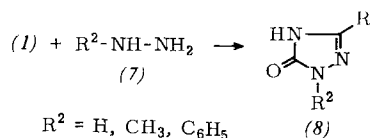


Durch Umsetzung der *N*-(α -Chloralkylen)-carbamidsäurechloride (1) mit Hydrazinen (7) erhält man 1,2,4-Triazolin-3-one (8).



Eingegangen am 23. August 1966 [Z 313a]

[1] H. Holtschmidt, Angew. Chem. 74, 848 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 632 (1962).

[2] DAS 1193057 (14. Dez. 1962), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Degener, H. Holtschmidt u. H.-G. Schmelzer.

[3] DBP 1167848 (5. Juni 1962), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: E. Degener, H. Holtschmidt u. K. Swincicki.

[4] Die Stellung der Substituenten in Verbindung (6) ist noch nicht eindeutig gesichert.

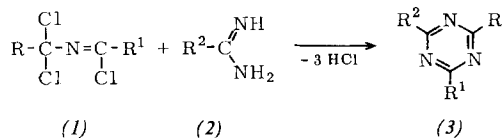
Ringschlußreaktionen mit Polychlor-aza-alkenen

Von Dr. H.-G. Schmelzer, Dr. E. Degener und Dr. H. Holtschmidt

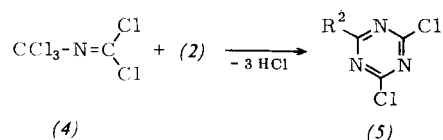
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen

Die durch Hochtemperaturchlorierung^[1] von Aminen erhältlichen Polychlor-aza-alkene (1), die das Strukturelement des 1,1,3-Trichlor-2-azapropens aufweisen, reagieren mit Amidinen (2) oder deren Salzen zu s-Triazinen (3)^[2,3]. Im Sonderfall des Trichlormethyl-isocyaniddichlorids (4) entstehen 2,4-Dichlor-s-triazine (5). Mit *S*-Alkyl-isothioharnstoffen (6) als Amidinkomponente werden durch Thioäthergruppen substituierte s-Triazine (7) gebildet. Guanidine (8) führen zu Amino-s-triazinen (9).

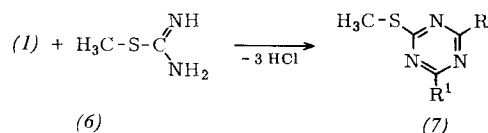
Die Ringschlußreaktionen lassen sich unter den Bedingungen der Schotten-Baumann-Reaktion ausführen. Zur Herstellung der 2,4-Dichlor-s-triazine verwendet man ein Zweiphasensystem, z. B. Methylenchlorid/Wasser, als Reaktionsmedium. Die Reaktion gestattet erstmals die einstufige Darstellung von s-Triazinen mit drei verschiedenen Kohlenwasserstoffresten^[3] und von 2-Chlor-s-triazinen mit zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffresten in 4- und 6-Stellung^[2].



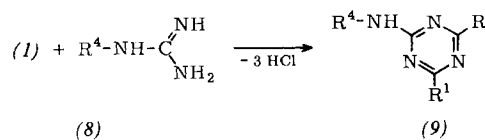
R	R ¹	R ²	(3), Ausb. [%]	(3), Fp [°C]
CCl ₃	Cl	C ₆ H ₅	85	125–126
CCl ₃	CCl ₃	H	51	39,5
CCl ₃	CCl ₃	C ₂ H ₅	73	36
CCl ₃	CCl ₃	3-O ₂ N-C ₆ H ₄	94	103
CCl ₃	CCl ₃	4-CH ₃ -O-C ₆ H ₄	84	144
CCl ₃	CCl ₃	γ -Pyridyl	64	114,5
CCl ₂ =CCl	CCl ₃	CH ₃	74	76–78
C ₆ H ₅	Cl	C ₂ H ₅	80	30–32
C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₅	95	138–139
C ₆ H ₅	Cl	2-Cl-C ₆ H ₄	95	115–116
3-CF ₃ -C ₆ H ₄	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	91	139–139,5
4-Cl-C ₆ H ₄	Cl	CH ₃	95	140–141
3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	95	227,5–228,5
4-Cl-C ₆ H ₄	CCl ₃	C ₂ H ₅	89	82
2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	CCl ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	86	143,5–144,5



R ²	(5), Ausb. [%]	(5), Fp [°C]
CH ₃	83	98–99
n-C ₁₇ H ₃₅	62	32–33,5
C ₆ H ₅	95	118–119
4-Cl-C ₆ H ₄	95	148

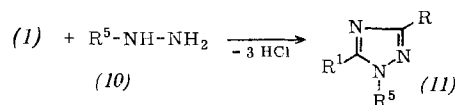



R	R ¹	(7), Ausb. [%]	(7), Fp [°C]
Cl	Cl	85	55–56,5
CCl ₃	CCl ₃	83	69
C ₆ H ₅	Cl	95	90–91
C ₆ H ₅	CCl ₃	66	134
CCl ₃	Cl	85	Kp = 118–120/0,2



$R = C_6H_5, CCl_3; R^1 = CCl_3; R^4 = 4-Cl-C_6H_4$

Mit monosubstituierten Hydrazinen (10) reagieren die Polychlor-aza-alkene (1) zu 1,2,4-Triazolen (11)^[4].



R	R ¹	R ⁵	(11), Ausb. [%]	(11), Fp [°C]
Cl	Cl	C ₆ H ₅	60	97–98
CCl ₃	CCl ₃	C ₆ H ₅	92	154–155
C ₆ H ₅	Cl	C ₆ H ₅ [a]	49	68–70
Cl	Cl	CH ₃	26	26
CCl ₃	CCl ₃	CH ₃	95	125–126,5
Cl	Cl	4-Cl-C ₆ H ₄	66	103–104,5
Cl	Cl		79	148–149,5

[a] Die Stellung der Substituenten ist noch nicht eindeutig gesichert.

Eingegangen am 23. August 1966 [Z 313b]

[1] H. Holtschmidt, Angew. Chem. 74, 848 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 632 (1962); H. Holtschmidt, E. Degener u. H.-G. Schmelzer, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] DAS 1178437 (22. Dez. 1962), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: H.-G. Schmelzer u. E. Degener.

[3] DAS 1200314 (26. Okt. 1963), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: H.-G. Schmelzer, E. Degener, G. Dankert u. H. Holtschmidt.

[4] DAS 1215164 (25. Jan. 1964), Farbenfabriken Bayer AG., Erf.: H.-G. Schmelzer, E. Degener u. H. Holtschmidt.