

1.2.3-TRIAZINE II¹⁾

2.3-DIARYL-INDENONE DURCH THERMOLYSE VON 1.2.3-TRIAZINEN

von Hans Neunhoeffer²⁾, Hans-Dieter Vötter und Margret Gais-Mutterer

aus dem Lehrstuhl für Chemie der Technischen Gewerbe

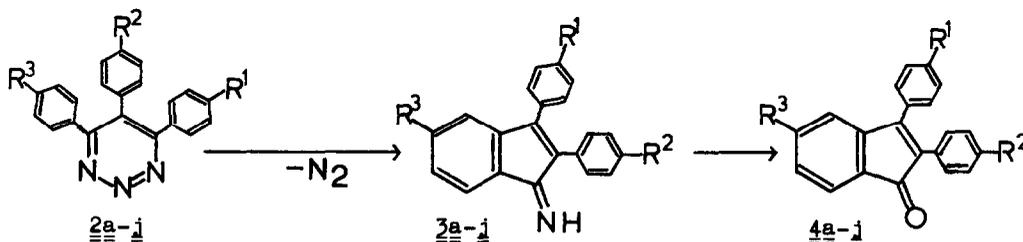
der Technischen Hochschule, D-61 Darmstadt

(Received in Germany 13 November 1972; received in UK for publication 14 December 1972)

Mit einer Ausnahme³⁾ sind die wenigen bisher bekannten monocyclischen 1.2.3-Triazine (2) durch Umlagerung von Cyclopropenylaziden (1) dargestellt worden^{1,4)}



Die von uns synthetisierten triarylsubstituierten 1.2.3-Triazine 2a-1 fallen durch ihre Farblosigkeit und ihre große thermische Stabilität auf. Erst Erhitzen auf über 250° führte zur Abspaltung von Stickstoff⁵⁾, wobei sich neben geringen Mengen an Acetylenen und Nitrilen 2.3-diarylsubstituierte Indenonimine 3a-1 bildeten:

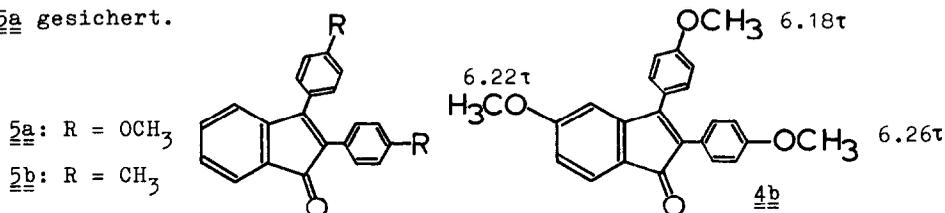


<u>2,3,4</u>	R ¹	R ²	R ³
<u>a</u>	H	H	H
<u>b</u>	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
<u>c</u>	CH ₃	CH ₃	CH ₃
<u>d</u>	H	OCH ₃	H
<u>ie</u>	H	CH ₃	H

<u>2,2,4</u>	R ¹	R ²	R ³
<u>f</u>	Cl	H	H
<u>g</u>	H	OCH ₃	OCH ₃
<u>h</u>	CH ₃	OCH ₃	CH ₃
<u>i</u>	Cl	OCH ₃	OCH ₃
<u>j</u>	H	CH ₃	CH ₃

Da die Indenon-imine $\underline{3a-j}$ sehr hydrolyseempfindlich waren, so daß wir bei der saulenchromatographischen Reinigung immer Gemische der Indenon-imine $\underline{3a-j}$ und der Indenone $\underline{4a-j}$ erhielten, haben wir in den meisten Fällen auf die Isolierung der Indenon-imine verzichtet und sie durch Erwärmen in Eisessig/Salzsäure⁶⁾ in die entsprechenden Indenone übergeführt. Die Struktur von $\underline{4a-j}$ wurde durch Vergleich mit authentischem Material sowie über die NMR-Spektren (siehe Tabelle) bestimmt.

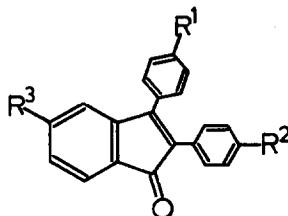
Die Thermolyse von $\underline{2a-2c}$ führt zu Verbindungen mit eindeutiger Struktur ($\underline{3a-3c}$ bzw. $\underline{4a-4c}$). Bei der Thermolyse von $\underline{2d-2f}$ wurden $\underline{4d-4f}$ erhalten, wie durch Vergleich mit auf unabhängigem Wege synthetisierten $\underline{4d-4f}$ bestätigt wurde⁷⁾. Bei der Thermolyse von $\underline{2g}$ waren $\underline{4g}$ oder $\underline{5a}$ zu erwarten. Durch Vergleich mit auf unabhängigem Wege dargestelltem $\underline{5a}$ konnte diese Struktur ausgeschlossen werden; die Struktur von $\underline{4g}$ wurde durch Vergleich der NMR-Spektren von $\underline{4b}$, $\underline{4d}$, $\underline{4g}$ und $\underline{5a}$ gesichert.



Im NMR-Spektrum von $\underline{4d}$ tritt das Signal für die Methoxygruppe bei 6.26τ auf, die beiden Methoxygruppen in $\underline{5a}$ ergeben zwei Signale bei 6.18τ und 6.26τ, während im NMR-Spektrum von $\underline{4b}$ drei Signale bei 6.18τ, 6.22τ und 6.26τ auftreten. Aus diesen Werten folgt die in obiger Abbildung angegebene Zuordnung der drei Signale im NMR-Spektrum von $\underline{4b}$ zu den drei Methoxygruppen. Da im NMR-Spektrum des Pyrolyseproduktes von $\underline{2g}$ zwei Signale bei 6.22τ und 6.26τ auftreten, folgt eindeutig die Struktur $\underline{4g}$.

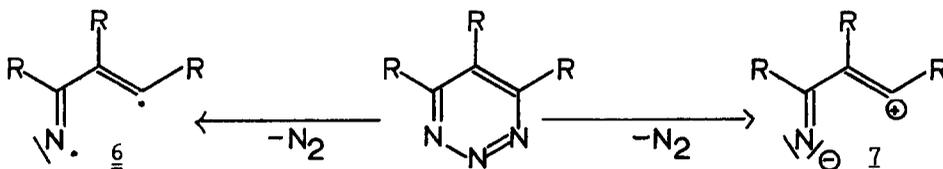
Über die NMR-Spektren konnten nun die Strukturen der Pyrolyseprodukte von $\underline{2h}$ und $\underline{2i}$ als $\underline{4h}$ und $\underline{4i}$ gesichert werden (siehe Tabelle). Die Pyrolyse von $\underline{2j}$ konnte $\underline{4j}$ oder $\underline{5b}$ ergeben; der Beweis, daß es sich um $\underline{4j}$ handelt, wurde entsprechend dem Strukturbeweis für $\underline{4g}$ durchgeführt.

Die Eliminierung von Stickstoff aus den 1.2.3-Triazininen $\underline{2a-j}$ kann zu einem Biradikal $\underline{6}$ oder zu den ionischen Zwischenstufen $\underline{7}$ führen:

Tabelle⁸⁾Eigenschaften der Indenone 4a-4j und 5a-5b

	Schmp.	Lit.-Schmp.	Ausb.	NMR (CCl ₄) (τ)		
				R ¹	R ²	R ³
<u>4a</u>	150-152°	153-155° A)	72			
<u>4b</u>	173-175°		76	6.18	6.26	6.22
<u>4c</u>	164-166°		51	7.62	7.70	7.68
<u>4d</u>	125-126°	127-129° B)	55		6.26	
<u>4e</u>	165-166°	168-169° B)	59		7.70	
<u>4f</u>	161-163°	166.5-167.5° C)	50			
<u>4g</u>	162-163°		42		6.26	6.21
<u>4h</u>	137-138°		46	7.58	6.26	7.68
<u>4i</u>	109-111°		32		6.26	6.22
<u>4j</u>	157-159°		53		7.70	7.68
<u>5a</u>	118-119°	114-115° D)		6.18	6.26	
<u>5b</u>	141-142°	141.5-142.5° E)		7.58	7.70	

A) R. Weiß und R. Sauer mann, Ber. dt sch. chem. Ges. 58, 2736 (1925).B) A. Marsili und M. Isola, Tetrahedron Letters [London] 1965, 3023.C) D.V. Curtin und E.E. Harris, J. Am. Chem. Soc. 73, 2716 (1951).D) D. Dalev und L. Velichkov, Nauch. Trudove Visshiya Med. Inst. Sofiya 6, NO. 7, 1; C.A. 54, 18453 (1960).E) D. Dalev und L. Velichkov, ibid. 39, No. 5, 125 (1960); C.A. 55, 16501 (1961).



Es gelang uns bisher nicht, den Beweis für einen der beiden Mechanismen zu führen. Abfangversuche mit Tolan oder Acetylendicarbonsauredimethylester scheiterten; es wurden nur die Indenon-imine und das zugesetzte Acetylen isoliert. Überraschend ist die Tatsache, daß bei der Pyrolyse der unsymmetrischen 1.2.3-Triazine 2f, 2g und 2i jeweils ein einheitliches Indenon-imin gebildet wird; nur bei der Pyrolyse von 2j gelang es uns, NMR-spektroskopisch 5b in geringer Menge nachzuweisen. Daraus ist zu schließen, daß bei der Pyrolyse der 1.2.3-Triazine, im Gegensatz zum massenspektrometrischen Zerfall¹⁾, von den beiden möglichen Stickstoffeliminierungen eine ganz eindeutig bevorzugt ist. Eine Erklärung für diese Beobachtung können wir noch nicht geben.

Für die finanzielle Forderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie.

Literaturzitate

- 1) I. Mitteilung: H. Neunhoffer, H.-D. Vötter u. H. Ohl, Chem. Ber. 105, 3695 (1972),
- 2) Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Heidelberg am 13.4.1972.
- 3) J.A. Montgomery und H.J. Thomas, J. med. Chem. 15, 182 (1972).
- 4) a) E.A. Chandross und G. Smolinsky, Tetrahedron Letters [London] 1960, No.13, S. 19; b) G.L. Closs und A.M. Harrison, J. org. Chem. 37, 1051 (1972).
- 5) Auch das 4.5.6-Trimethyl-1.2.3-triazin ist thermisch sehr stabil^{4b)}.
- 6) A. Garcis Banus und E. de Salas, An. Soc. españ. 33, 53-71 (1935); C.A. 29, 4019 (1935).
- 7) Die Vergleichssubstanzen wurden entsprechend der Vorschrift von C.F.H. Allen, J.W. Gates Jr. und J.A. VanAllen für das 2.3-Diphenyl-indenon (4a) in Organic Syntheses, Coll. Vol. III, 353 dargestellt.
- 8) Alle Verbindungen ergaben übereinstimmende Analysenwerte.