

1.3-ADDITIONEN MIT PYRIDIN-IMIN,  
CHINOLIN-IMIN, ISOCHINOLIN-IMIN UND PHENANTHRIDIN-IMIN

Rolf Huisgen, Rudolf Grashey und Roland Krischke

Institut für Organische Chemie der Universität München

(Received 22 March 1962)

LÖSUNGEN des Pyridin-imins (I) erhält man, wenn man N-Amino-pyridinium-jodid <sup>1</sup> in Dimethylformamid mit gepulvertem Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat schüttelt; die tiefblaue Farbe dieser Lösungen ist vermutlich nicht I zuzuschreiben. Die Grenzformeln Ia und b kennzeichnen das Pyridin-imin als Azomethin-imin, <sup>2,3</sup> dessen CN-Doppelbindung in einen aromatischen Ring einbezogen ist. Es ist zu erwarten, daß I nur mit sehr aktiven Mehrfachbindungen in 1.3-Dipolare Additionen <sup>4</sup> eintreten wird, da diese mit einem Verlust der Pyridin-Mesomerie erkauft werden müssen.

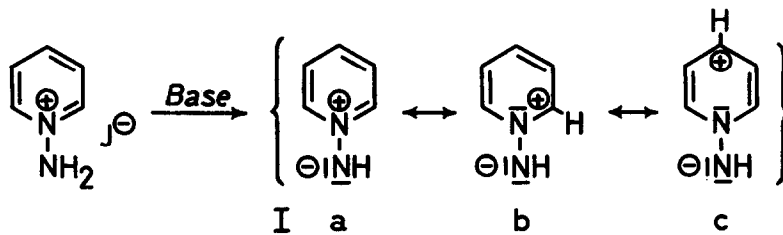
---

<sup>1</sup> R.Gösl und A.Meuwesen, Chem.Ber. 92, 2521 (1959).

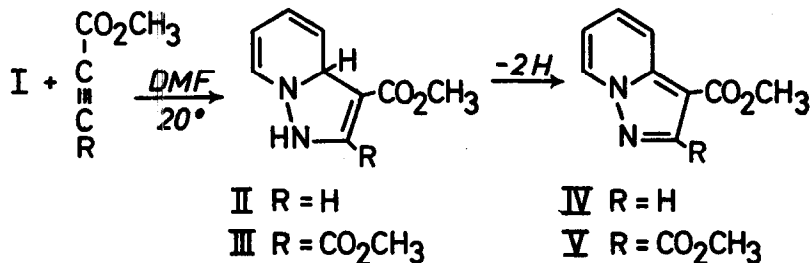
<sup>2</sup> R.Huisgen, R.Fleischmann und A.Eckell, Tetrahedron Letters, No. 12, 1 (1960); R.Huisgen und A.Eckell, ebenda No. 12, 5 (1960).

<sup>3</sup> R.Huisgen, R.Grashey, P.Laur und H.Leitermann, Angew. Chem. 72, 416 (1960).

<sup>4</sup> R.Huisgen, Naturwiss.Rundschau 14, 43 (1961); Proc. Chem.Soc. 1961, 357.



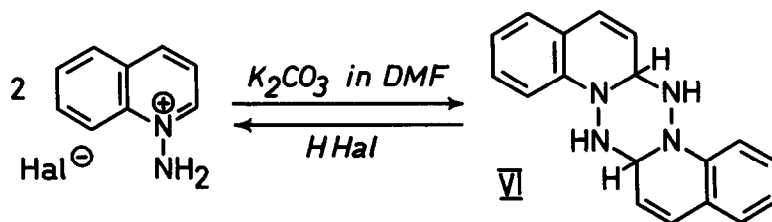
Die exotherme Umsetzung von I mit überschüssigem Propiolsäure-methylester führt über das nicht isolierbare Addukt II hinaus zu 34% Pyrazolo[1.5-a]pyridin-carbonsäure-(3)-methylester (IV). Verseifung und Decarboxylierung liefert Pyrazolo[1.5-a]pyridin, identisch mit einem authent. Präparat. Die Permanganat-Oxydation zu Pyrazol-3,4-dicarbonsäure erhellt die Stellung der Carbonestergruppe in IV und damit die Additionsrichtung.



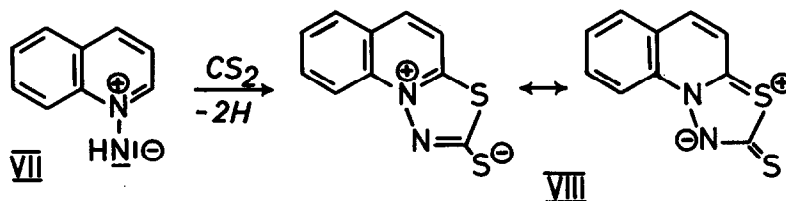
Bei der analogen Addition des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters an I läßt sich neben 22% des Dicarbonesters V auch etwas Dimethyl-fumarat fassen, ein Hinweis, daß das Primäraddukt III vom überschüssigen Dipolarophil dehydriert wird.

N-Amino-chinolinium- und -isochinolinium-salze, durch Aminierung der Heterocyclen mit Hydroxylamin-O-sulfonat erhalten, liefern mit Basen anstelle der zwitterionischen

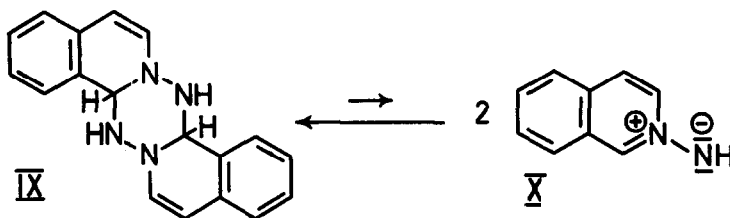
N-Imine Dimere, bei denen es sich sehr wahrscheinlich um die Hexahydrotetrazine VI und IX handelt. In der Lösung dürfte ein mobiles Gleichgewicht der Dimeren mit einer bescheidenen Konzentration an den monomeren Zwitterionen VII und X vorliegen; bei den farbigen Azomethin-aminen der 3.4-Dihydroisochinolin-Reihe<sup>3</sup> verriert sich ein solches Gleichgewicht in einer Thermochromie der analogen Hexahydrotetrazine.



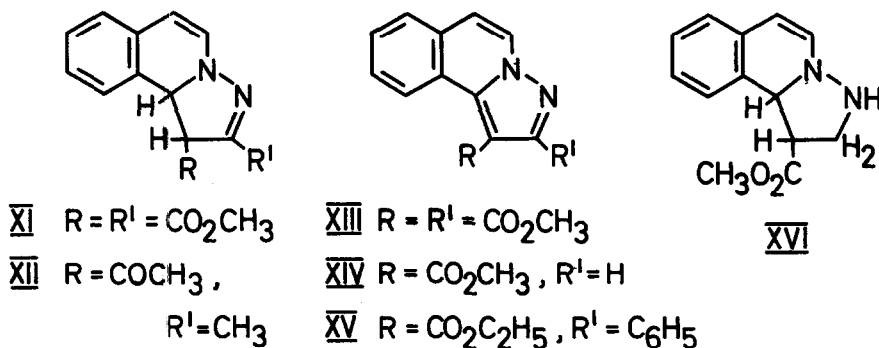
Vom Chinolin-imin sei neben den Additionen von Propiolsäureester, Phenyl-propiolsäureester und Acetylendicarbonsäureester, die sich mit 37%, 43% bzw. 58% Ausbeute vollziehen, die Umsetzung mit siedendem Schwefelkohlenstoff erwähnt; 81% des tiefgelben Sydnons VIII der Thiazolo[2.3-a]pyridin-Reihe sind das Resultat einer sekundären Dehydrierung.



Die im Vergleich mit Pyridin-imin gesteigerte Additionsbereitschaft des Chinolin- und Isochinolin-imins geht wohl auf den geringeren Verlust an aromatischer Mesomerieenergie im Zuge der Cycloaddition zurück.



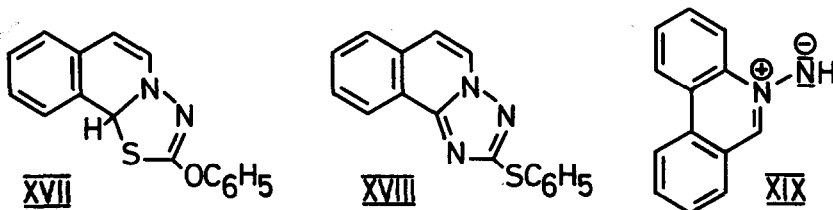
Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester vereinigt sich IX zu 75% des orangegelben Dicarbonesters XI; hier läßt sich also das primäre Addukt fassen, allerdings nicht in der  $\Delta^3$ -Pyrazolin-Struktur, sondern gemäß IR-Spektrum in der tautomeren  $\Delta^2$ -Pyrazolin-Form XI. Chloranil überführt XI in das farblose vollaromatische XIII. Daß Propiolsäure- und Phenylpropiolsäureester XIV und XV liefern, legt eine von elektronischen Faktoren beherrschte Orientierung nahe. Ob es sich um Mehrzentren-Additionen des Imins X handelt oder ob die Ester der Acetylenreihe elektrophil IX angreifen, bedarf noch der Klärung.



Aus der Umsetzung von IX mit Acrylsäure-methylester bei  $70^\circ$  gehen 26% des Addukts XVI neben 9% der Tetradehydroverbindung XIV hervor. Auch der Anlagerung des Zimtsäure-äthyl-

esters folgt eine H-Abgabe zu XV. Die Wechselwirkung von IX mit siedendem Mesityloxyd vollzieht sich unter Methanabspaltung; dem zu 37% isolierten Produkt schreiben wir unter Vorbehalt die Struktur XII zu.

Die Anlagerung des Isochinolin-imins an Diphenylthioncarbonat ist von Phenol-Abspaltung begleitet und führt zu 81% 2-Phenoxy-9bH-1.3.4-thiadiazolo[2.3-a]isochinolin (XVII). Weniger ergiebig ist die Bildung von XVIII aus Rhodanbenzol und IX.



Auch das Phenanthridin-imin (XIX) geht spontan in ein blaßgelbes Dimeres über. Erst oberhalb 100° lassen sich erfolgreich 1.3-Dipolare Additionen durchführen. Für diese geringere Reaktivität ist entweder die Schwerlöslichkeit des Dimeren oder dessen günstigere Gleichgewichtslage verantwortlich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung der Arbeit.