

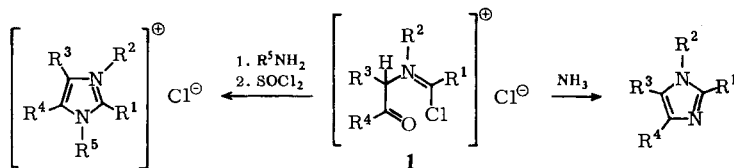
Jürgen Heinze und Helmut Baumgärtel

## Notiz zur Darstellung von 3.4.5.6-Tetraaryl-4.5-dihydro-*as*-triazinen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg

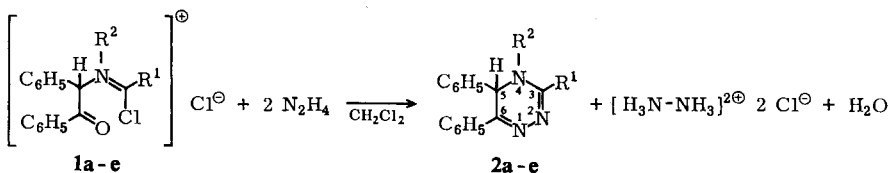
(Eingegangen am 31. Oktober 1968)

Bei der Umsetzung von *ms*-[*N*-( $\alpha$ -Chlor-aryliden)-anilinio]-desoxybenzoin-chloriden (**1**) mit Ammoniak bzw. primären Aminen erhält man 1.2.4.5-Tetraaryl-imidazole bzw. 1.2.3.4.5-Pentaaryl-imidazolium-Salze<sup>1)</sup>.



Verwendet man anstelle des Verknüpfungsprinzips 4 + 1 die Kombination 4 + 2, so erhält man Sechsringheterocyclen.

Als geeigneten Partner für die Kondensation wählten wir Hydrazin. Dieses ist hinreichend basisch für die Reaktion mit Amidchloriden, es greift außerdem aromatisch substituierte Ketogruppen nucleophil an. Wir erhielten bei der Umsetzung von **1a–e**<sup>2)</sup> die 4.5-Dihydro-*as*-triazine **2a–e**.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Chem. Verschiebung für H <sup>5</sup> in <b>2</b> ( $\nu$ in Hz)
<b>a</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	598.5 ± 0.1
<b>b</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Cl-( <i>p</i> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	600.1 ± 0.1
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -NO <sub>2</sub> -( <i>p</i> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	603.8 ± 0.1
<b>d</b>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	596.7 ± 0.1
<b>e</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OCH <sub>3</sub> -( <i>p</i> )	589.3 ± 0.1

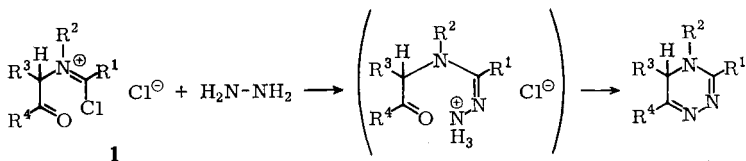
Die Verbindungen **2a–e** fallen in Ausbeuten von 90–95% und in großer Reinheit an. Da sich die Substituenten der Ausgangsverbindungen **1** gezielt einführen lassen, können nach dem beschriebenen Schema eine große Anzahl weiterer 4.5-Dihydro-*as*-triazine dargestellt werden.

<sup>1)</sup> J. Heinze, H. Baumgärtel und H. Zimmermann, Chem. Ber. 101, 3504 (1968).

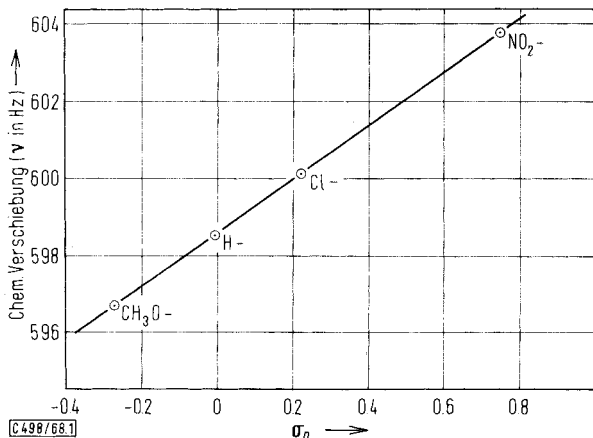
<sup>2)</sup> Zur Struktur von **1c** s. l.c.<sup>1)</sup>.

Die Struktur ergibt sich aus der Elementaranalyse und spektroskopischen Daten. In den IR-Spektren von **2a–e** fehlt die Ketobande von **1a–e**, es tritt eine charakteristische Bande geringer bis mittlerer Intensität im Bereich von 1540–1550/cm auf. N–H-Schwingungsbanden sind nicht vorhanden. Die NMR-Spektren zeigen Signale bei  $\tau = 1.86–3.24$ , die aromatischen Protonen zuzuordnen sind. Bei  $\tau = 4$  findet man das scharfe Signal eines einzelnen Protons. Die Lage dieses Signals wird durch Zusatz von Säuren nicht verändert. Daraus kann man schließen, daß es sich um die Resonanz eines Protons an einem tertiären Kohlenstoffatom handelt. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung dieses C–H-Signals in den Verbindungen **2d** und **2e** legt den Schluß nahe, daß es sich bei den vorliegenden Verbindungen um 4,5-Dihydro-, nicht um 3,4-Dihydro-*as*-triazine handelt. Bei 3,4-Dihydro-*as*-triazinen müßte die Verschiebung des C–H-Signals in den Verbindungen **2d** und **2e** annähernd gleich groß sein.

Läßt man auf *N*-Benzoyl-*N*-desyl-anilin in Methylenchlorid Hydrazin einwirken, so erhält man nach mehrtägigem Stehenlassen **2a**. Dieser Befund sowie die Tatsache, daß sich bei der Umsetzung von **1a–e** mit primären Aminen sofort Amidine bilden, geben einen Hinweis auf den Ablauf der Reaktion. Als erster Schritt erfolgt die Bildung eines Amidrazons, das anschließend intramolekular mit der Ketogruppe reagiert.



Der Vergleich der NMR-Spektren von **2a–d** zeigt, daß die Lage des Signals des Protons  $H^5$  von den Substituenten in *p*-Stellung der Phenylringe abhängt. Trägt man die Signalfrequenzen gegen die  $\sigma_p$ -Werte<sup>3)</sup> auf, so erhält man eine Gerade (Abbild.).



Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des NMR-Signals von  $H^5$  in **2a–d** von den  $\sigma_p$ -Werten<sup>3)</sup>

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für Sach- und Personalmittel.

<sup>3)</sup> H. H. Jaffe, Chem. Reviews **53**, 191 (1953).

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren (KBr) wurden mit einem Beckman-IR 12-Spektrometer, die NMR-Spektren in Deuteriochloroform mit einem Varian-Spektrometer AH 100 mit TMS als innerem Standard aufgenommen.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Die Darstellung der *ms*-[*N*-( $\alpha$ -Chlor-arylid)-anilino]-desoxybenzoin-chloride (**1a**–**e**) wurde bereits beschrieben<sup>1)</sup>.

**3.4.5.6-Tetraphenyl-4.5-dihydro-*as*-triazin (2a)**: Zu einer Lösung von 5.70 g (12.8 mMol) **1a** in trockenem Methylenchlorid gibt man 1.0 g (32.1 mMol) wasserfreies *Hydrazin*. Nach halbstdg. Stehenlassen wird durch Ausschütteln mit Wasser vom gebildeten Hydraziniumchlorid abgetrennt und die organische Phase bis zur Trockne eingengt. Ausb. 4.60 g (11.8 mMol = 93%) blaßgelbe Kristalle aus Äthanol. Schmp. 183°.

$C_{27}H_{21}N_3$  (387.5) Ber. C 83.69 H 5.46 N 10.84 Gef. C 83.71 H 5.52 N 10.70

**2b**–**e** wurden analog dargestellt (Tab.). Die Ausbeuten betragen 90–95%.

Weitere dargestellte 3.4.5.6-Tetraaryl-4.5-dihydro-*as*-triazine **2**

Formel	-4.5-dihydro- <i>as</i> -triazin	Schmp.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
<b>2b</b>	4.5.6-Triphenyl-3-[4-chlor-phenyl]-	213°	$C_{27}H_{20}ClN_3$ *) (420.1)	Ber. 76.86	5.78	9.96
				Gef. 77.06	5.04	9.84
<b>2c</b>	4.5.6-Triphenyl-3-[4-nitro-phenyl]-	172–173°	$C_{27}H_{20}N_4O_2$ (432.5)	Ber. 74.98	4.66	12.96
				Gef. 75.34	4.73	12.74
<b>2d</b>	4.5.6-Triphenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-	172°	$C_{28}H_{23}N_3O$ (417.5)	Ber. 80.55	5.55	10.07
				Gef. 80.64	5.77	10.15
<b>2e</b>	3.5.6-Triphenyl-4-[4-methoxy-phenyl]-	175°	$C_{28}H_{23}N_3O$ (417.5)	Ber. 80.55	5.55	10.07
				Gef. 80.46	5.70	9.82

\*) Cl Ber. 8.40 Gef. 8.36.

[498/68]