

Hans Neunhoeffler¹⁾, Hans-Dieter Vötter und Harald Ohl²⁾

1.2.3-Triazine, I

Aus dem Lehrstuhl für Chemie der Technischen Gewerbe der Technischen Hochschule, D-61 Darmstadt

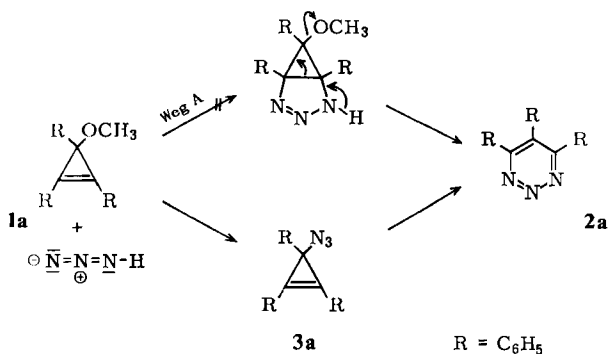
(Eingegangen am 5. Juni 1972)

Die triarylsubstituierten Cyclopropenylazide **3a–k** bilden beim Erhitzen in Dimethylformamid die triarylsubstituierten 1.2.3-Triazine **2a–k**. Durch Umlagerung des Diphenylcyclopropenylazids (**31**) wurde das 4.5-Diphenyl-1.2.3-triazin (**21**) erhalten.

1.2.3-Triazines, I

The triaryl-substituted cyclopropenyl azides **3a–k** form the triaryl-substituted 1.2.3-triazines **2a–k** when heated in dimethylformamide. Diphenylcyclopropenyl azide (**31**) was rearranged to 4.5-diphenyl-1.2.3-triazine (**21**).

Während monocyclische 1.2.4-Triazine³⁾ und 1.3.5-Triazine⁴⁾ bereits in großer Anzahl bekannt sind und zum Teil bereits im industriellen Maßstab dargestellt werden, ist erst ein monocyclisches 1.2.3-Triazin, das 4.5.6-Triphenyl-1.2.3-triazin (**2a**), beschrieben worden⁵⁾. Benzokondensierte 1.2.3-Triazine sind dagegen schon in größerer Anzahl bekannt⁶⁾.



1) Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Heidelberg am 13. 4. 1972.

2) Auszug aus der Staatsexamensarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, Mai 1971.

3) R. L. Jones und J. R. Kershaw, Rev. pure appl. Chem. 21, 23 (1971).

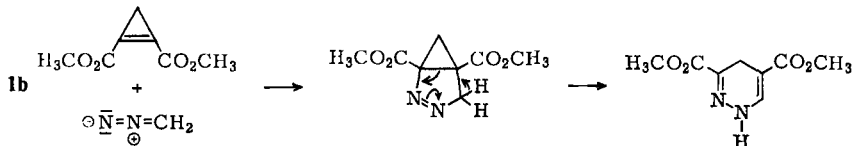
4) E. M. Smolin und L. Rapoport, in „The Chemistry of Heterocyclic Compounds“ (A. Weissberger ed.), Vol. 13, Interscience Publishers, New York 1959.

5) E. A. Chandross und G. Smolinsky, Tetrahedron Letters [London] 1960, No. 13, 19.

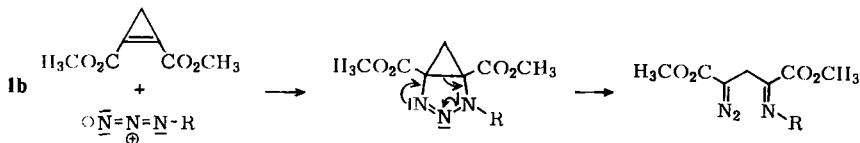
6) J. P. Horwitz in „Heterocyclic Compounds“ (R. C. Elderfield ed.), Vol. 7, S. 778, J. Wiley and Sons, New York 1961.

Als geeignete Methode zur Synthese von 1.2.3-Triazinen erschien uns die 1.3-dipolare Cycloaddition von Stickstoffwasserstoffsäure an Cyclopropene (**1**), die in 3-Stellung eine Austrittsgruppe enthalten (Weg A).

Eine analoge Reaktion ist vor kurzem von *Franck-Neumann* und *Buchecker*⁷⁾ beschrieben worden. Sie erhielten aus Cyclopropen-dicarbonsäure-(1.2)-dimethylester (**1b**) und Diazomethan den 1.4-Dihydro-pyridazin-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester:



Die Reaktion von **1b** mit Phenyl- oder Methylazid führte zur Bildung von β -Diazoketiminen⁷⁾:



Aus der Umsetzung des 3-Methoxy-1.2.3-triphenyl-cyclopropens⁸⁾ (**1a**) mit Stickstoffwasserstoffsäure isolierten wir jedoch nicht das 4.5.6-Triphenyl-1.2.3-triazin (**2a**), sondern das 1.2.3-Triphenyl-cyclopropenylazid (**3a**), das jedoch, im Gegensatz zu Literaturangaben⁵⁾, kristallin erhalten wurde und bei 68° schmilzt. Kurze Zeit darauf erstarrt die Schmelze plötzlich, und die gebildeten Kristalle schmelzen bei 280°, in Übereinstimmung mit dem von *Chandross* und *Smolinsky*⁵⁾ für das 4.5.6-Triphenyl-1.2.3-triazin (**2a**) angegebenen Schmelzpunkt. Auch beim Erhitzen von **3a** in Dimethylformamid erhielten wir eine Verbindung, die in allen Eigenschaften mit **2a** übereinstimmt.

Da die geplante 1.3-dipolare Cycloaddition von Stickstoffwasserstoffsäure an **1a** nicht ablief, haben wir die Cyclopropenyliumsalze **4a**–**l** dargestellt, diese mit Natriumazid zu den Cyclopropenylaziden **3a**–**l** umgesetzt und letztere durch Erhitzen in Dimethylformamid in die arylsubstituierten 1.2.3-Triazine **2a**–**l** umgewandelt.

Die benötigten Cyclopropenyliumsalze **4a**–**k** haben wir nach der Vorschrift von *Breslow* und *Chang*⁹⁾ für **4a** aus den Tolanen **7a**–**c** und den Chlorcarbenen **6a**–**d** dargestellt. Aus der Umsetzung des Tolans **7d** mit dem Chlorcarben **6b** konnten wir kein Cyclopropenyliums-salz isolieren. Die benötigten Chlorcarbene **6a**–**d** waren aus den Benzylidenchloriden **5a**–**d** mit Kalium-tert.-butylat zugänglich.

Das 1.2-Diphenyl-cyclopropenylidium-perchlorat (**4l**) stellten wir nach *Farnum* und *Burr*¹⁰⁾, von Tolan (**7a**) und Diazoessigester ausgehend, dar.

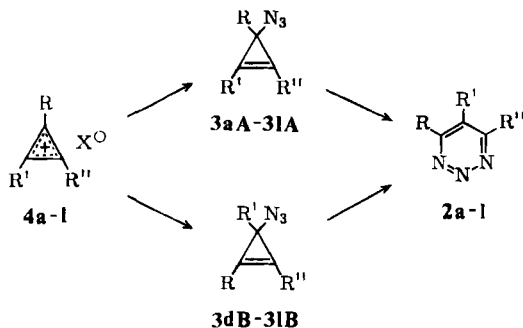
Die Umsetzung der Cyclopropenyliums-salze **4a**–**l** mit Natriumazid erfolgte in Dimethylformamid. Dabei konnten die Azide **3a**, **f** und **l** kristallin isoliert werden, alle anderen Azide fielen als Öle an.

7) *M. Franck-Neumann* und *C. Buchecker*, *Tetrahedron Letters* [London] **1969**, 2659.

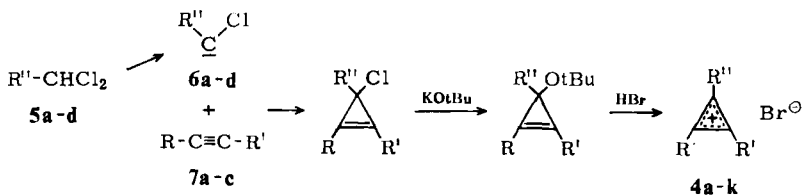
8) *R. Breslow* und *C. Yuan*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 5991 (1958).

9) *R. Breslow* und *H. W. Chang*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2367 (1961).

10) *D. G. Farnum* und *M. Burr*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2651 (1960).



2, 4	R	R'	R''	X	3
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Br	a
b	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	Br	b
c	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Br	c
d	C ₆ H ₅	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Br	dA; dB
e	C ₆ H ₅	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	Br	eA; eB
f	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	Br	fA; fB
g	C ₆ H ₅	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Br	gA; gB
h	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	Br	hA; hB
i	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Br	iA; iB
j	4-Cl-C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Br	jA; jB
k	4-Cl-C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	Br	kA; kB
l	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	ClO ₄	lA; lB

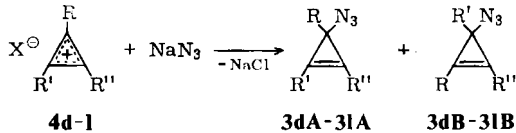


5, 6	R''	7	R	R'
a	C ₆ H ₅	a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
b	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	b	4-H ₃ C-C ₆ H ₄	4-H ₃ C-C ₆ H ₄
c	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	c	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄
d	4-Cl-C ₆ H ₄	d	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-Cl-C ₆ H ₄

In der Folgezeit hat sich gezeigt, daß es für die Synthese der 1.2.3-Triazine sinnvoller ist, auf die Isolierung der Azide zu verzichten. Wir haben daher die Cyclopropenylkationen mit Natriumazid in Dimethylformamid umgesetzt und die so erhaltene Lösung auf 140° erhitzt.

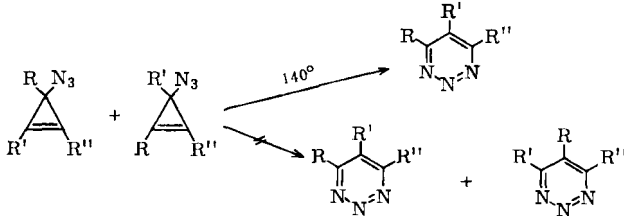
Bei der Umsetzung der Cyclopropenylkationen **4d**–**l** mit Natriumazid sind jeweils zwei isomere Azide zu erwarten. Durch NMR-Spektroskopie konnten wir zeigen,

daß in allen Fällen beide Isomeren gebildet werden. Dazu benutzten wir die Beobachtung, daß das Signal für die Methylgruppe in der *p*-Tolyl- oder *p*-Methoxyphenyl-Gruppe bei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen auftritt, wenn sich der Rest an der Doppelbindung bzw. am C-Atom der Azidgruppe befindet. Das Verhältnis der Isomeren ließ sich nicht eindeutig bestimmen, da sich die Signale für die beiden Methyl- bzw. Methoxygruppen überlagerten; eine Trennung der Isomeren gelang bisher nicht.

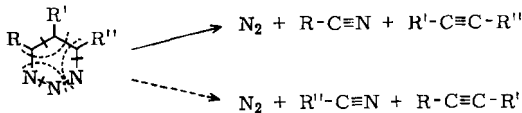


Die Umwandlung der Cyclopropenylazide **3a–1** in die 1.2.3-Triazine **2a–1** gelingt am besten durch Erhitzen in Dimethylformamid, kann aber auch durch Erhitzen der reinen Azide erreicht werden. In zwei Fällen (**3a**, **f**) gelang auch die Umwandlung durch Erhitzen in Methanol.

Bei der Umwandlung der Gemische der isomeren Azide **3dA/B–31A/B** in die 1.2.3-Triazine **2d–1** ließ sich überraschenderweise weder chromatographisch noch IR- oder NMR-spektroskopisch die Bildung isomerer Verbindungen nachweisen. Auch aus dem scharfen Schmelzpunkt der erhaltenen Verbindungen war zu schließen, daß sie sehr rein sein mußten.



Die Struktur der erhaltenen 1.2.3-Triazine **2d–1** wurde aus den Massenspektren abgeleitet. Der Hauptzerfallsweg führt zur Bildung von Stickstoff, substituierten Acetylenen und Nitrilen:



Ist $\text{R} = \text{R}' \neq \text{R}''$, so sind zwei Acetylene im Verhältnis 1:1 zu erwarten; ist dagegen $\text{R} = \text{R}'' \neq \text{R}'$, so kann im Massenspektrum nur ein Acetylen auftreten; entsprechendes gilt für die Nitrile. Aus dem Verhältnis der relativen Intensitäten der Peaks für die möglichen Acetylene und Nitrile (in Tab. 3 mit * gekennzeichnet) im Massenspektrum wurde die Struktur der 1.2.3-Triazine abgeleitet und auf das Verhältnis der Isomeren geschlossen.

Aus den erhaltenen Zahlen folgt, daß sich in allen Fällen der elektronenreichste Substituent in der 5-Stellung der 1.2.3-Triazine befindet und daß die Verunreinigung durch das zweite Isomere zwischen 0 und 15% liegt. Bei mehrmaligem Umkristallisieren änderte sich das Massenspektrum nur wenig.

Bei den 1.2.3-Triazinen **2a–l** fällt in erster Linie auf, daß sie nahezu farblos sind. Auf Grund theoretischer Berechnungen¹¹⁾ sollte die längstwellige Absorptionsbande gegenüber der längstwelligen Absorptionsbande bei den 1.2.4-Triazinen (380–410 nm) bathochrom verschoben sein.

Zur Sicherung der Struktur wurde daher vom 4.5.6-Tris-[*p*-methoxy-phenyl]-1.2.3-triazin (**2c**) eine Röntgenstrukturanalyse¹²⁾ durchgeführt. Danach handelt es sich bei den dargestellten Verbindungen tatsächlich um die gesuchten 1.2.3-Triazine.

Im NMR-Spektrum des Diphenyl-1.2.3-triazins (**2l**) tritt das Signal für das Proton am heterocyclischen Ringsystem bei $\tau = 0.92$ auf, was mit der Erwartung übereinstimmt. Da für die Protonen der beiden Phenylreste ein relativ schmales Multiplet gefunden wird, war anzunehmen, daß sie benachbart sind, es sich also um das 4.5-Diphenyl-1.2.3-triazin handelt. Diese Annahme wurde durch das Massenspektrum bestätigt, denn hier treten die Peaks für die Massenzahlen des Phenylacetyls und Tolans im Verhältnis $\sim 1:1$ auf.

Der Versuch, aus dem 3-Hydroxy-1.2-diphenyl-cyclopropenylumbromid über das Hydroxydiphenyl-cyclopropenylazid ein Hydroxydiphenyl-1.2.3-triazin (Diphenyl-1.2.3-triazinon) darzustellen, scheiterte.

Über Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung von 1.2.3-Triazinen aus Cyclopropenylaziden wird in Kürze berichtet.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*. Herrn Dr. G. Schaden sind wir für die Aufnahme der Massenspektren zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Schmelzpunktmikroskop (Fa. C. Reichert) bestimmt und sind unkorrigiert. — Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-Gitterspektrographen 137, die Elektronenspektren mit dem Gerät Beckman DK 2A und die NMR-Spektren mit einem Varian-Spektrometer A 60 A (Tetramethylsilan als innerer Standard) aufgenommen. — Für die Säulenchromatographie benutzten wir Kieselgel (0.05–0.2 mm; Merck).

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der CyclopropenyliumsSalze 4a–k: Zu einer Suspension aus 0.1 Mol der Tolane **7a–c** und 28.0 g (0.25 Mol) Kalium-tert.-butylat in 550 ccm absol. Benzol tropft man 0.12 Mol der Benzylidenchloride **5a–d**, in wenig absol. Benzol gelöst. Das Reaktionsgemisch wird gut gerührt, gleichzeitig wird getrockneter Stickstoff eingeleitet. Nach der Zugabe von **5a–d** wird 3 Stdn. auf 80° erwärmt, dann werden 500 ccm Wasser zugegeben, und die organische Phase wird abgetrennt. Die wäßr. Phase wird 2mal

¹¹⁾ A. Maccoll, J. chem. Soc. [London] **1946**, 670; G. W. Pucanic, D. R. Forshey, B. J. D. Wegener und J. B. Greenshields, Theor. chim. Acta **10**, 240 (1968); R. L. Flurry, Jr., E. W. Stout und J. J. Bell, ebenda **8**, 203 (1967).

¹²⁾ E. Oeser und L. Schiele, Chem. Ber. **105**, 3704 (1972), nachstehend.

mit je 100 ccm Äther extrahiert, die Ätherextrakte werden mit der organischen Phase vereinigt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wird solange HBr/Eisessig zugegeben, bis kein Niederschlag mehr ausfällt. Die so erhaltenen Cyclopropenylumbromide **4a–k** werden aus Acetonitril/Äther umkristallisiert. Ausbeuten und Eigenschaften s. Tab. 1.

Tab. 1. Ausbeuten und Eigenschaften der Cyclopropenyliumsalsze **4a–k**

	-cyclopropenylumbromid	Schmp. (Lit.-Schmp.)	Ausb. %	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen- daten
4a	1.2.3-Triphenyl-	270° (269–270° ⁹⁾)	32		
4b	1.2.3-Tri- <i>p</i> -tolyl-	255°	22	C ₂₄ H ₂₁]Br (389.3)	Ber. Br 20.53 Gef. Br 20.27
4c	1.2.3-Tris-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-	208–211° (210–212° ⁹⁾)	45		
4d	1.2-Diphenyl-3- <i>p</i> -tolyl-	207°	51	C ₂₂ H ₁₇]Br (361.3)	Ber. Br 22.12 Gef. Br 21.95
4e	1-Phenyl-2.3-di- <i>p</i> -tolyl-	222°	52	C ₂₃ H ₁₉]Br (375.3)	Ber. Br 21.29 Gef. Br 21.48
4f	1.2-Diphenyl-3-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-	174°	25	C ₂₂ H ₁₇ O]Br (377.3)	Ber. Br 21.18 Gef. Br 20.99
4g	1-Phenyl-2.3-bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-	177–179° (178–180° ⁹⁾)	65		
4h	1-[<i>p</i> -Methoxy-phenyl]-2.3-di- <i>p</i> -tolyl-	213°	32	C ₂₄ H ₂₁ O]Br (405.3)	Ber. Br 19.72 Gef. Br 19.57
4i	1.2-Bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-3- <i>p</i> -tolyl-	201°	30	C ₂₄ H ₂₁ O ₂]Br (421.3)	Ber. Br 18.97 Gef. Br 19.25
4j	1.2-Diphenyl-3-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-	238°	46	C ₂₁ H ₁₄ Cl]Br (381.7)	Ber. Hal. 40.27 Gef. Hal. 40.61
4k	1-[<i>p</i> -Chlor-phenyl]-2.3-bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-	223°	61	C ₂₃ H ₁₈ ClO ₂]Br (441.8)	Ber. Hal. 34.80 Gef. Hal. 35.08

Allgemeine Vorschrift für die Synthese der Cyclopropenylazide 3a–l aus den Cyclopropenyliumsalszen 4a–l: 5 mMol **4a–l** werden in 20 ccm Methanol oder 20 ccm Dimethylformamid gelöst und mit 6.5 g (0.1 Mol) Natriumazid versetzt. Es wird 45 Min. bei Raumtemp. gerührt, dann werden 40 ccm Wasser und 10 g Eis zugegeben. Dabei scheiden sich die Cyclopropenylazide **3a–l** ölig ab. Sie werden abgetrennt und an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel chromatographiert. Durch längeres Kühlen auf –20° gelang es, die Azide **3a, f** und **l** kristallin zu erhalten; sie wurden aus Petroläther (40–60°) umkristallisiert. Ausbeuten und Eigenschaften s. Tab. 2.

1.2.3-Triphenyl-Δ²-cyclopropenylazid (3a) aus 3-Methoxy-1.2.3-triphenyl-cyclopropen (1a): 2.98 g (10 mMol) **1a** in 50 ccm Chloroform werden mit 475 mg (11 mMol) Stickstoffwasserstoffsäure in 15 ccm Äther versetzt. Es wird 1 Stde. zum Sieden erhitzt, dann wird eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel chromatographiert. Ausb. 1.30 g (42%) **3a** vom Schmp. 68°.

Allgemeine Vorschriften für die Darstellung der 1.2.3-Triazine 2a–l aus den Cyclopropenylaziden 3a–l:

a) 10 mMol **3a–l** werden in 100 ccm Dimethylformamid 30 Min. zum Sieden erhitzt. Danach wird mit 100 ccm Wasser versetzt und auf –20° gekühlt. Das ausgefallene Triazin wird aus Methanol umkristallisiert. Ausbeuten und Eigenschaften s. Tab. 3.

Tab. 2. Ausbeuten und Eigenschaften der Cyclopropenylazide **3a**—**3j**

-cyclopropenylazid	Schmp.	% Ausb.	IR (N ₃)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen C H N	NMR (CCl ₄) (τ) CH ₃ CH ₃ O
3a 1.2.3-Triphenyl-	68°	36b)	2100	C ₂₁ H ₁₂ N ₃ (309.4)	Ber. 81.53 4.89 13.58 Gef. 81.58 4.93 12.92	
3b 1.2.3-Tri- <i>p</i> -tolyl-		74	2100	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ (351.4)	Ber. 82.02 6.02 11.96 Gef. 81.96 6.13 11.77	
3c 1.2.3-Tris-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-		83	2100	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₃ (399.4)	Ber. 72.16 5.30 10.52 Gef. 72.01 5.22 10.38	
3d Diphenyl- <i>p</i> -tolyl-		91	2100	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ (323.4)	Ber. 81.71 5.30 13.00 Gef. 81.89 5.27 12.79	7.64 7.69
3e Phenyl-di- <i>p</i> -tolyl-		86	2100	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ (337.4)	Ber. 81.87 5.68 12.45 Gef. 81.99 5.77 12.21	7.64 7.68
3f Diphenyl-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-	64—65°	43b)	2100	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O (339.4)	Ber. 77.85 5.05 12.38 Gef. 77.58 4.96 12.05	6.23 6.28
3g Phenyl-bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-		84	2100	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₂ (369.4)	Ber. 74.78 5.18 11.38 Gef. 74.61 5.06 11.09	6.24 6.28
3h [<i>p</i> -Methoxy-phenyl]-di- <i>p</i> -tolyl-		86	2100	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O (367.4)	Ber. 78.45 5.76 11.44 Gef. 78.61 5.90 11.19	7.69 7.73
3i Bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]- <i>p</i> -tolyl-		90	2100	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₂ (383.4)	Ber. 75.17 5.52 10.96 Gef. 75.50 5.31 10.66	7.71 7.74
3j Diphenyl-[<i>p</i> -chlor-phenyl]-		82	2100	C ₂₁ H ₁₄ ClN ₃ (343.8)	Ber. 73.36 4.10 12.22 Gef. 73.55 4.02 12.03	
3k [<i>p</i> -Chlor-phenyl]-bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-		85	2100	C ₂₃ H ₁₈ ClN ₃ O ₂ (403.9)	Ber. 68.40 4.49 10.40 Gef. 68.19 4.40 10.21	6.25 6.29
3l Diphenyl-	15—20°	25b)	2100	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ (233.3)	Ber. 77.23 4.75 18.02 Gef. 77.45 4.56 17.79	

a) Bei **3d**—**l** wurde die Stellung der Substituenten nicht angegeben, da es sich um Mischungen der beiden möglichen Isomeren **A** und **B** handelte, deren Verhältnis nicht genau bestimmt werden konnte.

b) Ausbeute nach dem Umkristallisieren.

Tab. 3. Ausbeuten und Eigenschaften der 1.2.3-Triazine 2a—l

	-1.2.3-triazin	Schmp.	% Ausb. nach Methode				UV λ_{\max} (log e)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			a)	b)	c)	d)			C	H	N
2a	4.5.6-Triphenyl-	280°	25	31	34	31	261 (4.14) sh 301	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ (351.5)	Ber. 82.02 Gef. 81.84	6.02 6.03	11.96 12.14
2b	4.5.6-Tri- <i>p</i> -tolyl-	216°	53	45	64		271 (4.42) sh 311				
2c	4.5.6-Tris-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]-	192—193°	40	47	31		276 (4.12) sh 325	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₃ (399.5)	Ber. 72.16 Gef. 71.99	5.30 5.27	10.52 10.31
2d	4.6-Diphenyl-5- <i>p</i> -tolyl-	222°	27	20			259 (4.24) sh 310	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ (323.4)	Ber. 81.74 Gef. 81.92	5.30 5.19	13.00 12.71
2e	4-Phenyl-5.6-di- <i>p</i> -tolyl-	188°	33	21	35		261 (4.31) sh 303	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ (337.4)	Ber. 81.87 Gef. 81.64	5.68 5.65	12.45 12.37
2f	4.6-Diphenyl-5- [<i>p</i> -methoxy-phenyl]-	227°	29	37	34		260 (4.31) sh 317	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O (339.4)	Ber. 77.86 Gef. 77.44	5.05 5.11	12.38 12.14
2g	4-Phenyl-5.6-bis- [<i>p</i> -methoxy-phenyl]-	177—178°	55	51	54		263 (4.09) sh 314	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₂ (369.4)	Ber. 74.78 Gef. 74.21	5.18 5.21	11.38 11.35
2h	5-[<i>p</i> -Methoxy-phenyl]- 4.6-di- <i>p</i> -tolyl-	180°	22	26	14		275 (4.41) sh 323	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O (367.4)	Ber. 78.45 Gef. 78.10	5.76 5.78	11.43 11.16
2i	4.5-Bis-[<i>p</i> -methoxy-phenyl]- 6- <i>p</i> -tolyl-	193°	18	16			286 (4.26) sh 322	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₂ (383.5)	Ber. 75.17 Gef. 75.09	5.52 5.45	10.96 10.85
2j	4.5-Diphenyl-6-[<i>p</i> -chlor- phenyl]-	206°	12	14	17		261 (4.15) sh 305	C ₂₁ H ₁₄ ClN ₃ (343.8)	Ber. 73.32 Gef. 73.27	4.12 4.08	12.23 12.18
2k	4-[<i>p</i> -Chlor-phenyl]-5.6-bis- [<i>p</i> -methoxy-phenyl]-	197—198°	50	45	48		278 (4.15) sh 325	C ₂₃ H ₁₈ ClN ₃ O ₂ (403.9)	Ber. 68.41 Gef. 68.70	4.49 4.43	10.40 10.37
2l	4.5-Diphenyl-	176—177°	7	4	5		251 sh 270	C ₁₅ H ₁₁ N ₃ (233.3)	Ber. 77.23 Gef. 77.01	4.75 4.59	18.02 18.18

b) 10 mMol der Cyclopropenylazide **3a** oder **f** werden in 100 ccm Methanol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Danach wird eingeeengt. Beim Abkühlen fallen **2a** und **f** aus (Tab. 3).

c) 5 mMol **3a-1** werden im Ölbad vorsichtig auf 120° erhitzt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Reaktionsgemisch. Es wird nach dem Abkühlen mit Äther digeriert und anschließend aus Methanol umkristallisiert (Tab. 3).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1.2.3-Triazine **2a-1** aus den Cyclopropenylum-salzen **4a-1**:*

d) 10 mMol **4a-1** werden in 100 ccm Dimethylformamid gelöst, mit 1.3 g (20 mMol) Natriumazid versetzt und 60 Min. zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie unter a) ergibt die Ausbeuten in Tab. 3.

Massenspektren: *m/e* (%)

2a: 309 (M⁺; 2); 178 (100); 103 (2).

2d: 323 (M⁺; 3); 192* (100); 178* (10); 165 (8); 103* (8).

2e: 337 (M⁺; 5); 208 (40); 206* (75); 193 (42); 192* (100); 190 (30); 189 (47); 178 (3); 165 (9); 117* (6); 103* (7).

2f: 339 (M⁺; 4); 208* (100); 193 (26); 178* (5); 165 (21); 103* (5).

2g: 369 (M⁺; 16); 238* (70); 208* (100); 192 (49); 149 (12); 133* (9); 119 (22); 103* (16).

2h: 367 (M⁺; 3); 222* (100); 207 (31); 206* (3); 179 (13); 178 (12); 135 (5); 119 (4).

2i: 383 (M⁺; 17); 238* (82); 224 (50); 222* (100); 207 (24); 178 (13); 135 (5); 119 (4).

2j: 343 (M⁺; 2); 242 (15); 238 (17); 214 (25); 212* (73); 178* (100); 137* (7); 103* (6).

2k: 403 (M⁺; 8); 242* (90); 238* (100); 227 (26); 223 (40); 199 (10); 195 (8); 163 (19); 137* (4); 133* (4); 119 (9).

2l: 233 (M⁺; 2); 178* (100); 103* (5); 102*₁ (60).

[184/72]