

### 183. Die Reaktion von halogenierten *s*-Triazinen mit Cyclopentadienylnatrium

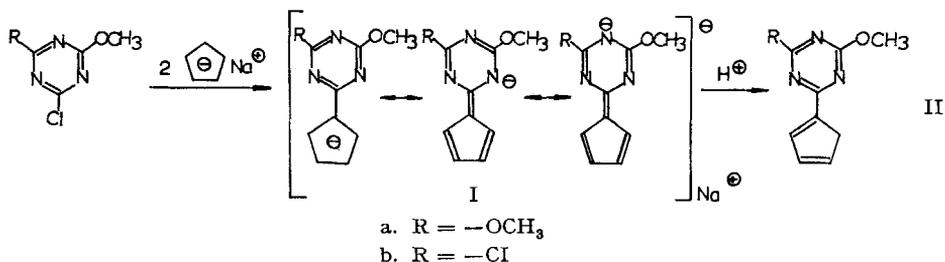
2. Mitteilung<sup>1)</sup>

von M. Neuenschwander<sup>2)</sup> und H. Schaltegger

(8. VII. 67)

Wir berichteten kürzlich [1] über die Reaktion von 2-Chlor-4,6-dimethoxy-*s*-triazin und von 2,4-Dichlor-6-methoxy-*s*-triazin mit Cyclopentadienylnatrium und fanden, dass sich die primär anfallenden monomeren Cyclopentadienderivate nach dem Aufarbeiten nur in dimerer (III, IV) bzw. polymerer Form isolieren liessen. Es stellte sich nun die Frage, ob es in Analogie zu andern dimeren Cyclopentadienen möglich sei, in Umkehrung der DIELS-ALDER-Reaktion zu Cyclopentadienyltriazinen zu gelangen.

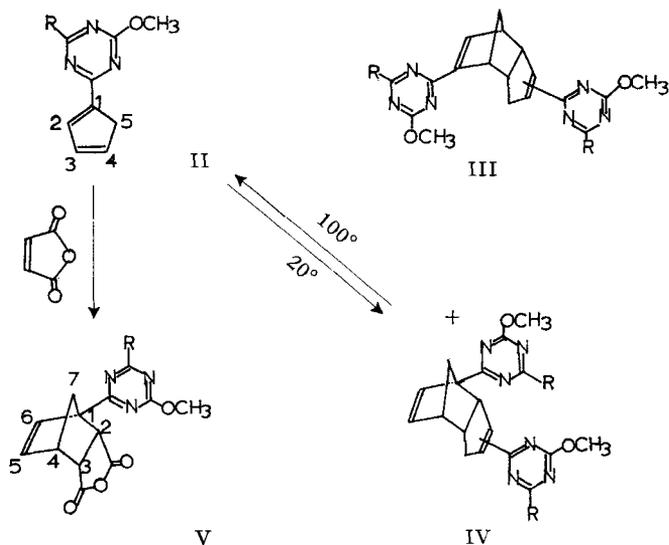
Erhitzt man die Verbindungen III a, III b und IV a bei  $10^{-4}$  Torr auf ca.  $100^\circ$ , so lassen sich die monomeren Cyclopentadienyltriazine bei  $-70^\circ$  auffangen. Dabei entsteht – wie die nachfolgend beschriebenen spektroskopischen Ergebnisse zeigen – vorwiegend ein einziges Isomeres, und zwar unabhängig davon, ob von III oder von IV ausgegangen wird. Zusätzlich lässt sich zeigen, dass das NMR.-Spektrum des durch Monomerisierung erhaltenen Isomeren mit dem nach dem Ansäuern des Natriumsalzes von I vorliegenden Isomeren II übereinstimmt. Die Dimerisationsgeschwindigkeit ist – verglichen mit derjenigen der alkylsubstituierten Cyclopentadiene oder des unsubstituierten Cyclopentadiens – überraschend gross: Für 0,5 M Lösungen beträgt die Halbwertszeit bei  $37^\circ$  30 Minuten. Es gelingt jedoch, die monomere Verbindung als Maleinsäureaddukt abzufangen. Bei der Hydrierung geht II unter Aufnahme von zwei Moläquivalenten Wasserstoff in das entsprechende Cyclopentanderivat über.



Die monomeren Verbindungen II a und II b absorbieren – in Übereinstimmung mit der für Aromaten mit zwei konjugierten Doppelbindungen erwarteten Lage – bei 307 (II a) bzw. 319 (II b) nm, d. h. die zusätzliche Konjugation mit einer zweiten Doppelbindung verursacht gegenüber den dimeren Verbindungen III und IV eine bathochrome Verschiebung von ca. 50 nm.

<sup>1)</sup> 1. Mitteilung: [1].

<sup>2)</sup> Allfällige Zuschriften an: Prof. H. SCHALTEGGER, Organisch-chemisches Institut, Freiestr. 3, 3012 Bern.



Die NMR.-Spektren von IIa und IIb sind in bezug auf Lage und Aufspaltung der Multiplette sehr ähnlich. Im folgenden soll das Spektrum von IIa (Fig. 1; Tab.) behandelt werden. Man erkennt im Vinylprotonenbereich ein einem Proton entsprechendes Multipllett bei 7,94 ppm und ein *AB*-System (genauer *ABXY<sub>2</sub>*-System) bei 6,8 ppm mit  $J_{AB} = 5,3$  Hz. Die Methoxylprotonen liegen als Singulett bei 4,12 ppm, während das zwei Protonen entsprechende Multipllett bei 3,58 ppm der Methylengruppe zuzuordnen ist. Aus dem Vorhandensein einer Methylengruppe folgt, dass die Doppelbindungen mit dem Triazinring konjugiert sind. Zu unterscheiden ist noch zwischen einer durchlaufenden (vgl. II) und einer gekreuzten Konjugation. Das Spektrum gestattet keine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden Isomeren, doch ist auf Grund der Lage der Multiplette das durchlaufend konjugierte Isomere wahrscheinlicher<sup>3)</sup>. Wie weiter unten gezeigt wird, lässt sich diese versuchsweise getroffene Zuordnung bestätigen. Unter Vorwegnahme dieses Ergebnisses liegt H(2) bei 7,94 ppm, H(3) und H(4) bilden ein *AB*-System mit Schwerpunkt bei 6,8 ppm, während die Methylengruppe in Stellung 5 liegt.

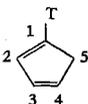
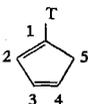
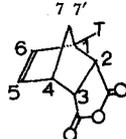
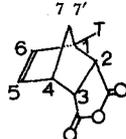
Da die Multiplette von H(2) und H(3)/H(4) im Gegensatz zu Alkylcyclopentadienen gut getrennt sind, ist es möglich, dem Spektrum direkt oder durch Spinent-

<sup>3)</sup> In Übereinstimmung mit den von JOHNSON & BOVBY [2] berechneten Abschirmungsbeiträgen aromatischer Ringe<sup>4)</sup>, zudem entsprechend unseren Erfahrungen bei den dimeren Verbindungen III und IV [1], dürfte das gegenüber den beiden andern Vinylprotonen um rund 1 ppm nach tiefem Feld verschobene Proton bei 7,94 ppm in Stellung 2 stehen. Die Kopplung des *AB*-Systems bei 6,8 ppm ist mit 5,3 Hz ähnlich derjenigen von *cis*-olefinischen Protonen von Fulvenen [3]. Auf Grund der sehr ähnlichen Lage der beiden Protonen des *AB*-Systems ist die durchlaufende Konjugation – bei der die beiden Protonen des *AB*-Systems in *m*-Stellung zum Triazinring stehen – wahrscheinlicher als die gekreuzte Konjugation mit je einem Proton in *o*- bzw. in *m*-Stellung. Die Methylengruppe ist im Vergleich zu aliphatisch substituierten Cyclopentadienen [4] ebenfalls um rund 0,7 ppm nach tieferem Feld verschoben.

<sup>4)</sup> Es wurde angenommen, dass der Ringstrom in *s*-Triazin ungefähr gleich gross sei wie in Benzol.

Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von Cyclopentadienyltriazinen und deren Maleinsäureanhydrid-Addukten

S = Singulett D = Dublett M = Multipllett

IIa				IIb				Va				Vb			
															
$\delta$ ppm	J	Hz		$\delta$ ppm	J	Hz		$\delta$ ppm	J	Hz		$\delta$ ppm	J	Hz	
H(2)	7,94	$J_{2,3(4)} = 2,1$	8,07					H(2)	4,42	$J_{2,3} = 8,2$	4,47	$J_{2,3} = 8,2$			
	M	$J_{2,4(s)} = 1,5$	M						D		D				
		$J_{2,5} = 1,5$													
		$J_{2,5'} = 1,5$													
H(3)	6,77	$J_{3,4} = 5,3$	6,83	$J_{3,4} = 5,4$				H(3)	3,85	$J_{3,4} = 4,5$	3,99	$J_{3,4} = 4,5$			
oder															
H(4)	M	$J_{3(4),5} \approx 1,1$	M					2 D			2 D				
		$J_{3(4),5'} \approx 1,1$													
H(4)	6,86	$J_{4(3),5} \approx 1,1$	6,99					H(4)	3,64	$J_{4,5} = 2,85$	3,69	$J_{4,5} = 2,85$			
oder															
H(3)	M	$J_{4(3),5'} \approx 1,1$	M					M	$J_{4,6} = 0,9$	M	$J_{4,6} = 1,0$				
									$J_{4,7} = 1,5$		$J_{4,7} = 1,45$				
H(5)	3,58		3,62					H(5)	6,44	$J_{5,3} = 5,75$	6,49	$J_{5,3} = 5,75$			
H'(5)	M		M					2 D			2 D				
-OCH <sub>3</sub>	4,12		4,16					H(6)	6,80		6,74				
S			S					2 D			2 D				
								H(7)	2,09		2,16				
								H'(7)	D		D				
								-OCH <sub>3</sub>	4,08		4,17				
								S			S				

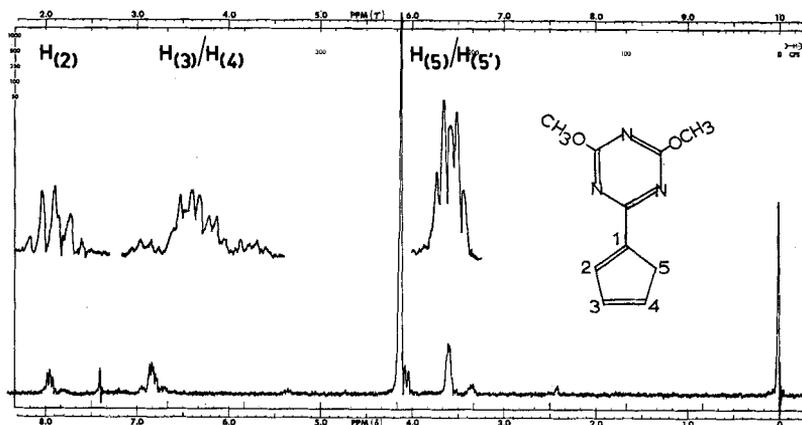


Fig. 1. NMR.-Spektrum von 2-Cyclopenta-1',3'-dienyl-dimethoxy-4,6-s-triazin (IIa) bei  $-30^\circ$  und 60 MHz.

Lösungsmittel: Deuteriochloroform.

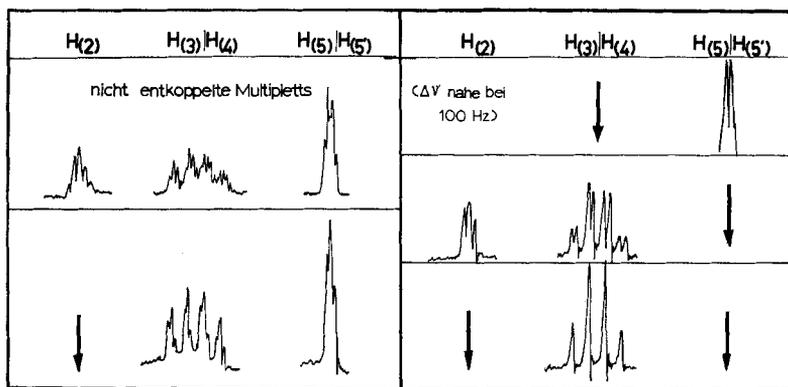


Fig. 2. Entkopplungsexperimente von II a bei 100 MHz<sup>5)</sup>  
(die Lage des zusätzlich eingestrahlt Wechselfeldes ist mit Pfeil bezeichnet).

kopplung verschiedene Kopplungskonstanten zu entnehmen (Fig. 2)<sup>5)</sup>: Bei der Bestrahlung des Multipletts von H(2) bilden die übrigen Protonen ein  $ABX_2$ -System mit  $|J_{AX}| \simeq |J_{BX}|$ . Werden H(3) und H(4) gleichzeitig entkoppelt, so vereinfacht sich das Multipllett der Methylengruppe zu einem Dublett. Legt man das zusätzliche Wechselfeld auf H(5)/H'(5), so bilden H(2), H(3) und H(4) ein  $ABX$ -Spektrum, während bei gleichzeitiger Bestrahlung von H(2) und (H5)/H'(5) das  $AB$ -System der Protonen H(3) und H(4) sichtbar wird. Da mit Ausnahme der *cis*-olefinischen Kopplung alle Kopplungskonstanten zwischen 1,1 und 2,1 Hz liegen und in der Literatur bisher keine Vergleichswerte bekannt sind, kann aus der Grösse der Kopplungskonstanten nicht zwischen durchlaufender und gekreuzter Konjugation entschieden werden.

Das NMR.-Spektrum der Maleinsäureanhydrid-Addukte Va und Vb gestattet jedoch eine Bestätigung der für II a und II b versuchsweise getroffenen Zuordnung: Der Vinylprotonenbereich von Va (Fig. 3, Tab.) enthält zwei Protonen, die ein  $ABX$ -System bilden. Daraus folgt, dass der Triazinring an einem der Brückenkopf-C-Atome, 4 oder 1, liegt. Für die folgende Ableitung setzen wir ihn willkürlich an C-1. Der A-Teil bei 6,80 ppm ist H(6) zuzuordnen und durch eine Allylkopplung mit H(4) gekoppelt. In gleicher Weise besitzt H(5) eine vicinale Kopplung von 2,85 Hz. Das Dublett bei 4,42 ppm entspricht H(2), das infolge der Benachbarung mit dem Triazinring gegenüber H(3) nach tieferem Feld verschoben ist und mit H(3) koppelt. H(3) ist Teil eines  $ABC$ -Systems mit  $J_{A,C} \simeq 0$  und erscheint als Multipllett mit 4 Linien bei 3,85 ppm. H(4) koppelt gleichzeitig mit 5 Protonen in verschiedenem Ausmass und ist im Spektrum als kompliziertes Multipllett bei 3,64 ppm erkennbar. Die Protonen der Methylenbrücke liegen als Dublett bei 2,09 ppm und koppeln mit H(4). Den Methoxylprotonen schliesslich entspricht das Singulett bei 4,08 ppm.

Die getroffene Zuordnung wird durch Entkopplungsexperimente bestätigt: Beim Bestrahlen des Multipletts von H(4) verschwinden die kleinen Kopplungen von H(5)

<sup>5)</sup> Wir danken Herrn Dr. F. STUBER, CIBA AG, Basel, für die Ausführung der Spin-Entkopplungsexperimente bei 100 MHz.

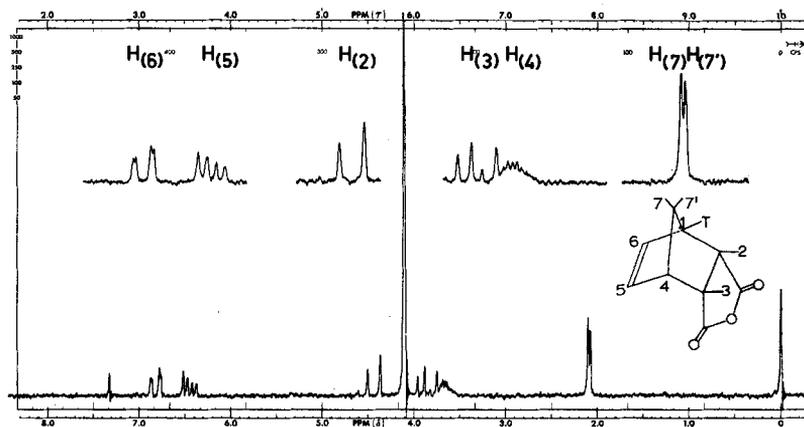


Fig. 3. NMR.-Spektrum des Maleinsäureanhydrid-Addukts V a von 2-Cyclopenta-1',3'-dienyl-4,6-dimethoxy-s-triazin bei 60 MHz.

Lösungsmittel: Deuteriochloroform.

und H(6), das Signal der Methylengruppe wird zum Singulett, während H(3) wegen zu grosser Nähe von H(4) nicht sauber entkoppelt werden kann.

Aus der Grösse der Kopplungskonstanten  $J_{3,4}$  ist eine Entscheidung zwischen *exo*- und *endo*-Konfiguration des Adduktes möglich. Die Literaturwerte [7] betragen für die *exo*-Anordnung weniger als 1 Hz, für die *endo*-Anordnung ca. 4 Hz. Der gemessene Wert von 4,5 Hz zeigt, dass V a (und entsprechend auch V b) als *endo*-Addukt vorliegt.

Das NMR.-Spektrum zeigt also, dass in V der Triazinring an einem Brückenkopf-C-Atom substituiert ist. Da V unter schonenden Bedingungen dargestellt wurde ( $-10^\circ$ ), dürfen aus der Struktur von V Rückschlüsse auf die Struktur von II gezogen werden<sup>6)</sup>. In diesem Falle weist II durchlaufende Konjugation auf, da beim Addukt des gekreuzt konjugierten Isomeren der Triazinring an C-5 bzw. C-6 liegen müsste.

Die Frage, ob das gekreuzt konjugierte Isomere von II in geringer Konzentration neben dem durchlaufend konjugierten Hauptprodukt vorliege, kann aus dem NMR.-Spektrum nicht mit Sicherheit beantwortet werden, da die Signale der Vinylprotonen ohnehin infolge zahlreicher Kopplungen relativ schwach sind. Die Tatsache, dass neben dem intensiven Signal der Methoxyprotonen von II a bei 4,12 ppm ein schwaches Singulett bei 4,14 ppm liegt, und dass ein schwaches Multipllett bei 3,35 ppm rund  $\frac{1}{3}$  der Intensität der Verunreinigung im Methoxy-Bereich besitzt, weist darauf hin, dass neben dem fortlaufend konjugierten Isomeren ein geringer Anteil des gekreuzt konjugierten Isomeren vorliegen könnte. Dies wird vor allem auch durch die

<sup>6)</sup> Aus folgenden Gründen darf angenommen werden, dass V das Primäraddukt ist: Einmal bilden Cyclopentadiene unter schonenden Bedingungen mit Maleinsäureanhydrid ausschliesslich das *endo*-Addukt [5]. Eine Umlagerung unter Erhaltung der *endo*-Anordnung ist bei Cyclopentadienyltriazinen beobachtet worden [1], doch verläuft die Reaktion selbst bei  $37^\circ$  sehr langsam, zudem in Richtung auf das stabilere konjugierte Isomere III a. Bei Verfolgung des Reaktionsverlaufs im NMR.-Spektrometer bei  $-10^\circ$  war stets nur das Addukt V erkennbar.

bei der Dimerisierung von II bei Raumtemperatur entstehenden Verbindungen wahrscheinlich gemacht [1]?).

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

### Experimenteller Teil

Mitarbeiter: Kurt Binggeli

Bezüglich allgemeiner Bemerkungen vgl. [1].

*2-Cyclopenta-1',3'-dienyl-4,6-dimethoxy-s-triazin (IIa) aus IIIa und aus IVa*: 60 mg IIIa wurden in wenig Dichlormethan gelöst und in einem Sublimationsgefäß zunächst bei 5 Torr, dann bei  $10^{-4}$  Torr und 40 bis  $50^\circ$  vom Lösungsmittel befreit. Man erwärmte im Kugelrohrföfen auf ca.  $100^\circ$  und fing das entstehende IIa bei  $-70^\circ$  auf. Nach ca. 45 Minuten spülte man mit Chloroform oder Dichlormethan rasch in ein auf  $-70^\circ$  gekühltes Gefäß und bewahrte bei  $-70^\circ$  auf. Man erhielt 39,5 mg (66%) IIa. Die monomere Verbindung dimerisierte sich in ca.  $0,5M$  Lösung bei Raumtemp. innerhalb weniger Stunden, bei  $-20^\circ$  innerhalb weniger Tage vollständig. Das aus IVa unter denselben Bedingungen erhaltene Produkt ist mit der aus IIIa gewonnenen Verbindung im IR-, UV- und NMR.-Spektrum identisch. – UV. (Dichlormethan):  $\lambda_{max} = 307$  nm ( $\log \epsilon = 4,16$ ). IR. (Dichlormethan): 3160–2860 (*w*), 1630 (*w*), 1596 (*m*), 1562 (*s*), 1540 (*s*), 1520 (*s*), 1500 (*m*), 1489 (*s*), 1461 (*m-s*), 1387 (*s*), 1371 (*m*), 1350 (*s*), 1200 (*w*), 1157 (*w*), 1137 (*w*), 1109 (*m*), 1035 (*m*), 999 (*w*), 953 (*w*), 824 (*m*), 660 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ . NMR. (60 MHz, Deuteriochloroform,  $-30^\circ$ ): 7,94 ppm/*M*/1,0; *AB*-Teil eines *ABX*<sub>2</sub>-Systems bei *A* = 6,86/*M*/1,0 und *B* = 6,77/*M*/1,0; 4,12/*S*/5,8; 3,58/*M*/2,1. Massenspektrum<sup>6)</sup>: Molekel-Ion: *m/e* 205; wichtigste Fragmente: *m/e* 105, 91, 72, 65, 58.

*2-Cyclopenta-1',3'-dienyl-4,6-dimethoxy-s-triazin (IIa) aus 2-Chlor-4,6-dimethoxy-s-triazin und Cyclopentadienylatrium*: Eine kleine Probe des durch Reaktion von 2-Chlor-4,6-dimethoxy-s-triazin mit Cyclopentadienylatrium [1] erhaltenen Rohproduktes wurde nach kurzem Ausschütteln mit Kaliumdihydrogenphosphat/Eiswasser entnommen, schonend eingeeengt und in Deuteriochloroform gelöst. Das NMR.-Spektrum war bezüglich Lage und Aufspaltung der charakteristischen Multiplette identisch mit demjenigen des aus den Dimeren IIIa und IVa gewonnenen Monomeren.

*2-Cyclopentyl-4,6-dimethoxy-s-triazin aus 2-Cyclopenta-1',3'-dienyl-4,6-dimethoxy-s-triazin (IIa)*: 550 mg frisch dargestelltes IIa wurden rasch mit 10 ml abs. Tetrahydrofuran verdünnt, mit 0,2 g 5-proz. Pd/C-Katalysator versetzt und bei Raumtemp. in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 2,5 Std. entsprach die Wasserstoffaufnahme der Hydrierung von zwei Doppelbindungen. Nach Aufarbeitung und Trocknung erhielt man 460 mg (81%), nach der Destillation bei  $10^{-4}$  Torr 295 mg (52%) reines 2-Cyclopentyl-4,6-dimethoxy-s-triazin. – IR. (Dichlormethan): ca. 3000–2840 (*w*), 1570–1535 (*s*), 1501 (*s*), 1463 (*m-s*), 1390 (*s*), 1362 (*s*), 1331 (*m*), 1227 (*w*), 1205 (*w-m*), 1131 (*w*), 1110 (*m*), 1091 (*w*), 834 (*m-s*)  $\text{cm}^{-1}$ . NMR. (60 MHz, Deuteriochloroform): 3,95 ppm/*S*/6,0; 3,1/*M*/1,1; 1,8/*M*/8,1.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$  Ber. C 57,40 H 7,23 N 20,08% Gef. C 57,87 H 7,35 N 20,20%

<sup>6)</sup> Bei der Dimerisierung von IIa entstehen die beiden isomeren *endo*-Dimeren IIIa bzw. IVa, die sich durch die Lage des Triazinrings am Norbornen unterscheiden (Stellung 5 bzw. 1). IIIa kann entweder direkt aus dem gekreuzt konjugierten Monomeren oder durch Umlagerung des primär aus II erwarteten Dimeren IVa entstanden sein. Eine solche Umlagerung verläuft bei Zimmertemperatur zu langsam, als dass das Überwiegen von IIIa gerechtfertigt würde. In Übereinstimmung mit den Beobachtungen anderer Autoren [8] lassen sich die experimentellen Ergebnisse zwanglos damit erklären, dass sich das durchlaufend konjugierte II und das in kleiner Menge vorhandene gekreuzt konjugierte Isomere unter den Bedingungen der Dimerisation (ca.  $20^\circ$ ) im Gleichgewicht befinden, dass aber das gekreuzt konjugierte Isomere aus sterischen oder energetischen Gründen wesentlich reaktiver ist als II. – Dagegen kann das Gleichgewicht unter den Bedingungen der Adduktbildung mit Maleinsäureanhydrid ( $-10^\circ$ ) «eingefroren» sein, so dass das Addukt den effektiven Mengenverhältnissen an Monomeren entspricht. Zudem sind die sterischen Anforderungen an das Dien bei der Adduktbildung (1 Triazinring) wesentlich kleiner als bei der Dimerisierung (2 sich gegenseitig behindernde Triazinringe).

*Addukt Va von IIa mit Maleinsäureanhydrid*: Ein Gemisch von 55 mg Maleinsäureanhydrid in 0,2 ml Chloroform wurde bei  $-50^{\circ}$  mit einer Chloroformlösung von 67 mg IIa vermischt und das Ganze 20 Std. bei  $-10^{\circ}$  gehalten. Man kühlte auf ca.  $-50^{\circ}$ , saugte die Lösung von ausgefallenem Maleinsäureanhydrid ab und dampfte durch Einleiten von Stickstoff ab. Man löste den Rückstand in einigen Tropfen Dichlormethan, versetzte mit der zehnfachen Menge abs. Äther und kristallisierte bei  $-20^{\circ}$ . Nach dreifacher Umkristallisation war im NMR.-Spektrum kein Maleinsäureanhydrid mehr sichtbar. NMR. (60 MHz, Deuteriochloroform): Vinylprotonen als AB-Teil eines ABX-Spektrums mit  $A = 6,80/2 D/0,95$ ,  $B = 6,44/2 D/1,0$ ;  $4,42/D/1,0$ ;  $4,08/S/6,1$ ; ca.  $3,85/2 D/1,0$ ; ca.  $3,64/M/1,0$ ;  $2,09/D/2,15$ .

*2-Cyclopenta-1',3'-dienyl-4-chlor-6-methoxy-s-triazin (IIb) aus IIIb*: 70 mg IIIb wurden in analoger Weise wie IIIa monomerisiert. Man erhielt 41,5 mg (59%) IIb mit gleicher Dimerisationstendenz wie IIa. UV. (Dichlormethan):  $\lambda_{max} = 319$  nm ( $\log \epsilon = 4,14$ ). IR. (Dichlormethan): ca.  $3130-2840 (w)$ ,  $1590 (w)$ ,  $1550 (sch)$ ,  $1539 (s)$ ,  $1509 (s)$ ,  $1483 (w)$ ,  $1373 (s)$ ,  $1364 (m)$ ,  $1300 (m)$ ,  $1053 (m)$ ,  $998 (w)$ ,  $977 (w)$ ,  $951 (w)$ ,  $920 (w)$ ,  $812 (m)$   $cm^{-1}$ . NMR. (60 MHz, Deuteriochloroform) und  $-40^{\circ}$ :  $8,07$  ppm/M/1,0; ABXY<sub>2</sub>-System bei 6,9 (AB-Teil/M/1,8);  $4,16/S/3,4$ ;  $3,61/M/1,9$ . Massenspektrum<sup>8)</sup>: Molekel-Ionen:  $m/e$  209 (<sup>36</sup>Cl) bzw. 211 (<sup>37</sup>Cl) im Verhältnis von 3:1; wichtigste Fragmente:  $m/e = 105, 97, 91, 76, 66, 65, 64, 58, 57, 56, 55, 52, 50, 49$ .

*Addukt Vb von IIb mit Maleinsäureanhydrid*: Zu einer Lösung von 100 mg Maleinsäureanhydrid in 0,2 ml Deuteriochloroform wurde eine Lösung von 100 mg frisch monomerisiertem IIb in 0,2 ml Deuteriochloroform gegeben, die Lösung 20 Std. bei  $-10^{\circ}$  gehalten und der Hauptanteil an Maleinsäureanhydrid durch Abkühlen auf  $-50^{\circ}$  ausgefällt. Eine Umkristallisation wie bei IIa gelang nicht. NMR. (60 MHz, Deuteriochloroform): Vinylprotonen als AB-Teil eines ABX-Spektrums mit  $A = 6,75$  ppm/2 D/0,9,  $B = 6,49/2 D/0,9$ ;  $4,47/D/1,0$ ;  $4,17/S/ca. 3^9)$ ;  $3,99/M/ca. 1^9)$ ;  $3,69/M/ca. 1^9)$ ;  $2,16/D/2,0$ .

#### ZUSAMMENFASSUNG

Aus den beim Umsatz von 2-Chlor-4,6-dimethoxy-s-triazin und von 2,4-Dichlor-6-methoxy-s-triazin mit Cyclopentadienylnatrium dargestellten dimeren Cyclopentadienyltriazinen wurden durch Erhitzen im Hochvakuum die monomeren 2-Cyclopenta-1',3'-dienyl-s-triazine II erhalten. Die durchlaufende Konjugation der überwiegenden Monomeren wird durch das NMR.-Spektrum der unter schonenden Bedingungen dargestellten Maleinsäure-Addukte bestätigt.

Institut für organische Chemie  
der Universität Bern

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. NEUENSCHWANDER, H. SCHALTEGGER & F. STUBER, *Helv. 50*, 880 (1967).
- [2] C. E. JOHNSON & F. A. BOVEY, *J. chem. Physics 29*, 1012 (1958).
- [3] W. B. SMITH & B. A. SHOULDERS, *J. Amer. chem. Soc. 86*, 3118 (1964); M. NEUENSCHWANDER, DORIS MEUCHE & H. SCHALTEGGER, *Helv. 47*, 1022 (1964).
- [4] H. SCHALTEGGER, M. NEUENSCHWANDER & DORIS MEUCHE, *Helv. 48*, 955 (1965).
- [5] A. WASSERMANN, «Diels-Alder-Reactions», Elsevier 1965; dort weitere Literaturzitate.
- [6] K. ALDER & H. J. ACHE, *Chem. Ber. 95*, 503 (1962); K. LEPPÄNEN, *Ann. Acad. Sci. Fennicae, Series A, II. Chemica, Nr. 131*.
- [7] P. LAZLO & P. VON R. SCHLEYER, *J. Amer. chem. Soc. 86*, 1171 (1964); *85*, 2709 (1963); E. I. SNYDER & B. FRANZUS, *ibid.* *86*, 1166 (1964); H. HOGVEEN, G. MACCAGNANI, F. MONTANARI & F. TADDEI, *J. chem. Soc. 1964*, 682; K. L. WILLIAMSON, *J. Amer. chem. Soc. 85*, 516 (1963).
- [8] W. A. MIRONOW, J. W. SSOBOLEW & A. N. JELIZAROWA, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR 146*, 1098 (1962); *Tetrahedron 19*, 1939 (1963); S. McLEAN & P. HAYNES, *Tetrahedron Letters 34*, 2385 (1964).

<sup>8)</sup> Herrn Dr. B. WILLHALM, FIRMENICH & Co., Genf, sind wir für die Aufnahme der Massenspektren von IIa und IIb zu Dank verpflichtet.

<sup>9)</sup> Kleine Anteile IIIb stören im Bereich um 4 ppm.