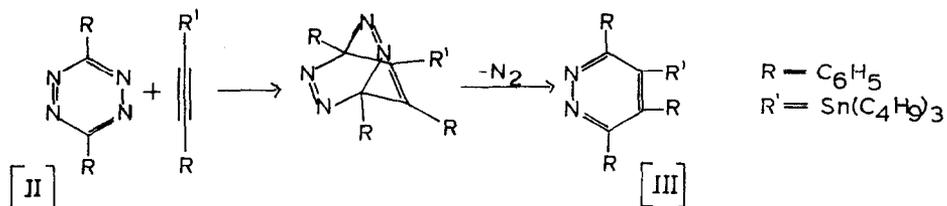


phenylpyridazin [III]:



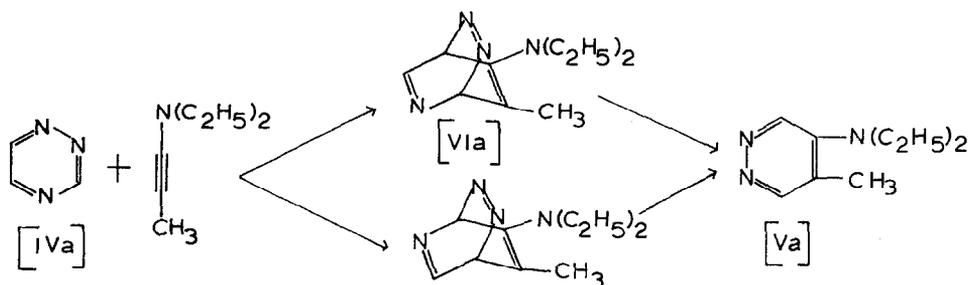
Es ist jedoch fraglich, ob das Tributylstannyl-phenylacetylen als elektronenreiches Acetylen anzusehen ist.

Wir haben die 1,2,4-Triazine [IVa-d] mit 1-Diäthylaminopropin in Chloroform umgesetzt und beobachteten einen völlig unerwarteten Reaktionsablauf.

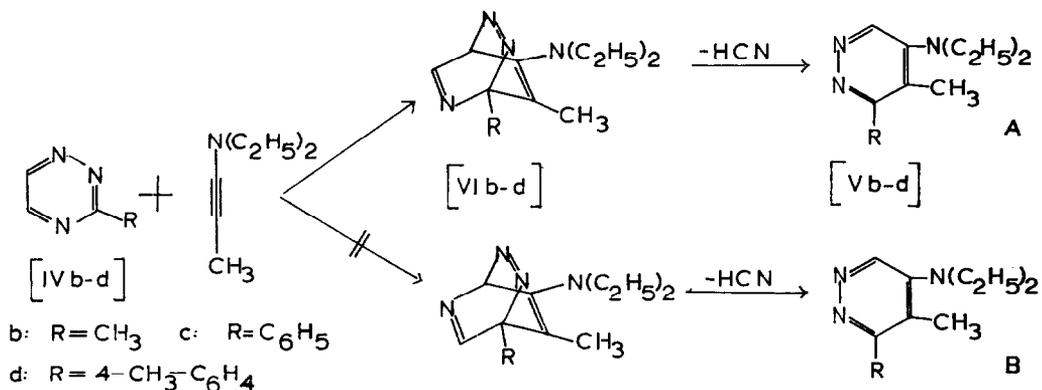
In allen Fällen isolierten wir neben 2-Diäthylaminocrotonsäurenitril, das durch Addition von Blausäure an 1-Diäthylaminopropin entsteht, die substituierten Pyridazine [Va-d].

Daraus ist zu schließen, daß sich zwar primär die erwarteten 2,3,5-Triaza-bicyclo-[2,2,2]-octatriene-2,5,7 [VIa-d] bilden, aus diesen jedoch Blausäure und nicht Stickstoff abgespalten wird.

Während die Struktur des aus dem unsubstituierten 1,2,4-Triazin [IVa] und 1-Diäthylaminopropin erhaltenen 4-Methyl-5-diäthylaminopyridazins [Va] eindeutig ist:



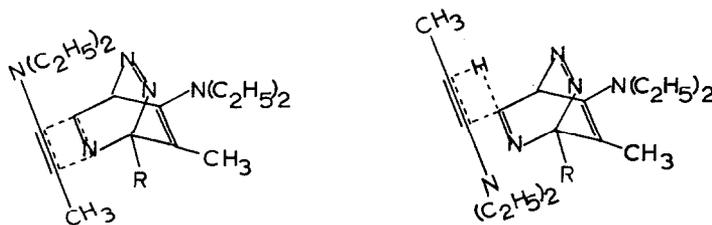
wurde bei den anderen drei Pyridazinen [Vb-d] die Entscheidung zwischen den Strukturen A und B



mit Hilfe der NMR-Spektroskopie aufgrund folgender Überlegungen getroffen: Die Signale für die beiden Pyridazinprotonen in [Va] treten bei 1,36 τ und 2,02 τ auf. Entsprechend der chemischen Verschiebung im 4-Methylpyridazin (0,92 τ) (4) und in 4-Aminopyridazinen (1,50 τ) (5) ordnen wir das Signal bei niederem Feld (1,36 τ) dem Proton neben der Methylgruppe und das Signal bei höherem Feld (2,02 τ) dem Proton neben der Diäthylaminogruppe zu. Da in den Pyridazinen [Vb-d] das Signal für das Pyridazinproton bei ca. 2,00 τ auftritt (Vb 2,10 τ ; Vc 1,99 τ ; Vd 2,00 τ), dürfte es in allen Verbindungen neben der Diäthylaminogruppe stehen, so daß die Struktur A zutrifft.

Als Erklärung für die unerwartete Abspaltung von Blausäure aus den Bicyclen [VIa-d] sehen wir bisher folgende zwei Möglichkeiten als die wahrscheinlichsten an:

Das 1-Diäthylaminopropin lagert sich mit seiner polarisierten Dreifachbindung entweder an die polarisierte C=N-Doppelbindung oder an die polare H-C-Bindung der H-C=N-Gruppe in den Bicyclen [VIa-d] an. Dadurch erfolgt Abspaltung von Blausäure anstelle der erwarteten und energetisch günstigeren Stickstoffabspaltung:



subst. Pyridazine	Schmp.	NMR, CDCl ₃ *) CCl ₄
4-Methyl-5-diäthylamino-pyridazin	Va 110-112° (Pikrat)	s 1,36 (1H); s 2,02 (1H); s 7,75 (3H); q 6,48 (4H); t 8,82 (6H);
3,4-Dimethyl-5-diäthylaminopyridazin	Vb 156-157° (Pikrat)	s 2,10 (1H); s 7,53 (3H); s 7,80 (3H); q 6,50 (4H); t 8,83 (6H);
3-Phenyl-4-methyl-5-diäthylaminopyridazin	Vc 45°	m 1,50-1,75 (2H); s 1,99 (1H); m 2,50-2,80 (3H); s 7,83 (3H); q 6,50 (4H); t 8,81 (6H); (*)
3-p-Tolyl-4-methyl-5-diäthylaminopyridazin	Vd 58-59°	m 1,78 (2H); s 2,00 (1H); m 2,90 (2H); s 7,63 (3H); s 7,80 (3H); q 6,50 (4H); t 8,80 (6H);

Für die Verbindungen Va-d wurden übereinstimmende Analysenwerte erhalten.

Über die Reaktion von in 5-Stellung substituierten 1,2,4-Triazinen mit 1-Diäthylaminopropin, bei denen anstelle der Blausäureabspaltung eine Nitrilabspaltung auftreten müßte, wird in Kürze berichtet werden; ebenso über die Reaktion von 1,2,4-Triazinen mit Acetylenäthern und -thioäthern sowie über die Reaktion von Pyrimidinen und Pyrazinen mit 1-Diäthylaminopropin.

Herrn Professor Dr. W. K. Franke danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

1. H. Neunhoeffer und H.-W. Frühauf, in Vorbereitung
J. Sauer, Privatmitteilung
2. J. Sauer, A. Mielert, D. Lang und D. Peter, Chem. Ber., 98, 1435 (1965)
3. W.P. Neumann und F.G. Kleiner, Liebigs Ann., 716, 32 (1968)
4. K. Tori und M. Ogata, Chem. Pharm. Bull., 12, 272 (1964)
5. W.D. Guither, D.G. Clark und R.N. Castle, J. heterocycl. Chem., 2, 67 (1965)