

Donor/Akzeptor-substituierte aromatische Systeme, III¹⁾

Amino-1,2,3-triazine – Vorstufen für Azacyclobutadiene

Rudolf Gompper* und Karl Schönafinger²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 16. August 1978

Tris- und Bis(dialkylamino)cyclopropenylum-perchlorate reagieren mit Kaliumazid in Methanol zu den entsprechenden Cyclopropenylum-aziden, die beim Erhitzen in Toluol in 1,2,3-Triazine übergehen. (Dialkylamino)cyclopropenylum-perchlorate liefern mit Kaliumazid schon bei Raumtemperatur direkt die Triazine. Alle so gewonnenen Triazine tragen eine Aminogruppe in 5-Position; sind 2 oder 3 Aminogruppen vorhanden, besetzt die sterisch anspruchsvollste die 5-Position. — Tris(dimethylamino)cyclopropenylum-perchlorat (**38**) reagiert mit Silberdiazessigsäure-ethylester zum 4,5,6-Tris(dimethylamino)-3-pyridazincarbonsäure-ethylester (**40**). — Chlorbis(diisopropylamino)cyclopropenylum-perchlorat (**12b**) ergibt bei der Umsetzung mit Kaliumazid 3-[2,3-Bis(diisopropylamino)-2-cyclopropen-1-yliden]-1-triazencarbonitril (**28**).

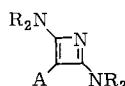
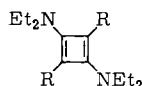
Donor/Acceptor-substituted Aromatic Systems, III¹⁾

Amino-1,2,3-triazines – Precursors for Azacyclobutadienes

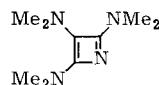
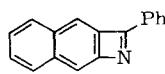
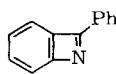
Tris- and bis(dialkylamino)cyclopropenylum perchlorates react with potassium azide in methanol to give cyclopropenylum azides, which rearrange to 1,2,3-triazines upon heating in toluene. (Dialkylamino)cyclopropenylum perchlorates yield triazines with potassium azide even at room temperature. 1,2,3-Triazines prepared in that way carry one amino group in 5-position; in case of two or three amino groups, the biggest one occupies the 5-position. — Tris(dimethylamino)-cyclopropenylum perchlorate (**38**) reacts with ethyl silverdiazooacetate to give ethyl 4,5,6-tris(dimethylamino)-3-pyridazincarboxylate (**40**). — 3-[2,3-Bis(diisopropylamino)-2-cyclopropen-1-ylidene]-1-triazene carbonitrile is formed from the reaction of chlorobis(diisopropylamino)cyclopropenylum perchlorate (**12b**) with potassium azide.

Donor-Akzeptor-Cyclobutadiene sind bei Raumtemperatur oder darüber – **1a** bis 120°C – stabil, d. h. sie dimerisieren nicht. Man darf deshalb erwarten, daß die Azete (Azacyclobutadiene) **2**, bei denen der Ringstickstoff die Rolle des einen Akzeptorrestes übernimmt, eine mit der von **1** vergleichbare Stabilität aufweisen (sterischer Effekt außer acht gelassen). Daß Azete im Vergleich zu Cyclobutadienen tatsächlich stabiler sind, wird durch die Isolierung der Benzo- bzw. Naphthoazete **3³⁾** und des Tris(dimethylamino)azets (**4⁴⁾**) belegt. **4** ist allerdings sehr viel unbeständiger als **1** (oder **3**). Das könnte damit zusammenhängen, daß **4** in 3-Stellung einen Donor- und nicht, wie gemäß Formel **2** gefordert, einen Akzeptor-Rest trägt.

Wir haben deshalb neue 1,2,3-Triazine synthetisiert, um sie einerseits in Azete des Typs **2** oder **4** umzuwandeln und den Substituenteneinfluß auf die Stabilität der Azete zu studieren, andererseits um die wenig untersuchte Chemie der substituierten 1,2,3-Triazine kennenzulernen.

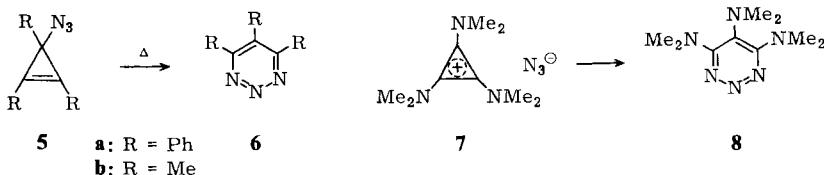
**1a:** R = CO₂Et**b:** R = SPh**c:** R = Ph

A = Akzeptor



Das erste bekannt gewordene monocyclische 1,2,3-Triazin ist das von *Chandross* und *Smolinsky*⁵⁾ im Jahre 1960 hergestellte Triphenyltriazin **6a**. Der bei der Herstellung dieser Verbindung beschrittene Reaktionsweg wurde, von einer Ausnahme abgesehen⁶⁾, für alle später beschriebenen monocyclischen 1,2,3-Triazine benutzt. So gelang *Closs* und *Harrison*⁷⁾ die Synthese des Trimethyltriazins **6b** aus dem Azidocyclopropen **5b**. *Neunhoeffer* und Mitarbb.⁸⁾ sowie *Eicher* und *Graf*⁹⁾ stellten in analoger Weise eine Reihe arylsubstituierter 1,2,3-Triazine her.

Einen etwas abweichenden Weg stellt die Umwandlung des salzartigen Tris(dimethylamino)cyclopropenium-azids **7** in das Triazin **8** dar¹⁰⁾. Allerdings ist auch bei dieser Reaktion ein Azidocyclopropen als Zwischenstufe anzunehmen.

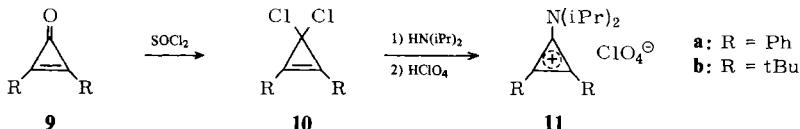


Die Synthese neuer 1,2,3-Triazine erforderte zugleich auch die Synthese einiger neuer Cyclopropenium-Salze.

Cyclopropenium-perchlorate

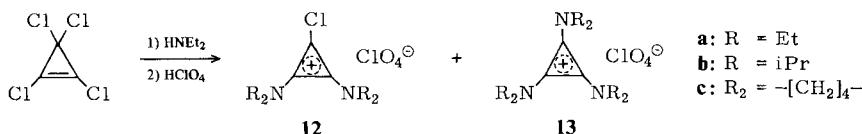
Seit der Synthese des Triphenylcyclopropenium-tetrafluoroborats im Jahre 1957 durch *Breslow*¹¹⁾ hat die Chemie dieser Verbindungsklasse eine stürmische Entwicklung genommen. Als eine besonders geeignete Ausgangsverbindung erwies sich das von *Tobey* und *West*¹²⁾ erstmals hergestellte Tetrachlorcyclopropen. Aus ihm wurde eine Reihe von heterosubstituierten Cyclopropenium-Salzen synthetisiert^{13,14,15)}.

Wie *Breslow* und Mitarbb.¹⁶⁾ zeigen konnten, geben Cyclopropenone durch O-Alkylierung und Umsetzung mit sekundären Aminen die hydrolysestabilen Aminocyclopropenium-Salze. Die



leicht zugänglichen¹⁷⁾ 3,3-Dichlor-1-cyclopropene reagieren mit Diisopropylamin in gleicher Weise. So erhält man ausgehend von Diphenylcyclopropenon (**9a**)¹⁸⁾ bzw. Di-*tert*-butylcyclopropenon (**9b**)¹⁹⁾ über die nicht isolierten Dichlorcyclopropene **10** die Cyclopropenylium-perchlorate **11** in guten Ausbeuten.

Die Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit Diethylamin gibt laut Lit.¹⁴⁾ das Chlorbis(diethylamino)cyclopropenylium-perchlorat (**12a**) als einziges Produkt. Im Gegensatz dazu fanden wir bei derselben Umsetzung neben Verbindung **12a** (etwa 15%) ein rotes Öl als Hauptprodukt, dem aufgrund der spektroskopischen Daten sowie der weiteren Umsetzungen die Konstitution des Tris(diethylamino)cyclopropenylium-perchlorats (**13a**) zukommt.



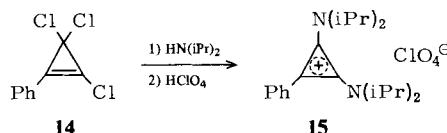
Wenn man ausschließlich an Verbindung **13a** interessiert ist, empfiehlt es sich, einen größeren Überschuß an Diethylamin zu verwenden und die Mischung einen Tag lang unter Rückfluß zu erhitzen. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Tris(dialkylamino)cyclopropenylium-Salzen stellt die Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit (Dialkylamino)trimethylsilan dar²⁰⁾.

Besonders heftig verläuft die Umsetzung von Tetrachlorcyclopropen mit Pyrrolidin. Die Ausbeute an Tripyrrolidinocyclopropenylium-perchlorat (**13c**) ist nahezu quantitativ.

Bei der Herstellung des Tris(diisopropylamino)cyclopropenylium-perchlorats (**13b**) muß man im Autoklaven auf 150°C erhitzen. Ebenso wie im Falle der Verbindung **13a** stützt sich die Konstitution des als Öl vorliegenden **13b** auf die spektroskopischen Daten und auf die weiteren Umsetzungen. **13b** kann auch durch Umsetzungen von **12b** mit Diisopropylamin bei 150°C im Autoklaven erhalten werden.

Das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, das aus sterischen Gründen beinahe keine nucleophilen Eigenschaften zeigt, war weder mit Tetrachlorcyclopropen noch mit **12b** zur Reaktion zu bringen.

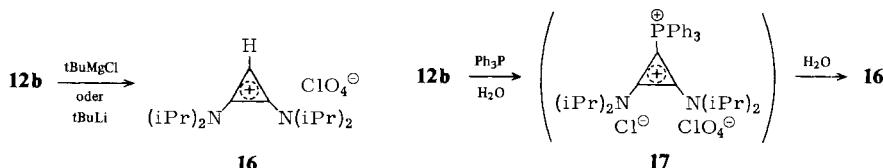
Das durch Friedel-Crafts-Reaktion zugängliche 1,3,3-Trichlor-2-phenyl-1-cyclopropen (**14**) liefert mit Diisopropylamin und Perchlorsäure das Salz **15**.



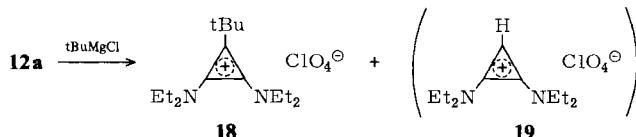
Nach Abschluß unserer Arbeiten wurde dieselbe Umsetzung von Taub und Mitarbb.²¹⁾ veröffentlicht.

Für die Synthese von Cyclopropenylium-Salzen mit großen Substituenten bieten sich Umsetzungen von **12** mit Nucleophilen an. Die Einwirkung von *tert*-Butylmagnesiumchlorid auf **12b** führt jedoch zum Salz **16**. Auch die Verwendung von *tert*-Butyllithium²²⁾

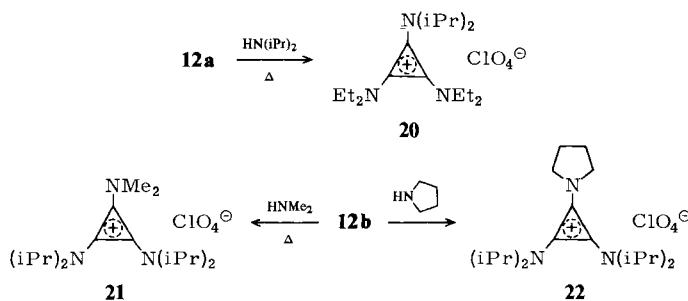
bringt hier kein anderes Ergebnis. Die Verbindung **16** ist außerdem in sehr guter Ausbeute durch Reduktion von **12b** mit Triphenylphosphin/Wasser erhältlich. Diese Reaktion wurde gleichzeitig und unabhängig von uns auch von Weiss und Priesner²³⁾ gefunden. Wahrscheinlich entsteht **16** dabei über das Dikationsalz **17** (Salze dieser Art konnten isoliert werden²³⁾).



Anders verläuft hingegen die Umsetzung von **12a** mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid. Es entsteht das Salz **18** als rotes Öl neben Spuren der Verbindung **19**, die ¹H-NMR-spektroskopisch gerade noch nachgewiesen werden kann.



Im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Umwandlung von Cyclopropenylium-aziden in 1,2,3-Triazine interessierten uns Cyclopropenylium-Salze mit drei elektronisch nahezu äquivalenten Substituenten, die andererseits aber Unterschiede in ihren raumfüllenden Eigenschaften aufweisen. Durch Erhitzen der Salze **12a** und **12b** mit sekundären Aminen im Autoklaven konnten die gewünschten Produkte **20** und **21** als rote, zähe Öle erhalten werden.



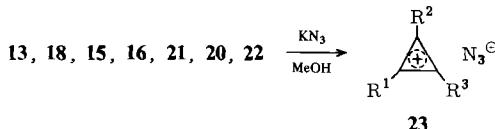
Bei der Umsetzung von **12b** mit dem stärker nucleophilen Pyrrolidin mußte nicht mehr erhitzt werden. Bereits bei Raumtemperatur lief die Reaktion exotherm unter Bildung von **22** ab.

Von den Verbindungen **18**, **20** und **21** konnten keine korrekten Elementaranalysen erhalten werden; ihre Konstitution folgt jedoch aus den physikalischen Daten und den weiteren Umsetzungen.

Cyclopropenylum-azide

Erster Schritt der Synthese von 1,2,3-Triazinen war die Überführung der Cyclopropenylum-perchlorate in die entsprechenden Azide. Es stellte sich heraus, daß bei den Umsetzungen der Cyclopropenylum-Salze mit anorganischen Aziden sowohl dem Lösungsmittel als auch in vielen Fällen dem Metallkation eine entscheidende Bedeutung zukommt. Nachdem die in der Literatur beschriebenen Methoden für die Herstellung von Azidocyclopropanen, d.h. die Umsetzung von Cyclopropenylum-Salzen mit Natriumazid in Dimethylformamid oder Wasser^{5,7-9)}, bei der Synthese der ionogen vorliegenden Aminocyclopropenylum-azide versagten, wurde die Umsetzung der Cyclopropenylum-perchlorate mit Kaliumazid in Ethanol und Methanol versucht. Das bei der Reaktion sich bildende Kaliumperchlorat, das in diesen Solvenzien sehr schwer löslich ist, sollte die Bildung der Cyclopropenylum-azide begünstigen.

In der Tat wurde mit dem System Kaliumazid/Methanol eine Lösung des Problems gefunden. Mit allen Aminocyclopropenylum-perchloraten wurden nahezu quantitative Umsetzungen zu den entsprechenden Aziden erzielt. Kaliumazid in Ethanol liefert bei der Darstellung des Tris(dimethylamino)cyclopropenylum-azids (**7**) ausgezeichnete Ausbeuten¹⁰⁾. Diese Methode versagt jedoch bei Cyclopropenylum-Salzen mit größeren Substituenten.



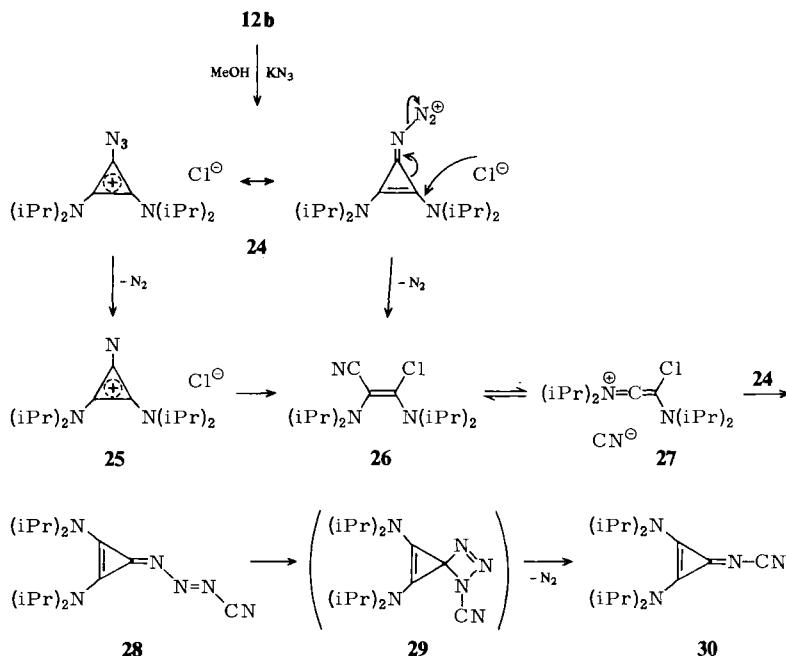
23	R ¹	R ²	R ³	23	R ¹	R ²	R ³
a	-N(<i>i</i> Pr) ₂	-N(<i>i</i> Pr) ₂	-N(<i>i</i> Pr) ₂	f	N(<i>i</i> Pr) ₂	N(<i>i</i> Pr) ₂	H
b	NEt ₂	NEt ₂	NEt ₂	g	N(<i>i</i> Pr) ₂	N(<i>i</i> Pr) ₂	NMe ₂
c	N(<i>i</i> Pr) ₂	N(<i>i</i> Pr) ₂	N(<i>i</i> Pr) ₂	h	NEt ₂	NEt ₂	N(<i>i</i> Pr) ₂
d	NEt ₂	NEt ₂	tBu	i	N(<i>i</i> Pr) ₂	N(<i>i</i> Pr) ₂	-N(<i>i</i> Pr) ₂
e	N(<i>i</i> Pr) ₂	N(<i>i</i> Pr) ₂	Ph				

Wie von Neunhoeffer und Mitarbb.⁸⁾ wurde auch von uns auf eine Reinigung der meist ölig vorliegenden Cyclopropenylum-azide **23** verzichtet. Sie wurden lediglich durch Vergleich der IR- und der ¹H-NMR-Spektren mit denen der entsprechenden Perchlorate identifiziert. Aus den Spektren kann man entnehmen, daß alle Cyclopropenylum-azide **23** in ionogener Form vorliegen: die IR-Spektren zeigen Azid-Banden im Bereich von 2010 – 2030 cm⁻¹, die ¹H-NMR-Spektren stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denen der entsprechenden Perchlorate überein.

Bei der Umsetzung von (Dialkylamino)cyclopropenylum-perchloraten mit Kaliumazid in Methanol wurden überraschenderweise nicht die Cyclopropenylum-azide, sondern direkt die entsprechenden Triazine erhalten (s.u.).

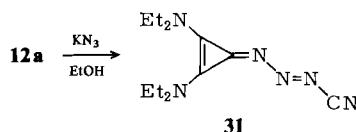
Einen Sonderfall stellt die Reaktion von **12b** mit Kaliumazid in Methanol dar. Hierbei erfolgte langsame Stickstoffentwicklung und die Reaktionsmischung färbte sich schmutzig rot. Aus ihr ließ sich nach einer Reaktionszeit von einem Tag säulenchromatographisch das Triazen **28** in 15% Ausbeute isolieren. Setzte man ein 1:1-Gemisch aus Kaliumazid und Natriumcyanid in derselben Weise ein, so stieg die Ausbeute auf über 50% an.

Der erste Schritt der Reaktion dürfte in der Bildung des Azidocyclopropenylum-chlorids **24** bestehen²⁴⁾. Dieses kann entweder nach Abspaltung von Stickstoff und nachfolgendem nucleophilen Angriff des Chlorid-Ions auf das gebildete Nitren **25** das Enamin **26** geben, oder direkt vom Chlorid-Ion angegriffen werden und in einer Fragmentierung **26** liefern. Im Gleichgewicht mit **26** könnte das Keteniminium-cyanid **27** vorliegen²⁵⁾, das dann mit **24** reagieren und somit die Bildung des Triazens **28** erklären könnte.



Die Thermolyse des Triazens **28** in siedendem Toluol liefert das 2-Cyclopropen- $\Delta^{1,N}$ -carbamonitril **30**. Die Spiroverbindung **29** ist dabei als Zwischenstufe anzunehmen.

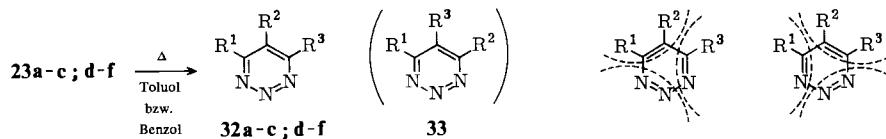
Auffallend an den physikalischen Eigenschaften von **30** ist das Fehlen einer IR-Bande bei $1800 - 1900 \text{ cm}^{-1}$, die für Cyclopropenimine charakteristisch ist^{26,27,28)} und im Falle des Triazens **28** mittelstark auftritt. Dem von Jersak¹⁰⁾ bei der Umsetzung von **12a** mit Kaliumazid in Ethanol erhaltenen Reaktionsprodukt kommt nach diesen Ergebnissen ebenfalls die Konstitution eines Triazens (**31**) zu.



Amino-1,2,3-triazine

Azidocyclopropene werden durch Erhitzen in Dimethylformamid⁸⁾ oder Xyol⁵⁾ in die entsprechenden 1,2,3-Triazine umgelagert. In speziellen Fällen gelingt die Umlagerung auch in Methanol⁸⁾ oder in Methylenechlorid⁷⁾. Bei den ionogenen vorliegenden

Aminocyclopropenylum-aziden bewähren sich Benzol oder Toluol als Lösungsmittel am besten. Die Tris(dialkylamino)cyclopropenylum-azide **23a-c** benötigen zur Umlagerung die Temperatur des siedenden Toluols (110°C); die Reaktionsdauer beträgt 5–15 Stunden. Die Triazine **32a-c** entstehen in 50–70% Ausbeute.

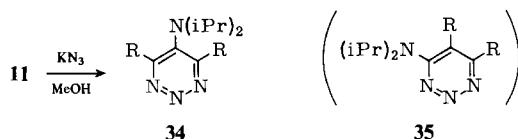


Die Bis(dialkylamino)cyclopropenylum-azide **23d-f** gehen die Umlagerung schon bei tieferen Temperaturen ein. Fünfstündiges Erhitzen in Benzol liefert die Triazine **32d-f** in 60–90% Ausbeute. Die isomeren Triazine **33** konnten nicht nachgewiesen werden.

Die Konstitutionszuordnung der Triazine basiert auf den $^1\text{H-NMR}$ - und den Massenspektren. Bei den letzteren führt der Hauptzerfallsweg zur Bildung von Stickstoff, Acetylenen und Nitrilen.

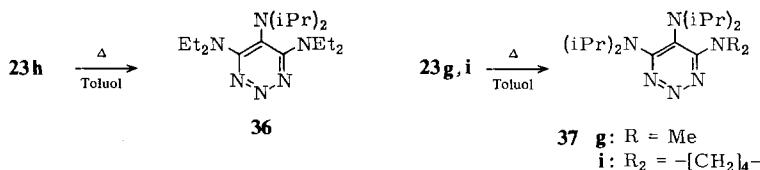
Für $\text{R}^1 = \text{R}^3 \neq \text{R}^2$ kann im Massenspektrum nur ein Acetylen auftreten. Ist hingegen $\text{R}^1 = \text{R}^2 \neq \text{R}^3$, so sind zwei verschiedene Acetylene als Fragmente zu erwarten. Die beobachteten Fragmente entsprechen jeweils einem dieser Zerfallsmuster.

Die (Diisopropylamino)cyclopropenylum-perchlorate **11** geben bereits bei der Umsetzung mit Kaliumazid in Methanol bei Raumtemperatur die 1,2,3-Triazine **34** in nahezu quantitativen Ausbeuten. Cyclopropenylum-azide können hierbei nicht isoliert werden. Isomere Triazine **35** waren auch hier nicht nachzuweisen.

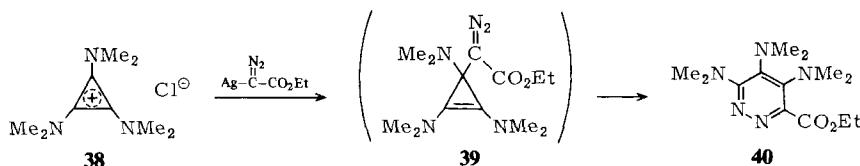


Die sehr milden Bedingungen und die ausgezeichneten Ausbeuten bei der Herstellung des sterisch anspruchsvollen 4,6-Di-*tert*-butyl-5-diisopropylamino-1,2,3-triazins (**34b**) überraschen umso mehr, als Curci et al.²⁹⁾ aus Tri-*tert*-butylcyclopropenylum-azid kein entsprechendes 1,2,3-Triazin durch thermische Umlagerung gewinnen konnten. Die Gründe für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten werden weiter unten aufgezeigt.

Die Bildung der Triazine **32d-f** und **34** zeigt, daß die Umlagerung der Cyclopropenylum-azide stets zu Triazinen mit einer Dialkylamino-Gruppe in der 5-Position führt. Daraus ist abzuleiten, daß die Umlagerung der Aminocyclopropenylum-azide durch den Donoreffekt der Aminogruppe bestimmt wird. Um auch einen etwaigen sterischen Einfluß der Substituenten bei der Produktbildung erkennen zu können, wurden die Tris(dialkylamino)cyclopropenylum-azide **23h**, **23g** und **23i** in Toluol erhitzt. Das Resultat war eine ebenso strenge sterische Kontrolle der Umlagerung. Nur die Triazine **36** und **37** konnten nachgewiesen werden; in ihnen ist die 5-Position vom sterisch anspruchsvollsten Substituenten besetzt.

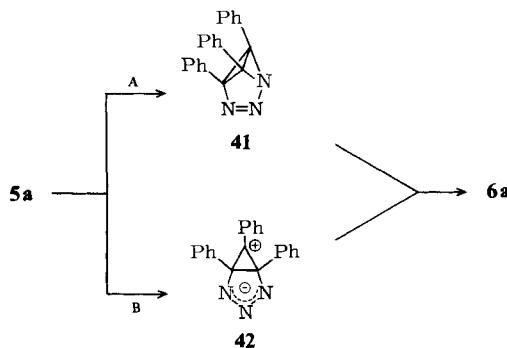


Ergänzende Aussagen über den Mechanismus der Umlagerung der Cyclopropenyl-azide in die Triazine liefern die Umsetzung des Tris(dimethylamino)cyclopropenylum-chlorids (**38**)¹⁰⁾ mit Silberdiazooessigsäure-ethylester³⁰⁾. Bei dieser Reaktion entsteht das Pyridazin **40** in guter Ausbeute. Die Zwischenstufe **39**, die aufgrund der Arbeit von *Masamune* und Mitarb.³¹⁾ anzunehmen ist, läßt sich unter den gewählten Bedingungen (Ether, 0°C) nicht nachweisen.



Mechanismus der Bildung von 1,2,3-Triazinen aus Cyclopropenylum-aziden

Chandros und *Smolinsky*⁵⁾ stellten für die Bildung des Triphenyltriazins **6a** aus **41** oder **42** zwei Möglichkeiten (A und B) zur Diskussion.



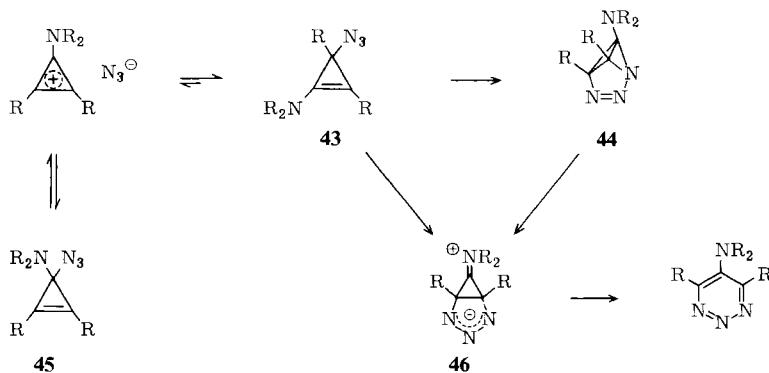
Weg A führt über ein Triazabenzvalen **41**, Weg B über eine zwitterionische Zwischenstufe **42**.

- In unserem Falle muß der Reaktionsmechanismus folgende drei Befunde erklären:
- Die unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeiten von **32a-c**, **32d-f** und **34**.
 - Die elektronische Kontrolle bei der Substituentenverteilung (Aminogruppe in 5-Position).
 - Die sterische Kontrolle bei der Substituentenverteilung.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion dürfte die Bildung der Azidocyclopropene **43** sein (in einem vorgelagerten Gleichgewicht könnte auch **45** entstehen).

Die Addition des Azid-Ions an das Cyclopropenylium-System sollte um so schneller ablaufen, je kleiner der Donoreffekt der Substituenten ist (Triamino < Diamino < Monoamino). Monoaminocyclopropenylium-azide sind bereits so reaktiv, daß sie nicht mehr isoliert werden konnten. Die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionstemperaturen passen qualitativ gut in dieses Bild.

Aus mono- und diaminosubstituierten Cyclopropenylium-aziden sowie den Triaminocyclopropenylium-aziden **23h, g, i** sind jeweils zwei isomere Azidocyclopropene (**43** und **45**) zu erwarten⁸⁾. Da in allen Fällen einheitliche Triazine gebildet wurden, kann die Bildungsgeschwindigkeit von **43** bzw. **45** nicht für die Anordnung der Substituenten in den 1,2,3-Triazinen verantwortlich sein (die Bildung von **45** sollte aufgrund der Ladungsverteilung in Aminocyclopropenylium-Kationen rascher ablaufen als die von **43**).



Es ist aber zu bedenken, daß Azide besonders leicht an elektronenreiche Doppelbindungssysteme cycloaddieren³²⁾. Von den beiden isomeren Azidocyclopropenen sollte also **43** schneller als **45** die intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition eingehen.

Ein Dipol **46** könnte durch die Heterolyse einer CN-Bindung im Benzvalen **44** oder direkt aus **43** durch einen elektrophilen Angriff der Azidgruppe auf die Enaminfunktion als Zwischenstufe gebildet werden. Für die Substituentenverteilung in den 1,2,3-Triazinen liefert **44** keine Information, eine ausreichende Erklärung gibt aber **46**: Der Substituent, der am besten Kationen zu stabilisieren vermag – in unserem Falle eine Dialkylamino-funktion –, nimmt die 5-Position ein. Betrachtet man die sterischen Verhältnisse in **46**, so kann man am Modell leicht erkennen, daß die 5-Position einem großen Substituenten den größten Raum zur Verfügung stellen kann.

Die sterische Hinderung in den 1,2,3-Triazinen selbst, die für große Substituenten in 5-Position erheblich sein sollte, spielt für die Produktbildung offensichtlich keine Rolle.

Im Einklang mit dem vorgeschlagenen Mechanismus steht auch die Umsetzung von **38** mit Silberdiazooessigester sowie die Isolierung von bicyclischen Cycloaddukten bei Umsetzungen von Tetrachlorcyclopropen mit Diazoalkanen³³⁾.

Zusammenfassend kann man für die Triazinbildung aus Cyclopropenylium-aziden folgende Regeln aufstellen:

1. Der Substituent, der am wirkungsvollsten Kationen zu stabilisieren vermag, nimmt im 1,2,3-Triazin die 5-Position ein.
2. Bei etwa gleich stark ausgeprägten Donoreigenschaften der Substituenten kommt die sterische Kontrolle zum Zuge: der sterisch anspruchsvollste Rest besetzt die 5-Position.
3. Der für die Reaktionsgeschwindigkeit und die Substituentenanordnung entscheidende Schritt ist die Bildung der Azidocyclopropene **43**.

Im Hinblick auf die Synthese von Amino-1,2,3-triazinen als Vorstufen für die Herstellung von **2** haben diese Untersuchungen ergeben, daß man ausgehend von Aminocyclopropenylium-Salzen stets 5-Aminotriazine erhält, deren Pyrolyse nur zu Analogen von **4** führen könnte.

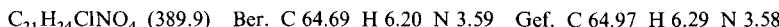
Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte: Kernresonanzspektrometer A 60 (Hersteller Varian). (Alle ^1H -NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internen Standard gemessen.) IR-Spektralphotometer Modell 125 und 157 (Hersteller Perkin-Elmer). Selbstregistrierendes UV-Spektralphotometer DMR-10 (Hersteller C. Zeiss). Massenspektrometer MS 902 (Hersteller AEI). Für die Säulenchromatographie wurde „Kieselgel 0.05 – 0.2 mm für die Säulenchromatographie“ der Firma E. Merck verwendet. Reaktor 400 mit Hg-Niederdrucklampe (Hersteller Gräntzel). — Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach den üblichen Standardvorschriften. Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

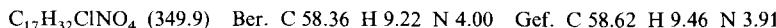
(Diisopropylamino)diphenylcyclopropenylium-perchlorat (11a): Zu 5.0 g Diphenylcyclopropenon (24.3 mmol) in 30 ml CH_2Cl_2 wurden bei 0°C langsam 3.0 g SOCl_2 (25.1 mmol) getropft und die Mischung 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf 0°C wurden vorsichtig 8.0 g Diisopropylamin (79 mmol) zugetropft und dann mit 35proz. HClO_4 bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Danach wurde 4mal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt, die CH_2Cl_2 -Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Ausb. 7.4 g (80%). Farblose Kristalle (aus Benzol/Ethanol 1:1), Schmp. $247 - 250^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 1900, 1565, 1410, 1090 cm^{-1} . — UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 235 \text{ nm}$ (Sch). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.61$ (d, 12 H), 4.43 (sept, 2 H), 7.60 – 8.25 (mc, 10 H).



Di(tert-butyl)(diisopropylamino)cyclopropenylium-perchlorat (11b): Analog **11a** aus 8.0 g Di-tert-butylcyclopropenon (48 mmol), 6.0 g SOCl_2 (50 mmol) und 9.0 g Diisopropylamin (89 mmol). Ausb. 14.0 g (85%). Farblose Blättchen (aus CH_2Cl_2 /Ether), Schmp. $284 - 286^\circ\text{C}$.

IR (KBr): 1890, 1560, 1090 cm^{-1} . — UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 230 \text{ nm}$ (Sch). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (d, 12 H), 1.50 (s, 18 H), 4.10 (sept, 2 H).



Tris(diethylamino)cyclopropenylium-perchlorat (13a): 17.8 g Tetrachlorcyclopropen (100 mmol) wurden in 150 ml CH_2Cl_2 gelöst und nach Abkühlen auf 0°C 60 g Diethylamin (825 mmol) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Mischung 1 d unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf 0°C wurde vorsichtig mit 35proz. HClO_4 bis zur deutlich sauren Reaktion ange-

säuert, 4mal mit je 200 ml Wasser ausgeschüttelt und die CH_2Cl_2 -Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer entfernt und das zurückgebliebene rote Öl für weitere Umsetzungen verwendet. Ausb. 34 g (98%).

IR (Film): 1530, 1090 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.28$ (t, 18 H), 3.40 (q, 12 H).

Tris(diisopropylamino)cyclopropenylum-perchlorat (13b): Zur auf 0°C abgekühlten Lösung von 17.8 g Tetrachlorcyclopropen (100 mmol) in 150 ml CH_2Cl_2 wurden langsam 80 g Diisopropylamin (790 mmol) getropft, 30 min bei Raumtemp. gerührt und dann im Rotationsverdampfer eingeeengt. Nach Zugabe von weiteren 80 g Diisopropylamin (790 mmol) wurde im Autoklaven 1 h auf 150°C erhitzt. Das dunkle Reaktionsprodukt wurde in 250 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, mit 35proz. HClO_4 angesäuert, 4mal mit je 200 ml Wasser ausgeschüttelt und die CH_2Cl_2 -Phase über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein rotes Öl, das für die weiteren Umsetzungen verwendet wurde. Ausb. 32.5 g (75%).

IR (Film): 1496, 1095 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (d, 36 H), 4.00 (sept, 6 H).

Tripyrrolidinocyclopropenylum-perchlorat (13c): Analog **13a** aus 17.8 g Tetrachlorcyclopropen (100 mmol) und 43 g Pyrrolidin (610 mmol). Ausb. 28.0 g (81%). Farblose Nadeln (aus CH_2Cl_2 /Ether), Schmp. 115–116°C.

IR (KBr): 1540, 1090 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 238$ nm ($\lg \epsilon = 4.40$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.07$ (mc, 12 H), 3.55 (mc, 12 H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{ClN}_3\text{O}_4$ (345.8) Ber. C 52.09 H 6.99 N 12.15 Gef. C 51.92 H 7.07 N 12.10

*Bis(diisopropylamino)phenylcyclopropenylum-perchlorat (15)*²¹⁾

IR (KBr): 1925, 1555, 1090 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 209$ ($\lg \epsilon = 4.31$), 246 nm (3.79). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.27$ (d, 12 H), 1.50 (d, 12 H), 3.83 (sept, 2 H), 4.05 (s, 2 H), 7.50 (s, 5 H).

Bis(diisopropylamino)cyclopropenylum-perchlorat (16)

a) 1.1 g **12b**¹⁴⁾ (3 mmol) wurden, suspendiert in 15 ml Ether, bei –78°C mit 4 ml einer 1.5 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Pentan versetzt. Danach ließ man unter starkem Rühren erwärmen, gab 10 ml Wasser, dann 20 ml CH_2Cl_2 zu und säuerte mit 35proz. HClO_4 an. Nach 4maligem Ausschütteln mit je 50 ml Wasser wurde die CH_2Cl_2 -Phase über Na_2SO_4 getrocknet, das Produkt mit Ether ausgefällt. Ausb. 600 mg (60%). Farblose Blättchen (aus CH_2Cl_2 /Ether), Schmp. 204–206°C.

IR (KBr): 1900, 1575, 1095 cm^{-1} . – UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 230$ nm (Sch.). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43$ (d, 24 H), 4.00 (mc, 4 H), 7.57 (s, 1 H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_4$ (336.8) Ber. C 53.48 H 8.68 N 8.32 Gef. C 53.68 H 8.67 N 8.16

b) 1.1 g **12b** (3 mmol) wurden zusammen mit 786 mg Triphenylphosphin (3 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Zu dieser Lösung wurden einige Tropfen Wasser gegeben und die Mischung über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde mit Ether gefällt. Ausb. 900 mg (90%).

(tert-Butyl)bis(diethylamino)cyclopropenylum-perchlorat (18): 1.55 g **12a**¹⁴⁾ (5 mmol) wurden zur etherischen Grignard-Lösung, hergestellt aus 240 mg Mg (10 mmol) und 926 mg *tert*-Butylchlorid (10 mmol) in 10 ml Ether, gegeben. Dann erhielt man unter kräftigem Umrühren 2 h zum Sieden, versetzte mit 30 ml Wasser, dann mit 50 ml CH_2Cl_2 und säuerte mit 70proz. HClO_4 an. Daraufhin wurde 4mal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt, die CH_2Cl_2 -Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Zurück blieb ein rotes Öl, das nicht weiter gereinigt werden konnte und für die weiteren Umsetzungen verwendet wurde. Ausb. 800 mg (47%).

IR (Film): 1940, 1570, 1085 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.33$ (t, 12 H), 1.40 (s, 9 H), 3.53 (q, 8 H).

Bis(diethylamino)(diisopropylamino)cyclopropenylum-perchlorat (20): 2.35 g **12a** (7.5 mmol) wurden zusammen mit 10 g Diisopropylamin (99 mmol) im Autoklaven 1 h lang unter Röhren auf 120°C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte analog **13b**. Ausb. 2.45 g (78%). Rotes Öl.

IR (Film): 1520, 1085 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (t, 12 H), 1.36 (d, 12 H), 3.53 (q, 8 H), 3.81 (sept, 2 H).

Bis(diisopropylamino)(dimethylamino)cyclopropenylum-perchlorat (21): 3.71 g **12b** (10 mmol) und 5.0 g Dimethylamin (111 mmol) wurden im Autoklaven 1 h auf 85°C erhitzt. Aufarbeitung analog **13b**. Ausb. 2.95 g (78%). Rotes Öl.

IR (Film): 1520, 1085 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (d, 24 H), 3.30 (s, 6 H), 3.97 (sept, 4 H).

Bis(diisopropylamino)pyrrolidinocyclopropenylum-perchlorat (22): 3.71 g **12b** (10 mmol) wurden in 10 ml Ethanol gelöst und tropfenweise mit insgesamt 2.0 g Pyrrolidin (28 mmol) versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wurde das Lösungsmittel und das überschüssige Amin verdampft, der Rückstand in 20 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, 2mal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt, die CH₂Cl₂-Phase über Na₂SO₄ getrocknet und das Produkt mit Ether ausgefällt. Ausb. 3.1 g (77%). Farblose Kristalle (aus CH₂Cl₂/Ether), Schmp. 136–138°C.

IR (KBr): 1500, 1085 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 235 nm (lg ε = 4.27). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (d, 24 H), 2.10 (mc, 4 H), 3.70 (mc, 4 H), 3.90 (sept, 4 H).

C₁₉H₃₆ClN₃O₄ (406.0) Ber. C 56.21 H 8.94 N 10.35 Gef. C 56.57 H 9.08 N 10.11

Allgemeine Vorschrift für die Herstellung der Aminocyclopropenylum-azide (23).

Je 5 mmol Cyclopropenylum-perchlorat und Kaliumazid wurden in 30 ml Methanol 12 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Nach Abfiltrieren des Kaliumperchlorats wurde das Methanol im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und die Lösung nochmals filtriert. Nach Entfernen des CH₂Cl₂ wurden die rohen Cyclopropenylum-azide in 90–98% Ausb. erhalten und für die weiteren Umsetzungen ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3-[2,3-Bis(diisopropylamino)-2-cyclopropen-1-yliden]-1-triazenecarbonitril (28): 3.71 g **12b** (10 mmol), 0.81 g Kaliumazid (10 mmol) und 0.49 g Natriumcyanid (10 mmol) wurden in 50 ml Methanol 5 h kräftig gerührt. Nach Abfiltrieren ungelöster Anteile und Abdampfen des Methanols wurde der Rückstand in Essigester gelöst und an Kieselgel 0.05–0.2 mm (E. Merck) säulen-chromatographiert. Ausb. 1.60 g (52%). Gelbe Blättchen (aus CH₂Cl₂/Ether), Schmp. 162–165°C.

IR (KBr): 2160, 1900, 1530 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 365 nm (lg ε = 4.28). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (d, 24 H), 3.90 (sept, 4 H).

C₁₆H₂₈N₆ (304.4) Ber. C 63.13 H 9.27 N 27.61 Gef. C 62.79 H 9.20 N 27.46

2,3-Bis(diisopropylamino)-2-cyclopropen-Δ^{1,N}-carbamonitril (30): 608 mg **28** (2 mmol) wurden in 5 ml Toluol gelöst und 24 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Toluol wurde im Rotationsverdampfer entfernt. Ausb. 405 mg (73%). Farblose Kristalle (aus CH₂Cl₂/Ether), Schmp. 165–168°C.

IR (KBr): 2170, 1490 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} = 246 nm (lg ε = 4.27). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (d, 24 H), 3.76 (sept, 4 H).

C₁₆H₂₈N₄ (276.4) Ber. C 69.52 H 10.21 N 20.27 Gef. C 68.85 H 10.17 N 20.18

3-[2,3-Bis(diethylamino)-2-cyclopropen-1-yliden]-1-triazenecarbonitril (31): 3.15 g **12a** (10 mmol) und 3.2 Kaliumazid (40 mmol) wurden in 350 ml Wasser gelöst und 15 h mit 350 ml Ether perforiert. Die Etherlösung wurde über Na₂SO₄ getrocknet und dann im Rotationsverdampfer auf ein Viertel ihres Volumens eingeengt. Beim Abkühlen der Lösung auf –40°C kristallisierte ein hellgelbes Produkt aus, das in der Kälte abgesaugt wurde. Ausb. 0.5 g (20%). Schwach gelbe Kristalle, Schmp. 65°C.

C₁₂H₂₀N₆ (248.3) Ber. C 58.02 H 8.12 N 33.85 Gef. C 58.14 H 8.32 N 33.25

4,5,6-Tripyrrolidino-1,2,3-triazin (32a): 2.9 g **23a** (10 mmol) wurden in 20 ml Toluol 15 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das dunkle Reaktionsprodukt durch

Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel Benzol/Essigester, 1:1) gereinigt. Ausb. 1.65 g (62%). Blaßgelbe Blättchen (aus Petrolether), Schmp. 140–143 °C.

IR (KBr): 1505, 1360, 1108 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 257 (lg ε = 4.42), 352 nm (3.23). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.95 (mc, 12 H), 3.05 (mc, 4 H), 3.55 (mc, 8 H).

C₁₅H₂₄N₆ (288.4) Ber. C 62.47 H 8.38 N 29.14 Gef. C 62.34 H 8.38 N 28.88

4,5,6-Tris(diethylamino)-1,2,3-triazin (32b): Wie 32a aus 3.0 g 23b (10 mmol) in 20 ml Toluol. Das ölige Rohprodukt wurde durch 2maliges Chromatographieren (Laufmittel Ether) gereinigt. Ausb. 1.6 g (54%). Rotes zähes Öl, Sdp. 140–145 °C/10⁻³ Torr.

IR (Film): 1495, 1215, 1065 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 258 (lg ε = 4.13), 350 nm (3.69). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05 (t, 6 H), 1.10 (t, 12 H), 3.33 (q, 4 H), 3.44 (q, 8 H).

C₁₅H₃₀N₆ (294.5) Ber. C 61.19 H 10.27 N 28.54 Gef. C 60.88 H 10.18 N 28.25

4,5,6-Tris(diisopropylamino)-1,2,3-triazin (32c): Wie 32a (Reaktionszeit 5 h) aus 3.8 g 23c (10 mmol) in 20 ml Toluol (säulenchromatographische Reinigung, Laufmittel Ether). Ausb. 2.6 g (68%). Blaßgelbe Nadeln (aus Ether/Pentan), Schmp. 91–93 °C.

IR (KBr): 1450, 1273, 1125 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 358 nm (lg ε = 3.76). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13 (d, 12 H), 1.33 (d, 24 H), 4.10 (mc, 6 H).

C₂₁H₄₂N₆ (378.6) Ber. C 66.62 H 11.18 N 22.20 Gef. C 66.42 H 11.12 N 22.14

4-tert-Butyl-5,6-bis(diethylamino)-1,2,3-triazin (32d): 2.8 g 23d (10 mmol) wurden in 20 ml Benzol 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Benzols wurde säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Ether). Ausb. 1.7 g (61%). Hellgelbe Blättchen (aus Ether/Pentan), Schmp. 30–31 °C.

IR (KBr): 1485, 1445, 1158 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 270 (lg ε = 3.87), 367 nm (Sch). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (t, 6 H), 1.15 (t, 6 H), 1.53 (s, 9 H), 3.20 (q, 4 H), 3.50 (q, 4 H).

C₁₅H₂₉N₅ (279.3) Ber. C 64.48 H 10.46 N 25.06 Gef. C 64.79 H 10.39 N 25.15

Analog wurden die beiden folgenden Triazine gewonnen.

4,5-Bis(diisopropylamino)-6-phenyl-1,2,3-triazin (32e): Aus 3.6 g 23e (10 mmol). Ausb. 3.0 g (85%). Gelbe Blättchen (aus Ether/Pentan), Schmp. 96–98 °C.

IR (KBr): 1495, 990, 705 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 274 (lg ε = 4.16), 382 nm (Sch). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90 (d, 12 H), 1.50 (d, 12 H), 3.40 (sept, 2 H), 4.80 (sept, 2 H), 7.40 (s, 5 H).

C₂₁H₃₃N₅ (355.5) Ber. C 70.95 H 9.35 N 19.69 Gef. C 71.30 H 9.31 N 19.48

4,5-Bis(diisopropylamino)-1,2,3-triazin (32f): Aus 2.8 g 23f (10 mmol). Ausb. 2.4 g (88%). Farblose Nadeln (aus Ether/Pentan), Schmp. 97–100 °C.

IR (KBr): 1520, 1332, 975 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 269 (lg ε = 4.09), 350 nm (Sch). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10 (d, 12 H), 1.40 (d, 12 H), 3.74 (sept, 2 H), 4.75 (sept, 2 H), 8.25 (s, 1 H).

C₁₅H₂₉N₅ (279.3) Ber. C 64.48 H 10.46 N 25.06 Gef. C 64.61 H 10.18 N 24.65

5-Diisopropylamino-4,6-diphenyl-1,2,3-triazin (34a): 3.9 g 11a (10 mmol) und 0.81 g Kaliumazid (10 mmol) wurden in 20 ml Methanol 3 h kräftig gerührt. Die Lösung färbte sich dabei intensiv gelb. Das Kaliumperchlorat wurde durch Filtrieren abgetrennt und das Lösungsmittel eingedampft. Ausb. 3.2 g (96%). Gelbe Blättchen (aus Ether/Pentan), Schmp. 186–188 °C.

IR (KBr): 1475, 1100, 780 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} = 374 nm (lg ε = 3.50). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.87 (d, 12 H), 3.43 (sept, 2 H), 7.60 (mc, 10 H).

C₂₁H₂₄N₄ (332.5) Ber. C 75.87 H 7.28 N 16.85 Gef. C 76.12 H 7.44 N 17.03

4,6-Di(tert-butyl)-5-diisopropylamino-1,2,3-triazin (34b): Wie 34a aus 3.5 g 11b (10 mmol) und 0.81 g Kaliumazid (10 mmol) in 20 ml Methanol. Ausb. 2.75 g (95%). Gelbe Blättchen (aus Petrolether), Schmp. 71–72 °C.

IR (KBr): 1485, 1300, 1180 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} = 305$ (lg ε = 3.02), 343 nm (3.09). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06 (d, 12 H), 1.60 (s, 18 H), 3.80 (sept, 2 H).

C₁₇H₃₂N₄ (292.5) Ber. C 69.82 H 11.03 N 19.15 Gef. C 69.58 H 10.78 N 18.90

4,6-Bis(diethylamino)-5-diisopropylamino-1,2,3-triazin (36): 3.22 g **23h** (10 mmol) wurden 15 h in 20 ml Toluol zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde 2mal säulenchromatographiert (Kieselgel, Laufmittel Ether und Benzol/Essigester, 2:1). Von dem erhaltenen roten Öl konnte auch nach nochmaliger dickschichtchromatographischer Reinigung (Laufmittel CH₂Cl₂/Ether, 1:1) keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden. Ausb. 1.1 g (34%). Rot-gelbes Öl.

IR (Film): 1500, 1435, 1305 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06 (t, 12 H), 1.17 (d, 12 H), 3.50 (q, 8 H), 3.66 (sept, 2 H).

4,5-Bis(diisopropylamino)-6-dimethylamino-1,2,3-triazin (37g): Wie **36** aus 3.23 g **23g** (10 mmol) in 20 ml Toluol (2malige Säulenchromatographie, Laufmittel Ether). Ausb. 1.9 g (58%). Rot-gelbes, zähes Öl.

IR (Film): 1475, 1290, 1033 cm⁻¹. – UV (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} = 260$ (lg ε = 4.12), 360 nm (Sch). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.16 (d, 12 H), 1.41 (d, 12 H), 2.90 (s, 6 H), 3.80 (sept, 2 H), 4.31 (sept, 2 H).

C₁₇H₃₄N₆ (322.5) Ber. C 63.31 H 10.63 N 26.06 Gef. C 63.69 H 10.46 N 26.04

4,5-Bis(diisopropylamino)-6-pyrrolidino-1,2,3-triazin (37i): Wie **36** aus 1.75 g **23i** (5 mmol) in 20 ml Toluol (säulenchromatographische Reinigung, Laufmittel Ether). Ausb. 0.65 g (37%). Rot-gelbes Öl.

IR (Film): 1480, 1270, 1065 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15 (d, 12 H), 1.35 (d, 12 H), 1.90 (mc, 4 H), 3.63 (mc, 6 H), 4.10 (sept, 2 H).

4,5,6-Tris(dimethylamino)-3-pyridazincarbonsäure-ethylester (40): Die Lösung von 1.17 g **38** (5 mmol) in 20 ml CH₂Cl₂ wurde zur etherischen Lösung von 5.5 mmol Silberdiazooessigsäure-ethylester, hergestellt aus 600 mg Diazoessigsäure-ethylester und 615 mg Ag₂O in 6 ml Ether, bei 0°C gegeben. Die Mischung wurde bei dieser Temp. 1 h kräftig gerührt. Von den unlöslichen Anteilen wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und das zurückgebliebene Öl durch 2maliges Chromatographieren (Laufmittel Ether und Benzol/Essigester, 1:1) gereinigt. Ausb. 840 mg (60%). Gelbes Öl.

IR (Film): 1745, 1530, 1205 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (t, 3 H), 2.73 (s, 6 H), 2.87 (s, 6 H), 2.93 (s, 6 H), 4.43 (q, 2 H).

C₁₃H₂₁N₄O₂ (281.4) Ber. C 55.50 H 8.24 N 24.89 Gef. C 55.41 H 8.21 N 23.75

Literatur

- ¹⁾ II. Mitteil.: *R. Gompper und E. Bartmann*, Angew. Chem. **90**, 490 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 456 (1978).
- ²⁾ Dissertation, Univ. München 1978.
- ³⁾ *B. M. Adger, M. Keating, C. W. Rees und R. C. Storr*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 10.
- ⁴⁾ *G. Seybold, U. Jersak und R. Gompper*, Angew. Chem. **85**, 918 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 847 (1973).
- ⁵⁾ *E. A. Chandross und G. Smolinsky*, Tetrahedron Lett. **1960**, 19.
- ⁶⁾ *J. A. Montgomery und H. J. Thomas*, J. Med. Chem. **15**, 182 (1972).
- ⁷⁾ *G. L. Closs und A. M. Harrison*, J. Org. Chem. **37**, 1051 (1972).
- ⁸⁾ *H. Neunhoeffer, H. D. Vötter und H. Ohl*, Chem. Ber. **105**, 3695 (1972).
- ⁹⁾ *T. Eicher und R. Graf*, Z. Naturforsch., Teil B **28**, 535 (1973).
- ¹⁰⁾ *U. Jersak*, Dissertation, Univ. München 1974.
- ¹¹⁾ *R. Breslow*, J. Am. Chem. Soc. **79**, 5318 (1957).
- ¹²⁾ *S. W. Tobey und R. West*, Tetrahedron Lett. **1963**, 1179.
- ¹³⁾ *S. W. Tobey und R. West*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1459 (1964).

- ¹⁴⁾ Z. Yoshida und Y. Tamara, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2573 (1971).
¹⁵⁾ R. Gompper und U. Jersak, Tetrahedron Lett. **1973**, 3409.
¹⁶⁾ R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs und R. A. Peterson, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1320 (1965).
¹⁷⁾ W. C. Perkins und D. H. Wadsworth, Synthesis **1972**, 205.
¹⁸⁾ R. Breslow, J. Posner und A. Krebs, J. Am. Chem. Soc. **85**, 234 (1963).
¹⁹⁾ J. Ciabattoni und E. C. Nathan, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4766 (1969).
²⁰⁾ R. Weiss und K. Schloter, Tetrahedron Lett. **1975**, 3491.
²¹⁾ M. T. Wu, D. Taub und A. A. Patchett, Tetrahedron Lett. **1976**, 2405.
²²⁾ H. Gilman, F. W. Moore und O. Baine, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2479 (1941).
²³⁾^{23a)} C. Priesner, Dissertation, Univ. München 1977 (S. 14–17). – ^{23b)} R. Weiss und C. Priesner, Angew. Chem. **90**, 484 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 445 (1978) (in dieser Kurzmitteilung fehlt anders als in Lit.^{23a)} ein Hinweis auf unsere gleichzeitig und unabhängig durchgeführten Versuche).
²⁴⁾ H. Balli und D. Schelz, Helv. Chim. Acta **53**, 1903 (1970).
²⁵⁾ M. DePoortere, J. Marchand-Brynaert und L. Ghosez, Angew. Chem. **86**, 272 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 267 (1974).
²⁶⁾ L. A. Paquette, T. L. Barton und N. Horton, Tetrahedron Lett. **1967**, 5039.
²⁷⁾ R. Gompper, A. Studener und W. Elser, Tetrahedron Lett. **1968**, 1019.
²⁸⁾ W. Reiser, persönliche Mitteilung.
²⁹⁾ R. Curci, V. Lucchini, G. Modena, P. J. Kocienski und J. Ciabattoni, J. Org. Chem. **38**, 3149 (1973).
³⁰⁾ U. Schöllkopf und N. Rieber, Chem. Ber. **102**, 488 (1969).
³¹⁾ S. Masamune, N. Nakamura, M. Suda und H. Ona, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8481 (1973).
³²⁾ R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 742 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **2**, 633 (1963).
³³⁾ E. V. Dehmlow und Naser-Ud-Din, J. Chem. Res. S **1978**, 40.

[300/78]