

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.

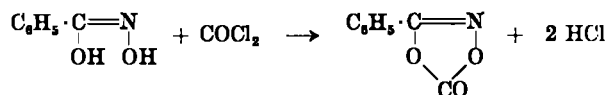
Bei der Einwirkung von Phosgen auf Säurehydrazide $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ erhält man an C^2 alkylierte bzw. arylierte 1.3.4-Oxdiazolone-(5)¹⁾. Wir übertrugen die Reaktion auf Hydroxamsäuren in der Absicht, mit ihrer Hilfe später einmal die Frage der Stereoisomerie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

Leitet man in eine Lösung von Benzhydroxamsäure in siedendem Chlorbenzol Phosgen, so erfolgt Umsetzung nach:



Der Reaktion ist auch die Acethydroxamsäure zugänglich, ebenso auch die Terephthal-dihydroxamsäure.

Die erhaltenen Dioxazolone sind leicht hydrolyisierbar; beim Kochen mit Wasser wird unter Abspaltung von Kohlendioxyd Hydroxamsäure zurückgebildet. In siedendem absolutem Alkohol sind sie beständig; bei Gegenwart von Wasser tritt, kenntlich an dem Auftreten der Eisenchlorid-Reaktion, Zersetzung ein. Säuren verseifen in der Siedehitze zu Hydroxylamin, Kohlendioxyd und der zugrunde liegenden Säure.

Die katalytische Hydrierung der 1.3.4-Dioxazolone-(5) mit Raney-Nickel führt unter Aufnahme von einem Mol. H_2 unter Abspaltung von Kohlendioxyd zu Imidsäuren, die sich sofort in die stabilen Säureamide umlagern.

Beschreibung der Versuche

2-Phenyl-1.3.4-dioxazon-(5): In eine Lösung von Benzhydroxamsäure in siedendem Chlorbenzol leitet man Phosgen ein. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloses Öl, das beim Erkalten zu einer weißen Masse erstarrt. Dieses 2-Phenyl-1.3.4-dioxazon scheidet sich aus Alkohol in langen, glanzlosen Nadelchen aus, die bereits nach einmaligem Umkristallisieren konstant bei 63° schmelzen. Spielend löslich in Chloroform, leicht in Äther und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, völlig unlöslich in Wasser; Ausb. 85% d.Theorie.

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (163.1) Ber. C 58.99 H 3.07 N 8.60

Gef. C 58.74 H 3.02 N 8.79 Mol.-Gew. 158 (Rast)

2-Methyl-1.3.4-dioxazon-(5): In eine Lösung von 50 g Acethydroxamsäure in siedendem Eisessig oder Chlorbenzol leitet man 30 Min. Phosgen ein. Nach Vertreiben des überschüss. Phogens mit Kohlendioxyd wird das Lösungsmittel verdampft.

Die Vakuumdestillation des hinterbliebenen gelblichen Öls liefert das reine 2-Methyl-1.3.4-dioxazon-(5) (Sdp.₃₀ 125–130°), ein schwach gelbliches Öl, das löslich in Alkohol und fast allen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser ist. Bei Destillation unter normalem Druck tritt Zersetzung ein; Ausb. 38% d.Theorie.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ (101.0) Ber. C 35.64 H 2.97 N 13.86 Gef. C 35.20 H 2.71 N 13.41

1.4-Bis-[1.3.4-dioxazon-(5)-yl-(2)]-benzol: Leitet man 3–4 Stdn. Phosgen in eine Suspension von 10 g Terephthal-dihydroxamsäure in 250 ccm siedendem Chlorbenzol ein, so erfolgt langsame Umsetzung. Anschließend leitet man bis zur Vertreibung des überschüss. gelösten Phogens in der Siedehitze Kohlendioxyd ein und saugt die zurückgebliebene, nicht umgesetzte Terephthal-dihydroxamsäure heiß ab. Aus dem Filtrat scheidet sich nach Absieden der Hauptmenge des überschüss. Chlorbenzols (Ölbäd) beim Erkalten das 1.4-Bis-[1.3.4-dioxazon-(5)-yl-(2)]-benzol in farblosen Flocken aus. Nach dem Trocknen auf Ton erhält man die Verbindung als weißes, amorphes Pulver vom Schmp. 220–224° (Teilzersetzung, teilweise auch Sublimation).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2$ (248.1) Ber. C 48.39 H 1.61 N 11.29 Gef. C 48.20 H 1.72 N 11.35.

Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Chlorbenzol, unlöslich in Wasser. Beim Kochen in Wasser tritt allmählich Zersetzung ein und es scheidet sich reinste Terephthal-dihydroxamsäure als weißes, hartes, unlösliches, kristallines Pulver vom Schmp. 232° aus. Man hat über diesen Umweg eine Möglichkeit, die Terephthal-dihydroxamsäure, die infolge ihrer Schwerlöslichkeit nur in mäßigem Reinheitsgrad über ihre Salze zugänglich ist, in reiner Form zu gewinnen.