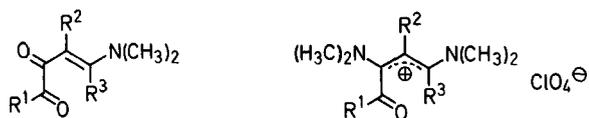


## Pyridazine und Pyrazole aus 1-Acyl-vinamidinium-Salzen und Enaminoketonen<sup>1</sup>

R. GOMPPER\*, R. SOBOTTA

Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstraße 23, D-8000 München 2

Die Enaminoketone **1** und die Vinamidinium-Salze **2** sind nach verschiedenen Verfahren gut zugänglich<sup>2</sup>. Bei Umsetzungen mit Hydrazinen und Hydroxylamin erweisen sich **1** und **2** nicht nur als C<sub>3</sub>- (Bildung von 5-Ringen), sondern z. T. auch als C<sub>4</sub>-Bausteine (Bildung von 6-Ringen). Die Art der Ringbildung hängt wesentlich von der Natur der Substituenten in **1** und **2** und, bei gleichen Substituenten, auch davon ab, ob **1** oder **2** eingesetzt werden.



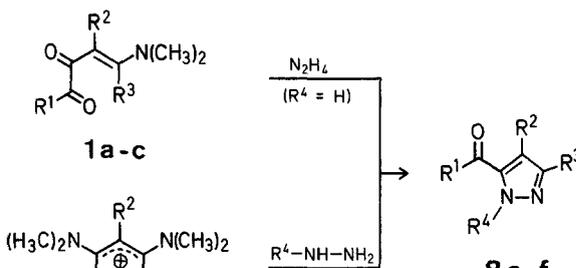
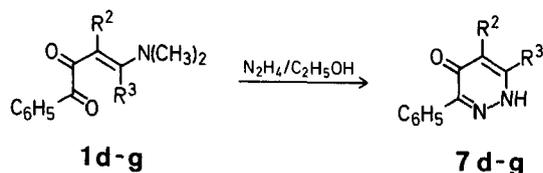
1	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
b	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
c	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H
d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H

2	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H
b	OCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	H
c	OCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	Cl
d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H

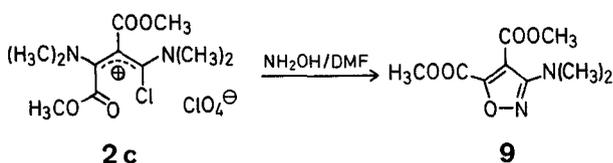
Das Cyanin-Salz **2a** reagiert mit Hydrazinen zu den 5-Dimethylamino-6-pyridazinonen **3** und mit Hydroxylamin zu einem Gemisch aus dem Oxim **4** [64%; F: 101°; I.R. (KBr):  $\nu_{\max}$  = 1740, 1637, 1602 cm<sup>-1</sup>; C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (186.2)] und dem Oxazinon **5** [**3a** war zuvor als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Dimethylamin auf das als Nebenprodukt bei der Herstellung von 4,5-Dichloropyridazin-3-on aus Mucochlorosäure gebildete 4,5-Dichloro-1-(3,4-dichloro-5-oxo-2,5-dihydro-2-furyl)-pyridazin-6-on erhalten worden<sup>3</sup>]. Aus **2d** entstehen mit Hydrazinen die Pyridazinium-Salze **6** (Tabelle 1).

4-Pyridazinone **7** resultieren, wenn man die Enaminoketone **1d-g** mit Hydrazin umsetzt. Im Gegensatz dazu erhält man

aus **1a-c** sowie aus den Vinamidinium-Salzen **2b-d** mit Hydrazinen jeweils die Pyrazole **8** (Tabelle 2). Analog wird aus **2c** mit Hydroxylamin das Isoxazol **9** gebildet (Tabelle 2); **2d** ergibt dagegen nur das Oxim **10** [46%; F 120–122°; C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (218.3)].



8	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
a	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	H	H
b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
c	H <sub>3</sub> CO	H <sub>3</sub> C	H	H
d	H <sub>3</sub> CO	H <sub>3</sub> COOC	H	H
e	H <sub>3</sub> C	H <sub>3</sub> COOC	(H <sub>3</sub> C) <sub>2</sub> N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H



Es ist bemerkenswert, daß aus den Verbindungen **2a** und **1d** jeweils Pyridazine, aus den Verbindungen **1a** und **2d** jedoch, obwohl sie dieselben Substituenten wie **2a** und **1d** tragen, jeweils Pyrazole hervorgehen.

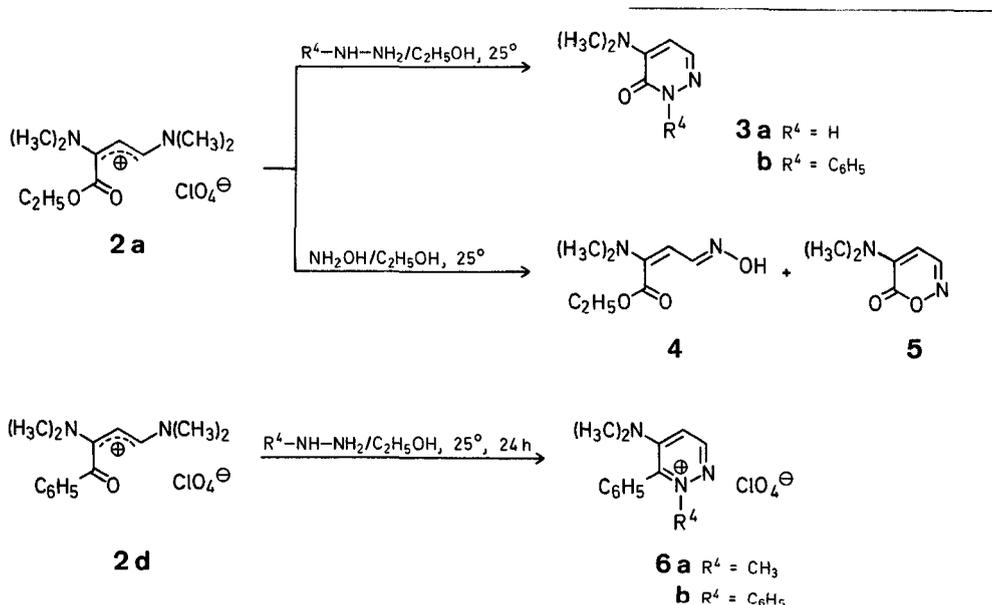


Tabelle 1. 6-Pyridazinone 3, 4-Pyridazinone 7, Pyridazinium-Salze 6 und Oxazinon 5

Pro- dukte	Ausbeute [%]	F	Summenformel <sup>a</sup> oder Lit. F	I.R. (KBr) $\nu_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-N.M.R. (CDCl <sub>3</sub> ) $\delta$ [ppm]
3a	63	147–148°	150–151° <sup>3</sup>	1650, 1572	3.25 (s, 6H); 6.14 (d, 1H); 7.13 (d, 1H); 10.56 (m, 1H)
3b	57	49–50°	52–54° <sup>4</sup>	1647, 1583	3.21 (s, 6H); 6.08 (d, 1H); 7.51 (m, 5H); 7.68 (d, 1H)
5	11	72–74°	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (140.1)	1712, 1607, 1562	3.23 (s, 6H); 5.53 (d, 1H); 7.92 (d, 1H)
6a	82	121°	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (313.7)	1601, 1569	3.02 (s, 6H); 4.24 (s, 3H); 7.34 (d, 1H); 7.56 (s, 5H); 8.66 (d, 1H)
6b	76	180–182°	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (374.8)	1580, 1428	2.86 (s, 6H); 7.35 (m, 10H); 7.59 (d, 1H); 8.83 (d, 1H)
7d	64	198–200°	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O (172.2)	1583, 1527	4.86 (s, 1H); 6.62 (d, 1H); 7.40 (m, 3H); 8.03 (m, 2H); 8.13 (d, 1H)
7e	70	241–242°	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O (186.2)	1534	2.12 (s, 3H); 4.83 (s, 1H); 7.42 (m, 3H); 8.00 (m, 2H); 8.18 (s, 1H) <sup>b</sup>
7f	75	280–283°	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O (186.2)	1578, 1510	2.4 (s, 3H); 4.6 (s, 1H); 6.46 (s, 1H); 7.43 (m, 2H); 7.99 (m, 2H)
7g	68	325–326°	326–328° <sup>5</sup>	—	—

<sup>a</sup> Die Mikroanalysen der neuen Verbindungen stimmten mit den berechneten Werten gut überein; maximale Fehler: C,  $\pm 0.25$ ; H,  $\pm 0.40$ ; N,  $\pm 0.47$ .

<sup>b</sup> Lösungsmittel CD<sub>3</sub>OD.

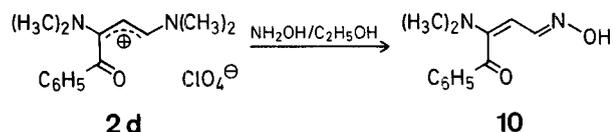
Tabelle 2. Pyrazole 8 und Isoxazol 9

Pro- dukte	Ausbeute [%]	F oder Kp/torr	Summenformel <sup>a</sup> oder Lit. F	I.R. (KBr) $\nu_{\max}$ [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-N.M.R. (CDCl <sub>3</sub> ) $\delta$ [ppm]
8a	38	156–157°	158–158.5° <sup>6</sup>	1695, 1310	—
8b <sup>7</sup>	22	160–161°	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (216.2)	1688, 1298	1.26 (t, 3H); 4.30 (q, 2H); 6.12 (m, 1H); 7.42 (m, 5H); 7.74 (s, 1H) <sup>b</sup>
8c	29	166–168°	170–171° <sup>8</sup>	1686, 1285	2.33 (s, 3H); 3.95 (s, 3H); 4.73 (s, 1H); 7.47 (s, 1H) <sup>c</sup>
8d	28	137–138°	139–141° <sup>9</sup>	1752, 1720	3.94 (s, 3H); 4.06 (s, 3H); 8.37 (s, 1H)
8e	34	72–74°	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (303.3)	1746, 1723	2.98 (s, 6H); 3.85 (s, 6H); 7.47 (s, 5H)
8f	32	95–96°	98° <sup>10</sup>	—	—
9	47	180°/0.15	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (228.2)	1742, 1617, 1543	2.97 (s, 6H); 3.97 (s, 3H); 4.0 (s, 3H)

<sup>a</sup> Die Mikroanalysen der Verbindungen 8e und 9 stimmten mit den berechneten Werten gut überein; maximale Fehler: C,  $\pm 0.24$ ; H,  $\pm 0.11$ ; N,  $\pm 0.18$ .

<sup>b</sup> Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>/DMSO-*d*<sub>6</sub>.

<sup>c</sup> Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD.



### 5-Dimethylamino-6-pyridazinon (3a):

Zu 85%iger Hydrazinhydrat (1.18 g, 10 mmol) in Ethanol (40 ml) wird 2a (1.5 g, 5 mmol) gegeben und die Mischung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand chromatographiert (Kieselgel-Säule, Laufmittel Chloroform/Methanol, 8:2); Ausbeute: 0.44 g (63%); farblose Kristalle.

### 5-Dimethylamino-1,6-diphenyl-pyridazinium-perchlorat (6b):

Zu Phenylhydrazin (0.54 g, 5 mmol) in Ethanol (30 ml) wird 2d (1.65 g, 5 mmol) gegeben und die Mischung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Chloroform gelöst und die Lösung mit Ether versetzt (Kühlschrank), wonach sich blaßgelbe Rhomben abscheiden; Ausbeute: 1.42 g (76%).

### 5-Methyl-3-phenyl-4-pyridazinon (7e):

Zur Lösung von 1e (1.09 g, 5 mmol) in Ethanol (30 ml) wird 85%iges Hydrazinhydrat (0.59 g, 5 mmol) gegeben, nach 1 h bei Raumtem-

peratur das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert; Ausbeute: 0.65 g (70%); farblose Nadeln.

### 3-Dimethylamino-iso-kazol-4,5-dicarbonsäuredimethylester (9):

Zu einer Lösung von Hydroxylamin-hydrochlorid (0.28 g, 4 mmol) in Dimethylformamid (10 ml) wird bei 0° Natriumhydrid (0.19 g, 8 mmol) gegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird 2c (1.51 g, 4 mmol) zugefügt und die Mischung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand in wenig Dichloromethan aufgenommen und chromatographiert (Kieselgel-Säule, Laufmittel Ether); Ausbeute: 0.43 g (47%); farbloses Öl, Kp: 180°/0.15 mbar (Kugelrohr).

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

Eingang: 19. Dezember 1978

<sup>1</sup> Das Allopolarisationsprinzip und seine Anwendungen, III. II: R. Gompper, R. Sobotta, *Angew. Chem.* **90**, 810 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 762 (1978).

<sup>2</sup> R. Gompper, R. Sobotta, *Angew. Chem.* **90**, 808 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 760 (1978).

<sup>3</sup> J. K. Landquist, S. E. Meek, *Chem. Ind. (London)* **1970**, 688.

- <sup>4</sup> J. Druey, A. Hüni, D. Ringier, A. Staehelin, *Helv. Chim. Acta* **37**, 510 (1954).
- <sup>5</sup> (a) P. Izzo, A. Kende, *Chem. Ind. (London)* **1964**, 839.  
(b) R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson, J. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1320 (1965).
- <sup>6</sup> (a) L. Knorr, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **279**, 231 (1894).  
(b) G. Manecke, H.-U. Schenck, *Chem. Ber.* **104**, 3395 (1971).
- <sup>7</sup> L. Cook, *U. S. Patent* 3017326 (1962); *C. A.* **57**, 4674 (1962).
- <sup>8</sup> H. v. Pechmann, E. Burkard, *Chem. Ber.* **33**, 3594 (1900).
- <sup>9</sup> S. Corsano, L. Capito, M. Bonamico, *Ann. Chim. (Rome)* **48**, 140 (1958).
- <sup>10</sup> K. Bowden, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.* **1946**, 953.

0039-7881/79/0532-0387 \$ 03.00

© 1979 Georg Thieme Publishers