

ZUR CHEMIE DER 1,2,4-TRIAZINE II⁽¹⁾

Reaktion von 1,2,4-Triazinen mit 1-Diäthylaminopropin

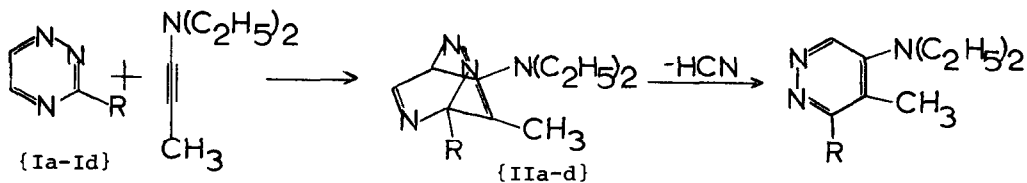
von Hans Neunhoeffer und Hans-Werner Frühauf

aus dem Lehrstuhl für Chemie der Technischen Gewerbe der Technischen Hochschule

6100 Darmstadt, Deutschland

(Received in Germany 8 July 1970; received in UK for publication 19 July 1970)

Bei der Umsetzung der 1,2,4-Triazine {Ia-Id} mit N,N-Diäthylaminopropin isolierten wir Diazine, die wir als Pyridazinderivate bezeichneten⁽¹⁾. Diese Strukturzuordnung erfolgte durch Vergleich der NMR-Spektren mit denen von Modellsubstanzen, sowie auf Grund der Annahme, daß die isolierten Verbindungen auf einem Reaktionsweg entstanden waren, der dem bei der Reaktion von 1,2,4-Triazinen mit Keten-N,O-acetalen analog ist.

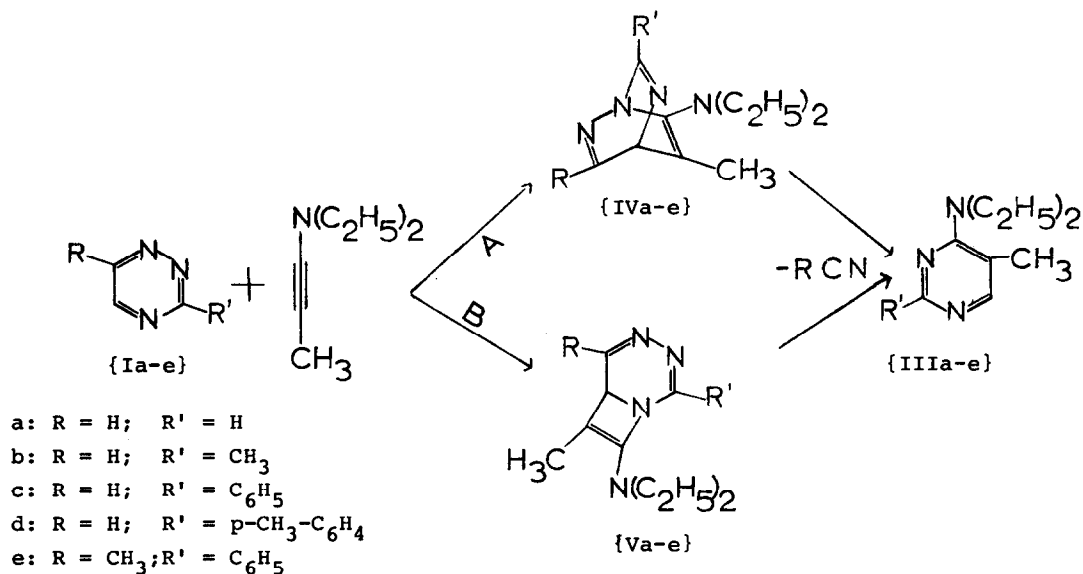


Dabei mußte aus den bicyclischen Zwischenstufen {IIa-IIId} anstelle der zu erwartenden N₂-Abspaltung Blausäure eliminiert werden.

Versuche zur Synthese von Vergleichssubstanzen, sowie die Reaktion von 3-Methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin {Ie} mit 1-Diäthylaminopropin zeigten jedoch, daß es sich bei den isolierten Diazinen nicht um Pyridazine, sondern um Pyrimidine handelt.

Der Reaktionsweg muß daher anders formuliert werden. Zur gleichen Zeit und unabhängig von uns wurden analoge Umsetzungen auch von A. STEIGEL und J. SAUER (2) durchgeführt; sie erhielten ebenfalls Pyrimidinderivate (3).

Für die Bildung der Pyrimidine {IIIa-IIIId} aus den 1,2,4-Triazinen {Ia-Ie} und 1-Diäthylaminompropin kann man zwei Reaktionswege in Betracht ziehen. Einmal besteht die Möglichkeit, daß das Inamin in 2- und 5-Stellung des 1,2,4-Triazinsystems angreift (Weg A):



Aus den entstehenden bicyclischen Zwischenstufen {IVa-IVe} folgt zwanglos die HCN- bzw. Nitrilabspaltung.

Die zweite Möglichkeit, die beobachtete Reaktion zu erklären, besteht in der Annahme einer (2+2)-Cycloaddition des Inamins an die 4- und 5-Stellung des 1,2,4-Triazinsystems (Weg B). Aus den Primärprodukten {Va-Ve} könnte nach einer Valenzisomerisierung ebenfalls Blausäure oder ein Nitril abgespalten werden. Die entstehenden Produkte wären in beiden Fällen identisch.

Eine Klärung des Reaktionsmechanismus soll mit Hilfe von ¹⁵N-markierten 1,2,4-Triazinen versucht werden.

1. Mitt. H. Neunhoffer u. H.W. Frühauf, *Tetrahedron L.*, **1969**, 3151-3154
2. A. Steigel und J. Sauer, *Tetrahedron L.*, **1970**, im Druck
3. Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Sauer, daß er uns seine Ergebnisse vor der Veröffentlichung mitgeteilt hat.