

UMSETZUNG VON 3-AZAPYRYLIUMSALZEN MIT PHENOLEN

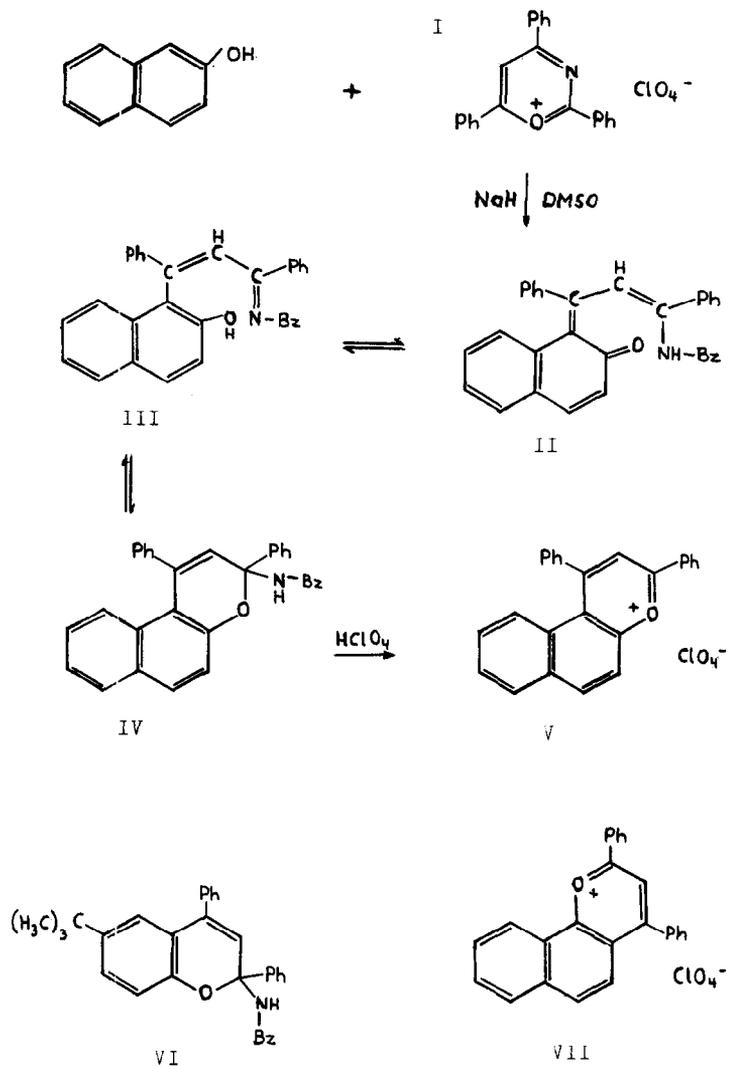
Richard R. Schmidt

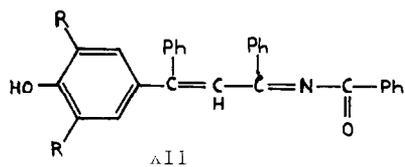
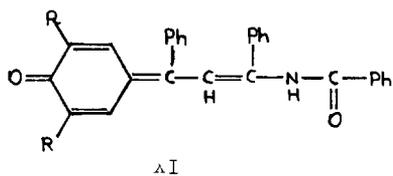
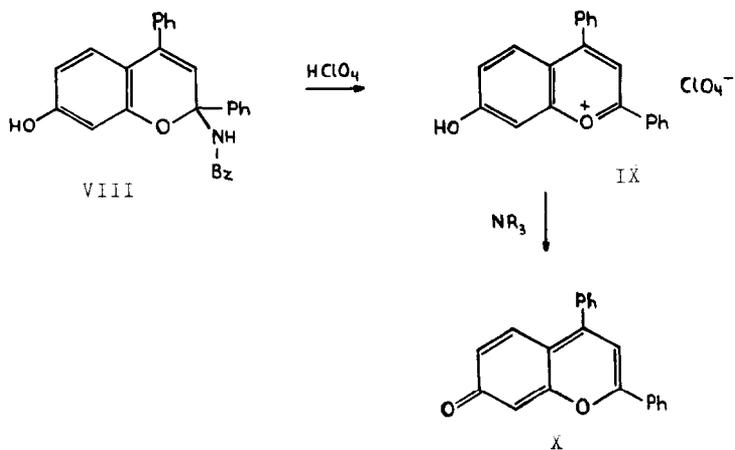
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Stuttgart

(Received 8 September 1965)

Die Umsetzung von 3-Azapyryliumsalzen mit Ammoniak, Hydrazin, Hydroxylamin, Harnstoff und Harnstoffderivaten, CH-aciden Verbindungen und Enaminen führt in ausgezeichneten Ausbeuten zu den verschiedensten chemischen Verbindungsklassen ^{1,2)}. Primär ist für alle diese Reaktionen die Einführung eines C₃-Bruchstückes unter Aufspaltung des 3-Azapyryliumsalzes zu beobachten. Bei etlichen Reaktionstypen schließen sich Sekundärreaktionen an.

Die Umsetzung von 3-Azapyryliumsalzen mit Phenolen erschien unter verschiedenen Gesichtspunkten interessant, die teilweise in einer zusammenfassenden Publikation näher ausgeführt werden sollen. Die Reaktionen wurden teils mit NaH in DMSO, teils mit Triäthylamin in absol. Acetonitril bei Raumtemperatur durchgeführt. Der nucleophile Angriff der Phenolate erfolgte auch hier - wie zu erwarten ²⁾ - in 6-Stellung des Azapyryliumsalzes unter Aufspaltung des





R = tert.- Butyl und Isopropyl

Ringes. Als Beispiele wurden bisher α - und β -Naphthol, Resorcin, 4-tert.-Butylphenol, 2,6-Di-tert.-butylphenol und 2,6-Di-isopropyl-phenol gewählt. In allen genannten Fällen reagiert das ambidente Phenolation am C-Atom unter Ausbildung einer neuen C-C-Bindung.

Bei der Reaktion von β -Naphthol mit 2,4,6-Triphenyl- β -azapyrylium-perchlorat (I) in NaH/DMSO sollte man nach früheren Untersuchungen ²⁾ II oder das tautomere III als Reaktionsprodukt erwarten. Da das Produkt jedoch vollkommen farblos ist, ist vermutlich keine der beiden vorgeschlagenen Strukturen zutreffend, sondern es erfolgt eine Stabilisierung unter Bildung des α -Pyranderivates IV (Ausb. 78%, Schmp. 180-4°C). Mit Perchlorsäure kann man daraus in quantitativer Reaktion das schon bekannte Chromyliumsalz V ³⁾ erhalten. Analog verlief die Reaktion von 4-tert.-Butylphenol mit I unter Bildung des α -Pyranderivats VI (Ausb. 76%, Schmp. 146°C).

Überraschenderweise erfolgte bei der Umsetzung von α -Naphthol mit I in NaH/DMSO ausschließlich Reaktion in o-Stellung des α -Naphthols und nicht in p-Stellung ⁴⁾. Diese Tatsache legt den Gedanken an eine reversible, thermodynamisch kontrollierte Reaktion bei der Umsetzung von I mit Phenolen nahe. Ohne Isolierung von Zwischenprodukten wurde mit Perchlorsäure das Chromyliumperchlorat VII isoliert (Ausb. 51%).

Wie zu erwarten, reagierte Resorcin mit I unter Bildung von VIII (Ausb. roh quantitativ). Mit Perchlorsäure konnte daraus das bekannte Chromyliumsalz IX ⁵⁾ (Ausb. 73%) und daraus mit Triäthylamin die ebenfalls bekannte purpurrote Anhydrobase X ⁶⁾ in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten werden.

Ist wie im 2.6-Di-tert.-butylphenol und im 2.6-Di-isopropylphenyl die o-Stellung substituiert, so erhält man einen elektrophilen Angriff von I in p-Stellung. Bei der Umsetzung von 2.6-Di-tert.-butylphenol kann beim Arbeiten in aprotischen Lösungsmitteln (Umkristallisation aus absol. Acetanitril) das Chinonmethid-derivat XI (R = tert.-Butyl) erhalten werden (Ausb. 84%, Schmp. 183°C, λ_{\max} 424 m μ). Beim Umkristallisieren aus Äthanol erhält man die tautomere Verbindung XII (R = tert.-Butyl-, Schmp. 204-7°C). Überraschenderweise wurde diese Verbindung auch von stark HCl-haltigem wäßrigem Äthanol nicht hydrolysiert, obwohl sie eine acylierte Azomethingruppierung enthält. Bei der Umsetzung von 2.6-Di-isopropylphenol konnte bisher nur XII (R = Isopropyl-) isoliert werden (Ausb. 86%, Schmp. 154°C).

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Herrn Professor Dr. H. Brederick möchte ich für die Unterstützung dieser Arbeit recht herzlich danken.

Literaturverzeichnis

- 1) R.R. Schmidt, Chem.Ber. 98, 334 [1965]
- 2) R.R. Schmidt, Chem.Ber. im Druck
- 3) H.Decker u. P.Becker, Ber.dtsch.chem.Ges. 47, 2288 [1914]
- 4) vgl.hierzu R.Gompper u. Mitarbeiter, Chem.Ber. 98, 1365 [1965]
- 5) C.Bülow u. W.von Sicherer, Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 2383 [1901]
- 6) M.Gomberg u. L.H.Cone, Liebigs Ann.Chem. 370, 202 [1909]