

106. Christoph Grundmann und Günter Weisse: Über Triazine, II. Mitteil.*): Trimethyltriazin**)

[Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin]

(Eingegangen am 15. Mai 1951)

2.4.6-Trimethyl-1.3.5-triazin, das einfachste Homologe des Cyanurwasserstoffs, wurde durch Reduktion des 2-Methyl-4.6-bis-trichlormethyl-triazins mit Zinkstaub in Methanol bzw. Formamid erhalten.

Abkömmlinge des 1.3.5-Triazins gehören zu den am längsten bekannten heterocyclischen Verbindungen (Cyanursäure, Serullas 1828), deren Konstitution auch schon frühzeitig richtig gedeutet wurde; allein die Darstellung des Stammkörpers, des 1.3.5-Triazins (Cyanurwasserstoff, Kyanidin), ist trotz aller Bemühungen bis jetzt noch nicht gelungen. Selbst einfache Derivate dieses Ringsystems sind kaum bekannt, während die symmetrischen Trisubstitutionsprodukte (Cyanurverbindungen) in großer Zahl dargestellt worden sind und insbesondere Abkömmlinge des Triaminotriazins (Melamin) und des Cyanurchlorids erhebliche technische Bedeutung auf dem Gebiet der Kunststoffe und Farbstoffzwischenprodukte erlangt haben.

Das einfachste bekannte Homologe des Triazins ist das 2.4.6-Triäthyl-1.3.5-triazin (I), das vor geraumer Zeit aus dem 2.4.6-Tris-[α,α -dichloräthyl]-1.3.5-triazin (II) durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkohol zuerst dargestellt wurde¹⁾. Versuche, analog aus dem 2.4.6-Tris-trichlormethyl-1.3.5-triazin (III), oder auf anderen Wegen das 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-triazin (VIII) darzustellen, sind bisher erfolglos geblieben²⁾.

Bei der Synthese von Sulfonamiden hatte der eine von uns (G.) bereits das im Franz. Pat. 851516 der I.G. Farbenindustrie A.G.³⁾ beschriebene Verfahren zur Enthologenierung mittels Zinkstaubs und Formamids auf heterocyclische Chlor-Verbindungen angewandt⁴⁾. Die Übertragung dieser Arbeitsweise auf das Tris-trichlormethyl-triazin (III) führte jedoch nicht zum Trimethyltriazin, sondern in guter Ausbeute zu dem bekannten 2-Amino-4.6-dimethyl-1.3.5-triazin (IV). Bereits N. Tscherven-Iwanoff⁵⁾ hat gezeigt, daß Ammoniak in III sehr leicht unter Abspaltung von Chloroform eine, unter energischeren Bedingungen auch noch eine zweite Trichlormethyl-Gruppe substituiert unter Bildung von 2-Amino-4.6-bis-trichlormethyl-1.3.5-triazin (V) und 2.4-Diamino-6-trichlormethyl-1.3.5-triazin (VI).

Da aus V durch Reduktion mit Zinkstaub in Alkohol ebenfalls IV entsteht, muß man annehmen, daß die erste Trichlormethyl-Gruppe in III so leicht beweglich ist, daß sie – bevor Reduktion eintreten kann – durch NH_2 ersetzt wird. Es liegt im Tris-trichlormethyl-triazin anscheinend eine dem

*) I. Mitteil.: Ch. Grundmann u. E. Beyer, B. 83, 452 [1950].

**) Vorgetragen im Chem. Colloquium der Universität Rostock am 4. 2. 1951.

1) R. Otto u. K. Voigt, Journ. prakt. Chem. [2] 36, 78 [1887]; J. Troeger, Journ. prakt. Chem. [2] 50, 446 [1894].

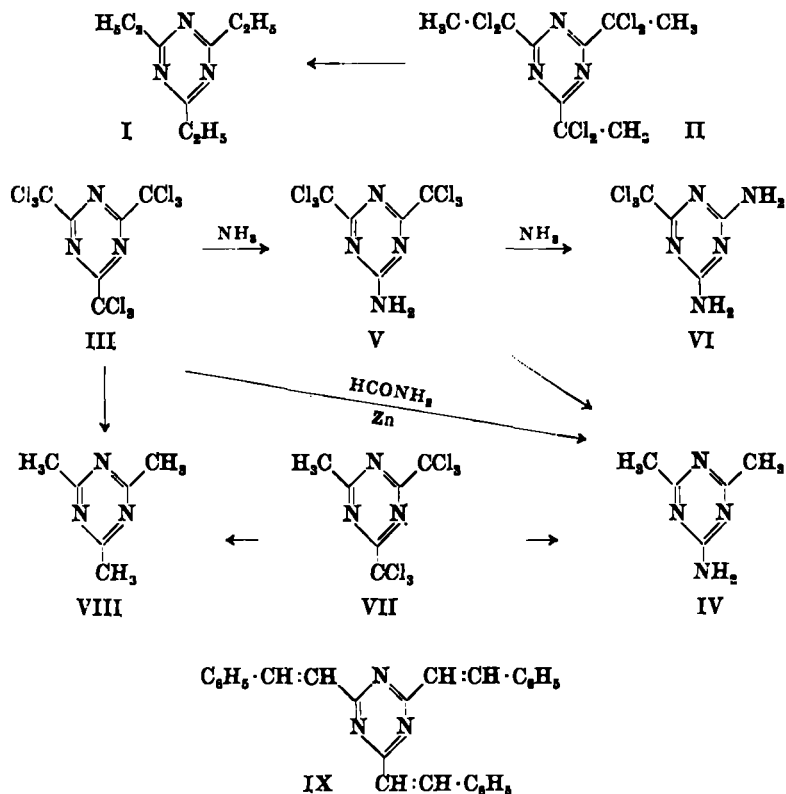
2) P. Klason, Journ. prakt. Chem. [2] 85, 82 [1887]; W. Kolb, Journ. prakt. Chem. [2] 49, 90 [1894]; J. Troeger u. O. Lüning, Journ. prakt. Chem. [2] 69, 347 [1904].

3) C. 1940 II, 1360.

4) Dtsch. Pat.-Anmeld. D 93265 v. 11. 5. 1944 (Deutsche Hydrierwerke A.G.; Erfinder: W. Hentrich, Ch. Grundmann u. W. Kaiser).

5) Journ. prakt. Chem. [2] 46, 142 [1892].

Cyanurchlorid völlig analoge Verbindung vor in bezug auf ihre Fähigkeit, die in 2.4.6-Stellung haftenden Gruppen (CCl_3 bzw. Cl) successive gegen basische Reste auszutauschen.



Da wir den Mißerfolg der Reduktionsversuche mit Tris-trichlormethyl-triazin auf die zu große Beweglichkeit des ersten Trichlormethyl-Restes im Molekül zurückführen mußten, versuchten wir die Reduktion ausgehend vom 2-Methyl-4.6-bis-trichlormethyl-triazin (VII), das durch Mischpolymerisation von Acetonitril mit Trichlor-acetonitril erhältlich ist⁶⁾. In diesem Ausgangsmaterial ist eine Trichlormethyl-Gruppe bereits durch eine Methyl-Gruppe ersetzt, und man kann von den beiden restlichen eine geringere Austauschfähigkeit erwarten.

Mit Zinkstaub-Formamid erhielten wir in der Tat eine wesentlich geringere Menge des Amino-dimethyl-triazins (IV), daneben in einer Ausbeute von etwa 23% d.Th. das gesuchte 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-triazin (VIII). Später fanden wir, daß die Reduktion von VII auch mit Zinkstaub und Methanol allein sogar mit besserer Ausbeute (34% d.Th.) möglich ist. Einmal bekannt

⁶⁾ I.G. Farbenindustrie A.G. (K. Dachlauer) Dtsch. Reichs-Pat. 682391 (C. 1939 II, 4355).

mit den in verschiedener Hinsicht unerwarteten Eigenschaften des Trimethyltriazins, vermochten wir auch seine Bildung, wenn auch nur in Spuren, bei der Reduktion von Tris-trichlormethyl-triazin (III) mit Zinkstaub-Formamid nachzuweisen.

Das Trimethyltriazin besitzt einen sehr starken charakteristischen Geruch, der in starker Konzentration mehr narkotisch ist, bei größerer Verdünnung ausgesprochen an rohes Acetamid erinnert.

Es erscheint uns durchaus möglich, daß sich bei der üblichen Darstellung von Acetamid aus Ammoniumacetat Trimethyltriazin in sehr geringer Menge bildet. Es ist uns jedoch bisher nicht gelungen, das Trimethyltriazin bei dieser Reaktion in Substanz zu isolieren; seine Anwesenheit konnte aber durch verschiedene Reaktionen wahrscheinlich gemacht werden. Der deutlich mäuseartige Geruch, der dem mit Natrium erhältlichen Trimeren des Acetonitrils, dem 2.4-Dimethyl-6-amino-pyrimidin (Kyanmethin) im rohen Zustand anhaftet und der bei der Reinigung völlig verschwindet, deutet u. E. ebenfalls auf die Bildung geringer Mengen Trimethyltriazin bei dieser sonst ganz anders verlaufenden Polymerisation des Acetonitrils.

Salze des Trimethyltriazins mit starken Mineralsäuren sind aus wäßriger Lösung nicht isolierbar. Arbeitet man mit äquivalenten Mengen, so verflüchtigt sich infolge hydrolytischer Spaltung die Base beim Eindunsten restlos; nimmt man einen starken Überschuß an Säure, so tritt Aufspaltung des Triazinrings ein. Aus ätherischer Lösung konnten wir mit Chlorwasserstoff ein Hydrochlorid, $C_6H_9N_3 \cdot 2HCl$, fällen. Mit Pikrinsäure bildet die Base nur ein Monopikrat.

Gegen Alkalien ist das Trimethyltriazin auch in der Siedehitze recht beständig, über Natrium läßt es sich ohne Veränderung destillieren. Dagegen wird es schon durch verdünnte Mineralsäuren, langsam in der Kälte, schnell in der Wärme, zu Essigsäure und Ammoniak aufgespalten.

Mit Benzaldehyd kondensiert sich das Trimethyltriazin glatt i. Ggw. von methanol. Kalilauge zu dem 2.4.6-Tristyryl-1.3.5-triazin (IX).

Von Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird das Triazin leicht angegriffen, die Oxydationsprodukte sind aber möglicherweise ähnlich säureempfindlich wie das Ausgangsmaterial, so daß wir bei üblicher Aufarbeitung durch Extraktion der sauren Lösung bisher nur Oxamidsäure und Essigsäure erhielten. Bemerkenswerterweise ist dagegen das Methyl-bis-trichlormethyl-triazin (VII) gegen Oxydationsmittel außerordentlich beständig; es gelang unter verschiedenen Bedingungen weder mit Kaliumpermanganat noch mit Chromsäure ein Oxydationsprodukt zu erhalten. Mit konz. Salpetersäure trat Hydrolyse ein, wobei nur Trichloracetamid gefaßt werden konnte.

Beschreibung der Versuche⁷⁾

Reduktion von 2.4.6-Tris-trichlormethyl-1.3.5-triazin (III): 11.5 g III wurden in einer Mischung von 50 ccm 96-proz. Alkohol und 25 ccm Formamid warm gelöst und anteilweise 15 g Zinkstaub eingetragen. Als die anfangs heftige Reaktion nach 15 Min. nachließ, wurde noch 2 Stdn. auf dem Wasserbad gekocht. Im Kühler fand sich eine geringe Menge weißes Sublimat, das aus Ammoniumcyanid bestand. Man dekantierte heiß vom unverbrauchten Zink ab und wusch mit $\frac{1}{2} n HCl$ nach. Die alkohol. Lösung wurde soweit als möglich auf dem Wasserbad eingeeengt, der Rückstand mit den sauren Waschwässern aufgenommen, 110 ccm 40-proz. Natronlauge zugefügt und 8mal mit je 50 ccm Äther extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Ab-

⁷⁾ Alle Schmelzpunkte korrigiert.

destillieren des Äthers hinterblieben 1.9 g eines blaß rotgelben kristallinen Produktes, das stark mäuseartig roch und das zum größten Teil aus 2-Amino-4.6-dimethyl-triazin (IV) bestand. Man löste in 10 ccm Wasser und destillierte 7 ccm ab. Das Destillat wurde mit festem Kaliumhydroxyd gesättigt und mit 5 ccm Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung hinterließ beim Verdampfen etwa 20 mg etwas schmierige derbe Prismen von noch unreinem Trimethyltriazin; Schmp. 51° (nach Sintern ab 47°).

Mit Zinkstaub-Methanol allein, auch nach Zugabe von Queck Silber(II)-chlorid, wurden nur eben durch den Geruch nachweisbare Spuren von Trimethyltriazin gebildet; bei Zusatz von Kupfer(II)-acetat wurde in Methanol-Formamid die Bildung von Trimethyltriazin vollständig unterdrückt, dafür erhielten wir 2-Amino-4.6-dimethyl-triazin (IV) in einer Ausbeute von 90% d.Theorie.

Darstellung von 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-triazin (VIII): Eine Lösung von 60 g 2-Methyl-4.6-bis-trichlormethyl-triazin (VII) in 250 ccm warmem Methanol wird mit 125 ccm Formamid versetzt, in dem eine Messerspitze Kupferacetat gelöst ist. Bei gelindem Sieden unter Rückfluß werden 90 g Zinkstaub in kleinen Anteilen eingetragen, so daß sich laufend Wasserstoff entwickelt. Nach beendetem Eintragen des Zinkstaubes wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht und anschließend über eine Kolonne ein Gemisch von Methanol mit Ammoniak und Methylformiat vom Sdp. 40–67° abdestilliert, das bereits Spuren von Trimethyltriazin enthält. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit Wasserdampf destilliert, wobei die Hauptmenge des gebildeten Trimethyltriazins schon in den ersten Anteilen mit übergeht. Das Destillat (180 ccm) wird unter Eiskühlung nach und nach mit Kaliumhydroxyd bis zur Sättigung versetzt; hierbei scheidet sich das Trimethyltriazin in Form eines kristallinen Niederschlages auf der Kalilauge ab. Die Kalilauge färbt sich i. Ggw. von Trimethyltriazin und Ammoniak allmählich tief rot. Man läßt einige Stunden in einer Kältemischung stehen und saugt ab, oder zentrifugiert. Das so gewonnene Trimethyltriazin kann wegen seiner Flüchtigkeit nicht auf Ton oder im Exsiccator getrocknet werden. Von der anhaftenden Kalilauge wird es durch Destillation befreit, wobei man die Fraktion vom Sdp. 100–145° auffängt und in einem Mikro-Exsiccator über Kalium trocknet. Zur weiteren Reinigung wird das Triazin mehrmals destilliert, zum Schluß über Natrium, wobei man die Fraktion vom Sdp.₇₅₀ 154–156° als reines 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-triazin auffängt. Schmp. 55–56°; Ausb. 5.15 g (23% d.Th.).

$C_6H_9N_3$ (123.1) Ber. C 58.51 H 7.37 N 34.12 Gef. C 58.50 H 7.50 N 34.24

Mol.-Gew. 126 (Rast)

Das Trimethyltriazin kristallisiert aus der Schmelze oder aus dem Dampf in sechskantigen Säulen, die an Campher erinnern, bei 56° schmelzen, bei 156°/750 Torr sieden und leicht Wasser anziehen. Im gefilterten UV-Licht des Quecksilberbogens fluorescieren die Kristalle deutlich blau. Die Verbindung ist namentlich i. Ggw. von Wasser äußerst flüchtig; feuchte Präparate sublimieren in geschlossenen Gefäßen bei Raumtemperatur in eisblumenartigen Gebilden oder in centimeterlangen zugespitzten Nadeln. Kleine Mengen verflüchtigen sich an der Luft sehr rasch. Trimethyltriazin ist im Gegensatz zu seinen bekannten Homologen in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, besonders in Wasser; aus den wäßr. Lösungen wird die Verbindung durch Zugabe von festem Natrium- oder Kaliumhydroxyd in fettig glänzenden, wasserhaltigen Blättchen wieder abgeschieden. Sie zeigt das in der Literatur⁵⁾ als „Camphertanz“ beschriebene, für feste Stoffe mit hohem Dampfdruck typische Phänomen.

Die wäßrige Lösung des Trimethyltriazins reagiert sehr schwach basisch; eine 0.1-proz. Lösung zeigt ein p_H von 8.3.

Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wird mit 200 ccm 2*n*HCl versetzt, vom Zink abgenutscht, mit Salzsäure nachgewaschen und die Lösung in der Kälte mit 120 g festem Kaliumhydroxyd versetzt. Man extrahiert zwei Tage im Kutscher-Studel-Apparat mit Äther, wobei 2.4 g 2-Amino-4.6-dimethyl-1.3.5-triazin (IV) erhalten werden. Durch Sublimation i. Vak. gereinigt, schmilzt es bei 171–173°; der Misch-Schmelzpunkt mit einem Literaturpräparat⁵⁾ zeigt keine Erniedrigung.

$C_6H_9N_4$ (124.1) Ber. N 45.14 Gef. N 44.90

⁵⁾ J. Eggert, Lehrbuch d. physik. Chem., 7. Aufl. 1948, S. 371.

Aus 50 g Methyl-bis-trichlormethyl-triazin (VII) werden mit 200 ccm Methanol und 80 g Zinkstaub, jedoch ohne Formamid, in gleicher Weise 6.8 g (34% d.Th.) Trimethyltriazin (VIII) erhalten; Amino-dimethyl-triazin tritt nicht auf.

Trimethyltriazin-hydrochlorid: In eine Lösung von 0.5 g Trimethyltriazin in 20 ccm Äther wird bis zur Beendigung der Ausfällung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet. Die weiße flockige Fällung wird rasch abgesaugt und mit Äther gewaschen. Das Salz zersetzt sich an der Luft unter Chlorwasserstoff-Abgabe. An der Luft verflüchtigt sich eine Probe in kurzer Zeit bis auf Spuren (NH_4Cl ?); unter Äther ist das Salz beständig.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl}$ (196.1) Ber. Cl 36.16 Gef. Cl 35.80

Trimethyltriazin-pikrat: 0.75 g Trimethyltriazin werden in 8 ccm absol. Äthanol gelöst und mit 20 ccm einer kalt gesätt. absol. alkohol. Pikrinsäure-Lösung kurz aufgekocht, nach 2 Tagen das auskristallisierte Pikrat abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, wobei man gut ausgebildete, gelbe, oktaedrische Kristalle erhält; Schmp. 154°.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_6$ (352.3) Ber. C 40.91 H 3.43 N 23.86 Gef. C 40.81 H 3.41 N 23.84

Hydrolyse von Trimethyltriazin: 0.534 g Trimethyltriazin wurden mit 10 ccm 2n HCl 30 Min. unter Rückfluß gekocht, die Mischung auf dem Wasserbad eingedunstet, zur Entfernung der Essigsäure 3mal mit je 20 ccm dest. Wasser eingedampft und bei 100° im Schrank getrocknet, wobei 0.680 g Ammoniumchlorid (97.7% d.Th.) hinterblieben.

0.527 g Trimethyltriazin wurden mit 10 ccm 2n H_2SO_4 30 Min. unter Rückfluß gekocht, die gebildete Essigsäure nach Verdünnen mit 50 ccm Wasser quantitativ abdestilliert, in Anlehnung an die Acetylbestimmung nach Kuhn-Roth⁹⁾ titrimetrisch bestimmt und als Natriumacetat durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert; gef. 0.734 g (95.4% d.Th.) Essigsäure.

Kondensation von Trimethyltriazin mit Benzaldehyd: 1 g Trimethyltriazin und 4 ccm Benzaldehyd werden in 10 ccm Methanol mit 2 ccm 10-proz. methanol. Kalilauge vermischt. Nach 3 Tagen werden die reichlich abgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Methanol und Wasser gewaschen; Ausb. 1.0 g. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Eisessig oder Chloroform wird das in den meisten organ. Lösungsmitteln schwer lösliche 2.4.6-Tristyryl-1.3.5-triazin (IX) in weißen, glänzenden, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 224–226° erhalten.

$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{N}_3$ (387.6) Ber. C 83.66 H 5.46 N 10.84 Gef. C 83.44 H 5.48 N 11.06

107. Gerhard Beck: Notiz über 2-Alkyl(Aryl)-1.3.4-dioxazolone-(5)*)

(Eingegangen aus Wuppertal-Elberfeld am 26. Mai 1951)

Bei der Einwirkung von Phosgen auf Hydroxamsäuren entstehen 2-Alkyl(Aryl)-1.3.4-dioxazolone-(5), die mit Wasser Hydroxamsäuren zurückbilden.

Bei der Einwirkung von Phosgen auf Säurehydrazide $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ erhält man an C^2 alkylierte bzw. arylierte 1.3.4-Oxdiazolone-(5)¹⁾. Wir übertrugen die Reaktion auf Hydroxamsäuren in der Absicht, mit ihrer Hilfe später einmal die Frage der Stereoisomerie der drei bekannten Oxaldihydroxamsäuren in Angriff zu nehmen.

⁹⁾ Vergl. Gattermann-Wieland, Praxis d. organ. Chemikers, 32. Aufl., 1947, S. 78.

^{*}) Gekürzte Fassung des Manuskripts, das in der ursprünglichen, inhaltlich identischen Fassung am 7. November 1950 einging. Die Redaktion

¹⁾ A. Dornow u. K. Bruncken, B. 82, 121 [1949].