

88. Die Reaktion von halogenierten *s*-Triazinen mit Cyclopentadienylnatrium

von M. Neuenschwander¹⁾, H. Schaltegger und F. Stuber²⁾

(31. I. 67)

Die bisherigen Kenntnisse der Eigenschaften von aliphatisch oder aromatisch substituierten Cyclopentadienen lassen für den Versuch, durch Umsetzung von halogenierten *s*-Triazinen³⁾ mit Cyclopentadienylnatrium zu einheitlichen Körpern zu gelangen, beträchtliche Schwierigkeiten voraussehen: Einmal ist bekannt [2], dass aliphatisch monosubstituierte Cyclopentadiene in vielen Fällen als Isomerengemische vorliegen, wobei sich bei Raumtemperatur zwischen den drei möglichen Isomeren häufig ein Gleichgewicht einstellt, dessen Lage vor allem von der Art des Substituenten abhängt. Enthält der Substituent Doppelbindungen, die mit dem Cyclopentadienring in Konjugation treten können, so wird im allgemeinen das die grösstmögliche Konjugation enthaltende Isomere bevorzugt [3] [4], jedoch nicht immer ausschliesslich gebildet. Ferner besitzen viele Cyclopentadiene eine ausgeprägte Dimerisationstendenz, wobei aber die grösste Dimerisationsgeschwindigkeit keineswegs dem überwiegenden monomeren Isomeren zukommen muss. Bei der Dimerisation von Isomerengemischen monosubstituierter Cyclopentadiene können prinzipiell 72 Antipodenpaare entstehen.

Das bequem zugängliche 2-Chlor-4,6-dimethoxy-*s*-triazin [5] setzt sich bei 0° mit zwei Äquivalenten Cyclopentadienylnatrium zu einem Natriumsalz Ia um. Durch vorsichtiges Ansäuern entstehen daraus die monomeren 2-Cyclopentadienyl-4,6-dimethoxy-*s*-triazine IIa [6]⁴⁾, welche sich – verglichen mit alkylierten Cyclopentadien-derivaten oder Cyclopentadien selbst – sehr rasch zu einem Gemisch von zwei Isomeren IIIa und IVa dimerisieren, die in guter Gesamtausbeute im Verhältnis von 3:1 anfallen und durch Chromatographie und Kristallisation getrennt werden können.

Das UV.-Spektrum der beiden Dimeren weist je eine intensive Bande auf, und zwar bei 255 nm für IIIa und bei 263 nm für IVa, wobei die Bande von IIIa deutlich intensiver ist und bei ca. 280 nm eine Schulter besitzt. Die Tatsache, dass 1-phenylsubstituierte Norbornene in diesem Bereich eine ähnlich intensive Bande enthalten

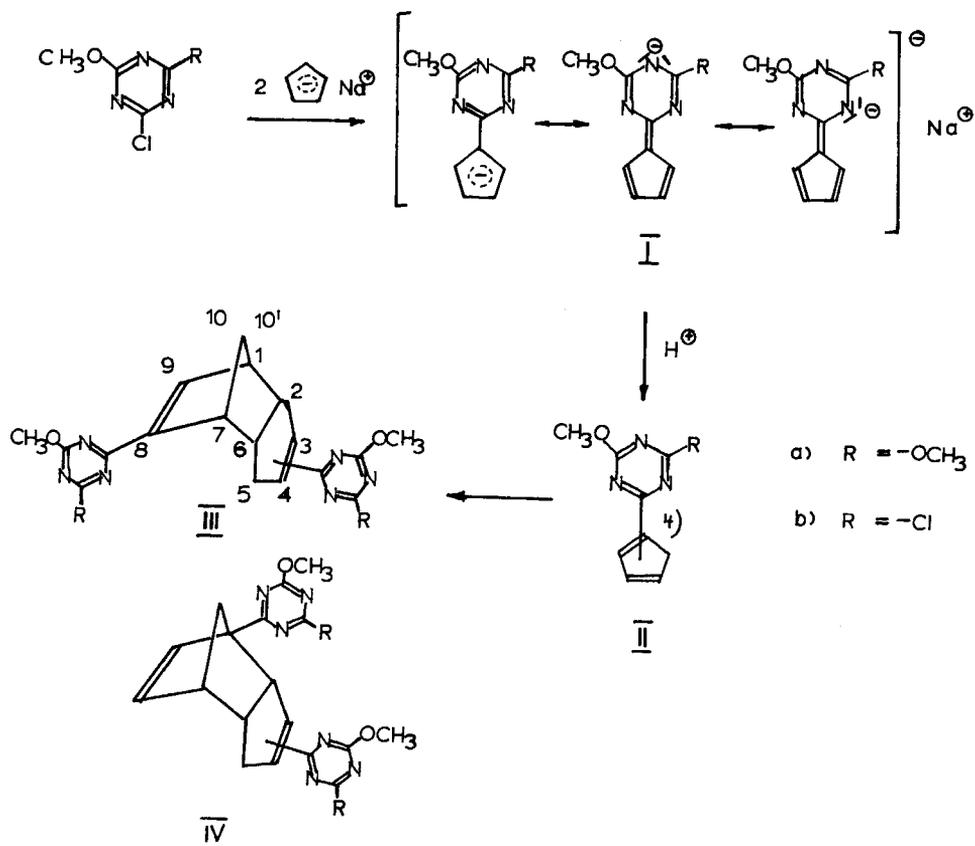
¹⁾ Ab September 1967: California Institute of Technology, Pasadena, California. Allfällige Zuschriften an: Prof. H. SCHALTEGGER, Organisch-chemisches Institut, Freiestrasse 3, 3012 Bern.

²⁾ CIBA AKTIENGESSELLSCHAFT, Basel.

³⁾ Cyanurchlorid liefert mit Cyclopentadienylnatrium rote, unschmelzbare – offenbar stark vernetzte – Polymere. Es werden dabei komplizierte Reaktionsphasen durchlaufen, weshalb wir die Reaktion zuerst an einfacheren Triazinderivaten studierten (H. SCHALTEGGER & FL. STUBER, unveröffentlichte Versuche und diese Arbeit, vgl. [1], Diss. Bern 1964).

⁴⁾ Aus den NMR.-Spektren von IIa und seinem Maleinsäureaddukt ergibt sich, dass vorwiegend 2-Cyclopenta-1',3'-dienyl-4,6-dimethoxy-*s*-triazin entsteht. Da sich IVa nur langsam in IIIa umwandelt, weist das Überwiegen von IIIa gegenüber IVa darauf hin, dass neben dem durchlaufend konjugierten Isomeren ein geringer Anteil des reaktiveren gekreuzt konjugierten Isomeren vorliegen dürfte.

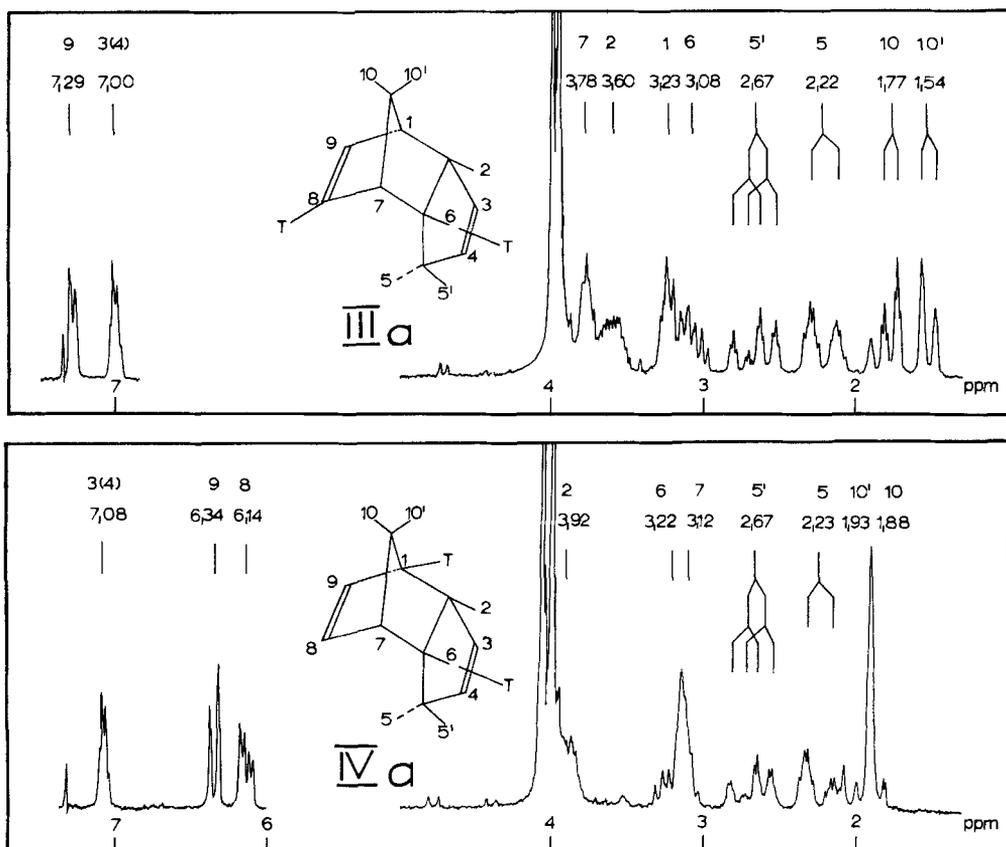
[4] [7], ergibt einen Hinweis darauf, dass in beiden Verbindungen mindestens ein Triazinring in Konjugation zu einer Doppelbindung stehen dürfte.



Die IR.-Spektren von IIIa und IVa sind einander sehr ähnlich und unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Banden. Die intensiven Triazinring-Streckschwingungen liegen bei IIIa (IVa) bei 1560 (1566) und 1461 (1463) cm^{-1} , die «out of plane»-Schwingungen des Triazinrings bestehen aus mehreren sehr scharfen mittelstarken Banden bei ca. 825 (825) cm^{-1} .

Das NMR.-Spektrum des überwiegenden Dimeren IIIa (Fig., Tab.) weist im Vinylprotonenbereich bei relativ tiefem Feld zwei Multiplette (je 1 H) auf. Die Signale der Methoxyprotonen der beiden Triazinringe liegen bei $\delta = 4,02$ bzw. 3,97 ppm (total 12 H), die restlichen 8 Protonen zwischen $\delta = 3,9$ und 1,4 ppm. Aus den Intensitätsverhältnissen folgt, dass die beiden Triazinringe an den Doppelbindungen substituiert sind. Im 60-MHz-Spektrum ist im Alkylprotonenbereich lediglich die Methylenbrücke als *AB*-Spektrum bei $\delta = 1,77$ bzw. 1,54 ppm eindeutig identifizierbar. Die Kopplungskonstante liegt mit 8,5 Hz in dem für Norbornene charakteristischen Bereich [8] [9]. Der *A*-Teil bei $\delta = 1,77$ ppm zeigt Tripletstruktur mit $J = 1,8$ Hz, während der *B*-Teil bei $\delta = 1,54$ ppm keine deutliche

Feinstruktur aufweist. Entkopplungsexperimente zeigen, dass die Triplette des *A*-Teils durch Spin-Kopplung mit den Brückenkopfprotonen H(1) bzw. H(7) hervorgerufen werden. Da bekannt ist [8], dass H(10) mit H(2)_{endo}⁵⁾ und H(6)_{endo}, nicht aber mit H(2)_{exo}⁵⁾ bzw. H(6)_{exo} koppelt, während H'(10) in gleicher Weise mit den



NMR.-Spektrum der Bis-(4,6-dimethoxy-2-s-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-diene IIIa und IVa bei 100 MHz⁷⁾

Vinylprotonen des Norbornenrings koppelt, weist die Tripletstruktur des *A*-Teils darauf hin, dass H(10) bei $\delta = 1,77$ ppm, H'(10) bei $\delta = 1,54$ ppm liegt, und dass zudem das DIELS-ALDER-Addukt IIIa in der Endo-Form vorliegt.

Das Dublett bei $\delta = 7,29$ ppm ist etwas breit und zeigt eine Aufspaltung von 3,2 Hz. Wenn wir den Triazinring an der Doppelbindung des Norbornenteils willkürlich in 8-Stellung setzen⁶⁾, ist das Dublett H(9) zuzuordnen, das mit H(1) im erwarteten Ausmass koppelt [8–10]. Die Verbreiterung der Dublettlinien ist auf kleine Kopplungen mit H'(10) [9] und H(7) zurückzuführen. Das Multiplett bei $\delta = 7,00$ ppm ist demnach dem Vinylproton des Cyclopentenrings zuzuordnen.

⁵⁾ H(2)_{exo} (H(2)_{endo}) heisst, dass das Proton in exo- (endo-) Stellung zum Norbornen steht.

⁶⁾ IIIa und IVa liegen natürlich als Racemate vor.

Die restlichen Signale zwischen $\delta = 3,9$ und $2,0$ ppm lassen sich im 60-MHz-Spektrum nicht mit Sicherheit zuordnen. Bei 100 MHz⁷⁾ dagegen erkennt man die Methylengruppe des Cyclopentenrings leicht als *AB*-Teil eines *ABCDY*-Spektrums mit $J_{AB} = -17,8$ Hz. Der *A*-Teil bei ca. $\delta = 2,67$ ppm weist eine zusätzliche Kopplung von 10 Hz auf und dürfte dem zu H(6)_{exo}⁸⁾ bzw. H(2)_{exo} *cis*-ständigen H'(5) bzw. H'(3) (Dieder-Winkel ca. 0°) zuzuordnen sein, während der *B*-Teil bei $\delta = 2,22$ ppm eine wesentlich kleinere Kopplung aufweist und dem *trans*-ständigen Proton (Dieder-Winkel ca. 120°) entspricht. Die beiden Protonen der Methylengruppe weisen zusätzlich eine Vinyl- oder Allylkopplung und eine «long-range» Kopplung auf.

Die Lage der restlichen Protonen lässt sich folgendermassen festlegen: Bei der Bestrahlung des Protons, dessen Signal bei $\delta = 3,23$ ppm liegt, wird das Signal von H(9) zum Singulett, d. h. H(1) liegt bei $\delta = 3,23$ ppm. Das Signal von H(7) sollte wegen der Nachbarschaft des Triazinrings bei tieferem Feld erscheinen als das von H(1). Dass das bezüglich Aufspaltung und Halbwertsbreite dem Multipllett von H(1) sehr ähnliche Multipllett bei $\delta = 3,78$ ppm H(7) zuzuordnen ist, lässt sich durch Spin-Entkopplung bestätigen: Bei zusätzlicher Einstrahlung mit der Reso-

Chemische Verschiebungen⁷⁾ und Kopplungskonstanten⁷⁾ von Bis-(4,6dimethoxy-2-s-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dienen

b = breit, *D* = Dublett, *M* = Multipllett, *S* = Singulett, *T* = Triplett

| | IIIa | | IVa | | IIIb | |
|---------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|-------------------|
| | δ ppm | $ J $ Hz | δ ppm | $ J $ Hz | δ ppm | $ J $ Hz |
| H(1) | 3,23 ⁸⁾ <i>M</i> | | – | – | 3,28 ⁸⁾ <i>M</i> | $J_{1,9} = 3,3$ |
| H(2) _{exo} | 3,60 ⁸⁾ <i>M</i> | | 3,92 ⁸⁾ <i>M</i> | | 3,64 ⁸⁾ <i>M</i> | $J_{1,10} = 1,75$ |
| H(3) oder H(4) | 7,00 <i>M</i> | $J_{3(4),2} = 2,2$ $J_{3(4),5} = 2,0$ $J_{3(4),5'} = 2,0$ | 7,08 <i>M</i> | $J_{3(4),2} = 2,2$ $J_{3(4),5} = 2,0$ $J_{3(4),5'} = 2,0$ | 7,08 <i>M</i> | |
| H(5) | 2,22 ⁸⁾ <i>M</i> | $J_{5,5'} = 17,8$ $J_{5,6} = 3,8$ $J_{5,2} = 3,8$ | 2,23 ⁸⁾ <i>M</i> | $J_{5,5'} = 17,2$ $J_{5,6} = 3,5$ $J_{5,2} = 3,5$ | 2,18 ⁸⁾ <i>M</i> | |
| H'(5) | 2,67 ⁸⁾ <i>M</i> | $J_{5',8} = 10,0$ $J_{5',2} = 2,0$ | 2,67 ⁸⁾ <i>M</i> | $J_{5',8} = 9,5$ $J_{5',2} = 2,3$ | 2,68 ⁸⁾ <i>M</i> | |
| H(6) | 3,08 ⁸⁾ <i>M</i> | | 3,22 ⁸⁾ <i>M</i> | | 3,13 ⁸⁾ <i>M</i> | |
| H(7) | 3,78 ⁸⁾ <i>M</i> | | 3,12 ⁸⁾ <i>M</i> | $J_{7,8} = 2,8$ | 3,77 ⁸⁾ <i>M</i> | |
| H(8) | – | – | 6,14 <i>2D</i> | $J_{8,9} = 5,8$ | – | |
| H(9) | 7,29 <i>bD</i> | $J_{1,9} = 3,2$ $J_{9,10'} = 0,5$ | 6,34 <i>D</i> | | 7,41 <i>bD</i> | |
| H(10) | 1,77 <i>2T</i> | $J_{10,10'} = 8,5$ $J_{1,10} = 1,8$ $J_{7,10} = 1,8$ | 1,88 <i>2D</i> | $J_{10,10'} = 8,5$ $J_{7,10} = 1,5$ | 1,81 <i>2T</i> | |
| H'(10) | 1,54 <i>bD</i> | | 1,93 <i>D</i> | | 1,59 <i>bD</i> | |
| –OCH ₃ | 3,97 <i>S</i> | | 4,03 <i>S</i> | | 4,02 <i>S</i> | |
| | 4,02 <i>S</i> | | 4,10 <i>S</i> | | 4,08 <i>S</i> | |

⁷⁾ Aufgenommen bei 60 und 100 MHz in Deuteriochloroform, mit Tetramethylsilan als interner Referenz. Die Kopplungskonstanten sind in Absolutwerten angegeben. Das Signal zwischen den Multipletten der beiden Methylengruppen ist auf HDO als Verunreinigung zurückzuführen.

⁸⁾ Schwerpunkt der Multiplette.

nanzfrequenz des Protons bei $\delta = 3,78$ ppm, ändert sich die Feinstruktur des Signals von H(10) zu Dubletten.

Die beiden restlichen stark aufgespaltenen Multiplette bei $\delta = 3,60$ bzw. $3,08$ ppm sind den Protonen H(2) bzw. H(6) zuzuordnen: Während sich bei der Bestrahlung des Protons H(7) ($\delta = 3,78$ ppm) die Aufspaltung des Multipletts bei $\delta = 3,08$ ppm stark verändert, werden durch Einstrahlung eines zweiten Wechselfeldes bei $3,08$ ppm gleichzeitig die Multiplette bei $\delta = 3,78$ ppm (H(7)) und $3,60$ ppm vereinfacht, in Übereinstimmung mit der Zuordnung von H(6) zum Multiplett bei $\delta = 3,08$ ppm und von H(2) zum Multiplett bei $\delta = 3,60$ ppm. Die Tatsache, dass H(6) mit H(7) merklich koppelt, ist ein weiterer Hinweis für das Vorliegen eines Endo-Adduktes.

Die relativ tiefe Lage des Protons H(2) bei $\delta = 3,60$ ppm gegenüber $\delta = 3,08$ ppm für H(6) lässt vermuten, dass sich die Doppelbindung des Fünfrings in 3,4-Stellung befindet. Doppelresonanz-Experimente zeigen, dass H(6) mit der Methylengruppe mit Werten von 10 Hz und $3,8$ Hz koppelt, woraus folgt, dass die Methylengruppe vicinal zu H(6) steht und sich somit in 5-Stellung befindet.

Die Lage des Triazinrings am Cyclopentadienring ist noch ungewiss und könnte nur durch Bestimmung des Vorzeichens der Kopplungskonstanten⁹⁾ festgelegt werden.

Das NMR.-Spektrum des als Nebenprodukt anfallenden Dimeren IVa enthält im Vinylprotonenbereich zwei total 3 Protonen entsprechende Multiplette. Die Kopplungskonstanten des bei $\delta = 6,24$ ppm zentrierten *AB*-Teils eines *ABX*-Spektrums entsprechen mit $J_{AB} = 5,8$ Hz und $J_{BX} = 2,8$ Hz den Kopplungen zwischen zwei Vinylprotonen des Norbornenrings und einem Brückenkopfproton [8–10]. Die Tatsache, dass das bei $\delta = 7,08$ ppm liegende Multiplett bezüglich Lage und Aufspaltung mit dem in IIIa am Cyclopentenring liegenden Vinylproton übereinstimmt, zeigt, dass der Triazinring des Norbornenteils an einem Brückenkopf substituiert ist. Für unsere Ableitung setzen wir ihn an C-1⁶⁾. In diesem Falle liegt H(8) bei $\delta = 6,14$ ppm, H(9) bei $\delta = 6,34$ ppm. Die Signale der Methoxyprotonen der Triazinringe liegen bei $\delta = 4,10$ bzw. $4,03$ ppm (12 H), die der restlichen 7 Protonen zwischen $\delta = 4,0$ und $1,4$ ppm. Im Alkylprotonenbereich ist bei 60 MHz nur die Methylenbrücke (H(10), H'(10)) bei $\delta = 1,91$ ppm (2 H) eindeutig identifizierbar, wobei auffällt, dass H(10) und H'(10) im Gegensatz zu IIIa beinahe magnetisch äquivalent sind. Bei 100 MHz⁷⁾ liegt die Methylenbrücke eindeutig als *AB*-System vor, wobei der bei höherem Feld liegende *B*-Teil Dublettstruktur aufweist.

Bestrahlung des Protons mit Signal bei $\delta = 3,12$ ppm führt zu einem *AB*-Spektrum der Vinylprotonen H(8) und H(9), zudem wird die Feinstruktur der Methylenbrücke zum Verschwinden gebracht. Daraus folgt, dass das Brückenkopfproton H(7) bei $\delta = 3,12$ ppm liegt und auch IVa als endo-Verbindung vorliegt. Die Me-

⁹⁾ Mit dem Computer Univac 1107 und dem NMRIT-Rechenprogramm wurde das Spektrum für ein System bestehend aus den Protonen 1, 2, 5, 5', 6 und 7 berechnet. Für die aus dem Spektrum nicht bestimmbaren Kopplungskonstanten wurden die für Norbornene typischen Werte eingesetzt, und zwar $J_{1,2} = 3,9$ Hz und $J_{2,6} = 9,0$ Hz. Die kleinen Kopplungen zwischen Proton 1 bzw. 7 mit den Protonen 10 und 10' konnten nicht berücksichtigt werden, weil das Rechenprogramm nur Systeme mit maximal 6 verschiedenen Protonen aufnehmen kann. Das berechnete Spektrum stimmt weitgehend mit dem experimentellen (erhalten durch Dreifachresonanz unter Entkopplung des obengenannten 6-Spin-Systems von den Protonen 3(4) und (9) überein, speziell für die Signale der Protonen 2, 5, 5' und 6. Dieselbe gute Übereinstimmung wurde im Fall von IVa für das System bestehend aus den Protonen 2, 3(4), 5, 5', 6 und 7 erreicht.

thylengruppe des Cyclopentenrings ist bei 100 MHz leicht als *AB*-Teil eines *ABCDY*-Spektrums an der geminalen Kopplung von $-17,2$ Hz erkennbar. Wie bei IIIa lässt sich bei IVa das Multiplett bei tieferem Feld dem zu H(2) oder H(6) *cis*-ständigen, das Multiplett bei höherem Feld dem *trans*-ständigen Proton zuordnen. Die beiden Multiplette bei $\delta = 3,92$ ppm bzw. $3,22$ ppm überlappen mit den Signalen der Methoxylprotonen bzw. denen des Brückenkopfprotons H(7), zudem liegen die ^{13}C -Satelliten der Methoxylsignale im Multiplett bei $\delta = 3,22$ ppm, weshalb die Zuordnung erschwert wird. Entkoppelt man das Vinylproton des Cyclopentenrings, so wird das Multiplett bei $3,92$ ppm vereinfacht. Daraus folgt zunächst, dass das Multiplett bei $3,92$ ppm dem in vicinaler bzw. Allylstellung zur Doppelbindung stehenden Proton zuzuordnen ist. Werden gleichzeitig H(5) und H'(5) mit einem Wechselfeld bestrahlt, so vereinfacht sich das Multiplett bei $\delta = 3,92$ ppm zu zwei Dubletten mit $J_1 \simeq 8$ Hz und $J_2 \simeq 2$ Hz. Dies ist nur erklärbar, wenn das Multiplett bei $3,92$ ppm H(2) entspricht, welches (bei Bestrahlung von H(5) und H'(5)) mit H(6) ($J \simeq 8$ Hz) und H(3)(4) ($J \simeq 2$ Hz) koppelt. Würde nämlich H(6) bei $\delta = 3,92$ ppm liegen, so müsste die zusätzliche Kopplung $J_{6,7} \simeq 4$ Hz erkennbar sein. Somit liegt H(6) bei $\delta = 3,22$ ppm. Diese Zuordnung wird weiter gestützt durch die relative Intensität der Signale von H(7) bei $\delta = 3,12$ ppm, die darauf schliessen lässt, dass dieses Multiplett einem *AB*-System mit $J/\Delta\delta \simeq 1$ angehört.

Beim Erhitzen auf 40° wandelt sich IVa innerhalb von 50 Tagen vollständig in IIIa um, was vermutlich auf die grössere Stabilität von IIIa infolge der Konjugation beider Doppelbindungen mit den Triazinringen zurückzuführen ist¹⁰⁾. Bei beiden Verbindungen enthält das NMR.-Spektrum während der Reaktion im Bereich der Methoxylprotonen ein schwaches Signal in der Lage des Methoxylsignals des Monomeren IIa [6], was die Annahme einer monomeren Verbindung als Zwischenstufe stützt. Diese Annahme wird ferner dadurch gestützt, dass IIIa und IVa im Hochvakuum bereits bei ca. 100° rasch in die Monomeren zerfallen, und dass sich IVa bei diesen Temperaturen in Lösung rasch in IIIa umwandelt. IIIa und IVa lassen sich zu den entsprechenden Norbornanderivaten hydrieren: Im NMR.-Spektrum verschwinden die Signale im Vinylprotonenbereich. Die einzelnen Multiplette der Alkylprotonen können infolge starker Überlappung bei 60 MHz nicht eindeutig zugeordnet werden.

Die Reaktion von 2,4-Dichlor-6-methoxy-*s*-triazin mit Cyclopentadienylnatrium liefert unter gleichen Bedingungen wie beim Monochlortriazin nach chromatographischer Auftrennung in je 40% Ausbeute zwei Hauptkomponenten. Die eine absorbiert im UV. bei 269,5 nm, im gleichen Bereich wie IIIa und IVa. Das NMR.-Spektrum stimmt bezüglich Lage und Aufspaltung aller Multiplette mit dem von IIIa überein, während Integramm und Elementaranalyse ergeben, dass jeder Triazinring eine Methoxylgruppe und 1 Atom Chlor enthalten. Daraus ergibt sich, dass

¹⁰⁾ Umlagerungen unter Wanderung von Alkyl- [11] oder Arylgruppen [4] können entweder intramolekular oder über die monomeren Bruchstücke verlaufen [12]. Da bei der Umwandlung von IVa in IIIa die endo-Anordnung erhalten bleibt, kann der von CRAIG [13] für die Isomerisierung von Maleinsäureaddukten vorgeschlagene Mechanismus nicht in Frage kommen. Auch eine ähnlich der COPE-Reaktion verlaufende Umlagerung [14] kann ausgeschlossen werden, da aus beiden vom NMR.-Spektrum her möglichen Isomeren IVa nicht IIIa entstehen könnte.

es sich um 3(oder 4), 8-Bis-(4-chlor-6-methoxy-2-s-triazinyl)-tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]deca-3, 8-dien (IIIb) handelt.

Die zweite tiefrotbraune Komponente absorbiert im UV. bei 272 nm, was die Anwesenheit von Triazinringen in Konjugation mit einer Doppelbindung wahrscheinlich macht, ferner bei 356 und 437 nm. Das NMR.-Spektrum enthält im Bereich der Vinyl-, Methoxyl- und Alkylprotonen breite unstrukturierte Enveloppen, es dürfte sich also um höhermolekulare und/oder relativ starre Molekeln handeln.

Der Chlorgehalt weist darauf hin, dass chlorhaltige Triazinringe vorhanden sind.

H. SCHALTEGGER (Projekt Nr. 4097) ist dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Mitarbeiter: KURT BINGGELI

Alle Smp. sind auf einem LEITZ-Heiztisch-Mikroskop 350 bestimmt und nicht korrigiert. Die UV.-Spektren wurden auf einem selbstregistrierenden BECKMAN DK 2A-Spektrometer in Dichlormethan gemessen, die IR.-Spektren an ca. 1-proz. Lösungen in Dichlormethan auf einem BECKMAN IR 9-Spektrometer registriert. Die NMR.-Spektren nahm man auf einem VARIAN A-60 A-Spektrometer in 10- bis 20-proz. Lösungen mit Tetramethylsilan als interner Referenz auf. Das Gerät war mit Chloroform geeicht, die Kopplungskonstanten las man bei einer Dehnung von 1 Hz/cm aus dem Spektrum ab und mittelte aus mindestens drei Messungen. Zur Spin-Entkopplung diente bei 60 MHz ein VARIAN A-60A-Spin-Entkoppler. Die Spektren von III und IV wurden zusätzlich auf einem VARIAN HA 100-Gerät aufgenommen, Entkopplungsexperimente bei 100 MHz nach der «frequency-sweep»-Methode und der «field-sweep»-Methode durchgeführt. Die Gas-Chromatogramme wurden bei 170° mittels eines PYE-Argon-Chromatographen mit XE 60 auf Celite als stationäre Phase aufgenommen. Die Elementaranalysen verdanken wir Herrn Dr. KURT EDER, Laboratoire Microchimique, Ecole de Chimie, Universität Genf.

Bis-(4,6-dimethoxy-2-s-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-diene (IIIa und IVa) aus 2-Chlor-4,6-dimethoxy-s-triazin und Cyclopentadienylnatrium: Eine Lösung von 17,56 g (0,1 Mol) 2-Chlor-4,6-dimethoxy-s-triazin [5] in 100 ml abs. Tetrahydrofuran versetzte man bei 0° unter Stickstoff tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 0,2 Mol Cyclopentadienylnatrium in 100 ml abs. Tetrahydrofuran. Nach 2std. Stehen bei 0° wurde das Natriumchlorid durch Zugabe von 20 ml Eiswasser abgetrennt. Man gab die abdekantierte Lösung bei 0° zu einem Gemisch von 250 ml Chloroform, 250 ml Wasser und 30 g Kaliumdihydrogenphosphat, wusch die tiefgelbe organische Phase mehrmals mit 1-proz. wässriger Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung und trocknete bei -20° mit Magnesiumsulfat. Zur Abtrennung von monomerem Cyclopentadien engte man bei 5 Torr ohne Erwärmen ein. Es verblieben 25 g Rohprodukt, welches man zur vollständigen Dimerisation in 40 ml Dichlormethan bei Zimmertemperatur drei Tage stehen liess. Die Lösung wurde mit 200 ml abs. Äther verdünnt und zwei Tage bei -20° gehalten, wobei IIIa und IVa kristallin ausfielen. Man nutschte ab, trocknete im Vakuum: 14,4 g (70% d.Th.) Kristallisat. Das Gemisch enthielt gemäss NMR.-Spektrum ca. 75% IIIa und ca. 25% IVa.

3(oder 4), 8-Bis-(4,6-dimethoxy-2-s-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien (IIIa): Das Gemisch von IIIa und IVa wurde mit Dichlormethan an 600 g Silicagel (MERCK, Nr. 7734, Korngrösse 0,05 bis 0,12 mm) chromatographiert. Man entwickelte mit Dichlormethan während 48 Std. mit kleiner Tropfgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur, wobei das sehr langsam wandernde Hauptprodukt IIIa als breite Zone nahe beim Start haften blieb, die Komponente IVa dagegen knapp vor Spuren einer gelben Verbindung [6] wanderte. Nach dem Ausstossen des Silicagels trennte man die Zonen, trocknete das Silicagel durch Durchblasen von Stickstoff und eluierte mit Aceton. Nach dem Einengen und Trocknen erhielt man durch zweimalige Kristallisation aus abs. Äther gas-chromatographisch reines 3(oder 4), 8-Bis-(4,6-dimethoxy-2-s-triazinyl)-tricyclo-[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien. Smp. 128–129°, UV. (Dichlormethan): $\lambda_{max} = 255 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 4,49$),

¹¹⁾ Der Bereich der C-H-Streckschwingungen wird von Lösungsmittelbanden teilweise überdeckt.

Schulter bei ca. 280 nm ($\log \epsilon = 4,23$). IR. (Dichlormethan): 3140–2840¹¹) (*w*), 1630 (*w*), 1603 (*w*), 1560 (*s*), 1540 (*s*), 1500 (*s*), 1461 (*m*), 1388 (*s*), 1356 (*s*), 1320 (*w*), 1202 (*w*), 1130 (*w*), 1110 (*w-m*), 1037 (*w*), 946 (*w*), 832 (*w*), 826 (*w*), 821 (*w*), 810 (*w*), 808 (*w*), 1037 (*w-m*), 1022 (*w-m*), 945 (*w*), 833 (*w-m*), 829 (*m*), 821 (*m*), 810 (*w-m*), 525 (*w*), 475 (*w*). NMR. (60 MHz, Deuteriochloroform): 7,29 ppm/*D*/0,9, 7,00/*M*/0,9, 4,02 und 3,97/*S*/12,1, 3,95–1,30/mehrere *M*/8,1.

$C_{20}H_{22}O_4N_6$ Ber. C 58,53 H 5,40 N 20,48% Gef. C 58,57 H 5,47 N 20,56%

1,3(oder 4)-Bis-(4,6-dimethoxy-2-s-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien (IVa): Dieschneller wandernde Zone IVa wurde wie IIIa aufgearbeitet. Die Verbindung fiel in gas-chromatographisch reinen Kristallen an. Smp. 108,5–109°. UV. (Dichlormethan): $\lambda_{max} = 263$ nm ($\log \epsilon = 4,31$). IR. (Dichlormethan): 3140–2840¹¹) (*w*), 1630 (*w*), 1556 (*s*), 1505 (*s*), 1465 (*s*), 1388 (*s*), 1355 (*s*), 1320 (*m*), 1223 (*w*), 1200 (*w-m*), 1132 (*w*), 1109 (*m*), 1080 (*w*), 1080 (*w*), 1037 (*w-m*), 1022 (*w-m*), 945 (*w*), 833 (*w-m*), 829 (*m*), 821 (*m*), 810 (*w-m*), 525 (*w*), 475 (*w*). NMR. (60 MHz, Deuteriochloroform): 7,08 ppm/*M*/0,95, *ABX*-System mit *A* = 6,34/*D*/0,9 und *B* = 6,14/zwei *D*/0,9, 4,10 und 4,03/*S*/11,95, 3,95–1,7/mehrere *M*/7,2.

$C_{20}H_{22}O_4N_6$ Ber. C 58,53 H 5,40 N 20,48% Gef. C 58,64 H 5,24 N 20,50%

Ferner konnte noch eine in geringer Menge vorhandene intensiv gelbe Verbindung, über die später berichtet werden soll, isoliert werden [6].

3(oder 4),8-Bis-(4,6-dimethoxy-2-s-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan aus 3(oder 4),8-Bis-(4,6-dimethoxy-2-s-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3,8-dien (IIIa): Eine Lösung von 76 mg IIIa in 20 ml abs. Tetrahydrofuran wurde mit 5 proz. Pd-Kohle (FLUKA) bei Raumtemperatur 4 Std. mit Wasserstoff geschüttelt. Man erhielt nach dem Aufarbeiten 80 mg 3,8-Bis-(4,6-dimethoxy-2-s-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan. NMR. (60 MHz, Deuteriochloroform): Vinylprotonenbereich leer, 4,02 ppm und 3,98 ppm/*S*/11,8, 3,5–1,5/*M*/14,1.

1,3(oder 4)-Bis-(4,6-dimethoxy-2-s-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan aus 1,3(oder 4)-Bis-(4,6-dimethoxy-2-s-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3(oder 4),8-dien (IVa): IVa wurde wie IIIa hydriert. NMR. (60 MHz, Deuteriochloroform): Vinylprotonenbereich leer, 4,06 ppm und 4,025 ppm/*S*/11,7, 3,6–2,6/*M*/3,1, 2,6–1,5/*M*/11,2.

Umwandlung von IVa in IIIa bei 40°: Ca. 20-proz. Lösungen von IIIa und IVa in Deuteriochloroform wurden unter Stickstoff im Dunkeln bei 40° gehalten. Während IIIa nach 50 Tagen im NMR.-Spektrum noch keine wesentlichen Veränderungen zeigte, war nach dieser Zeit IVa in IIIa umgewandelt. Die NMR.-Spektren beider Verbindungen zeigten während der Reaktion im Bereich der Methoxyprotonen ein schwaches Signal, welches in seiner Lage mit dem Methoxysignal der monomeren Verbindung [6] übereinstimmte. Nach 80 Tagen machte sich eine sekundäre Veränderung der NMR.-Spektren beider Lösungen bemerkbar.

Verhalten von IIIa und IVa bei erhöhter Temperatur: Gesättigte Lösungen von IIIa und IVa in Triethyläthylen und Hexachlorbutadien wurden bei verschiedenen Temperaturen im NMR.-Spektrometer untersucht. Dabei war der Bereich der Methoxyprotonen der Triazinringe wegen der sehr intensiven und scharfen Singulette zur Untersuchung besonders geeignet, zudem liessen sich die Signale von IIIa bei 4,02 ppm/*S* und 3,97 ppm/*S* und von IVa bei 4,10 ppm/*S* und 4,03 ppm/*S* und 4,03 ppm/*S* vom Signal des Monomeren [6] bei 4,12 ppm/*S* unterscheiden. Beide Lösungen (IIIa und IVa) zeigten bereits nach wenigen Min. bei 80° ein deutliches Ansteigen des Signals bei 4,12 ppm, während bei 175° das Gleichgewicht schon wesentlich zugunsten des Monomeren verschoben war. Parallel mit der höheren Konzentration der monomeren Verbindung in der Lösung von IVa wandelte sich IVa bei 100° innerhalb weniger Minuten in IIIa um.

Umsetzung von 2,4-Dichlor-6-methoxy-s-triazin mit Cyclopentadienylnatrium: Eine Lösung von 9,00 g (0,05 Mol) 2,4-Dichlor-6-methoxy-s-triazin [5] in 50 ml abs. Tetrahydrofuran versetzte man bei 0° unter Stickstoff tropfenweise mit einer Lösung von 0,2 Mol Cyclopentadienylnatrium in 100 ml abs. Tetrahydrofuran. Das Gemisch wurde nach 2std. Stehen bei 0°, dann nach 1std. Stehen bei Zimmertemperatur zu einem Gemisch von 200 ml $CHCl_3$, 200 ml Wasser und 30 g Kaliumdihydrogenphosphat tropft. Man wusch die tiefrote organische Phase mehrmals mit 0,5 *M* wässriger Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung und trocknete sie bei –20° mit Magnesiumsulfat. Zur Abtrennung von monomerem Cyclopentadien engte man bei 5 Torr ohne Erwärmen ein. Der Rückstand (11,5 g) wurde zur vollständigen Dimerisation bzw. Polymerisation in 50 ml Dichlormethan drei Tage bei Zimmertemperatur gehalten, wobei wenig polymeres Material ausfiel. Man nutschte ab, engte ein, chromatographierte die Lösung mit Dichlormethan an 600 g Silicage

(MERCK, Nr. 7734, Korngrösse 0,05 bis 0,12 mm) und entwickelte während 48 Std. mit kleiner Tropfgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur. Dabei bildeten sich in der Säule von oben nach unten eine braunschwarze (I), eine rotbraune (II) und drei orange bis gelb gefärbte Zonen. Nach dem Ausstossen des Silicagels trennte man die Zonen, trocknete das Silicagel durch Durchblasen von Stickstoff und eluierte mit wenig Aceton. Nach dem Einengen und Trocknen erhielt man 4,13 g (40%) Zone I, 4,16 g (40%) Zone II und total 2,0 g (20%) der drei schneller wandernden Zonen.

Zone I: UV. (Dichlormethan): $\lambda_{max} = 272, 356, 437$ nm. IR. (Dichlormethan): 3160–2840¹¹⁾ (*w*), 1609 (*m*), 1544 (*s*), 1520 (*s*), 1492 (*m*), 1460 (*w-m*), 1376 (*s*), 1333 (*m*), 1307 (*m*), 1204 (*vw*), 1054 (*m*), 924 (*w*), 820 (*w*). NMR. (60 MHz, Deuteriochloroform): Im Vinylprotonenbereich zwei breite unstrukturierte Signale bei ca. 7,7 und 6,3 ppm, breites Methoxysignal bei ca. 4,1 ppm, Multiplette zwischen 1,2 und 3,9 ppm nur als breite Enveloppe erkennbar. Die C, H-Analyse stimmt näherungsweise mit der Summenformel $C_{32}H_{29}O_3N_6Cl_2$ überein.

3(oder 4), 8-Bis-(4-chlor-6-methoxy-2-s-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3, 8-dien (IIIb) (Zone II): Kleine Portionen der Zone II wurden durch präparative Schicht-Chromatographie¹²⁾ aufgetrennt. Nach zweimaligem Entwickeln mit Dichlormethan liess sich die schwachgelbe Hauptfraktion von braunroten Verunreinigungen abtrennen, die am Start zurückblieben. UV. (Dichlormethan): $\lambda_{max} = 269,5$ nm ($\log \epsilon = 4,40$), Schulter bei ca. 280 nm. IR. (Dichlormethan): 3160–2840¹¹⁾ (*w*), 1625 (*w*), 1604 (*w*), 1547 (*s*), 1517 (*s*), 1490 (*m*), 1475 (*w*), 1560 (*vw*), 1378 (*s*), 1332 (*w*), 1322 (*w*), 1308 (*w*), 1053 (*m*), 923 (*w*), 824 (*w*), 820 (*w*), 810 (*w*). NMR. (60 MHz, Deuteriochloroform): 7,41 ppm/D/1,0, 7,12/M/1,0, 4,08 und 4,02/S/6,1, 3,9–1,4/verschiedene M/8,0. Das Spektrum zeigt bei nur kleiner Lageverschiebung gegenüber demjenigen von 3(oder 4), 8-Bis-(4,6-dimethoxy-2-s-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3, 8-dien (IIIa) völlige Übereinstimmung des Aufspaltungsbildes der verschiedenen Multiplette.

| | | | | |
|--------------------------|--------------|--------|---------|-----------|
| $C_{18}H_{16}O_2N_6Cl_2$ | Ber. C 51,56 | H 3,85 | N 20,05 | Cl 16,91% |
| | Gef. „ 51,56 | „ 4,06 | „ 20,54 | „ 16,35% |

ZUSAMMENFASSUNG

Beim Umsatz von 2-Chlor-4,6-dimethoxy-*s*-triazin mit Cyclopentadienylnatrium entstehen zwei isomere Dimere, für die auf Grund der NMR.-Spektren die Strukturen 3(oder 4), 8-Bis-(4,6-dimethoxy-2-*s*-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3, 8-dien (IIIa) und 1,3(oder 4)-Bis-(4,6-dimethoxy-2-*s*-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3, 8-dien (IVa) vorgeschlagen werden. Unter den gleichen Bedingungen erhält man aus 2,4-Dichlor-6-methoxy-*s*-triazin und Cyclopentadienylnatrium neben einem höhermolekularen Produkt in beträchtlichem Ausmass 3(oder 4), 8-Bis-(4-chlor-6-methoxy-2-*s*-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]deca-3, 8-dien (IIIb).

Institut für organische Chemie
der Universität Bern
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] FL. STUDER, Dissertation, Bern 1964.
- [2] W. A. MIRONOW, J. W. SSOBOLIEW & A. N. JELIZAROWA, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 146, 1098 (1962); Tetrahedron 19, 1939 (1963); S. McLEAN, P. HAYNES, Tetrahedron Letters 34, 2385 (1964).

¹²⁾ Herstellung der präparativen Schichtplatten: 4 Glasplatten 20 × 35 cm wurden in einen Rahmen eingespannt und mit einer Mischung von 250 g Kieselgel MERCK PF 254 für präparative Schichten und 550 g Wasser übergossen. Durch leichtes Schütteln erreichte man eine gleichmässige Verteilung. Man liess über Nacht trocknen und aktivierte vor Gebrauch im Trockenschrank bei 100°. Zur Chromatographie wurden 200 bis 300 mg Substanz in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel auf einer Länge von ca. 30 cm als schmale Zone aufgetragen.

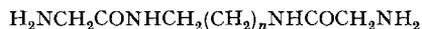
- [3] N. L. DRAKE, J. R. ADAMS, JR., J. Amer. chem. Soc. *61*, 1326 (1939); K. ALDER, F. H. FLOCK, A. HAUSWEILER & R. REEBER, Chem. Ber. *87*, 1752 (1954); D. PETERS, J. chem. Soc. *1959*, 1761.
- [4] K. LEPPÄNEN, Ann. Acad. Sci. fennic., Series A, II; *Chemica* Nr. 131.
- [5] J. R. DUDLEY, J. T. THURSTON, F. C. SCHAEFER, D. HOLM-HANSEN, C. J. HULL & P. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. *73*, 2986 (1951).
- [6] M. NEUENSCHWANDER & H. SCHALTEGGER, Helv., in Vorbereitung.
- [7] D. C. KLEINFELTER & P. VON R. SCHLEYER, J. org. Chemistry *26*, 3740 (1961); C. F. GRIFFIN & G. J. WITSCHARD, *ibid.* *27*, 3334 (1962).
- [8] P. LAZLO & P. VON R. SCHLEYER, J. Amer. chem. Soc. *86*, 1171 (1964); *85*, 2709 (1963).
- [9] H. HOGEVEEN, G. MACCAGNANI, F. MONTANARI & F. TADDEI, J. chem. Soc. *1964*, 682.
- [10] E. I. SNYDER & B. FRANZUS, J. Amer. chem. Soc. *86*, 1166 (1964).
- [11] K. ALDER & H. J. ACHE, Chem. Ber. *95*, 503 (1962).
- [12] A. WASSERMANN, «Diels-Alder-Reactions», Elsevier 1965, dort weitere Literaturzitate; C. GANTER, U. SCHEIDEGGER, J. D. ROBERTS, J. Amer. chem. Soc. *87*, 2771 (1965); J. E. BALDWIN, J. org. Chemistry *37*, 2441 (1966).
- [13] D. CRAIG, J. Amer. chem. Soc. *73*, 4889 (1951).
- [14] R. B. WOODWARD & T. J. KATZ, Tetrahedron *5*, 70 (1959).

89. Kupferkomplexe von Bisamiden: Struktur und Stabilität I

von A. ZUBERBÜHLER und S. FALLAB

(19. I. 67)

Oligopeptide wie Glycylglycin, Glycylglycylglycin und höhere Homologe bilden mit Schwermetall-Ionen in wässriger Lösung Chelate. Die quantitative Untersuchung dieser Komplexbildungsreaktionen mit Cu^{2+} und Ni^{2+} als Zentral-Ionen hat ergeben, dass in Abhängigkeit vom pH aus den Peptidgruppen schrittweise Protonen abgespalten werden, wobei koordinative Bindungen zum Peptidstickstoff entstehen [1] [2]. Für die Struktur der in Lösung vorliegenden Partikel folgt hieraus, dass sich die Peptidkette unter Ausbildung von Chelat-Fünfringen um das Metall-Ion legt. In der vorliegenden Arbeit wird die Komplexbildung von Cu^{2+} mit einer



I–VI, $n = 1, 2, 3, 4, 5, 7$

homologen Reihe von Bisamiden I–VI studiert. Der Grundkörper der Reihe N, N' -Diglycyl-äthylendiamin (I) ($n = 1$) ist als Ligand dem bekannten Komplexbildner TRIEN (Triäthylentetramin) ähnlich, indem er, wie die höheren Homologen II–VI, potentiell vierzählig ist.

Die Verbindungen I–VI wurden ausgehend von den entsprechenden Diaminen durch Kondensation mit N -Benzoxycarbonyl-glycinester und anschliessende Entfernung der Schutzgruppen hergestellt. Auf Grund potentiometrischer Basentitrationen in Gegenwart von CuSO_4 wurden die in Lösung sich einstellenden Komplexgleichgewichte analysiert.

Zur Diskussion standen die Fragen, 1., ob analog zur Reaktion von Cu^{2+} mit Peptiden Amidprotonen abgespalten werden, 2., ob die Struktur der sich bildenden Komplex-Partikeln auf Chelat-5- oder höchstens 6-Ringe beschränkt bleibt oder ob