

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

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

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

Institut für organische Chemie der Universität Bern

(13. XII. 67)

*Zusammenfassung.* Bei der Reaktion von äquimolaren Mengen 2-Chlor-4,6-dimethoxy-*s*-triazin und Cyclopentadienylnatrium entsteht ein disubstituiertes Cyclopentadien, welches auf Grund der spektroskopischen Daten als 4,6-Dimethoxy-2-[2'-(4'',6''-dimethoxy-2''-*s*-triazinyl)-cyclopentadienyliden]-1,2-dihydro-*s*-triazin (II) betrachtet wird.

Bei der Reaktion von 2-Chlor-4,6-dimethoxy-*s*-triazin mit zwei Äquivalenten Cyclopentadienylnatrium entstanden in guter Ausbeute die zwei Isomeren 3 (oder 4), 8-Bis-(4,6-dimethoxy-2-*s*-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-3,8-dien und 1,3 (oder 4)-Bis-(4,6-dimethoxy-2-*s*-triazinyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-3,8-dien [1]. Ausserdem konnten wir die intensiv gelbe Verbindung II in kleiner Menge isolieren. Führt man den Umsatz mit je einem Äquivalent der Ausgangskomponenten aus, so erhält man II in ca. 40-proz. Ausbeute. Offenbar bildet Cyclopentadienyltriazin mit Cyclopentadienylnatrium ein Natriumsalz I, welches sich als nucleophiles Agens mit dem restlichen 2-Chlor-4,6-dimethoxy-*s*-triazin zu II umsetzt. Die bei Raumtemperatur beständige Verbindung II geht bei der Hydrierung unter Aufnahme von 2 Moläquivalenten Wasserstoff in träger Reaktion in ein *cis-trans*-Gemisch der beiden 1,2-Bis-(4,6-dimethoxy-2-*s*-triazinyl)-cyclopentane III über.

Die Struktur von II lässt sich wie folgt ableiten: Zunächst bestätigen die Analysenergebnisse und das Massenspektrum die Summenformel C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Die intensiven Absorptionen des IR.-Spektrums (Fig. 1) liegen bei den für Triazinverbindungen erwarteten Wellenzahlen, doch sind die Banden gegenüber denen der hydrierten Verbindung relativ breit. Eine sehr breite schwache Bande bei ca. 2450 cm<sup>-1</sup> verschwindet beim Schütteln mit D<sub>2</sub>O weitgehend, während eine neue breite Bande bei ca. 1850 cm<sup>-1</sup> auftritt. Dieser Effekt kann in Analogie zu Verbindungen ähnlicher Struktur [2] [3] auf eine Wasserstoffbrücke zurückgeführt werden.

Das NMR.-Spektrum (Fig. 2) zeigt bei 37° ausser dem Singulett der Methoxylprotonen bei  $\delta = 4,07$  ppm ein Triplett bei  $\delta = 6,30$  ppm (1 H), ein Dublett bei  $\delta = 7,75$  ppm (2 H) und ein breites Singulett bei sehr tiefem Feld von 19,22 ppm (1 H). Die relativen Intensitäten bestätigen, dass am Fünfring 2 Triazinringe substituiert sind. Die Kopplungskonstante zwischen Dublett und Triplett liegt mit 3,9 Hz zwi-

<sup>1)</sup> 1. und 2. Mitt.: [1].

<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule, D-61 Darmstadt, Schlossgartenstr. 2. – Allfällige Zuschriften sind zu richten an Prof. Dr. H. SCHALTEGGER, Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestr. 3, 3000 Bern.

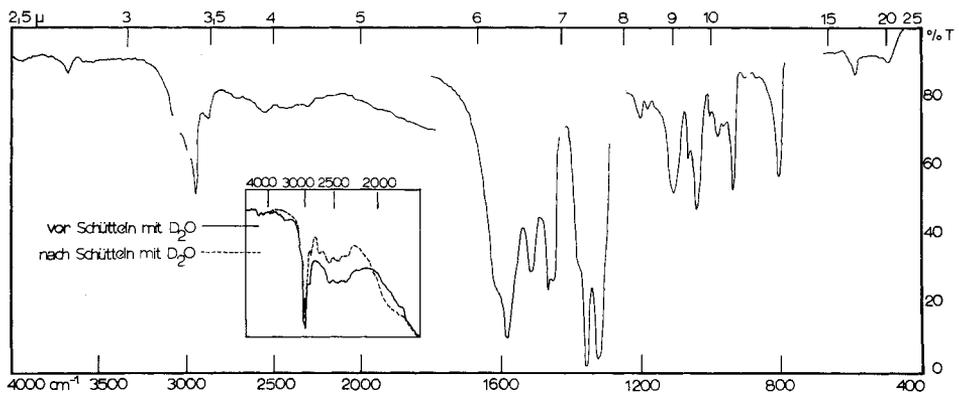
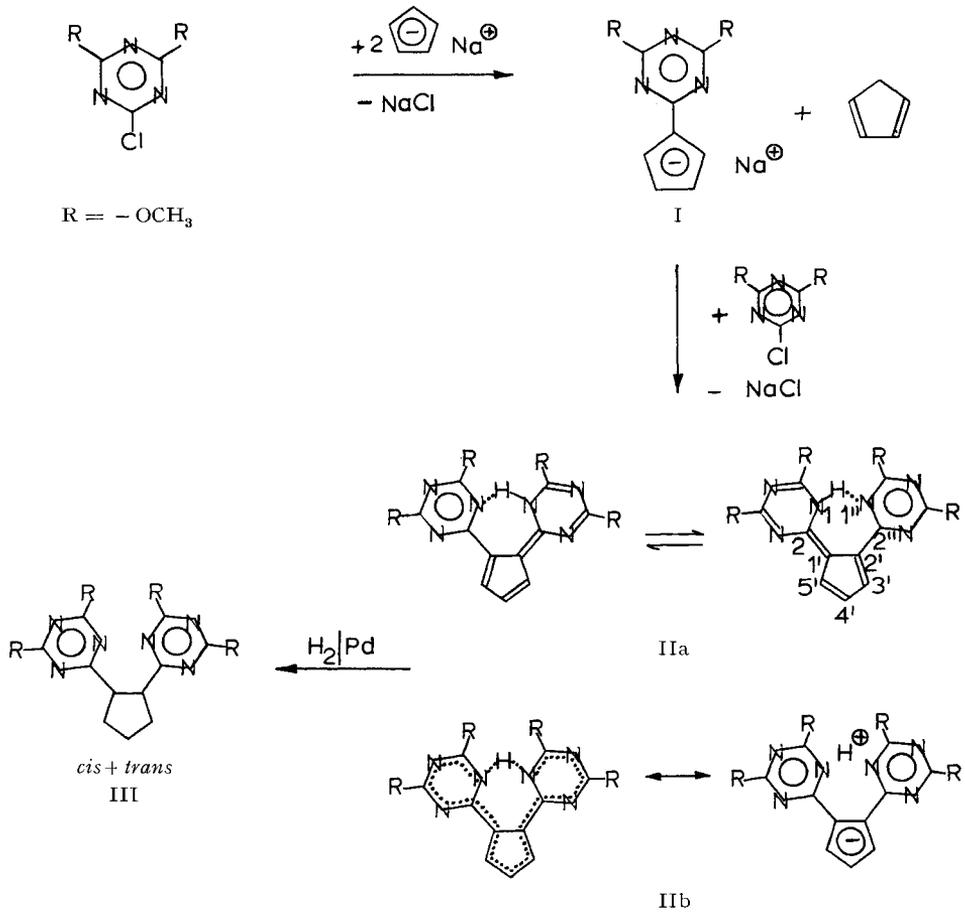


Fig. 1. IR-Spektrum von II in Dichlormethan. Eingedrücktes Teilspektrum: Bereich zwischen 4000 und 1500  $\text{cm}^{-1}$  vor und nach dem Schütteln mit Deuteriumoxid

schen denjenigen der 1,2-Kopplung (ca. 5,2 Hz) und der 2,3-Kopplung (ca. 2,2 Hz) von Fulvenen [4], und entspricht den bei 1,2-disubstituierten Cyclopentadienen ähnlicher Struktur gefundenen Werten [2]. Die Grösse der Kopplungskonstanten und die

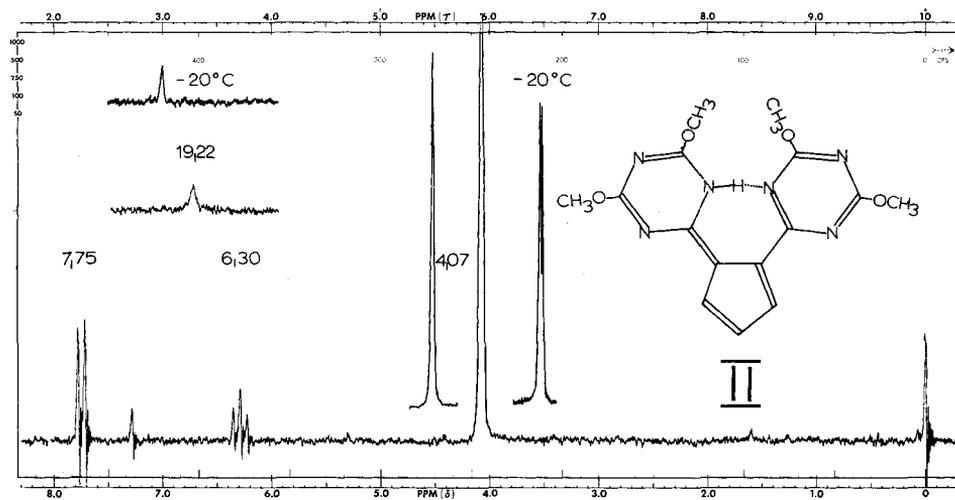


Fig. 2. NMR.-Spektrum von II in Deuteriochloroform bei 37° und -20° bei 60 MHz

relative Lage der Fünfringprotonen lassen darauf schliessen, dass sich die beiden Triazinringe in 1',2'-Stellung befinden. Demnach entspricht das Dublett bei  $\delta = 7,75$  ppm H(C-3') und H(C-5'), das Triplet bei  $\delta = 6,30$  ppm H(C-4'). Lage und Deuteriumaustausch des Protons bei  $\delta = 19,22$  ppm stehen im Einklang mit einer innermolekularen N-H ... N-Wasserstoffbrücke. Bei -20° wird das Methoxylsignal in zwei Singuletten aufgespalten, während das Signal bei  $\delta = 19,22$  ppm schärfer wird und sich um ca. 0,3 ppm nach tieferem Feld verschiebt. Lage und Aufspaltung der Fünfringprotonen bleiben dagegen konstant. Bei -80° ändert sich das Spektrum nicht mehr wesentlich. Die Äquivalenz von H(C-3') und H(C-5'), sowie das Auftreten von 2 Singuletten der Methoxylprotonen bei tiefer Temperatur, kann entweder mit einem raschen innermolekularen Wechsel eines Protons zwischen zwei tautomeren Formen IIa<sup>3)</sup>, oder mit einer Struktur IIb<sup>4)</sup> mit symmetrischer Lage des Wasserstoffs erklärt werden, wobei das NMR.-Spektrum keine eindeutige Entscheidung zwischen IIa und IIb zulässt.

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

**Experimentelles.** – Bezüglich allgemeiner Bemerkungen vgl. [1].

4,6-Dimethoxy-2-[2'-(4'',6''-dimethoxy-2''-s-triazinyl)-cyclopentadienyliden]-1,2-dihydro-s-triazin (II) durch Umsatz von 2-Chlor-4,6-dimethoxy-s-triazin mit zwei Äquivalenten Cyclopentadienyl-

<sup>3)</sup> Bei Gültigkeit von IIa sollte es prinzipiell möglich sein, den tautomeren Wechsel des Protons einzufrieren. Das NMR.-Spektrum von IIa sollte in diesem Fall bei sehr tiefer Temperatur ein *ABX*- bzw. *ABC*-System der Fünfringprotonen und – falls sich die Methoxylgruppen genügend unterscheiden – 4 Singuletten bei ca. 4 ppm aufweisen.

<sup>4)</sup> IIb entspricht einem System mit 18 peripheren  $\pi$ -Elektronen bzw. mit 3 Ringen zu je 6  $\pi$ -Elektronen.

*natrium*: Bei der Reaktion von 17,65 g 2-Chlor-4,6-dimethoxy-*s*-triazin (0,1 Mol) mit 0,2 Mol Cyclopentadienylnatrium [1] erhielt man 25 g Rohprodukt, das in 30 ml Dichlormethan gelöst und an 600 g Silicagel MERCK Nr. 7734 mit Dichlormethan bei Raumtemp. chromatographiert wurde. Man entwickelte während 48 Std., trennte die intensiv gelbe Zone nach dem Ausstossen der Silicagelfüllung ab, eluierte mit Dichlormethan und erhielt nach dem Einengen des Eluats 610 mg. Nach nochmaliger Säulen-Chromatographie löste man in Äther, verdünnte allmählich mit der doppelten Menge Petroläther (Sdp. 40–45°) und nutschte die Kristalle (370 mg) nach eintägigem Stehen bei –20° ab. Die Verbindung ist im Vergleich zu Cyclopentadienen oder Fulvenen sehr stabil und bei Raumtemp. haltbar. Smp. 209–210°. UV. (Dichlormethan):  $\lambda_{max} = 230$  nm ( $\log \epsilon = 4,11$ ), 270 (4,23), Schulter bei 300 (4,00), 364 (4,25), 421 (4,36); qualitatives UV. (Cyclohexan):  $\lambda_{max} = 236, 270$ , ca. 300 (Schulter), 368, 422,5, 437. IR. (Dichlormethan): 3180–2820 (*w*), ca. 2450 (breit, *vw*), 1620 (*s*, *sch*), 1584 (*s*), 1517 (*s*), 1468 (*s*), 1450 (*s*), 1380 (*s*, *sch*), 1359 (*s*), 1321 (*s*), 1204 (*vw*), 1183 (*vw*), 1110 (*m*), 1068 (*w*), 1042 (*m*), 982 (*w*), 940 (*m*), 810 (*m*), 590 (*w*)  $\text{cm}^{-1}$ . NMR. (Deuteriochloroform, 60 MHz, 37°):  $\delta = 19,22$  ppm/breites S/0,9 H, 7,75/D/2,0, 6,30/T/1,0, 4,07/S/12,1. Massenspektrum: Molekel-Ion: *m/e* 344.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4$  Ber. C 52,32 H 4,68 N 24,41% Gef. C 52,42 H 4,74 N 24,41%

4,6-Dimethoxy-2-[2'-(4'',6''-dimethoxy-2''-*s*-triazinyl)-cyclopentadienyliden]-1,2-dihydro-*s*-triazin (II) durch Umsatz äquivalenter Mengen 2-Chlor-4,6-dimethoxy-*s*-triazin und Cyclopentadienyl-natrium: Zu einer Lösung von 17,5 g (0,1 Mol) 2-Chlor-4,6-dimethoxy-*s*-triazin in 100 ml abs. Tetrahydrofuran wurde bei 0° unter Stickstoff und Rühren eine Lösung von 0,1 Mol Cyclopentadienylnatrium in 75 ml abs. Tetrahydrofuran getropft. Das Reaktionsgefäß wurde 14 Tage unter Stickstoff bei 0° gehalten, wobei sich allmählich ein Gemisch von Natriumchlorid und II abschied. Man dekantierte ab, wusch mit Wasser chloridfrei und erhielt 6,0 g. Die dekantierte Lösung, wie oben beschrieben aufgearbeitet, ergab 2,0 g II. Nach einmaliger Umkristallisation der beiden Fraktionen aus Dichlormethan/Petroläther verblieben 7,5 g (43%). Nach zweimaliger Umkristallisation Smp. 209–210°. Die Ausbeuten variierten bei verschiedenen Ansätzen zwischen 30 und 50%.

1,2-Bis-(4,6-dimethoxy-2-*s*-triazinyl)-cyclopentan (III) aus II: Eine Aufschlammung von 1,0 g II in 200 ml Aceton/Benzol 1:1 wurde mit 0,3 g 5-proz. Pd/C-Katalysator (FLUKA) bei Raumtemp. in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Die Hydrierung verlief im Vergleich zu derjenigen der Cyclopentadienyltriazine [1] träge. Nach 5 Std. waren zwei Moläquivalente Wasserstoff aufgenommen worden, nach 10 Std. wurde die farblose Lösung aufgearbeitet. Man erhielt nach dem Einengen 1,04 g III, die durch Kurzwegdestillation bei  $10^{-4}$  Torr und 100° an einen Kühlfinger 920 mg (92%) reines III als zähflüssiges Öl lieferten. IR. (Dichlormethan): 3000–2820 (*w-m*), 1550 (*s*), 1492 (*s*), 1457 (*m-s*), 1381 (*s*), 1353 (*s*), 1320 (*vw*), 1197 (*w*), 1127 (*w*), 1104 (*m*), 938 (*vw*), 824 (*m*)  $\text{cm}^{-1}$ . NMR. (Deuteriochloroform, 60 MHz):  $\delta = 4,00$  und  $3,89$  ppm/2 S in ungleichem Intensitätsverhältnis, überlappt mit  $\delta = \text{ca. } 3,8/M/\text{total } 14,2$  H,  $\delta = 2,6 - 1,6/M/5,8$ . Das Verhältnis der beiden Singulette der Methoxylprotonen war je nach dem Lösungsmittel, in dem II hydriert wurde, unterschiedlich: (S bei  $\delta = 3,89$  ppm) (S bei  $\delta = 4,00$  ppm) = 1,3:1 in Aceton/Benzol, 2,0:1 in Aceton; 3,1:1 in Tetrahydrofuran.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_4$  Ber. C 51,72 H 5,79 N 24,13% Gef. C 51,80 H 5,98 N 24,21%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. NEUENSCHWANDER, H. SCHALTEGGER & F. STUBER, *Helv.* 50, 880 (1967); M. NEUENSCHWANDER & H. SCHALTEGGER, *Helv.* 50, 1775 (1967).
- [2] K. HAFNER, H. E. A. KRAMER, H. MUSSO, G. PLOSS & G. SCHULZ, *Chem. Ber.* 97, 2066 (1964); dort weitere Zitate; U. MÜLLER-WESTERHOFF, Dissertation Technische Hochschule Darmstadt 1967.
- [3] W. R. BRASEN, H. E. HOLMQUIST & R. E. BENSON, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3125 (1961), dort weitere Zitate.
- [4] W. B. SMITH & B. A. SHOULDERS, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3118 (1964); W. B. SMITH, W. H. WATSON & S. CHIRANJEEVI, *ibid.* 89, 1438 (1967).