

Donor/Akzeptor-substituierte aromatische Systeme, V<sup>1)</sup>

## Reaktionen von Amino- und Halogen-1,2,3-triazinen

Rudolf Gompper\* und Karl Schönafinger<sup>2)</sup>

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

Eingegangen am 16. August 1978

Die Protonierung von 1,2,3-Triazinen erfolgt primär in 2-Position, jedoch ist nur beim 5-Chlor-4,6-bis(dimethylamino)-1,2,3-triazin das entsprechende Tetrafluoroborat isolierbar. Tris(diisopropylamino)-1,2,3-triazin reagiert mit  $\text{HBF}_4$  zum 5-Diisopropylamino-4-[(diisopropylamino)methylene]-3-isopropyl-2,2-dimethyl-3,4-dihydro-2*H*-imidazolium-tetrafluoroborat (15). – Mit Methyliodid erhält man aus den Triazinen 2-Methyl-1,2,3-triazinium-iodide; das 5-Chlor-4,6-bis(dimethylamino)-2-methyltriazinium-iodid setzt sich mit Malononitril zu 4,6-Bis(dimethylamino)-2-methyl-1,2,3-triazin- $\Delta^{5(2H),\alpha}$ -malanonitril (22) um. – Die aus 5-(Dialkylamino)-1,2,3-triazinen mit Chlorameisensäure-methylester und Picrylchlorid erhaltenen Triaziniumsalze lassen sich zu 4,6-Bis(dialkylamino)-5-oxo-2,5-dihydro-1,2,3-triazin-2-carbonsäure-methylester 27b bzw. 4,6-Bis(dialkylamino)-2-picryl-1,2,3-triazin-5(2*H*)-on (28) hydrolysern. – Aus 5-Dialkylamino-1,2,3-triazinen und Chlorbis(dialkylamino)cyclopropenylum-perchloraten entstehen Dikationsalze 24, deren Hydrolyse (5-Oxo-2,5-dihydro-1,2,3-triazin-2-yl)cyclopropenylum-perchlorate 25 ergibt.

Donor/Acceptor-substituted Aromatic Systems, V<sup>1)</sup>

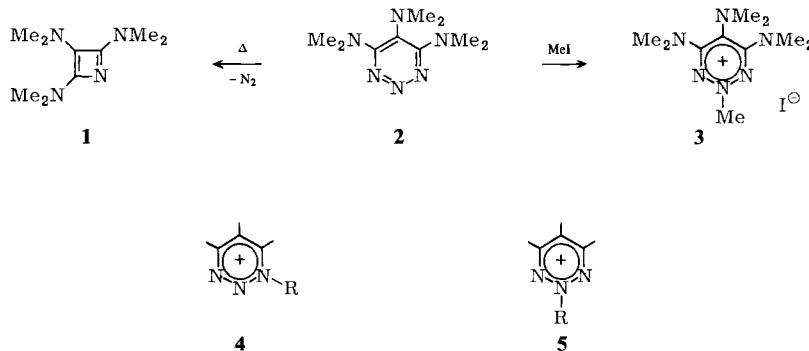
### Reactions of Amino- and Halo-1,2,3-triazines

Protonation of 1,2,3-triazines takes place primarily at N-2, only the tetrafluoroborate of 5-chloro-4,6-bis(dimethylamino)triazine being, however, isolable. Tris(diisopropylamino)-1,2,3-triazine reacts with  $\text{HBF}_4$  to give 5-diisopropylamino-4-[(diisopropylamino)methylene]-3-isopropyl-2,2-dimethyl-3,4-dihydro-2*H*-imidazolium tetrafluoroborate (15). – Triazines and methyl iodide form 2-methyl-1,2,3-triazinium iodides; 5-chloro-4,6-bis(dimethylamino)-2-methyltriazinium iodide reacts with malononitrile to yield 4,6-bis(dimethylamino)-2-methyl-1,2,3-triazine- $\Delta^{5(2H),\alpha}$ -malanonitrile (22). – Quaternary salts of 5-(dialkylamino)-1,2,3-triazines with methyl chloroformate and picryl chloride are hydrolyzed to methyl 4,6-bis(dialkylamino)-5-oxo-2,5-dihydro-1,2,3-triazine-2-carboxylate 27b and 4,6-bis(dialkylamino)-2-picryl-1,2,3-triazin-5(2*H*)-one (28). – From 5-(dialkylamino)-1,2,3-triazines and chlorobis(dialkylamino)cyclopropenylum perchlorates dication salts 24 are obtained, which are hydrolyzed to (5-oxo-2,5-dihydro-1,2,3-triazin-2-yl)cyclopropenylum perchlorates 25.

Die Chemie der monocyclischen 1,2,3-Triazine ist noch wenig untersucht. *Chandross* und *Smolinsky*<sup>3)</sup> beschrieben die saure Hydrolyse des Triphenyltriazins zum Triphenyl-1,3-propandion, seine Reduktion zum Triphenylpyrazol und die photochemische Zersetzung zu Tolan, Benzonitril und Stickstoff. Die analoge Art der Zersetzung fanden *Closs* und *Harrison*<sup>4)</sup> beim Trimethyltriazin: Thermolyse und Photolyse liefern 2-Butin und Acetonitril.

Einen anderen Verlauf der Thermolyse beobachteten Neunhoeffer et al.<sup>5)</sup>. Aus Triaryltriazinen erhielten sie bei Temperaturen oberhalb von 250 °C 2,3-Diaryl-1-indenimine neben kleinen Mengen von Acetylenen und Nitrilen.

Wiederum anders verläuft die Thermolyse des Triaminotriazins **2**. Neben Bis(dimethylamino)-acetylen und Dimethylcyanamid isoliert man das Azet **1**<sup>6)</sup>. Die Einwirkung von Methyliodid auf **2** führt zur Bildung von 2-Methyl-1,2,3-triazinium-iodid **3**<sup>7)</sup>.



Auch bei der Umsetzung von 4-Amino-1,2,3-benzotriazinen mit Alkyliodiden erhielten Stevens und Stevens<sup>8)</sup> 2-Alkyl-1,2,3-benzotriazinium-Salze.

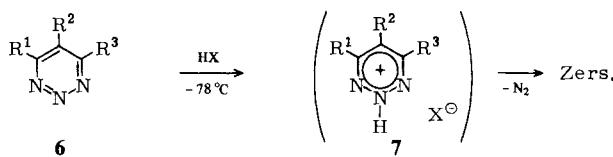
Setzt man die Salzbildung bei den Triazinen **6** der Bildung von  $\sigma$ -Komplexen bei elektrophilen aromatischen Substitutionen gleich, dann ist eher die Bildung der Triazinium-Salze **4** als die der Verbindungen **5** zu erwarten. Eine andere Aussage vermitteln ab-initio-Rechnungen (STO-3G): Die Salze **5** sind danach bis zu 17 kcal/mol stabiler als **4**<sup>9)</sup>. Wie aus den nachfolgenden Ausführungen zu entnehmen, setzen sich 1,2,3-Triazine tatsächlich überwiegend zu **5** um. Man kann dies auch unter dem Aspekt des  $\alpha$ -Effekts<sup>10)</sup> sehen: Das mittlere N-Atom der Triazine ist von zwei freien Elektronenpaaren umgeben; bei der Bildung von **5** wird die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare aufgehoben, bei der Bildung von **4** bliebe sie jedoch z. T. erhalten. Diese Auffassung wird nicht nur durch die ausschließliche Bildung von **3** gestützt, sondern auch durch die Tatsache, daß 1H-Naphtho[1,8-de]-1,2,3-triazin in Gegenwart von Alkali zu gleichen Teilen am N-1 und N-2 methyliert wird<sup>11)</sup> und daß auch die Alkylierung der Anionen von Tetrazolen<sup>12)</sup> eine Bevorzugung des Angriffs am N-2 erkennen läßt. Die N-2-Methylierung von Triazolen mit Diazomethan<sup>13)</sup> paßt ebenso in dieses Bild wie die Umsetzung von 1,2,3,4-Thiatriazolen mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat zu 3-Ethyl-1,2,3,4-thiatriazolium-Salzen<sup>14)</sup>.

## Protonierung

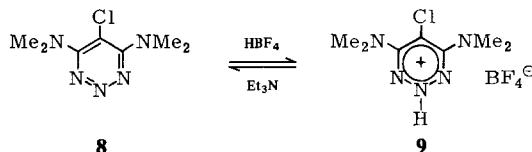
Die Protonierung der 1,2,3-Triazine **6** war aus zwei Gründen interessant. Sie sollte erstens ein Modell für den Ablauf thermodynamisch gelenkter Reaktionen der Triazine sein und sollte zweitens eventuell Salze von Azeten nach Stickstoffabspaltung aus den Triazinium-Salzen zugänglich machen.

Führt man die Protonierung der Triazine **6** mit etherischer  $\text{HBF}_4$  bei – 78 °C durch, so deuten die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Lösungen auf die Bildung von **7** hin, wie durch Vergleich mit den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der später zu besprechenden alkylierten Produkte festzustellen ist. Bereits nach wenigen Minuten werden die Lösungen unter Stickstoffabspaltung schwarz und die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren unübersichtlich. Definierte Produkte ließen sich nicht isolieren.

Ein anderes Verhalten zeigt das Triazin **8**. Hier läßt sich das Salz **9** isolieren, obwohl keine Dialkylamino-Funktion für die Stabilisierung einer partiell positiven Ladung in der 5-Position zur Verfügung steht. Die Behandlung von **9** mit Triethylamin liefert **8** zurück.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	
a	NEt <sub>2</sub>	NEt <sub>2</sub>	NEt <sub>2</sub>		d	tBu	N(iPr) <sub>2</sub>	tBu
b	-N( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub>	-N( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub>	-N( <i>i</i> Pr) <sub>2</sub>		e	Ph	N(iPr) <sub>2</sub>	Ph
c	NEt <sub>2</sub>	NEt <sub>2</sub>	tBu					



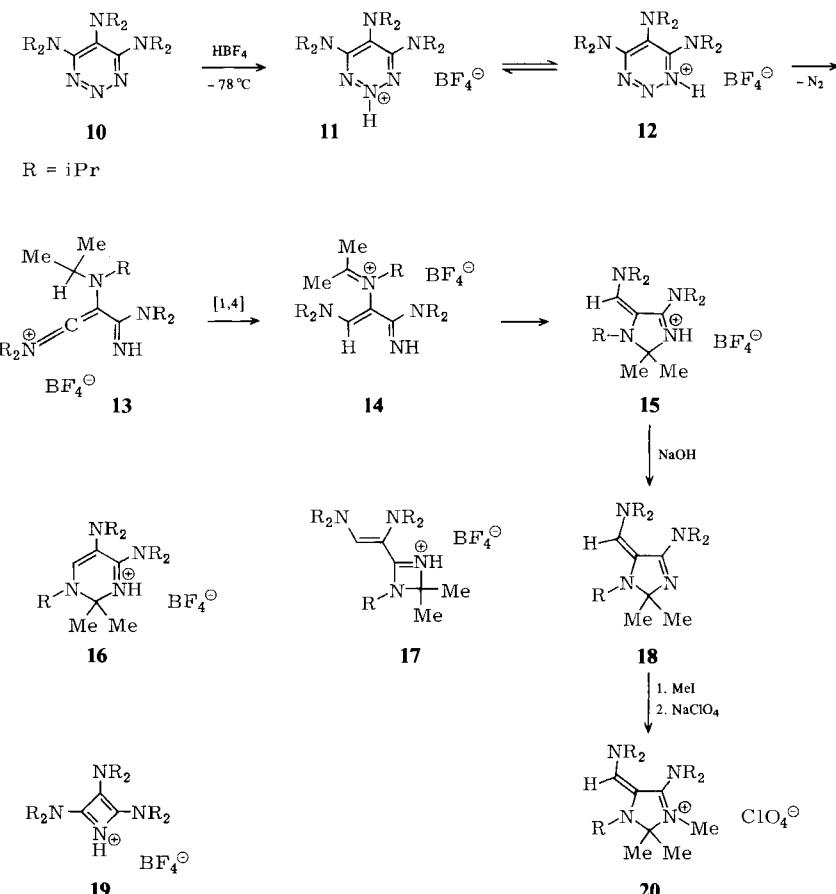
Ein Grund für die Stabilität von **9** und die Instabilität von **7** dürfte in sterischen Gegebenheiten zu suchen sein. Die sterische Hinderung der Substituenten ist in **7** besonders groß, wenn man davon ausgeht, daß die Dialkylamino-Reste in 5-Position die koplanare Einstellung zum Triazinring anstreben (vgl. Lit.<sup>15)</sup>).

Die Protonierung des Triazins **10** führt bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zu einem orangefarbenen Niederschlag, dessen Farbe beim langsamem Erwärmen ab  $-20^{\circ}\text{C}$  unter gleichzeitiger Stickstoffentwicklung allmählich verblassen. Es resultiert in hoher Ausbeute ein salzartiges Produkt, für das die Konstitution **15** vorgeschlagen wird.

Zwei weitere Konstitutionsmöglichkeiten (**16** und **17**) für das Produkt sind auf Grund des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums weniger wahrscheinlich. Die Behandlung von **15** mit wäßriger Natronlauge liefert eine Verbindung (**18**), die unter diesen Bedingungen nicht weiter hydrolysiert wird. Damit ist die Konstitution **19** für das Reaktionsprodukt mit Sicherheit auszuschließen, da von einem Triaminoazet eine extrem große Wasserempfindlichkeit zu erwarten ist.

Die Umsetzung von **18** mit Methyliodid liefert ein Salz, das als Perchlorat **20** isoliert wurde.

Man darf annehmen, daß die Protonierung von **10** primär zu **11** führt. Aus den genannten sterischen Gründen könnte sich dann beim Erwärmen ein Gleichgewicht zwischen **11** und **12** einstellen. Aus **12** kann nun Stickstoff abgespalten werden unter Bildung des Keteniminiumsalzes **13**. Dieses vermag dann durch 1,4-H-Verschiebung im Sinne einer Wagner-Meerwein-Umlagerung in **14** überzugehen. Der intramolekulare nucleophile Angriff der Amidinfunktion auf das Carbeniumionenzentrum in **14** liefert schließlich das cyclische Salz **15**.



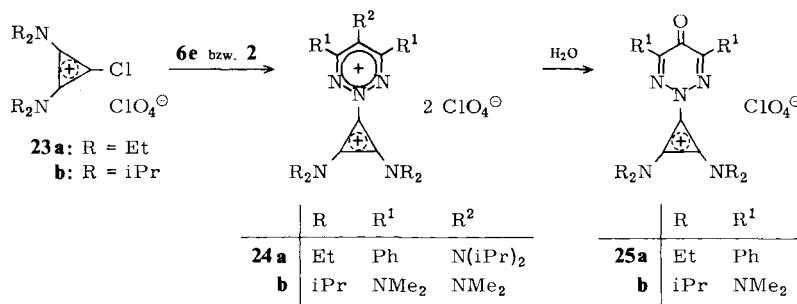
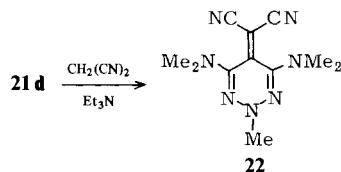
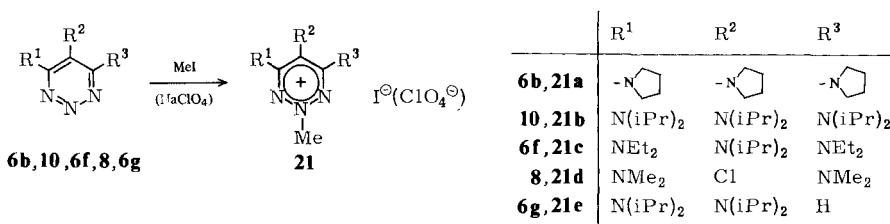
## Methylierung

Die Alkylierung der 1,2,3-Triazine verläuft in der Mehrzahl der Fälle einheitlich. Die gelben bis orangefarbenen 2-Methyl-1,2,3-triazinium-iodide **21** entstehen in guten Ausbeuten.

Das Triazinium-iodid **21d** reagiert mit Malononitril in Gegenwart von Triethylamin zu der Verbindung **22**, deren rote Farbe den Merocyanincharakter dokumentiert.

## Reaktionen mit Cyclopropenylium-Salzen

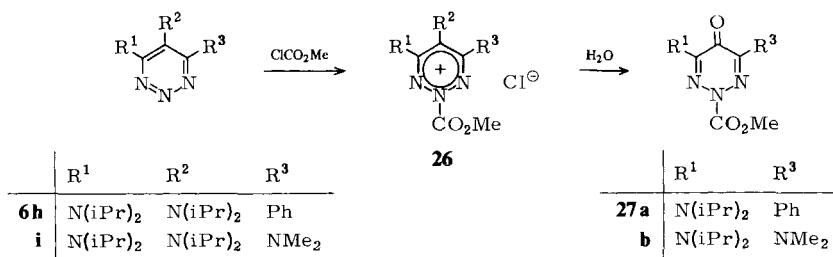
Während die Cyclopropenylium-Salze **23** mit sek. Aminen nur langsam reagieren, geben sie mit den Aminotriazinen **6e** und **2** bereits bei Raumtemperatur rotviolette, kristallisierte Produkte, bei denen es sich um die Dikationsalze **24** handelt. Ihre Hydrolyse liefert die gelben bis orangefarbenen Cyclopropenylium-perchlorate **25**. Es ist bemerkenswert, daß bei der Hydrolyse von **24** das Triazinium-System und nicht das Cyclopropenylium-System angegriffen wird.



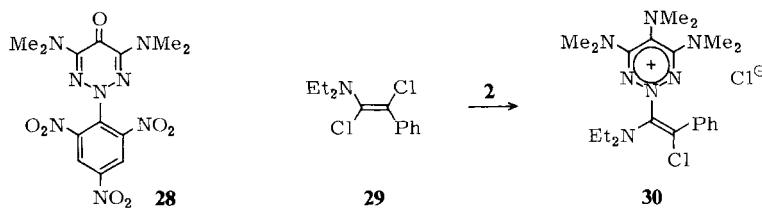
Das Perchlorat **25b** erhält man auch aus **8** durch Umsetzung mit **23b** und nachfolgende Hydrolyse des zunächst gebildeten orangefarbenen Dikationsalzes.

### Acylierung und Arylierung

Die 1,2,3-Triazine **6h, i** reagieren mit Chlorameisensäure-methylester zu roten Salzen (**26**), die ohne Isolierung zu den Triazinonen **27a, b** hydrolysiert wurden. Die Bildung von **27** aus **6h, i** erlaubt Rückschlüsse auf die Position der Substituenten in den eingesetzten Triazinen. Die spektroskopisch ermittelten Konstitutionen dieser Triazine konnten auf diese Weise bestätigt werden.

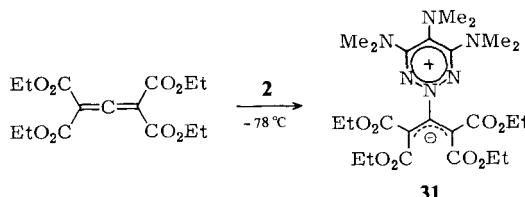


Die Umsetzung des Triazins **2** mit Picrylchlorid verläuft nach demselben Schema und liefert letztlich das Triazinon **28**.



Als Acylierung ist auch die Umsetzung von **2** mit dem  $\alpha$ -Chlor-enamin **29**<sup>16)</sup> zu dem roten Salz **30** zu betrachten.

Im Rahmen von Versuchen, Cycloadditionen mit den Amino-1,2,3-triazinen durchzuführen, zeigte Diphenylketen keine Reaktion und Tetracyanethylen sowie Acetylendicarbonsäure-dimethylester lieferten nicht austrennbare Produktgemische. Dagegen fiel bei der Umsetzung von **2** mit Allentetracarbonsäure-tetraethylester<sup>17)</sup> in Ether ein rostroter Niederschlag aus, bei dem es sich auf Grund der Elementaranalyse und des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums um ein 1:1-Addukt, den Dipol **31** handelt.



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

## Experimenteller Teil

Verwendete Geräte s. Lit.<sup>18)</sup>.

*5-Chlor-4,6-bis(dimethylamino)-1,2,3-triazinium-tetrafluoroborat* (**9**): Zur Lösung von 200 mg **8** (1.00 mmol) in 10 ml Ether wurden 10 ml 0.1 M etherische  $\text{HBF}_4$  getropft. Das ausgefallene Salz wurde abgefiltert und mit 10 ml Ether gewaschen. Ausb. 250 mg (87%). Gelbe Nadeln, Schmp. 159–160 °C.

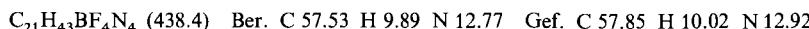
IR (KBr): 1580, 1080  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 369 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 3.32$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.33$  (s, 12 H), 10.20 (s, 1 H).

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{BClF}_4\text{N}_5$  (289.5) Ber. C 29.05 H 4.53 N 24.19 Gef. C 29.52 H 4.95 N 24.31

*Deprotonierung von **9**:* Die Lösung von 100 mg **9** (0.34 mmol) in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit einigen Tropfen Triethylamin kurze Zeit bei Raumtemp. gerührt, zweimal mit je 10 ml Wasser ausgeschüttelt und die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde abgedampft und der Rückstand aus Chloroform/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 35 mg (15%) **8**, farblose Nadeln, Schmp. 106–108 °C<sup>1)</sup>.

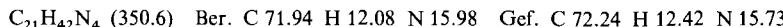
**5-Diisopropylamino-4-[(diisopropylamino)methylen]-3-isopropyl-2,2-dimethyl-3,4-dihydro-2H-imidazolium-tetrafluoroborat (15):** Zur Lösung von 378 mg **10** (1.00 mmol) in 10 ml Ether wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  10 ml 0.1 M etherische  $\text{HBF}_4$  langsam getropft. Das rote Gemisch ließ man sich auf Raumtemp. erwärmen, wobei ab  $-20^{\circ}\text{C}$  langsam Gasentwicklung einsetzte. Der nach 2 h nur noch schwach rötliche Niederschlag wurde abgefiltert und mit 5 ml Ether gewaschen. Ausb. 410 mg (93%). Farblose Kristalle, Schmp. 112–118 °C.

IR (KBr): 1635, 1585, 1280, 1065  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 321$  nm ( $\lg \epsilon = 4.25$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.00$  (d, 6 H), 1.20 (d, 12 H), 1.37 (d, 12 H), 1.43 (s, 6 H), 3.40 (sept, 1 H), 4.20 (sept, 4 H), 6.77 (s, 1 H), 7.00 (s, 1 H).



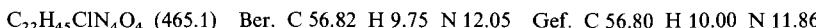
**5-Diisopropylamino-4-[(diisopropylamino)methylen]-3-isopropyl-2,2-dimethyl-3,4-dihydro-2H-imidazol (18):** 200 mg **15** (0.46 mmol) in 20 ml Ether wurden mit 10 ml 2 N NaOH ausgeschüttelt. Nach Trocknung der Ether-Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abdampfen des Lösungsmittels blieb ein farbloses Öl zurück, das langsam kristallisierte. Ausb. 130 mg (81%). Farblose Nadelchen, Schmp. 60–63 °C.

IR (KBr): 1645, 1570, 1260  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 297$  nm ( $\lg \epsilon = 4.08$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.00$  (d, 6 H), 1.10 (d, 12 H), 1.27 (d, 12 H), 1.33 (s, 6 H), 3.93 (mc, 5 H), 5.93 (s, 1 H).



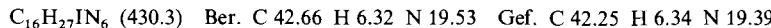
**5-Diisopropylamino-4-[(diisopropylamino)methylen]-3-isopropyl-1,2,2-trimethyl-3,4-dihydro-2H-imidazolium-perchlorat (20):** 350 mg **18** (1.00 mmol) und 5.0 g Methyliodid wurden bei Raumtemp. 1 d stehengelassen. Dann wurde in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, mit 50 ml 5 N  $\text{HClO}_4$  und anschließend 2mal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen der  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Lösungsmittel verdampft. Ausb. 405 mg (88%). Farblose Nadeln (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether), Schmp. 195–203 °C.

IR (KBr): 1630, 1553, 1300, 1085  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 351$  nm ( $\lg \epsilon = 4.34$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.00$  (d, 6 H), 1.25 (d, 12 H), 1.47 (d, 12 H), 1.56 (s, 6 H), 3.23 (s, 3 H), 3.65 (mc, 5 H), 7.00 (s, 1 H).



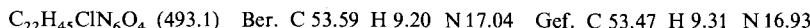
**2-Methyl-4,5,6-trptyrrolidino-1,2,3-triazinium-iodid (21a):** Die Lösung von 290 mg **6b** (1.00 mmol) in 5.0 g Methyliodid (35 mmol) wurde 1 d bei Raumtemp. stehengelassen. Dann wurde das überschüssige Methyliodid abdestilliert. Ausb. 350 mg (80%). Orangefarbene Nadeln (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether), Schmp. 126–128 °C.

IR (KBr): 1530, 1445, 1325  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 456$  nm ( $\lg \epsilon = 3.77$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.97$  (mc, 12 H), 3.33 (mc, 8 H), 3.70 (mc, 4 H), 4.42 (s, 3 H).



**4,5,6-Tris(diisopropylamino)-2-methyl-1,2,3-triazinium-perchlorat (21b):** Wie **21a** aus 378 mg **10** (1.00 mmol) und 5.0 g Methyliodid. Der Rückstand wurde in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, mit 50 ml 2 N  $\text{HClO}_4$  und anschließend mit 50 ml Wasser ausgeschüttelt, die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Ausb. 320 mg (65%). Karminrote Nadelchen (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether), Schmp. 236–239 °C.

IR (KBr): 1500, 1442, 1373  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 470$  nm ( $\lg \epsilon = 3.83$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.30$  (d, 24 H), 1.45 (d, 12 H), 3.63 (sept, 4 H), 5.13 (sept, 2 H), 4.30 (s, 3 H).



**4,6-Bis(diethylamino)-5-diisopropylamino-2-methyl-1,2,3-triazinium-iodid (21c):** Wie **21a** aus 322 mg **6f** (1.00 mmol) und 5.0 g Methyliodid. Ausb. 345 mg (74%). Rote Nadeln (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether), Schmp. 147–149 °C.

IR (KBr): 1510, 1440, 1305  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 458 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 3.80$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.33$  (t, 12 H), 1.40 (d, 12 H), 3.41 (q, 8 H), 4.49 (s, 3 H), 4.61 (sept, 2 H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{IN}_6$  (464.4) Ber. C 46.55 H 8.03 N 18.09 Gef. C 46.45 H 8.02 N 18.31

*5-Chlor-4,6-bis(dimethylamino)-2-methyl-1,2,3-triazinium-perchlorat (21d):* Wie **21b** aus 201 mg **8** (1.00 mmol) und 5.0 g Methyliodid. Ausb. 261 mg (87%). Goldgelbe Blättchen (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether), Schmp. 151 – 154  $^{\circ}\text{C}$ .

IR (KBr): 1570, 1423  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 425 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 2.97$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.53$  (s, 12 H), 4.57 (s, 3 H).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_4$  (316.2) Ber. C 30.39 H 4.78 N 22.15 Gef. C 30.18 H 4.81 N 20.76

*4,5-Bis(diisopropylamino)-2-methyl-1,2,3-triazinium-iodid (21e):* Wie **21a** aus 280 mg **6g** (1.00 mmol) und 5.0 g Methyliodid. Ausb. 380 mg (90%). Gelbe Nadeln (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether), Schmp. 198 – 201  $^{\circ}\text{C}$ .

IR (KBr): 1545, 1307, 1130  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 395 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 3.85$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.37$  (d, 12 H), 1.56 (d, 12 H), 3.76 (sept, 2 H), 4.64 (sept, 2 H), 4.54 (s, 3 H), 8.43 (s, 1 H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{IN}_5$  (421.4) Ber. C 45.61 H 7.65 N 16.62 Gef. C 45.56 H 7.76 N 16.98

*4,6-Bis(dimethylamino)-2-methyl-1,2,3-triazin-4<sup>S(2H),4</sup>-malononitril (22):* Zur Lösung von 200 mg **21d** (0.64 mmol) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden unter Rühren bei Raumtemp. nacheinander 70 mg Malononitril (1.05 mmol) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 0.5 g Triethylamin (4.95 mmol) getropft. Nach 1 h wurde das Lösungsmittel und das überschüssige Amin im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und säulenchromatographiert (Laufmittel Ether). Ausb. 130 mg (83%). Rote Blättchen (aus Ether), Schmp. 184 – 187  $^{\circ}\text{C}$ .

IR (KBr): 1505, 1475, 1392, 1282  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 484 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.20$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.87$  (s, 12 H), 4.07 (s, 3 H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_7$  (245.3) Ber. C 53.86 H 6.16 N 39.97 Gef. C 53.89 H 6.30 N 40.00

*Bis(diethylamino)[(5-diisopropylamino-4,6-diphenyl-2-(1,2,3-triazinio)]cyclopropenylum-diperchlorat (24a):* Die Lösungen von 332 mg **6e** (1.00 mmol) und 630 mg **23a** (2.00 mmol), jeweils in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wurden vereinigt (Orangefärbung). Nach 1 d wurde Ether bis zur ersten Trübung zugetropft und dann langsam auf 0  $^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dabei fielen orangefarbene Kristalle aus, die nochmals derselben Operation unterzogen wurden. Ausb. 530 mg (67%). Orangefarbene Stäbchen, Schmp. 207 – 210  $^{\circ}\text{C}$ .

IR (KBr): 1925, 1620, 1090  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 442 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.22$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.23$  (d, 12 H), 1.40 (t, 12 H), 3.73 (mc, 8 H), 4.63 (sept, 2 H), 7.65 (mc, 10 H).

$\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_8 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (796.6) Ber. C 49.76 H 5.82 N 10.55 Gef. C 50.30 H 5.80 N 10.80

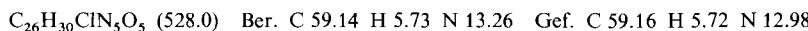
*Bis(diisopropylamino)[4,5,6-tris(dimethylamino)-2-(1,2,3-triazinio)]cyclopropenylum-diperchlorat (24b):* Wie **24a** aus 210 mg **2** (1.00 mmol) und 742 mg **23b** (2.00 mmol). Ausb. 530 mg (73%). Rotviolette Tafeln, Schmp. 217 – 219  $^{\circ}\text{C}$ .

IR (KBr): 1930, 1565, 1350, 1085  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 533 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.22$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.53$  (d, 24 H), 3.07 (s, 12 H), 3.87 (s, 6 H), 4.40 (sept, 4 H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_8 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (730.5) Ber. C 41.11 H 6.62 N 15.34 Gef. C 41.34 H 6.58 N 15.70

*Bis(diethylamino)(5-oxo-4,6-diphenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin-2-yl)cyclopropenylum-perchlorat (25a):* Die Lösung von 400 mg **24a** (0.50 mmol) in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde nach Zugabe von 1.5 ml Wasser 2 d bei Raumtemp. gerührt. Die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Phase wurde abgetrennt, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Ausb. 213 mg (81%). Gelbe Blättchen (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether), Schmp. 222 – 225  $^{\circ}\text{C}$ .

IR (KBr): 1970, 1620, 1080  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 327 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.38$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.47$  (t, 12 H), 3.73 (mc, 8 H), 7.75 (mc, 10 H).

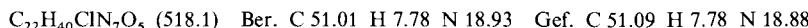


*[4,6-Bis(dimethylamino)-5-oxo-2,5-dihydro-1,2,3-triazin-2-yl]bis(disopropylamino)cyclopropenium-perchlorat (25b)*

a) Wie **25a** aus 365 mg **24b** (0.50 mmol). Ausb. 238 mg (92%). Orangefarbene Blättchen, Schmp. 208–211 °C.

b) 200 mg **8** (1.00 mmol) und 742 mg **23b** (2.00 mmol) wurden zusammen mit einigen Tropfen Wasser in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1 d zum Sieden erhitzt. Aufarbeitung wie bei **25a**. Ausb. 350 mg (67%).

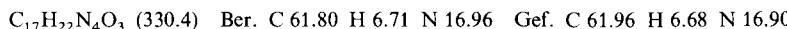
IR (KBr): 1940, 1620, 1560, 1090  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 417 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.29$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.50$  (d, 24 H), 3.10 (s, 12 H), 4.30 (sept, 4 H).



*4-Diisopropylamino-5-oxo-6-phenyl-2,5-dihydro-1,2,3-triazin-2-carbonsäure-methylester (27a)*

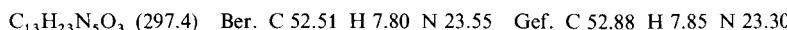
Zur Lösung von 850 mg **6b** (2.4 mmol) in 10 ml Ether wurde langsam die Lösung von 400 mg Chlorameisensäure-methylester (4.8 mmol) in 5 ml Ether getropft. Dann wurde 1 d unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, 1 ml Wasser zugegeben und weitere 3 h erhitzt, wobei die rote Farbe der Lösung langsam verschwand. Nach Abtrennen des überschüssigen Wassers und Entfernen des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer) wurde der gelbe Rückstand säulenchromatographiert (Laufmittel Chloroform). Ausb. 545 mg (69%). Gelbe Blättchen (aus Ether/Pentan), Schmp. 138–140 °C.

IR (KBr): 1785, 1630, 1540, 1250  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 402 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 3.86$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.42$  (d, 12 H), 4.10 (s, 3 H), 4.48 (sept, 2 H), 7.40 (mc, 5 H).



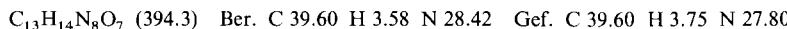
*4-Diisopropylamino-6-dimethylamino-5-oxo-2,5-dihydro-1,2,3-triazin-2-carbonsäure-methylester (27b)*: Wie **27a** aus 322 mg **6i** (1.00 mmol) und 200 mg Chlorameisensäure-methylester (2.4 mmol). Ausb. 255 mg (86%). Gelbe Nadeln, Schmp. 88–90 °C.

IR (KBr): 1758, 1620, 1515, 1270  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 433 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 3.92$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.36$  (d, 12 H), 3.07 (s, 6 H), 4.03 (s, 3 H), 4.07 (sept, 2 H).



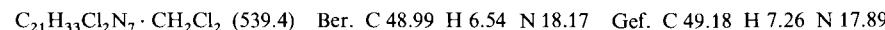
*4,6-Bis(dimethylamino)-2-picryl-1,2,3-triazin-5(2H)-on (28)*: Analog **27a** aus 210 mg **2** (1.00 mmol) und 250 mg Picrylchlorid (1 mmol). Ausb. 290 mg (73%). Violette Nadelchen (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan), Schmp. 174–176 °C.

IR (KBr): 1602, 1540, 1340  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 546 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 4.26$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.97$  (s, 12 H), 8.24 (s, 2 H).



*2-(2-Chlor-1-diethylamino-2-phenylvinyl)-4,5,6-tris(dimethylamino)-1,2,3-triazinium-chlorid (30)*: Zur Lösung von 650 mg **29** (2.67 mmol) in 5 ml Ether wurde die Lösung von 560 mg **2** (2.67 mmol) in 10 ml Ether unter Röhren bei Raumtemp. getropft. Dabei fiel ein roter, zum Teil öliger Niederschlag aus, der säulenchromatographisch (Laufmittel Chloroform/Methanol, 8:2) gereinigt wurde. Ausb. 860 mg (58%). Rote Blättchen (aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether), Schmp. 89–95 °C.

IR (KBr): 1627, 1580, 1520, 1270  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\max} = 481 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 3.97$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.30$  (t, 6 H), 2.80 (s, 12 H), 3.30 (q, 4 H), 3.70 (s, 6 H), 7.10 (mc, 5 H).



*1,1,3,3-Tetrakis(ethoxycarbonyl)-2-[4,5,6-tris(dimethylamino)-2-(1,2,3-triazinio)]propenid (31)*: Zur Lösung von 210 mg **2** (1.00 mmol) in 10 ml Ether wurde bei –78 °C die Lösung von 325 mg

Allentetracarbonsäure-tetraethylester (1.00 mmol) in 7 ml Ether zugetropft. Ein rostroter Niederschlag fiel aus, der nach Trocknung i. Vak. bereits analysenrein war. Ausb. 450 mg (83%). Rostrote Stäbchen, Schmp. 124–127°C.

IR (KBr): 1720, 1640, 1525, 1190, 1170  $\text{cm}^{-1}$ . – UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$  ( $\lg \epsilon = 3.30$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.10$  (t, 12 H), 2.80 (s, 12 H), 3.60 (s, 6 H), 4.03 (q, 8 H).

$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_8$  (538.6) Ber. C 53.52 H 7.11 N 15.60 Gef. C 53.43 H 7.21 N 15.27

## Literatur

- 1) IV. Mitteil.: *R. Gompper und K. Schönafinger*, Chem. Ber. **112**, 1529 (1979), vorstehend.
- 2) Dissertation, Univ. München 1977.
- 3) *E. A. Chandross und G. Smolinsky*, Tetrahedron Lett. **1960** (13), 19.
- 4) *G. L. Closs und A. M. Harrison*, J. Org. Chem. **37**, 1051 (1972).
- 5) *H. Neunhoeffer, H. Vötter und M. Gais-Mutterer*, Tetrahedron Lett. **1973**, 219.
- 6) *G. Seybold, U. Jersak und R. Gompper*, Angew. Chem. **85**, 918 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 847 (1973).
- 7) *U. Jersak*, Dissertation, Univ. München 1974.
- 8) *H. N. E. Stevens und M. F. G. Stevens*, J. Chem. Soc. C **1970**, 2289.
- 9) *H.-U. Wagner*, J. Chem. Res., in Vorbereitung.
- 10) *N. J. Fine und J. O. Edwards*, Int. J. Chem. Kinet. **5**, 1 (1973).
- 11) *M. J. Perkins*, J. Chem. Soc. **1964**, 3005.
- 12) *R. N. Butler*, in *Advances in Heterocyclic Chemistry* (*A. R. Katritzky und A. J. Boulton*), Vol. 21, S. 323, Academic Press, New York, San Francisco, London 1977.
- 13) *T. L. Gilchrist und G. E. Gymer*, in *Advances in Heterocyclic Chemistry* (*A. R. Katritzky und A. J. Boulton*), Vol. 16, S. 33, Academic Press, New York, San Francisco, London 1974.
- 14) *A. Holm, K. Schaumburg, N. Dahlberg, C. Christophersen und J. P. Snyder*, J. Org. Chem. **40**, 431 (1975).
- 15) *H. A. Staab*, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, S. 567, 637, Verlag Chemie, Weinheim 1959.
- 16) *A. J. Speziale und L. R. Smith*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1868 (1962).
- 17) *U. Wolf*, Dissertation, Univ. München 1978.
- 18) *R. Gompper und K. Schönafinger*, Chem. Ber. **112**, 1514 (1979).

[302/78]