

ableitende Carbeniumsalze mit (1) und verwandten Verbindungen kondensieren lassen.

Die neuen 4-Amino-2-azabutadiene (2) und das Aminobutadien (4) eignen sich als Edukte für die Herstellung von Heteroarenen bzw. Arenen. Mit Acetylendicarbonsäureester erhält man aus (2a, b, c) die 6-Aryl-2,4,5-pyridin-tricarbonsäureester (5a, b, c), aus (4) den 2,3,5-Biphenyltricarbonsäureester (6), der mit konz. Schwefelsäure das Anhydrid (7) bildet (Tabelle 2).

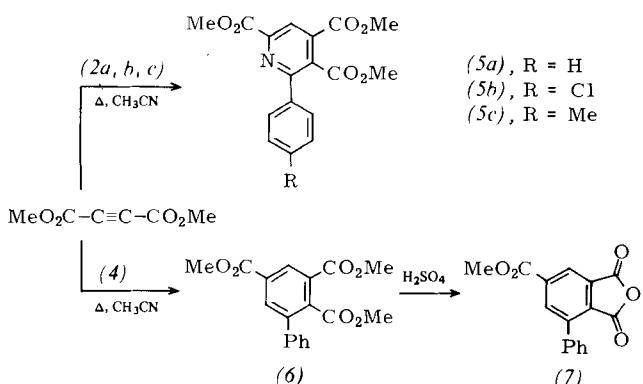
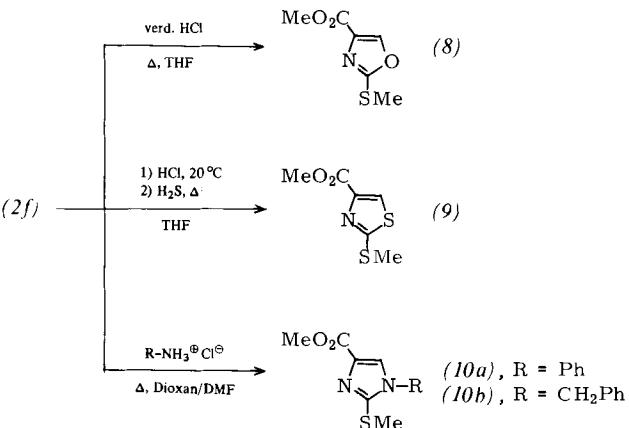


Tabelle 2. Einige Daten der Verbindungen vom Typ (2) und (4) bis (10).

- (2a): IR (KBr): 1672, 1625 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.31$ (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.71 (s, 3 H, OCH_3), 7.19 (mc, 4 H, H-4 und aromat. H), 7.65 (mc, 2 H, aromat. H), 9.07 (s, 1 H, H-1); UV/VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 241$ (4.1), 300 (4.2), 358 (4.3)
- (2b): IR (KBr): 1683, 1608 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.48$ (s, 6 H, SCH_3), 2.93 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.66 (s, 3 H, OCH_3), 6.89 (s, 1 H, H-4)
- (2g): IR (Film): 1685, 1620–1640 cm^{-1} ; UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 321$ (4.2)
- (4): Ausb. 71%; $K_p = 250^\circ\text{C}/10^{-2}$ mbar (Kugelrohr); IR (Film): 1685, 1590 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.03$ (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.73 (s, 3 H, OCH_3), 6.70 (d, 1 H, $J = 15$ Hz), 7.01–7.57 (m, 7 H)
- (5a): Ausb. 41%; $F_p = 127$ –128 $^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1738 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.00$ (s, 3 H, OCH_3), 4.02 (s, 6 H, OCH_3), 7.56 (mc, 3 H), 8.12 (mc, 2 H), 8.41 (s, 1 H, Pyridin-H)
- (5b): Ausb. 38%; $F_p = 96$ –98 $^\circ\text{C}$
- (5c): Ausb. 15%; $F_p = 88$ –90 $^\circ\text{C}$
- (6): Ausb. 35%; $F_p = 79$ –80 $^\circ\text{C}$
- (7): Ausb. 96%; $F_p = 189$ –191 $^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.07$ (s, 3 H, OCH_3), 7.61 (s, 5 H), 8.56 (d, $J = 1$ Hz; 1 H), 8.66 (d, $J = 1$ Hz; 1 H)
- (8): Ausb. 86%; $F_p = 90$ –91 $^\circ\text{C}$; IR (KBr): 1720 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.74$ (s, 3 H, SCH_3), 3.96 (s, 3 H, OCH_3), 8.25 (s, 1 H)
- (9): Ausb. 85%; $F_p = 88$ –89 $^\circ\text{C}$
- (10a): Ausb. 22%; $F_p = 128$ –129 $^\circ\text{C}$
- (10b): Ausb. 38%; $F_p = 72$ –74 $^\circ\text{C}$

Die Azabutadiene (2f, g) können auch zur Synthese von Azolen verwendet werden. Versetzt man z. B. die Lösung von (2f) in Tetrahydrofuran mit verd. Salzsäure und erhitzt das Gemisch zum Sieden, so gelangt man zum 2-Methylthio-4-oxazolcarbonsäuremethylester (8). Nach demselben Schema bildet sich in hoher Ausbeute das Thiazol-Derivat (9)^[7], wenn man in die Lösung von (2f) in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur Chlorwasserstoff einleitet. Zu den Imidazolen (10a) bzw. (10b) schließlich gelangt man durch Erhitzen von (2f) mit den jeweiligen Aminhydrochloriden in Dioxan-Dimethylformamid bzw. Dimethylformamid.



Ein eingegangen am 8. Februar 1979 [Z 717a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

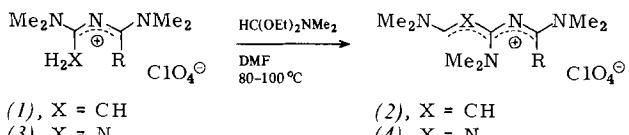
- [1] A. Demoulin, H. Gorissen, A.-M. Hesbain-Frisque, L. Ghosez, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4409 (1975).
- [2] D. H. Aue, D. Thomas, *J. Org. Chem.* 40, 1349 (1975).
- [3] R. Gompper, R. Sobotta, *Tetrahedron Lett.* 1979, 921.
- [4] R. Gompper, R. Sobotta, *Angew. Chem.* 90, 808 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 760 (1978).
- [5] D. Hoppe, *Angew. Chem.* 87, 449, 450 (1975); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14, 424, 426 (1975); D. F. Sullivan, D. I. C. Scopes, A. F. Kluge, J. A. Edwards, *J. Org. Chem.* 41, 1112 (1976); G. Stork, A. Y. W. Leong, A. M. Touzin, *ibid.* 41, 3491 (1976); J. J. Fitt, H. W. Gschwend, *ibid.* 42, 2639 (1977).
- [6] R. F. Heck, J. P. Nolley, Jr., *J. Org. Chem.* 37, 2320 (1972).
- [7] Bezuglich 2-Mercapto-4-thiazolcarbonsäureestern vgl. J. J. D'Amico, T. W. Bertram, *J. Org. Chem.* 25, 1336 (1960); J. M. Sprague, C. Ziegler, US-Pat. 2994701 (1959), Merck & Co., Inc.; *Chem. Abstr.* 56, P 1458d (1962); H. Hayashi, R. Ohi, T. Shishido, DOS 2148667 (1972), Fuji Photo Film; *Chem. Abstr.* 78, 36272q (1973).
- [8] Anmerkung bei der Korrektur: Die Herstellung des der Verbindung (2g) entsprechenden Ethylesters ist inzwischen auch von W. Kantlehner, F. Wagner, H. Bredereck, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 344, beschrieben worden.

Aminopyridine, Aminopyrimidine und Tris(dimethylamino)benzol aus (Aza)Vinamidinium- und (Aza)Pentamethiniumsalzen^[**]

Von Rudolf Gompper und Ulrich Heinemann^[*]

Pentamethiniumsalze, herstellbar u. a. aus 1-Methyl-vinamidiniumsalzen mit Dimethylformamid-diethylacetal^[1a], lassen sich mit Ammoniumchlorid in Pyridine umwandeln^[1]. Ausgehend von 1-Methyl-2-aza-vinamidiniumsalzen (1)^[2] sollte man nach diesem Syntheseprinzip über 2-Aza-pentamethiniumsalze (2) zu Pyrimidinen gelangen. 1-Methyl-vinamidiniumsalze bzw. die entsprechenden 2-Aza-Derivate sollten aber auch direkt über intermediäre (2-Aza)Hexatriene zu Benzol- bzw. Pyridin-Derivaten reagieren. Man hätte damit ein einfaches Verfahren zur Synthese von elektronenreichen Sechsring-(Hetero)Arenen.

Die Umsetzung der 1-Methyl-2-aza-vinamidiniumsalze (1) mit Dimethylformamid-diethylacetal ergibt die 2-Aza-penta-



[*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. U. Heinemann
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Synthetisierte Azamethiniumsalze (2) und (4).

R	Fp [°C]	UV (CH ₂ Cl ₂) λ_{\max} [nm] (lg ε)	Ausb. [%]
(2a)	H	125–126 319 (4.56)	84
(2b)	Ph	148–149 325 (4.51)	74
(2c)	Me	95–97 320 (4.55)	83
(2d)	NMe ₂	99 268 (4.11), 319 (4.42)	89
(4)	H	107–108 269 (4.55)	90

methiniumsalze (2) in guten Ausbeuten. Analog erhält man aus dem 1-Amino-2-aza-vinamidiniumsalz (3)^[3] das 2,4-Di-aza-pentamethiniumsalz (4) (Tabelle 1).

Die Salze (2a, b, d) werden durch Erhitzen mit Ammoniumacetat in die Pyrimidine (5) umgewandelt (Tabelle 2).

Man kann diese Methode, einen Pyridinring nach dem [4+2]-Schema aufzubauen, auch für die Gewinnung von Benzol-Derivaten nutzen. Erhitzt man das Vinamidiniumsalz (8) – hergestellt in Anlehnung an^[8] aus 1,1-Bis(dimethylamino)ethylen und *N,N*-Dimethylacetamid-Dimethylsulfat in Dichlormethan (Ausb. 70%, Fp = 104–105 °C) – mit überschüssigem *N,N*-Dimethylacetamid-diethylacetal in Dimethylformamid, so erhält man quantitativ das erstmals von *Effenberger* und *Niess*^[9] synthetisierte 1,3,5-Tris(dimethylamino)benzol (9). Der Prozeß läßt sich auch als „Eintopfreaktion“ durchführen, indem man das *N,N*-Dimethylacetamid-Dimethylsulfat-Addukt mit überschüssigem 1,1-Bis(dimethylamino)ethylen und *N,N*-Dimethylacetamid-diethylacetal in Dimethylformamid erhitzt; (9) entsteht dabei in 77% Ausbeute. Sogar beim Erhitzen von *N,N*-Dimethylacetamid-diethylacetal mit einer katalytischen Menge von Bortrifluorid-Ether erhält man (9), wenn auch bis jetzt nur in einer Ausbeute von 15%.

$$(2a, b, d) \xrightarrow[3) \text{CHCl}_3]{2) \text{Na}_2\text{CO}_3} \xrightarrow{1) \text{AcONH}_4, \Delta} \text{Me}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{N} \end{array} \text{R} \quad (5a), \text{R} = \text{H} \\ (5b), \text{R} = \text{Ph} \\ (5c), \text{R} = \text{NMe}_2$$

$$\text{Me}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{N} \end{array} \text{NMe}_2 \xrightarrow[\text{CIO}_4^-]{\Delta, \text{DMF}} \text{Me}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{NMe}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{NMe}_2 \end{array} \quad (9)$$

Tabelle 2. Einige Daten der Verbindungen vom Typ (5)–(7).

(5a): Ausb. 56%, Fp = 60 °C/0.1 mbar ([4a] 131–132 °C/67 mbar)
 (5b): Ausb. 70%, Fp = 71–72 °C ([4b] 70 °C)
 (5c): Ausb. 43%, Fp = 54–55 °C ([4c] 47–49 °C)
 (6): Ausb. 57%, Fp = 140 °C/0.01 mbar, Fp = 33–34 °C
 (7): Ausb. 66%, Fp = 90–93 °C (Zers.); IR (KBr): 1588, 1563 cm^{−1}; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.96 (s) und 3.06 (s) (18 H), 5.22 (s, 1 H), 5.73 (s, 1 H)

Eingegangen am 30. November 1979 [Z 717b]
 Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

[1] a) *Z. Arnold, A. Holý*, Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 2040 (1963); b) *ibid.* 30, 47 (1965).
 [2] *R. Gompper, U. Heinemann*, Angew. Chem. 92, 208 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 217 (1980).
 [3] *K. Bichlmayer*, Dissertation, Universität München 1979.
 [4] a) *D. J. Brown, L. N. Short*, J. Chem. Soc. 1953, 331; b) *P. Lardenois, M. Sélim, M. Sélim*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1858; c) *D. J. Brown, T. Teitei*, J. Chem. Soc. 1965, 755.
 [5] *C. Jutz*, Top. Curr. Chem. 73, 125, 194 (1978).
 [6] *P. R. Hammond*, US-Pat. Appl. 589489 1975, U. S. Dept. of the Navy; Chem. Abstr. 84, P 137228j (1976).
 [7] *A. Holý, Z. Arnold*, Collect. Czech. Chem. Commun. 30, 53 (1965).
 [8] *C. Jutz, E. Müller*, Angew. Chem. 78, 747 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 724 (1966).
 [9] *E. Effenberger, R. Niess*, Angew. Chem. 79, 1100 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 1067 (1967); Chem. Ber. 101, 3787 (1968).

Das für die Cyclisierung von (2) zu einem Sechsring erforderliche letzte Ringglied – bei (2a, b, d) durch Ammoniak eingebracht – ist im Falle von (2c) schon als Methylgruppe im Molekül enthalten. Man gelangt demnach, wenn man (2c) mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Tetrahydrofuran behandelt, über ein als Zwischenprodukt anzunehmendes Aza-hexatrien^[5] zum (ohne physikalische Daten beschriebenen^[6]) 2,6-Bis(dimethylamino)pyridin (6) (Tabelle 2).

$$(2c) \xrightarrow[\text{THF, 25 } \text{°C}]{t\text{BuOK}} \text{Me}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{N} \end{array} \text{NMe}_2 \quad (6)$$

Die Umsetzung von (2c) zu (6) hat eine Parallele in der Bildung von 3-Chloranisol neben 2,4-Dichlorbenzaldehyd aus 4-Methoxy-3-penten-2-on und Dimethylformamid-Phosphoroxidchlorid^[7], bei der allerdings keine Zwischenprodukte isoliert wurden.

Eine Abwandlung des Verfahrens zur Herstellung von (6) und verwandten Verbindungen besteht darin, daß man z. B. (1d) nicht mit Dimethylformamidacetal, sondern mit *N,N*-Dimethylacetamid-diethylacetal erhitzt. Über Azapentamethinium- und Azahexatrien-Zwischenstufen entsteht jedoch nicht das erwartete 2,4,6-Tris(dimethylamino)pyridin, sondern 4,6-Bis(dimethylamino)-1-methyl-2-methylimino-1,2-dihydropyridin (7) (Tabelle 2).

$$(1d) \xrightarrow[\Delta, \text{DMF}]{\text{CH}_3\text{C}(\text{OEt})_2\text{NMe}_2} \text{Me}_2\text{N} \begin{array}{c} \text{Me} \\ | \\ \text{N} \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{N} \\ | \\ \text{NMe}_2 \end{array} \quad (7)$$

Synthese und Kristallstruktur eines $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2$ -Molybdän-Bicycloporphoranids: Der erste Übergangsmetallkomplex mit einem „ R_4P^- “-Liganden^[**]

Von Joachim Wachter, Bernard F. Mentzen und Jean G. Riess^[†]

Phosphoranide, R_4P^- , wurden von Wittig et al. als Zwischenstufen der nucleophilen Substitution am trikoordinierten Phosphor postuliert^[1]. Granoth und Martin gelang es, die Existenz eines Lithiumphosphoranids sicherzustellen^[2]. Ein

[†] Prof. Dr. J. G. Riess
 Laboratoire de Chimie Minérale Moléculaire
 Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.
 Université de Nice, Parc Valrose, F-06034 Nice Cedex (Frankreich)

Dr. B. F. Mentzen
 Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S.
 F-69626 Villeurbanne (Frankreich)

Dr. J. Wachter
 Institut für Chemie der Universität
 Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique durch ein Stipendium für J. W. (Associate Research 1978–79) unterstützt.

Angew. Chem. 93 (1981) Nr. 3

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981

0044-8249/81/0404-0299 \$ 02.50/0

299