

ANZEICHEN FÜR INTERMEDIÄRES AUFTRETEN VON 4.5-DEHYDRO-1-METHYL-
 2-PHENYL-PYRIDAZ-DION-(3.6)

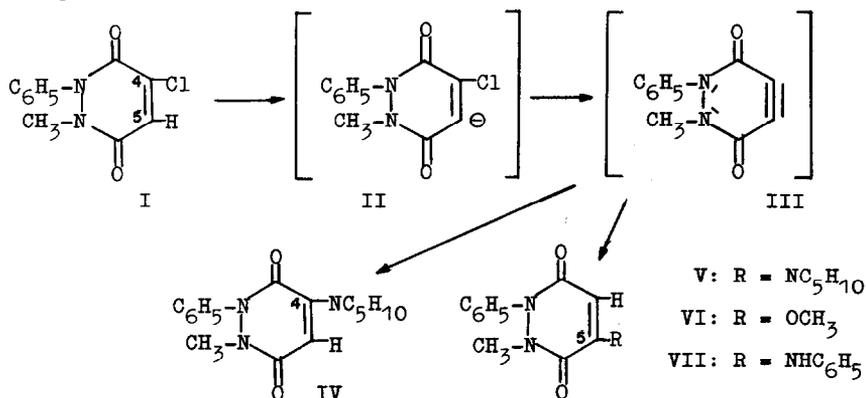
Thomas Kauffmann und Anneliese Risberg

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule

Darmstadt

(Received 3 July 1963)

J. Druey und Mitarbb.¹⁾ erhielten bei der Einwirkung von Natrium-methylat auf die 4-Chlorverbindung I nur die 5-Methoxyverbindung VI, die auch aus Natriummethylat und der zu I isomeren 5-Chlorverbindung zugänglich ist. Entsprechendes wurde bei der Umsetzung von I mit nicht näher bezeichneten Aminen beobachtet¹⁾. Diese wenig beachteten und u.W. nicht gedeuteten "Cinesubstitutionen" erklären wir so, daß I über das Anion II in das Hetarin²⁾ III übergeht, das wegen der dirigierenden Wirkung der Substituenten Basen vorwiegend oder ausschließlich in der 5-Stellung aufnimmt.



1) Angew.Chem. 70, 12 (1958).

2) Vgl. Th.Kauffmann und F.-P.Boettcher, Chem.Ber. 95, 949 (1962),
 sowie G.Wittig, Angew.Chem. 74, 479 (1962).

Folgende von uns erhaltene Ergebnisse sprechen für diese Deutung:

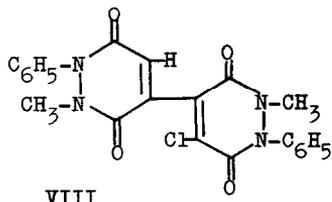
- 1.) Mit Methylmagnesiumjodid reagiert I bei Raumtemperatur unter Methan-Entwicklung. Die Bildung von nur 0.4 Mol Methan zeigt, daß außer der Metallierung von I noch eine andere Reaktion (Addition?) abläuft.
- 2.) Mit Piperidin reagiert I unter Bildung von zwei isomeren Piperidinverbindungen, denen aufgrund der Analyseergebnisse und der Spektren die Strukturen IV und V zukommen dürften. Offenbar spaltet Piperidin aus I HCl ab³⁾, und das entstandene III addiert im Überschuß eingesetztes Piperidin in den beiden möglichen Orientierungen. Das Isomerenverhältnis beträgt $\sim 1 : 25$. Der im Vergleich zum isomeren Nebenprodukt um 64° höhere Fp. (182°C) des Hauptprodukts deutet auf die p-Stellung (V) der beiden großen Substituenten in dieser Verbindung hin⁴⁾.
- 3.) Die bei 20°C gegen Methanol oder Anilin beständige Chlorverbindung I bildet bei gleichzeitiger Einwirkung von Piperidin + Methanol bzw. Piperidin + Anilin bei 20°C neben IV und V auch die Methoxyverbindung⁵⁾ VI bzw. eine Anilinoverbindung⁵⁾ vom Fp. 142°C , der wahrscheinlich die Konstitution VII zukommt. - Dies ist am einfachsten so zu deuten, daß die starke Base Piperidin I in III überführt, und daß III außer Piperidin auch Methanol bzw. Anilin addiert⁵⁾.

3) Die Bildung eines Hetarins durch Einwirkung von Piperidin auf eine heterocyclische Halogenverbindung ist nicht ohne Analogie. Z.B. tritt beim Erhitzen von 4-Brom-isochinolin mit Piperidin intermediär 3.4-Dehydroisochinolin auf: J.Hansen. Dissertat. Techn.Hochschule Darmstadt, voraussichtlich 1964.

4) Fp. von p- und m-Diphenylbenzol: 212 bzw. 85°C .

5) Die Ausbeute an der Methoxyverbindung ist gering, die an der Anilinoverbindung dagegen sehr gut. - Analoge, durch starke

I wurde auch mit Kalium-tert.-butylat und Furan umgesetzt. Aus dem komplexen Reaktionsgemisch konnte bisher kein Furanaddukt⁶⁾ von III, wohl aber eine kristalline Base (Fp. 248°C; Ausb. 35%)



der Summenformel $C_{22}H_{17}ClN_4O_4$ isoliert werden, die wohl durch Anlagerung von I oder II an III entsteht und daher vermutlich die Struktur VIII besitzt.

Die überwiegende oder ausschließliche Bildung der Methoxyverbindung VI bei der Anlagerung von Methanol an III (s.o. unter 3.) ist analog den Orientierungsphänomenen bei der Basenaddition an monosubstituierte Dehydrobenzole⁷⁾ mit der elektronenanziehenden bzw. -abstoßenden Wirkung der C_6H_5 - und CH_3 -Gruppe von III erklärbar. Daß eine starke Orientierung des Addenden erfolgt, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß zwei Substituenten die Aufnahme der Methoxygruppe in der 5-Stellung begünstigen. Entsprechendes gilt für die Addition von Basen an III.

Basen katalysierte nucleophile Substitutionsreaktionen über Arine: Vgl. l.c. 7).

6) Wegen der Mesomeriemöglichkeiten in III und einer gewissen Abschirmung der Extrabindung durch die Carbonylsauerstoffe wäre es verständlich, wenn III im Gegensatz zu Dehydrobenzol Furan nicht addieren würde.

7) Vgl. R.Huisgen und J.Sauer, Angew.Chem. 72, 91 (1960).