

Synthese und Kristallstruktur von 3,6-Di-*tert*-butylpyridazin

Synthesis and Crystal Structure of 3,6-Di-*tert*-butylpyridazine

Norbert Kuhn*, Heike Kotowski, Manfred Steimann

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

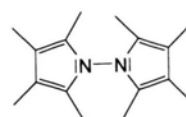
Z. Naturforsch. **54b**, 699–700 (1999); eingegangen am 5. Februar 1999

Heterocycles, Pyridazines, X-Ray Data

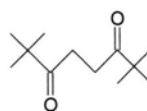
3,6-Di-*tert*-butylpyridazine (**4**) is obtained from 2,2,7,7-tetramethyloctan-3,6-dione (**2**) and anhydrous hydrazine in good yield. Its X-ray structure is reported.

In Zusammenhang mit unseren Arbeiten zur Koordination Stickstoff-haltiger Heterozyklen an Metallzentren [1] haben wir kürzlich über die Synthese von Octamethyl-1,1'-bipyrrrol (**1**) durch Kondensation von 3,4-Dimethylhexan-2,5-dion mit Hydrazin berichtet [2]. Beim Versuch des Aufbaus von 2,2',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-1,1'-bipyrrrol (**3**) aus 2,2,7,7-Tetramethyloctan-3,6-dion (**2**) nach dem gleichen Reaktionsprinzip fanden wir als einziges Reaktionsprodukt das zuvor auf anderem Wege [3] erhaltene 3,6-Di-*tert*-butylpyridazin (**4**), das hierbei in sehr guten Ausbeuten in Form farbloser Kristalle isoliert werden konnte.

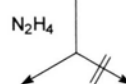
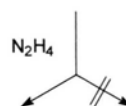
Die Eigenschaften von **4** stimmen mit publizierten Angaben [3] überein. Die Einkristallstrukturanalyse (Tab. I, Abb. 1 [4]) zeigt im Vergleich mit Strukturbestimmungen der Stammverbindung keine signifikanten Abweichungen [4]. Die alternierenden Bindungslängen im Sechsring [N(1)-N(1') 1.362(3), N(1)-C(1) 1.324(3), C(1)-C(2) 1.414(3), C(2)-C(2') 1.363(4) Å] sprechen für das Vorliegen einer N,N-Einfachbindung; die geringfügige Abweichung der Bindungswinkel von 120° [N(1')-N(1)-C(1) 120.39(11), N(1)-C(1)-C(2) 121.4(2), C(1)-C(2)-C(2') 118.26(11)°] ist für Pyridazine charakteristisch.



1



2



4

3

Schema 1.

Tab. I. C₁₂H₂₀N₂ (**4**). Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

| | | | |
|------------------|------------|------------------|------------|
| N(1)-C(1) | 1.324(3) | N(1)-N(1)#1 | 1.362(3) |
| C(2)-C(2)#1 | 1.363(4) | C(2)-C(1) | 1.414(3) |
| C(1)-C(3) | 1.529(3) | C(3)-C(4) | 1.529(3) |
| C(3)-C(5) | 1.531(2) | C(3)-C(5)#2 | 1.531(2) |
| C(1)-N(1)-N(1)#1 | 120.39(11) | C(2)#1-C(2)-C(1) | 118.26(11) |
| N(1)-C(1)-C(2) | 121.4(2) | N(1)-C(1)-C(3) | 117.6(2) |
| C(2)-C(1)-C(3) | 121.0(2) | C(4)-C(3)-C(1) | 110.9(2) |
| C(4)-C(3)-C(5) | 108.71(12) | C(1)-C(3)-C(5) | 109.45(12) |
| C(4)-C(3)-C(5)#2 | 108.71(12) | C(1)-C(3)-C(5)#2 | 109.45(12) |
| C(5)-C(3)-C(5)#2 | 109.6(2) | | |

Symmetrietransformationen: #1 -x+1,-y,z; #2 y+1/2,x-1/2,z.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. 2,2,7,7-Tetramethyloctan-3,6-dion (**2**) wurde nach Literaturangaben [5] erhalten.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Kuhn.
E-mail: kuhn@uni-tuebingen.de



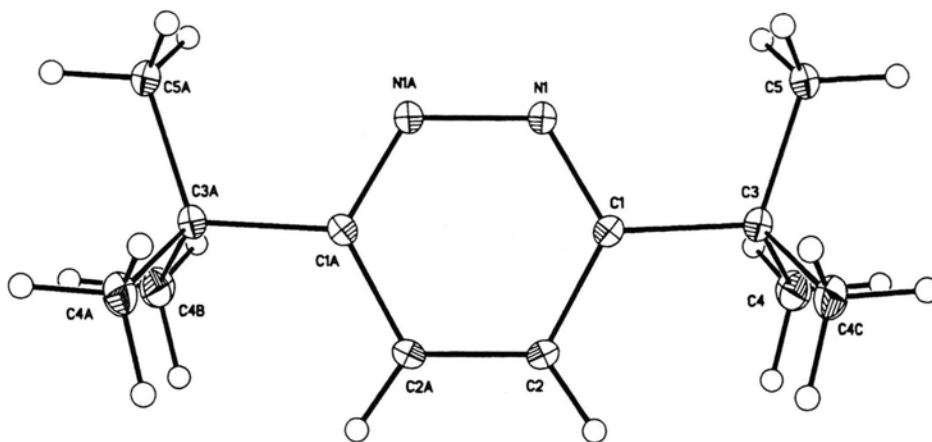


Abb. 1. $C_{12}H_{20}N_2$ (**4**): Abbildung des Moleküls im Kristall.

3,6-Di-tert-butylpyridazin (**4**)

Eine Lösung von 4,91 g (24,8 mmol) **2** in 30 ml Eisessig wird bei 5 °C im Verlauf von 10 min mit 1,20 ml (24,8 mmol) abs. Hydrazin versetzt. Nach 12 h Rühren bei R.T. werden 250 ml Wasser zugeetzt. Anschließend wird die Lösung mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Na_2CO_3 neutralisiert. Nach mehrfacher Extraktion der Lösung mit Diethylether werden die vereinten organischen Phasen mit Na_2CO_3 getrocknet und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Ausbeute nach Umkristallisation aus Diethylether/Pentan: 4,35 g (91%), farblose Kristalle, Schmp. 184–186 °C.

$C_{12}H_{20}N_2$ (192,30)

Ber. C 74,95 H 10,48 N 14,57%,
Gef. C 75,03 H 10,51 N 14,60%.

1H -NMR (C_6D_6): δ = 1,30 (s, 18 H, $C^{3,6}$ - CM_e_3), 7,30 (s, 2 H, $C^{4,5}$ -H). – ^{13}C -NMR (C_6D_6): δ = 30,4 ($C^{3,6}$ - CM_e_3), 36,9 ($C^{3,6}$ - CM_e_3), 123,7 ($C^{4,5}$), 167,9 ($C^{3,6}$). – MS (70 eV, EI): m/e = 192 (13%, $[M^+]$), 177 (56, $[M^+ - Me]$), 152 (100, $[M^+ - 2 Me]$) und weitere Bruchstücke.

Kristallstrukturanalyse von **4**:

$C_{12}H_{20}N_2$, $M = 192,30 \text{ g mol}^{-1}$, $T = 173 \text{ K}$, Kristallgröße *ca.* 0,30 x 0,28 x 0,25 mm, Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 0,065 \text{ mm}^{-1}$, Graphitmonochromator, tetragonal, Raumgruppe $P-4_21m$, $a = 9,892(1)$, $c = 5,993(1) \text{ \AA}$, $V = 586,4(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_{\text{ber}} = 1,089 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 212$. Datensammlung: $2\theta = 4-55^\circ$ ($8,37-29,30^\circ \text{ min}^{-1}$), ω -Scan, 5333 gesammelte Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0719$), 726 unabhängige Reflexe, davon 548 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], direkte Methoden, volle Matrix, kleinste-Quadrate-Verfeinerung, Nichtwasserstoffatome anisotrop, Wasserstoffatome auf idealisierten Positionen verfeinert, SHELXTL93, $R1$ [$I > 2\sigma(I)$] 0,0309, $wR2$ (alle Daten) 0,0798, GooF 1,530. Weitere Angaben zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-407334 angefordert werden.

Dank

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

- [1] Übersicht: N. Kuhn, Bull. Soc. Chim. Belges **99**, 707 (1990); Ch. Janiak, N. Kuhn, Advances in Nitrogen Heterocycles, Vol. 2, S. 179 ff, JAI Press, Greenwich (1996).
[2] N. Kuhn, H. Kotowski, M. Steimann, B. Speiser, M. Würde, G. Henkel, J. Chem. Soc. Perkin 2 Trans., zur Veröffentlichung eingereicht.
[3] J. Nakayama, T. Konishi, A. Ishii, M. Hoshino, Bull. Soc. Chem. Jpn. **62**, 2608 (1989).

- [4] A. Almendingen, G. Bjoernsen, T. Ottersen, R. Seip, T. G. Strand, Acta Chem. Scand. **A31**, 63 (1977); S. Craddock, C. Purves, D. W. H. Rankin, J. Mol. Struct. **220**, 193 (1990); A. J. Blake, D. W. H. Rankin, Acta Crystallogr. **C47**, 1933 (1991).
[5] M. S. Newman, A. Arkell, J. Org. Chem. **24**, 385 (1959).