₃) ₃	VI

*L.V. Mitteilung siehe Ref. 1.

Die Pyridazine V und VI werden durch Säuren nicht entsilyliert und stellen in reiner Form hellgelbe kristalline Verbindungen dar. Ihre Struktur wurde elementaranalytisch, ¹H-NMR- und massen-spektroskopisch sichergestellt.

V lässt sich auch aus 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin (I) und Mono-trimethylsilyl-äthylen [6] über 1,4-Dihydro-3,6-bis(methoxycarbonyl)-5-trimethylsilylpyridazin als Zwischenstufe erhalten, wobei I als Dien-system und als Oxidationsmittel fungiert.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Massenspektren wurden mit dem Modell CH5 der Firma Varian MAT GmbH, die Protonenresonanzspektren mit dem Gerät A-60A der Firma Varian GmbH aufgenommen.

1. 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-4-trimethylsilyl-pyridazin (V)

3.96 g (20 mmol) 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin (I) [3] und 5.90 g (60 mmol) Mono-trimethylsilyl-acetylen (II) [4] werden in 60 ml absol. Benzol aufgenommen und 12 h bei 75°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels sowie überschüssigen Dienophils am Rotationsverdampfer i. Vak. erhielten wir 3.75 g (70%) gaschromatographisch einheitliches und allmählich in hellgelben Nadein vom Schmelzpunkt 52-53.5°C kristallisierendes V (Gef.: C, 49.03; H, 5.91; N, 10.45; Si, 10.30. C₁₁H₁₆N₂O₄Si ber.: C, 49.23; H, 6.01; N, 10.44; Si, 10.47%). ¹H-NMR (CDCl₃): τ 1.56 (s, CH), τ 5.92 (s, CO₂CH₃), τ 9.58 (s, Si(CH₃)₃). MS (70eV): m/e 268 (0.7%, M⁺), 253 (100%, M - CH₃⁺), 73 (34.5%), 59 (27.5%).

2. 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-4,5-bis(trimethylsilyl)-pyridazin (VI)

1.98 g (10 mmol) 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin (I) [3] und 5.10 g (30 mmol) Bis(trimethylsilyl)-acetylen (III) [5] in 30 ml frisch destilliertem Nitrobenzol werden 8 h bei 110°C gerührt. Nach Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer i. Vak. erbrachte die Umkristallisation des Rückstandes aus absol. Methanol in Gegenwart von Aktivkohle 2.90 g (85%) reines VI als hellgelbe Kristalle vom Schmp. 149°C. (Gef.: C, 49.47; H, 6.97; N, 8.41; Si, 16.52. C₁₄H₂₄N₂O₄Si₂ ber.: C, 49.36; H, 7.10; N, 8.23; Si, 16.46%). ¹H-NMR (CDCl₃): τ 5.95 (s, CO₂CH₃), τ 9.55 (s, Si(CH₃)₃). MS (70eV): m/e 340 (2.5%, M⁺), 352 (100%, M - CH₃⁺), 73 (93%), 59 (27%).

3. 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-4-trimethylsilyl-pyridazin (V) aus 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin (I) und Mono-trimethylsilyl-äthylen [6]

3.96 g (20 mmol) 3,6-Bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin (I) [3] und 2.00 g (20 mmol) Mono-trimethylsilyl-äthylen [6] werden in 40 ml absol. Benzol aufgenommen und bei Raumtemperatur gerührt. Die unter stürmischer N₂-Entwicklung ablaufende Reaktion ist nach 1/2 h beendet. Man rührt weitere 15 min bei 40°C, gibt erneut portionsweise 3.96 g (20 mmol) I hinzu und erwärmt das Reaktionsgemisch unter Rühren auf 50°C. Die nach 9 h vollständig entfärbte Lösung wird vom unlöslichen 1,2-Dihydro-3,6-bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i. Vak. abgezogen.

Das in 82% Ausbeute entstehende und in hellgelben Nadeln allmählich kristallisierende Produkt erwies sich im IR- und ¹H-NMR-Spektrum als identisch mit V. Der Mischschmelzpunkt von 1,2-Dihydro-3,6-bis(methoxycarbonyl)-1,2,4,5-tetrazin mit einer authentischen Probe [3] war nicht erniedrigt.

Literatur

- 1 L. Birkofer und W. Kaiser, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- 2 R.A. Carboni und R.V. Lindsey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4342.
- 3 J. Sauer, A. Mielert, D. Lang und D. Peter, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 1435.
- 4 C.S. Kraihanzel und M.L. Losee, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 427.
- 5 K.C. Frisch und R.B. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74 (1952) 4853.
- 6 A. Ottolenghi, M. Fridkin und A. Zilkha, *Can. J. Chem.*, 41 (1963) 2977.