

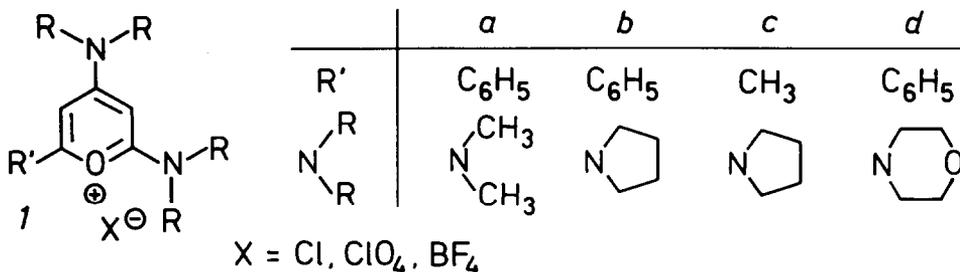
REAKTIONSVERHALTEN VON 2,4-BIS(DIALKYLAMINO)PYRYLIUMSALZEN

Roland Spitzner<sup>a</sup>, Reiner Radeglia<sup>b</sup> und Werner Schroth<sup>a\*</sup>

- a. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Sektion Chemie, DDR-4020 Halle, Weinbergweg 16  
 b. Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Physikalische Chemie, DDR-1199 Berlin, Rudower Chaussee

**Abstract:** The title compounds behave relatively stable towards nucleophilic attacks, on the other hand they easily undergo electrophilic substitution at 3-position. Both findings are in contrast to general experiences in pyrylium chemistry.

In vielfältigen Ringöffnungs- und Ringtransmutationsreaktionen offenbart das Pyryliumkation extremen  $\pi$ -Mangelcharakter: "Thus, pyrylium salts give no electrophilic substitution, but only addition of nucleophiles (as primary reaction step)" <sup>1)</sup>. - Im folgenden wird dargelegt, daß sich 2,4-Bis(dialkylamino)pyryliumsalze 1 völlig abweichend verhalten, ein Umstand, der den Einfluß zweier  $\pi$ -Donorsubstituenten reflektiert <sup>2)</sup>. Schon bei der Synthese der 1 (Beispiele 1a-d) aus 2-Acyl-1-chlor-enaminen sind wir auf ein für "normale" Pyryliumsalze ungewöhnliches Reaktionsbild aufmerksam geworden <sup>3)</sup>.

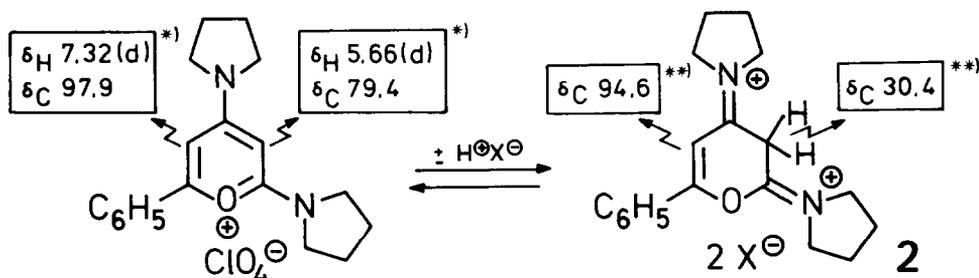


Nach allen Erfahrungen zeigen die 1 weitgehende Stabilität gegenüber nucleophilen Agentien (NH<sub>3</sub>, Aminen, H<sub>2</sub>S, 2n NaOH u.a.) <sup>4)</sup>. Ringtransmutationen, z.B. zu Pyridinen, waren nicht zu verwirklichen <sup>2)</sup>. Erst mit überschüssiger 20%iger Natronlauge konnte (aus 1b, X = ClO<sub>4</sub>) ein schwierig charakterisierbares, orangefarbenes Natriumsalz, offenkundig das ringoffene Natriumenolat Na<sup>+</sup> [O=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)=CH=C(NR<sub>2</sub>)=CH=C(NR<sub>2</sub>)=O]<sup>-</sup>, gefaßt werden, aus dem sich bei wäßriger Verdünnung (in Gegenwart von NaClO<sub>4</sub>) das Pyrylium-perchlorat 1b, X = ClO<sub>4</sub>, zurückbildete.

Die abgeschwächte Acceptorreaktivität der 1 korrespondiert mit einer drastischen Verschiebung des polarographischen Reduktionspotentials zu negativen

Werten, z.B.  $E_{1/2} = -1,06$  V ( $E_{\text{LUMO}} = -0,493$  eV) <sup>5)</sup> für 1b, X = ClO<sub>4</sub>, im Vergleich mit  $E_{1/2} = -0,39$  V ( $E_{\text{LUMO}} = -0,267$  eV) für 2,4,6-Triphenylpyrylium-perchlorat <sup>6)</sup>. Ersichtlich wird außerdem, daß der Substituenteneinfluß der sec-Aminogruppen nur partiell durch Aza-Ringglieder ausgeglichen werden kann, vgl.  $E_{1/2} = -0,88$  V ( $E_{\text{LUMO}} = -0,467$  eV) für 2,4-Dipyrrolidino-6-phenyl-1,3-oxazinium-perchlorat <sup>7)</sup> und  $E_{1/2} = -0,60$  V ( $E_{\text{LUMO}} = -0,443$  eV) für 2,4-Dipyrrolidino-6-phenyl-1,3,5-oxadiazinium-perchlorat.

Andererseits reagieren die 1 (in 3-Position) mit elektrophilen Agentien, ein Novum in der Pyryliumchemie (vgl. Lit. <sup>1)</sup>). Darauf deutete bereits die leicht erfolgende protolytische Desacylierung von 3-Acyl-2,4-bis(dialkylamino)-pyryliumsalzen <sup>3)</sup>. Als weiteres Indiz kennzeichnet die UV-Absorption der 1 in konz. mineral-saurer Lösung ein total verändertes  $\pi$ -Elektronensystem; laut <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erfolgt C<sup>3</sup>-Protonierung zum Dikation 2; NMR-spektroskopisch manifestiert sich in 1 ohnehin eine gegenüber C<sup>5</sup> erhöhte Elektronendichte an C<sup>3</sup> (vgl. auch l.c. <sup>4b)</sup>):



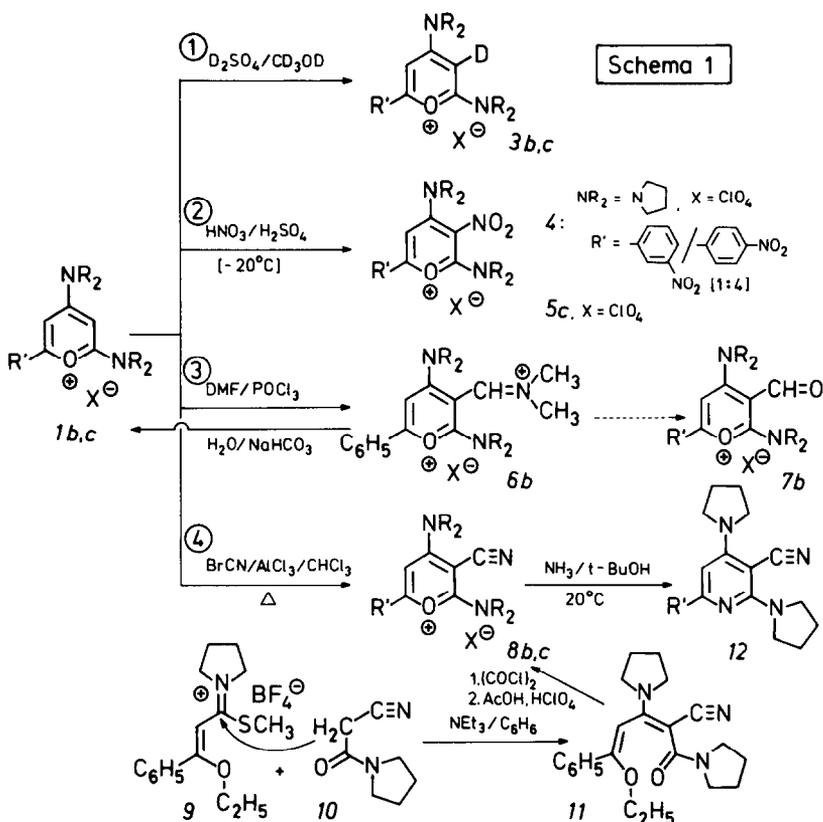
\*) in DMSO-d<sub>6</sub>

\*\*) in 75-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

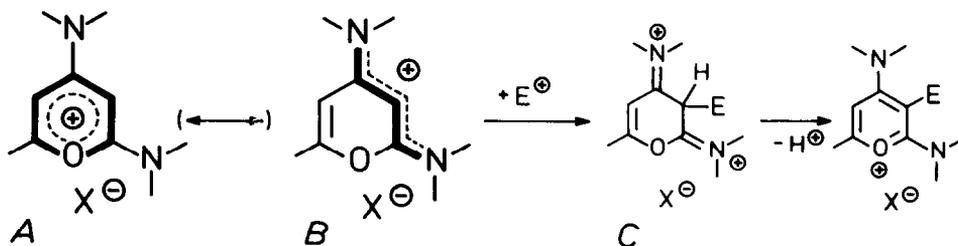
$\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)$	
H <sub>2</sub> O	HClO <sub>4</sub> [70-proz.]
298 (4.26)	350 (4.38) nm
261 (4.66)	269 (3.91) nm

Unter den folgerichtig in C<sup>3</sup>-Position möglichen elektrophilen Substitutionen seien genannt (Schema 1) <sup>8)</sup>: ① In D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>OD findet bei Raumtemperatur glatt Deuterierung zu 3b,c statt <sup>9)</sup>. ② Mittels HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann bei -20°C die Nitrogruppe zu 4 und 5, X = ClO<sub>4</sub>, eingeführt werden <sup>10)</sup>. Im Falle von 1b, X = ClO<sub>4</sub>, wird außerdem der Phenylrest nitriert, und zwar im m/p-Verhältnis 1:4 (<sup>1</sup>H-NMR-Aussage). Dieser Befund steht im Kontrast zur ausschließlichen m-Nitrierung der  $\alpha$ -Phenylgruppen von 2,4,6-Triphenylpyrylium-perchlorat <sup>11)</sup> und bringt damit um ein übriges den abgeschwächten  $\pi$ -Mangelcharakter des donor-substituierten Heterocyclus (bzw. verringerte  $\alpha$ -Phenyl-Desaktivierung) zum Ausdruck. ③ Durch Vilsmeier-Reaktion mit DMF/POCl<sub>3</sub> gelangt man leicht zu 3-(Dimethyliminomethyl)pyrylium-diperchlorat 6b, X = ClO<sub>4</sub> (behinderte Drehbarkeit der Iminomethylgruppe), bei dem Versuch seiner Hydrolyse mit H<sub>2</sub>O/NaHCO<sub>3</sub> (notwendigerweise unter Erhitzen) zum Aldehyd 7b dominiert indes die Rückbildung von 1b, X = ClO<sub>4</sub> <sup>12)</sup>. ④ Die Umsetzung mit BrCN/AlCl<sub>3</sub> in CHCl<sub>3</sub> liefert

die 3-Cyanprodukte 8b und 8c,  $X = \text{ClO}_4$ <sup>13)</sup>. Letzte Zweifel am zugewiesenen Substitutionsort<sup>14)</sup> wurden durch die eindeutige Alternativsynthese von 8b über die Sequenz 9 + 10 → 11 ausgeräumt<sup>15)</sup>. In den 8 ist der Donor-Substituenteneffekt soweit kompensiert, daß nunmehr mit  $\text{NH}_3$  die Ringtransformation zum Pyridin-Typ auf die für Pyryliumsalze übliche Weise gelingt (Beispiel 8b,  $X = \text{ClO}_4$ , → 12)<sup>16)</sup>.



Alles in allem verbleibt die Frage, inwieweit die 1 überhaupt noch "echte" Pyryliumsalze im Sinne von A oder vielmehr den Grenzfall überbrückter Vi-namidiniumsalze gemäß B repräsentieren<sup>17)</sup> und als solche auch für die elektrophile Substitution verantwortlich sind, hierbei via "σ-Komplex" C:



Aromatizität versus Trimethin-Konjugation?<sup>18)</sup> Von Vinamidiniumsalzen ist elektrophile Substituierbarkeit ("meneide" Reaktivität) in meso-Position durchaus bekannt, allerdings auch die Befähigung zum nucleophilen Aminogruppen-Austausch<sup>19)</sup>.

Literatur und Anmerkungen

- 1) A.T. Balaban, A. Dinculescu, G.N. Dorofeenko, G.W. Fischer, A.V. Koblik, V.V. Mezheritskij u. W. Schroth, Adv. Heterocycl. Chem., Suppl. 2 (1982); [Zitat S. 1].
- 2) Man beachte hingegen, daß 4-Dialkylaminopyryliumsalze in der für diesen Heterocyclentyp charakteristischen Weise mit nucleophilen Agentien zu reagieren vermögen: Literaturzugang in l.c.<sup>1)</sup>.
- 3) W. Schroth u. R. Spitzner, voranstehende Mitteilung.
- 4) a) In die gleiche Richtung weist ebenso die Aminolyse von 2,4-Dimethoxy-6-methyl- zu 2,4-Bis(dialkylamino)-6-methyl-pyryliumsalz: S. Sib, Tetrahedron 31, 2229 (1975). - b) Vgl. auch M.T. Chenon, S. Sib u. M. Simalty, Org. Magn. Reson. 12, 71 (1979).
- 5) Reduktionspotentiale bezogen auf SCE; LUMO-Energien nach HMO-Methode, für NR<sub>2</sub> vereinfachend NH<sub>2</sub> gesetzt (Dr. H.H. Rüttinger sei für Messungen, Dr. H.D. Schädler für Berechnungen gedankt).
- 6) Vgl. A.T. Balaban, C. Bratu u. C.N. Rentea, Tetrahedron 20, 265 (1964); weitere Literaturangaben in l.c.<sup>1)</sup>, besonders S. 204.
- 7) Anders als 1 können Verbindungen dieses Typs, entsprechend ihrer "Aza-Aktivierung", nucleophile Addition und Ringtransformation erfahren; bei Einwirkung von NH<sub>3</sub> (t-BuOH, erhöhte Temp.) werden quantitativ 2,4-Bis(dialkylamino)pyrimidine gebildet: R. Spitzner u. W. Schroth, Publikationen in Vorbereitung.
- 8) <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Beweis: Verschwinden des H<sup>3</sup>-Signals und damit verbundener Metakopplung von H<sup>5</sup>.
- 9) 1c, X = BF<sub>4</sub>: t<sub>1/2</sub> = 175 ± 7 min (0,13 molar in 0,05 n D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [CD<sub>3</sub>OD]). - 1b, X = ClO<sub>4</sub>: t<sub>1/2</sub> = 521 ± 99 min (0,07 molar in 0,03 n D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [CD<sub>3</sub>OD/DMSO-d<sub>6</sub> 1:1]), jeweils bei 20°C, Kinetik pseudoerster Ordnung. - 1b, X = Cl, wurde rasch und vollständig zu 3b deuteriert.
- 10) 5c, X = ClO<sub>4</sub>: F. 175-177°C; 63%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): H<sup>5</sup> δ = 7,00 (s).
- 11) C.G. Le Fèvre u. R.J.W. Le Fèvre, J. Chem. Soc. 1932, 2894; H.E. Johnston u. R.J.W. Le Fèvre, ibid. 1932, 2900.
- 12) 6b, X = ClO<sub>4</sub>: F. 230°C (Z.); 67%. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): H<sup>5</sup> δ = 7,64 (s); N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> δ = 3,37 und 4,14 (s). - Die Frage bleibt offen, ob bei der Hydrolyse die Aldehydstufe 7 durchlaufen wird (vgl. auch l.c.<sup>3)</sup>).
- 13) 8b, X = ClO<sub>4</sub> (aus 1b, X = ClO<sub>4</sub>): F. 280-282°C (Z.); 60%. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): H<sup>5</sup> δ = 7,47 (s). IR (KBr): 2225 cm<sup>-1</sup>. - 8c, X = ClO<sub>4</sub> (aus 1c, X = BF<sub>4</sub>): F. 191-193°C (Z.); 89%. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): H<sup>5</sup> δ = 6,43 (s). IR (KBr): 2225 cm<sup>-1</sup>.
- 14) Beispielsweise Präferenz der 5-Position durch 6-Komplex mit Vinamidinium Struktur (Enolether-Reaktivität).
- 15) 9 aus (2-Methylthio-2-pyrrolidinovinyl)phenylketon (vgl. W. Schroth, R. Spitzner u. B. Koch, Synthesis 1982, 203) und Et<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> in situ umgesetzt. - 11: F. 136-138°C, (Z/E)-Gemisch; 84%. IR (KBr): 2190 cm<sup>-1</sup>.
- 16) 12: F. 175°C; 60%. IR (KBr): 2210 cm<sup>-1</sup>. - Vgl. Analogie mit Ringtransformation bei "Aza-Aktivierung", Anmerkung 7).
- 17) Vgl. H.D. Schädler, A. Mehlhorn, R. Spitzner u. W. Schroth, Z. Chem. 24, 309 (1984).
- 18) Vgl. auch S. Dähne, Z. Chem. 21, 58 (1981).
- 19) Vgl. D. Lloyd u. H. McNab, Angew. Chem. 88, 496 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 459 (1976).

(Received in Germany 28 May 1985)