

ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet bei 50° i. Vak.; Ausb. 7.8 g (87.6 % d. Th.). Nach Umkristallisieren aus der Hülse mit Methanol erhält man grüne Nadeln, Schmp. 253 bis 258°, die in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind.

$C_9H_6ON_2S_2$ (222.3) Ber. N 12.60 Gef. N 12.67

5-[Pyridyl-(3)-methylen]-rhodanin: 3 g *Pyridin-aldehyd-(3)* und 4.1 g *Rhodanin* in 40 ccm Methanol werden mit 10 ccm Eisessig und 5 g wasserfreiem Kaliumacetat 2 Stdn. auf siedendem Wasserbad erhitzt, dann in 300 ccm Wasser gegossen. Nach dem Trocknen bei 50° i. Vak. 5 g (82 % d. Th.), die aus der Hülse mit Methanol umkristallisiert werden. Gelbe Prismen, Schmp. 285–288°.

$C_9H_6ON_2S_2$ (222.3) Ber. N 12.60 Gef. N 12.31

5-[Pyridyl-(4)-methylen]-rhodanin: 3 g *Pyridin-aldehyd-(4)*, 4.1 g *Rhodanin*, 5 g wasserfreies Natriumacetat und 10 ccm Eisessig werden in 40 ccm Methanol 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Ausb. 5.8 g (95 % d. Th.). Wegen der schlechten Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln wird aus sehr viel Butanon umkristallisiert. Schmp. 295–305°, gelbe Kristalle.

$C_9H_6ON_2S_2$ (222.3) Ber. N 12.60 Gef. N 12.51

HEINZ REINHARDT und ERICH SCHIEFER

ÜBER EINIGE DERIVATE DES 2-ÄTHYL-4.6-DIPHENYL-1.3.5-TRIAZINS

Aus der Kunststoffabteilung des Battelle-Institutes e. V., Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 8. August 1957)

Aus dem 2-Äthyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin wurden die Monochlor- und Monobromäthyl- sowie die Dichlor- und Dibromäthylverbindung hergestellt. Die Äthylverbindung wurde durch thermische Zersetzung in das 2-Vinyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin übergeführt. Die Vinylverbindung wurde durch Peroxyde zu einer hochmolekularen Verbindung polymerisiert.

Die Trimerisierung von Nitrilen zu symmetrischen Triazinen ist schon längere Zeit bekannt. Es stehen dafür eine Reihe von Verfahren zur Verfügung, die je nach verwendeten Ausgangsnitrilen zu mehr oder weniger guten Ausbeuten führen. Am schwersten sind im allgemeinen Nitrile der Trimerisation zugänglich, die in α -Stellung zur CN-Gruppe Wasserstoff enthalten¹⁾. Aromatische Nitrile trimerisieren am leichtesten in Chlorsulfonsäure²⁾. Trichloracetonitril läßt sich leicht in Gegenwart von Salzsäure trimerisieren³⁾.

¹⁾ CH. GRUNDMANN und Mitarbb., *Liebigs Ann. Chem.* **577**, 77 [1952].

²⁾ A. H. COOK und D. G. JONES, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 278 [1941].

³⁾ E. T. McBEE, *Ind. Engng. Chem., ind. Edit.* **39**, 391 [1947]; s. auch Dtsch. Reichs-Pat. 699 493 und N. TSCHERVERN-IWANOFF, *J. prakt. Chem.* **46**, 142 [1892]; T. R. NORTON, *Amer. Pat.* 2 525 714; C. 1951 II, 1966.

Zur Herstellung gemischt substituierter symmetrischer Triazine erwies sich das etwas modifizierte Verfahren von KRAFFT und VON HANSEN⁴⁾ am günstigsten. Bei dieser Reaktion werden zwei Moll. Benzonitril mit einem Mol. eines aliphatischen Säurechlorids in Gegenwart von Ammoniumchlorid und Aluminiumchlorid zum Triazin umgesetzt.

Aus dem so mit Propionylchlorid erhaltenen 2-Äthyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin stellten wir durch Chlorierung und Bromierung in der Schmelze oder in Tetrachlorkohlenstofflösung die folgenden 4.6-Diphenyl-1.3.5-triazine her:

2-Chloräthyl-, 2-Bromäthyl-, 2-[α,β -Dichlor-äthyl]- und 2-[α,β -Dibrom-äthyl]-.

Die Verbindungen sind bis auf die Dibromverbindung luftbeständig. Letztere neigt infolge geringer Brom-Abspaltung langsam zu einer leichten Gelbfärbung. Am günstigsten bezüglich Ausbeute und Vermeidung von Nebenreaktionen erwiesen sich bei der Chlorierung und Bromierung Temperaturen zwischen 100 und 120°.

Bei höheren Reaktionstemperaturen erhielten wir dunkle Reaktionsprodukte ohne einheitlichen Schmelzpunkt und von schlechter Löslichkeit. Die Monohalogenverbindungen erhielten wir ohne besondere Schwierigkeit durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen an Chlor und Äthylverbindung, während bei der Herstellung der Dihalogenverbindungen gewöhnlich ein geringer Überschuß an Halogen eingesetzt wurde.

Während die Monohalogenverbindungen bei der Pyrolyse zwischen 350 und 700° im elektrischen Ofen in Gegenwart von Kontakten im Stickstoffstrom nur wenig Halogenwasserstoff abspalteten, zum Teil unverändert zurückerhalten wurden oder verharzten und die Dihalogenverbindungen beim Erhitzen mit Mg und Zink undefinierte und verharzte Produkte ergaben, führte die thermische Zersetzung des 2-Äthyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazins zwischen 450 und 700° in mäßiger Ausbeute zur entsprechenden Vinylverbindung.

Das 2-Vinyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin kann man in Lösung in Gegenwart eines Peroxydes polymerisieren. Das Polymerisat war in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht mehr löslich, löste sich aber zum Teil in Dimethylformamid. Beim Erwärmen über 175° wurde es gelb und braun und zersetzte sich langsam ohne zu schmelzen. Die Vinylverbindung kann mit Styrol und Methacrylsäure-methylester mischpolymerisiert werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Äthyl-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin: Zu 100 g (0.972 Mol) auf 0° abgekühltem Benzonitril wurden nach und nach 50 g (0.54 Mol) Propionylchlorid, 30 g (0.56 Mol) Ammoniumchlorid und 50 g Aluminiumchlorid hinzugegeben. Die Mischung wurde nach mehrmaligem Umrühren 1 Stde. bei 0° belassen und dann langsam innerhalb von 10 bis 12 Stdn. auf 70 bis 75° erwärmt. Nach Abkühlung wurde in Eiswasser gegossen und mehrmals mit Äther extrahiert. Nach Abdestillieren des Äthers wurde das Reaktionsprodukt durch fraktionierte Destillation vom überschüss. Benzonitril befreit. Sdp.₁₅ 233–234°. Nach Umkristallisation aus Äthanol schmilzt das Triazin bei 66–67°. Ausb. 12 % d. Th.

C₁₇H₁₅N₃ (261.2) Ber. C 78.14 H 5.79 N 16.08 Gef. C 78.14 H 5.85 N 16.28

⁴⁾ F. KRAFFT und A. VON HANSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 803 [1889]; P. EITNER und F. KRAFFT, ebenda **25**, 2263 [1892].

2-Chloräthyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin: In die Schmelze von 130 g *2-Äthyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin* wurde bei 100 bis 120° solange *Chlor* eingeleitet, bis die Gewichtszunahme 17.5 g betrug. Das Reaktionsprodukt stellte, aus Alkohol umkristallisiert, lange, weiße Nadeln dar. Schmp. 103–104°; Ausb. quantitativ.

$C_{17}H_{14}N_3Cl$ (295.8) Ber. C 69.03 H 4.77 Cl 11.99 Gef. C 69.08 H 4.73 Cl 12.30

[α,β -Dichlor-äthyl]-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin: In 26 g *Äthyl-diphenyl-triazin* wurden bei 140 bis 150° *Chlor* bis zu einer Gewichtszunahme von 7.5 g eingeleitet. Das nach dem Abkühlen erstarrte Dichlorprodukt wurde aus Dimethylformamid in kleinen weißen Nadeln erhalten. Schmp. 137–138°. Ausb. quantitativ.

$C_{17}H_{13}N_3Cl_2$ (330.2) Ber. C 61.85 H 3.97 Cl 21.42 Gef. C 61.82 H 3.86 Cl 21.23

2-Bromäthyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin: Zu 26 g *Äthyl-diphenyl-triazin* gab man bei 110 bis 120° tropfenweise 16 g *Brom* und beließ das Gemisch 1 Stde. bei dieser Temperatur. Das Rohprodukt erstarrte nach dem Abkühlen. Weiße Nadeln (aus Alkohol), Schmp. 109–110°; Ausb. quantitativ.

$C_{17}H_{14}N_3Br$ (340.2) Ber. C 60.01 H 4.14 Br 23.51 Gef. C 60.12 H 4.32 Br 23.20

2-[α,β -Dibrom-äthyl]-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin: Zu einer Lösung von 130 g *Äthyl-diphenyl-triazin* in 500 ccm Tetrachlorkohlenstoff ließ man innerhalb von 4 Stdn. 160 g *Brom* in 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Rückflußerhitzen zutropfen, erwärmte das Reaktionsgemisch noch weitere 2 Stdn. unter Rückfluß und destillierte das Lösungsmittel ab. Blaßgelbe Nadelchen (aus Dimethylformamid), die mit der Zeit ein wenig nachdunkeln. Schmp. 162–164°. Ausb. 95 % d. Th.

$C_{17}H_{13}N_3Br_2$ (419.1) Ber. C 48.71 H 3.13 Br 38.14 Gef. C 49.00 H 3.25 Br 38.10

2-Vinyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin: Ein Pyrolyserohr aus Kupfer wurde mit dem unten beschriebenen körnigen Katalysator gefüllt, auf 450° erhitzt und dann innerhalb von 6 Stdn. 20 g *2-Äthyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin* durch Destillation im Stickstoffstrom hindurchgeleitet. Der Stickstoffstrom wurde immer so eingestellt, daß ein Druck von 300–400 Torr in der Apparatur herrschte. Die in einem mit Watte gefüllten Turm und in zwei nachfolgenden, auf –70° gehaltenen Kühlfallen abgeschiedenen festen Produkte wurden vereinigt und aus Alkohol umkristallisiert: Feine weiße Nadelchen, Schmp. 81–83°; Ausb. 9 % d. Th.

$C_{17}H_{13}N_3$ (259.2) Ber. C 78.74 H 5.05 Gef. C 78.71 H 5.21

Das Infrarotspektrum der Substanz zeigt die Vinylbande bei 6.1 μ ; diese ist in der polymerisierten Vinylverbindung nicht mehr vorhanden.

Katalysator: 50 g gekörnter Bimsstein wurden mit einer Mischung aus 50 g Cer(IV)-oxyd, 5 g Wasserglas und 100 ccm Wasser verrührt und über 12 Stdn. bei 150° getrocknet.

Polymerisation: Das Vinyltriazin ließ sich nach bekannten Methoden mit Peroxyden in reiner Form oder in Lösung durch Erwärmen polymerisieren. Das Polymerisat war in den bekannten Lösungsmitteln nicht oder nur schwer löslich. Beim Erhitzen zersetzte sich das Polymere bei Temperaturen über 175° langsam und verfärbte sich bräunlich. Ausb. 95% d. Th.