

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität
Erlangen

Zur Kenntnis des Phenacylhydrazins

Von M. Busch und Karl Hugo Küspert

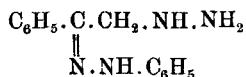
(Eingegangen am 10. Januar 1936)

In der früheren Abhandlung über Phenacylhydrazin¹⁾ konnte an Hand einiger Versuche bereits gezeigt werden, daß die von dem Hydrazinoketon zu erwartende Reaktionsfähigkeit vollauf zur Geltung kommt, allerdings sich auch insofern unliebsam bemerkbar macht, als die Verbindung ziemlich labiler Natur ist. Inzwischen hat sich aber ergeben, daß die Hydrazinbase in trocknem, reinem Zustand längere Zeit unverändert aufbewahrt werden kann, nur in Lösung ist sie sehr unbeständig. Unter Berücksichtigung dieses Verhaltens konnten wir die durch die beiden reaktiven Gruppen des Hydrazinoketons gewiesenen Kondensationen verwirklichen.

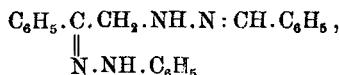
Die Hydrazingruppe reagiert mit Carbonylverbindungen in schwach saurem Medium unter Wärmeentbindung. Die aromatischen Aldehyde ergeben dabei gut krystallisierende, beständige Hydrazone, während die niederen aliphatischen Aldehyde und Ketone dickflüssige Öle lieferten. Ein Versuch mit Traubenzucker führte zu einem negativen Ergebnis, das nach dem oben Gesagten nicht wundernehmen kann, da die Kondensation der Glucose mit Hydrazinen bekanntlich ziemlich träge verläuft. Erwärmen, insbesondere in Gegenwart von Wasserstoffion, bewirkt aber alsbaldigen Zerfall des Hydrazinoketons.

Die Carbonylgruppe des Phenacylhydrazins vereinigt sich mit Hydrazinen in normalem Kondensationsprozeß. Das Phenylhydrazon

¹⁾ M. Busch u. W. Foerst, dies. Journ. 119, 287 (1928).



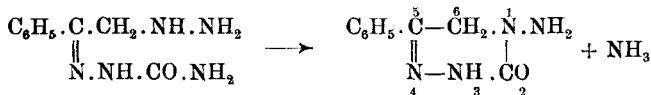
fällt dabei, wie schon früher (a. a. O.) gefunden wurde, ölig an, doch haben wir jetzt dessen Acetat in reiner Form isolieren können, ebenso das durch Kondensation mit Benzaldehyd resultierende Doppelhydrazon



das anderseits auch aus dem Benzalphenacylhydrazon und Phenylhydrazin gewonnen werden kann. Letztere Kondensation vollzieht sich in essigsaurer alkoholischer Lösung sehr schnell, wobei das schwer lösliche Dihydrazon sofort auskristallisiert, jedoch war das Ergebnis insofern ungünstig, als die Ausbeute nur etwa die Hälfte der berechneten betrug. Da im Filtrat vom Doppelhydrazon eine erhebliche Menge Benzalphenylhydrazon sich vorfand, war die Erklärung für den Mißerfolg gegeben: Phenacylhydrazin wird aus seiner Verbindung mit Benzaldehyd durch Phenylhydrazin zum Teil verdrängt und zerfällt alsbald in der Lösung. Dieser Vorgang, der auf der loseren Bindung des Phenacylhydrazins in den Hydrazonen hindeutet, gestaltet sich zur Hauptreaktion, wenn Semicarbazidhydrochlorid mit Benzalphenacylhydrazon zusammengebracht wird; es entsteht Benzalsemicarbazon.

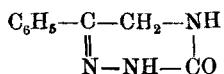
Das Semicarbazon des Phenacylhydrazins läßt sich dagegen aus Phenacylhydrazin und Semicarbazidhydrochlorid ohne Schwierigkeit gewinnen; es fällt dabei als salzaures Salz an. Will man aus letzterem die Base in Freiheit setzen, so macht sich bei der Berührung mit Alkali sofort die Abspaltung von Ammoniak bemerkbar, indem Verseifung zur entsprechenden Carbazinsäure erfolgt, während beim Erwärmen der alkalischen Lösung Ringkondensation zum

1-Amino-2-oxo-5-phenyl-tetrahydro-1,3,4-triazin-



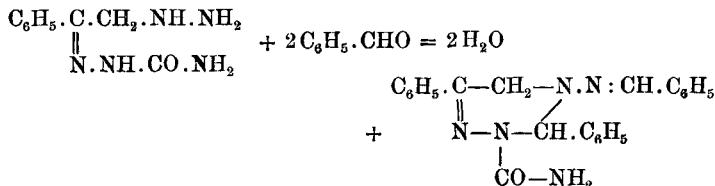
stattfindet. Das Aminotriazin besitzt ziemlich stark basische Natur; seine Aminogruppe zeigt die Reaktionsfähigkeit eines

as. sek. Hydrazins und vereinigt sich mit Benzaldehyd unter Wärmeabgabe zur Benzalverbindung. Salpetrige Säure bewirkt Entamidierung; das entstandene Triazin

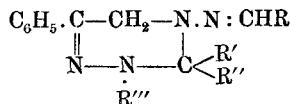


erfährt aber unter der Einwirkung überschüssiger salpetriger Säure wegen der der Imidgruppe benachbarten Carbonylgruppe keine Nitrosierung, wie dies beim Amino-diphenyl-tetrahydrotriazin (vgl. S. 276) der Fall ist.

Die Neigung zur Bildung des Triazinringes kommt weiterhin bei der Einwirkung von Aldehyden auf das Semicarbazon zum Ausdruck, wobei letzteres gleich 2 Mol. Aldehyd aufnimmt; so erhielten wir mit Benzaldehyd das 1-Benzalamino-2,5-diphenyl-tetrahydrotriazin-3-carbonamid,

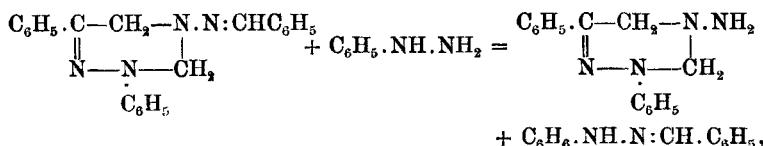


In analoger Weise vermag das Phenylhydrazone des Benzalphenacylhydrazins mit aliphatischen und aromatischen Aldehyden, sowie mit Ketonen Ringkondensationen einzugehen, so daß auf diesem Wege Triazine der allgemeinen Form

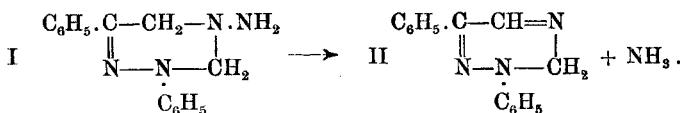


(wo R' auch H bedeuten kann) zugänglich sind.

Von den Triazinen zeichnen sich die aus dem Doppelhydrazone mit den niederen aliphatischen Aldehyden sich ergebenden Derivate durch größere Beständigkeit gegenüber den aus aromatischen Aldehyden resultierenden aus, d. h. der aliphatische Aldehydrest erscheint fester im Ring gebunden. Z. B. läßt sich dem mittels Formaldehyd gewonnenen Benzalaminotriazin mit Phenylhydrazin der Benzaldehyd als Benzalphenylhydrazone entziehen und so das entsprechende Amino-triazin gewinnen:



während die aus Doppelhydrazon und Benzaldehyd aufgebaute Triazinmolekel aufgespalten wird, d. h. der an der Ringbildung beteiligte Aldehyd wird in diesem Falle vom Phenylhydrazin herausgenommen und das Doppelhydrazon zurückgebildet. Das Aminotriazin zeigt insofern ein sehr bemerkenswertes Verhalten, als es unter der Einwirkung von Salzsäure leicht die Aminogruppe verliert; sie wird in Form von Ammoniak abgespalten und das entamidierte Triazin fällt als intensiv rotes Hydrochlorid an, dessen Base gelb erscheint. Der Vorgang ist folgendermaßen zu formulieren:



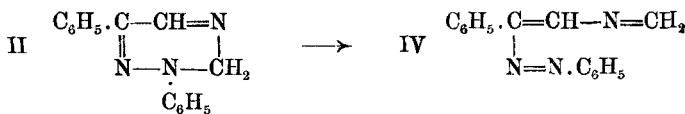
Der analoge Prozeß vollzieht sich bei den Benzalamino-triazinen (vgl. oben) hier unter Abspaltung von Benzaldehyd und Ammoniak. Die hier zum Ausdruck kommende, lockere Bindung der N-Aminogruppe ist bemerkenswert angesichts der Beständigkeit anderer N-Amino-heterocyclen und der as. sek. Hydrazine; sie ist in vorliegendem Falle offenbar bedingt durch die leicht erfolgende Dehydrierung der Tetrahydrotriazine und die dadurch ermöglichte Abspaltung der Aminogruppe in Form von Ammoniak.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig nimmt das Diphenyldihydrotriazin (II) 1 Mol. Wasserstoff auf und geht in die farblose Tetrahydrobase (III) über, die andererseits auch bei der Reduktion des 1-Nitroso-diphenyl-tetrahydrotriazin anfällt:

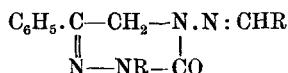


Es mag zunächst auffallen, daß bei den Dihydrotriazinen (nach II) die Lichtabsorption in den sichtbaren Teil des Spektrums gerückt ist; man könnte deshalb annehmen, daß unter

Ringöffnung eine intramolekulare Umlagerung zu einer Azo-verbindung erfolgt:



Abgesehen von der Formulierung als Azo-verbindung ließe sich für diese Auffassung ins Feld führen, daß der wesentlich beständigere Ring der Amino-ketotriazine



unter der Einwirkung von Salzsäure die N-Aminogruppe nicht abgibt, d. h. gefärbte Salze nicht entstehen. Demgegenüber ist aber zu bedenken:

1. Ist zum mindesten unwahrscheinlich, daß bei der Reduktion einer Azo-verbindung nach IV Ringschluß zum Tetrahydro-triazin III erfolgt, während der Übergang von II in III ohne weiteres zu erwarten ist. Auch dürfte die Alkylidenverbindung IV in siedender Mineralsäure nicht beständig sein.

2. Sind bei ähnlich gebauten Stickstoffkohlenstoffringen häufig farbige Verbindungen beobachtet worden, so z. B. bei anderen Dihydro-triazinen¹⁾, bei Dihydro-pyrazinen²⁾ und -chinoxalinen³⁾, insbesondere Dihydrochinoxaline treten gleich unseren Verbindungen in gelben Basen und roten Salzen auf. In II werden die konjugierten C=N-Bindungen als Chromophor fungieren.

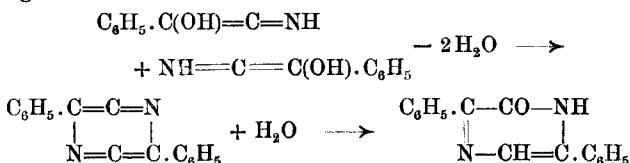
Die Tatsache, daß Phenacylhydrazin wie die N-Amino-triazine unter der Einwirkung von Säuren die Aminogruppe so leicht als Ammoniak abgeben, läßt die von Busch und Foerst a. a. O. behandelte Umwandlung des Phenacylhydrazins in 2,3-Diphenyl-3-oxo-dihydropyrazin in einem anderen Licht erscheinen. Angesichts der weiteren Beobachtung, daß Phenacylhydrazin mit Acetophenon nicht oder jedenfalls nur unter besonderen Bedingungen zur Kondensation gebracht werden kann, ist kaum mehr anzunehmen, daß bei der

¹⁾ Wolff u. Lindenhayn, Ber. 36, 4128 (1903).

²⁾ Meyer-Jacobsen, Lehrbuch 2. Bd., 3. Teil, S. 1370ff.

³⁾ O. Fischer u. M. Busch, Ber. 24, 719, 1870, 2679 (1891).

Bildung des genannten Pyrazins primär eine Kondensation zwischen 2 Mol. Phenacylhydrazins stattfindet und dann in der früher gedachten Weise Ringverengerung unter Austritt von Ammoniak erfolgt. Es erscheint heute viel plausibler, daß Phenacylhydrazin intermediär unter dem Verlust von Ammoniak Phenylglyoxalimid bildet und dann 2 Mol. des jedenfalls sehr labilen Imids sich in der tautomeren Form zum Pyrazin vereinigen:



Die Synthesen des Pyrazins aus ω -Dibromacetophenon¹⁾ oder Phenylglyoxal²⁾ mit Ammoniak dürften ebenfalls über das Aldimid verlaufen.

Versuche

Bezüglich der Darstellung des Phenacylhydrazins sei auf die frühere Vorschrift³⁾ verwiesen. Da die Haltbarkeit der Base wesentlich von ihrer Reinheit abhängig, Umkristallisieren aber nicht angängig ist, so muß das Ausgangsmaterial — Bromacetophenon und Hydrazinhydrat — in reinstem Zustand zur Verwendung kommen, auch das Hydrazinhydrat möglichst wasserfrei sein. Letzteres soll zur gekühlten absolut alkoholischen Lösung des Bromids fließen, bevor dieses auszukristallisieren beginnt; die Gegenwart des Bromids macht sich bezüglich der Haltbarkeit des Phenacylhydrazins besonders unliebsam bemerkbar. Das mit gekühltem Alkohol und Äther gewaschene Hydrazinoketon ist in trocknem Zustand vor Licht geschützt bei 0° (Eisschrank) viele Tage lang haltbar. Eine leichte Gelbfärbung der Substanz zeigt beginnende Zersetzung an, die besonders im Tageslicht bald einsetzt. Bei -10° war eine Probe nach 3 Wochen kaum verändert.

¹⁾ Engler u. Hassenkamp, Ber. 18, 2243 (1885).

²⁾ Müller u. v. Pechmann, Ber. 22, 2559 (1889); sowie Pinner, Ber. 35, 4131 (1902).

³⁾ Dies. Journ. [2] 119, 290 (1928).

Benzal-phenacylhydrazon,
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$

1 g Phenacylhydrazin wird in 8 ccm Alkohol suspendiert, unter Durchschütteln 0,75 g Benzaldehyd zugetropft und zur Beschleunigung der Kondensation noch 1 Tropfen Eisessig hinzugegeben. Dabei geht das Hydrazin bald in Lösung, während nunmehr das Hydrazon zur Abscheidung kommt. Aus konz. Lösung in Benzol fällt es in farblosen Prismen an. Schmp. 94°. Ausbeute 80—90% der berechneten. Aus Alkohol krystallisiert die Substanz in Blättchen. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol und Äther, kaum löslich in Petroläther.

0,1135 g Subst.: 12,1 ccm N (19°, 733 mm).

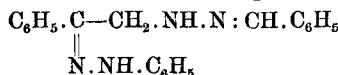
$C_{15}H_{14}ON_2$ Ber. N 11,77 Gef. N 12,00

Die Acetylverbindung entsteht, wenn man das Benzal-phenacylhydrazon in Acetanhydrid löst; sie krystallisiert aus Alkohol in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 163°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

8,30 mg Subst.: 0,718 ccm N (22°, 742 mm).

$C_{17}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,0 Gef. N 9,8

Phenylhydrazon des Benzal-phenacylhydrazon,

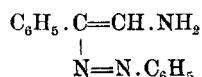


7 g Benzal-phenacylhydrazon werden in 90 ccm Alkohol und 10 ccm Chloroform bis zur Lösung erwärmt; sobald beim Erkalten die Krystallisation des Hydrazons einsetzt, lässt man 3,5 g Phenylhydrazin, in dem gleichen Volumen Alkohol und $\frac{1}{2}$ ccm Eisessig gelöst, langsam einfließen. Beim Erkalten schießt das Kondensationsprodukt in Nadelchen an. Ausbeute nur 50—60% der berechneten. Aus Benzol erhält man das Dihydrazon in feinen, verfilzten Nadelchen, die bei 187° sintern und bei 190° unter Gasentwicklung schmelzen. Löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in Petroläther. Aus der ursprünglichen Reaktionsflüssigkeit ließ sich beim Verdunsten des Chloroforms neben etwas Dihydrazon noch Benzal-phenylhydrazon isolieren.

0,0493 g Subst.: 7,5 ccm N (19,5°, 737 mm).

 $C_{21}H_{20}N_4$ Ber. N 17,08 Gef. N 17,2

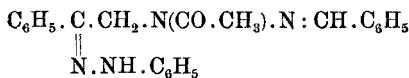
Das Doppelhydrazon wird von alkoholischer Salzsäure beim Erwärmen auf etwa 50° mit intensiv roter Farbe aufgenommen. Das Reaktionsprodukt konnte jedoch wegen seiner Unbeständigkeit nicht in reiner Form isoliert werden. Da in der Reaktionsflüssigkeit Benzaldehyd und Ammoniak sich vorhanden, so dürfte hier ein ähnlicher Prozeß wie unter gleichen Bedingungen bei den N-Aminotriazinen (vgl. die Einleitung) stattfinden. Das leicht vergängliche rote Salz würde dann der Azoverbindung



angehören.

Die Acetylverbindung erhält man bei gelindem Erwärmen des Dihydrazons mit Acetanhydrid. Derbe Krystalle vom Schmp. 191°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Benzol, von dem es etwas leichter aufgenommen wird.

Aus der Mutterlauge vorstehender Acetylverbindung läßt sich noch das Acetyl-benzalphenacylhydrazon isolieren, das durch Abspaltung von Phenylhydrazin aus vorstehender Acetylverbindung entstanden ist, für welch letztere damit folgende Konstitution

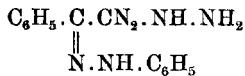


sich ergibt.

8,03 g Subst.: 1,072 ccm N (19°, 748 mm).

 $C_{23}H_{22}ON_4$ Ber. N 15,14 Gef. N 15,36

Phenylhydrazon des Phenacylhydrazins,



Es war bisher nicht gelungen, aus Phenacylhydrazin und Hydrazinen die entsprechenden Hydrone zu gewinnen. Nach folgendem Verfahren kann man jedoch das Acetat des Phenylhydrazons in reiner Form isolieren, das gleich der Base sich zu weiteren Kondensationen verwenden läßt. 3 g Phenacyl-

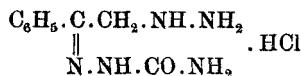
hydrazin werden in etwa 5 ccm Chloroform fein suspendiert, die Flüssigkeit auf 0° abgekühlt und nun 2,4 g Phenylhydrazin (10% Überschuß) sowie unter Durchschütteln 2 ccm Eisessig hinzugefügt, wobei klare Lösung erfolgt. Nachdem die Flüssigkeit nunmehr auf -5° abgekühlt ist, schüttelt man wiederholt mit Petroläther durch, worauf das Hydrazonacetat bald breiartig zur Abscheidung kommt. Das Salz wird mit Petroläther gewaschen und aus Benzol umkristallisiert; man erhält es so in feinen, verfilzten, farblosen Nadeln. Ausbeute 3—4 g. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, auch löslich in warmem Benzol, in kaltem sehr schwer, fast unlöslich in Petroläther. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 103°; beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bleibt unter Abgabe von Essigsäure und Ammoniak ein braunes Harz zurück, aus dem kein krystallines Produkt zu isolieren war; nur Anilin konnte mittels Chlorkalkprobe nachgewiesen werden. Gegen wäßrige Mineralsäure ist das Acetat sehr empfindlich; in alkoholischer Salzsäure machte sich der Zerfall durch Abspaltung von Ammoniak bzw. Salmiak bemerkbar.

Einer Stickstoffbestimmung zufolge enthält das Salz 2 Mol. Essigsäure.

6,012 mg Subst.: 0,830 ccm N (17°, 732 mm).

$(C_{14}H_{16}N_4)_2CH_3 \cdot COOH$ Ber. N 15,56 Gef. N 15,65

Phenacylhydrazin-semicarbazone,



In eine Suspension von 1,5 g Phenacylhydrazin in 25 ccm Alkohol gießt man eine Lösung von 1,2 g Semicarbazid-hydrochlorid in 5 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol und schüttelt gut durch; alsbald setzt die Abscheidung des entstandenen Semicarbazone-hydrochlorids ein. Das mit Alkohol und Äther gewaschene Produkt wog 1,7 g.

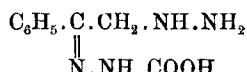
Das Salz ist schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Wasser. Beim Erwärmen in verdünntem Alkohol oder Wasser färbt sich die Flüssigkeit gelb, und beim Erkalten fällt aus der Lösung ein gelbes amorphes Produkt aus. Da Umkristallisieren ohne partielle Zersetzung nicht möglich, wurde

das Rohprodukt analysiert, das sich als reines Monohydrochlorid des Semicarbazons erwies.

5,43 mg Subst.: 1,352 ccm N (23°, 748 mm). — 0,1052 g Subst.: 0,0630 g AgCl.

C₉H₁₄ON₅Cl Ber. N 28,75 Cl 14,58 Gef. N 28,3 Cl 14,8

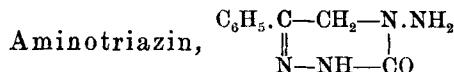
Übergießt man das Phenacylhydrazin-semicarbazone-hydrochlorid mit Lauge, so geht es unter vorübergehender Dunkelfärbung langsam in Lösung; beim Ansäuern mit Salzsäure fällt aus der bräunlich gelben Flüssigkeit die Carbazinsäure



als farbloser, krystalliner Niederschlag aus. Diese Säure ist in den gebräuchlichen Solventien fast unlöslich. Zur Reinigung wurde sie in Alkohol durch Zugabe der eben genügenden Menge Ammoniak gelöst und die nunmehr erwärmte Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert; dabei krystallisiert die Carbazinsäure in winzigen Nadelbüscheln aus, die gegen 200° zu sintern beginnen und dann unter Blasenwerken schmelzen. Die Verbindung zeigte neben sauren auch basische Eigenschaften; sie löst sich in konz. Salzsäure.

3,84 mg Subst.: 0,940 ccm N (21°, 732 mm).

C₉H₁₄O₂N₄ Ber. N 26,92 Gef. N 26,82



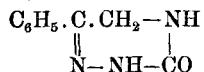
Läßt man die alkalische Lösung des Phenacylhydrazin-semicarbazons längere Zeit stehen, so scheidet sich das oben bezeichnete Triazin in bräunlichen Krystalldrusen ab. Zur Darstellung der Verbindung erwärmt man das Semicarbazone mit Kalilauge (auf 1 g etwa 10 ccm n-Lauge) auf dem Wasserbad; innerhalb weniger Minuten beginnt dann das Triazin in blättrigen Krystallen auszufallen. Beim Umkristallisieren aus Alkohol werden farblose Blättchen erhalten. Schmp. 200°. Löslich in siedendem Alkohol, schwer in Benzol und Äther, auch löslich in siedendem Wasser, aus dem die Substanz in Nadeln zur Abscheidung kommt. Aus verdünnter Salzsäure erhält man ein Salz vom Schmp. 180°.

4,163 mg Subst.: 1,127 ccm N (29°, 736 mm).

C₉H₁₀ON₄ Ber. N 29,5 Gef. N 29,6

Einwirkung von salpetriger Säure: Tropft man zur Lösung des Aminotriazins in 50-prozent. Essigsäure unter Kühlung die wäßrige Lösung von Natriumnitrat (2 Mol.), so kommt unter Aufschäumen der Flüssigkeit das Reaktionsprodukt alsbald in farblosen, blättrigen Krystallen zur Abscheidung. Aus konz. alkoholischer Lösung krystallisiert die Substanz in wasserhellen, schön ausgebildeten langen Nadeln, die bei 224° zu erweichen beginnen und bei 228° ohne Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol, auch löslich in siedendem Wasser. Die Verbindung zeigt schwach saure und basische Eigenschaften; sie gibt die Liebermannsche Reaktion nicht. Der Stickstoffgehalt entspricht dem

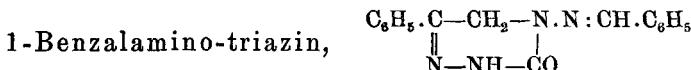
Oxo-phenyl-tetrahydrotriazin,



4,84, 3,91 mg Subst.: 1,05, 0,85 ccm N (16°, 732 mm).

C₉H₉ON₃ Ber. N 24,0 Gef. N 24,18, 24,24

Übergießt man das Aminotriazin mit Benzaldehyd oder mit einer schwach essigsauren alkoholischen Lösung des Aldehyds, so erfolgt ohne Wärmezufuhr alsbald Kondensation zum



Das Produkt ist leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol, Benzol und Äther. Aus Pyridin-Alkohol kommen derbe Prismen zur Abscheidung, die 1 Mol. Krystallalkohol enthalten und an der Luft bei längerem Liegen verwittern. Schmp. 203°.

6,95 mg Subst.: 1,058 ccm N (16°, 742 mm).

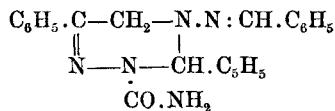
C₁₆H₁₄N₄O · C₂H₆O Ber. N 17,28 Gef. N 17,55

Eine im Toluolbad bis zur Gewichtskonstanz erhitzte Probe zeigte folgenden N-Gehalt:

1,928 mg Subst.: 0,349 ccm N (20,5°, 726 mm).

C₁₆H₁₄N₄O Ber. N 20,14 Gef. N 20,11

1-Benzalamino-2,5-diphenyl-tetrahydrotriazin-
3-carbonsäureamid,

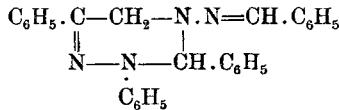


aus salzsaurem Phenacylhydrazin-semicarbazid und Benzaldehyd. Man läßt die Lösung der Komponenten in 80-prozent. Alkohol über Nacht stehen oder erwärmt einige Zeit auf 40—50°. Das in Alkohol schwer lösliche Kondensationsprodukt kry stallisiert man zweckmäßig aus Pyridin-Alkohol um. Wasser helle, glasglänzende, langgestreckte Prismen oder Säulen. Schmp. 205—206°.

7,27 mg Subst.: 1,176 ccm N (17°, 730 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{ON}_5$ Ber. N 18,28 Gef. N 18,3

1-Benzalamino-2,3,5-triphenyl-tetrahydrotriazin,



aus dem Phenylhydrazon des Benzalphenacylhydrazone und Benzaldehyd. 3 g des Dihydrazons werden in 50 ccm Chloroform suspendiert, Benzaldehyd im Überschuß und 2 Tropfen alkoholische Salzsäure hinzugefügt. Beim Erwärmen geht das Hydrazon bald in Lösung; man versetzt die Lösung nun mit etwa dem gleichen Volumen Alkohol, wodurch mit dem Ver dunsten des Chloroforms das Kondensationsprodukt bald in farblosen Nadeln auskristallisiert. Aus Ligroin oder Chloroform-Alkohol erhält man feine, seidenglänzende Nadelchen, die bei 159° schmelzen. Ausbeute etwa 90% der berechneten. Die Substanz wird von Benzol, Eisessig, Aceton und Chloroform leicht aufgenommen, schwerer von Alkohol und Äther, ziemlich schwer von Ligroin.

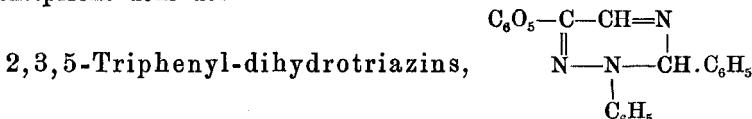
0,1073 g Subst.: 12,9 ccm N (20°, 744 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_4$ Ber. N 13,46 Gef. N 13,71

Wird das Triazin mit der 2-fach molekularen Menge Phenylhydrazin in essigsaurer, alkoholischer Lösung erhitzt, so läßt sich aus der Reaktionsflüssigkeit das als Ausgangs-

material verwendete Dihydrazon sowie Benzalphenylhydrazon isolieren.

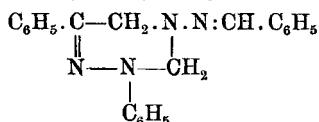
Beim Digerieren mit 12-prozent. alkoholischer Salzsäure geht das Benzalaminotriazin mit tief roter Farbe in Lösung. Nach einigen Stunden hat sich aus der Lösung ein Gemisch von roten Nadeln und Salmiak abgesetzt¹⁾. Zur Entfernung des Ammonsalzes wäscht man das Produkt mit $\frac{1}{2}$ n-Salzsäure, durch die das rote Salz weder gelöst noch hydrolysiert wird. Aus verdünntem Alkohol, der mit etwas Salzsäure versetzt, läßt das Salz sich umkristallisieren: verdünnt man die Lösung mit reichlich Wasser, so kommt die Base als gelber Niederschlag zur Fällung. Aus Alkohol oder Benzol-Petroläther krystallisiert sie in glänzenden, intensiv gelben Blättchen vom Schmp. 164°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. Der Stickstoffgehalt entspricht dem des



3,36 mg Subst.: 0,392 ccm N (15°, 730 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3$ Ber. N 13,51 Gef. N 13,3

1-Benzalamino-3,5-diphenyl-tetrahydrotriazin,



entsteht in glatt verlaufender Reaktion aus dem Phenylhydrazon des Benzal-phenacylhydrazons und Formaldehyd. Das Doppelhydrazon wird in Chloroform gelöst, überschüssige Formalinlösung und soviel Alkohol dazugegeben, daß wieder eine klare Lösung entsteht. Auf Zusatz von 1—2 Tropfen alkoholischer Salzsäure und kurzes Erwärmen auf 50—60° ist die Kondensation beendet. Die mit dem gleichen Volumen Alkohol ver-

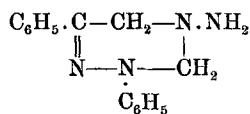
¹⁾ Die Reaktionsflüssigkeit enthielt außer dem roten noch ein farbloses Salz, das bei 253° und dessen Base bei 223° schmilzt. Die Menge war aber so gering, daß wir von einer weiteren Untersuchung Abstand nahmen.

setzte Lösung erstarrt beim Verdunsten des Chloroforms zu einem festen Brei von verfilzten, farblosen Nadelchen, die bei nochmaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Alkohol bei 159—160° schmelzen. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äthyl- und Methylalkohol, sehr schwer in Ligroin und Petroläther.

6,38 mg Subst.: 0,916 ccm N (14,5°, 736 mm).

$C_{22}H_{20}N_4$ Ber. N 16,47 Gef. N 16,5

Wird vorstehendes Triazin mit Phenylhydrazin behandelt, so wird der Triazinring nicht gelöst, sondern das Hydrazin vereinigt sich mit dem Aldehyd der Seitenkette, so daß das entsprechende Aminotriazin



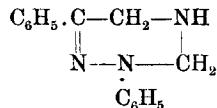
aus der Reaktion hervorgeht.

3 g Benzalaminoverbindung in 30 ccm Alkohol wurden mit 2,5 g Phenylhydrazin und wenigen Tropfen Eisessig bis zur Lösung und dann noch etwa 10 Minuten weiter erhitzt. Aus der abgekühlten Lösung werden die beiden Reaktionsprodukte, N-aminotriazin und Benzalphenylhydrazon, mit Wasser ausgefällt, die Trennung gelingt leicht mittels etwa 40-prozent. Essigsäure, von der die Aminobase leicht aufgenommen wird und mittels Ammoniak wieder ausgefällt werden kann. Die Ausbeute an Aminbase beträgt etwa 90% der berechneten. Aus konz. Benzollösung fallen glänzende Blättchen an, die bei 130° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Benzol und Toluol, schwer in Petroläther und Wasser.

5,64 mg Subst.: 1,104 ccm N (17°, 726 mm).

$C_{15}H_{16}N_4$ Ber. N 22,22 Gef. N 22,01

Diphenyltetrahydrotriazin,



Bringt man auf das N-aminotriazin, gelöst in etwa 50-proz. Essigsäure, Nitrit (2 Mol.) zur Einwirkung, so wird in normaler

Weise die Aminogruppe durch die Nitrosogruppe ersetzt. Das Nitrosamin fällt als gelber Niederschlag an, der bei wiederholten Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol-Petroläther in gelblichen Drusen oder Nadeln gewonnen wird, die bei $109-110^{\circ}$ u. Zers. schmelzen. Löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Benzol. Das Produkt gibt die Liebermannsche Reaktion.

4,31 mg Subst.: 0,830 ccm N (20° , 720 mm).

$C_{15}H_{14}ON_4$ Ber. N 21,05 Gef. N 20,75

Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Essigsäure wird die Nitrosogruppe eliminiert und man erhält das Diphenyltetrahydrotriazin, das aus der essigsauren Lösung durch überschüssige Lauge gefällt wird.

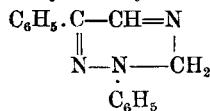
Es fällt aus Alkohol in blättrigen, — in reinem Zustande — farblosen Krystallen an, die bei 160° schmelzen. Löslich in siedendem Alkohol, leicht in Benzol, wenig in Petroläther.

5,94 mg Subst.: 0,951 ccm N (20° , 730 mm).

$C_{15}H_{15}N_3$ Ber. N 17,72 Gef. N 17,9

Das salzaure Salz der Base schmilzt bei 190° ; es löst sich klar in Wasser, erleidet also keine Hydrolyse.

3,5-Diphenyl-dihydrotriazin,



1. Darstellung aus dem Diphenyl-amino-tetrahydrotriazin. 1 g der Base wird in möglichst wenig Alkohol gelöst und 20 ccm heiße 2 n-Salzsäure zugesetzt. Es entsteht eine tiefrote Lösung, die beim Erkalten schön blutrote Krystalldrusen oder Blättchen abscheidet; das Salz lässt sich aus Alkohol-Äther, aber auch aus verdünnter Salzsäure umkristallisieren; in letzterem Falle erhält man das Salz in glänzenden Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in kalter wässriger Salzsäure. Das Salz färbt sich über 145° dunkler und schmilzt gegen 152° zu einem dunkelroten Öl.

0,1427 g Subst.: 0,0753 g AgCl. — 2,04 mg Subst.: 0,293 ccm N ($21,5^{\circ}$, 735 mm).

$C_{15}H_{14}N_3Cl$ Ber. Cl 13,08 N 15,47 Gef. Cl 13,05 N 15,78

2. Darstellung aus der Benzalaminoverbindung des Triazins. 2 g Benzalaminoderivat werden mit 40 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen Alkohol und 15-prozent. Salzsäure einige Minuten gekocht, bis eine klare, rote Lösung entstanden. Darauf bläst man kurze Zeit Wasserdampf durch die Lösung, um abgespaltenen Aldehyd zum größeren Teil zu entfernen, worauf beim Erkalten das oben genannte rote Triazinsalz zur Abscheidung kommt. Ausbeute 0,8 g. — Das Salz läßt sich übrigens auch in der Weise erhalten, daß man die Benzalaminoverbindung mit alkoholischer Salzsäure bis zur klaren, roten Lösung erhitzt und nunmehr das rote Salz mit Äther fällt. Mitgefälltes Ammoniumchlorid wird durch Waschen mit verdünnter Salzsäure entfernt. Fügt man zur konzentrierten alkoholischen Lösung des roten Salzes Wasser, so erfolgt praktisch vollkommene Hydrolyse des Salzes und die Base setzt sich in kanariengelben Nadelchen ab. Schmp. 94°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwer in Petroläther. Färbevermögen besitzt die Verbindung kaum.

0,0574 g Subst.: 0,1604 g CO₂, 0,0305 g H₂O. — 7,334 mg Subst.: 1,155 ccm N (19°, 734 mm).

C ₁₅ H ₁₃ N ₃	Ber. C 76,59	H 5,53	N 17,88
	Gef. „ 76,21	„ 5,95	„ 17,78

Molekulargewichtsbestimmung:

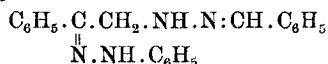
0,0796 g Subst. gaben in 9,36 g Benzol eine Depression von 0,176°.
M = 235 Gef. 235,5.

Reduktion. Die Lösung des roten Salzes in Eisessig wird beim Eintragen von Zinkstaub bald entfärbt. Nach Entfernung des überschüssigen Zinkstaubes verdünnt man mit reichlich Wasser und fällt die entstandene Base vollends durch Neutralisieren der Flüssigkeit mit Ammoniak. Nach Umkristallisieren aus Alkohol, dann aus Benzol-Petroläther schmolz die Base bei 160° und erwies sich identisch (Mischschmelzpunkt) mit dem oben beschriebenen 3,5-Diphenyl-tetrahydrotriazin.

0,0892 g Subst.: 0,2472 g CO₂, 0,053 g H₂O.

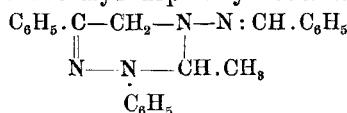
C₁₅H₁₅N₃ Ber. C 75,95 H 6,33 Gef. C 75,58 H 6,65

Nachfolgend seien noch einige Triazine kurz beschrieben, die aus dem Dihydrazon



durch Kondensation mit Aldehyden und Ketonen leicht zu erhalten sind.

Benzalamino-methyl-diphenyl-tetrahydrotriazin,

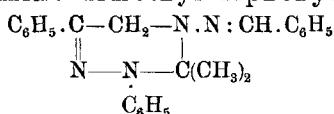


aus dem Dihydrazon und Acetaldehyd in schwach salzsaurer alkoholischer Lösung. Aus Benzol-Petroläther oder Ligroin in glänzenden Nadelbüscheln, aus Alkohol mehr in harten Drusen. Schmp. 126°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Die alkoholische Lösung des Triazins färbt sich beim Erwärmen mit Salzsäure rot, beim Neutralisieren fällt eine gelbe Base nieder.

11,69 mg Subst.: 1,629 ccm N (23°, 744 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4$ Ber. N 15,56 Gef. N 15,73

Benzalamino-dimethyl-diphenyl-triazin,

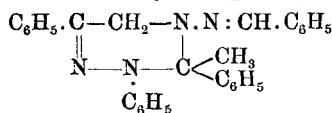


$\frac{1}{2}$ g Dihydrazon wurden mit 10 ccm Aceton und einem Tropfen Salzsäure erwärmt, bis Lösung erfolgt. Das Triazin scheidet sich namentlich nach Verdünnen der Lösung mit Alkohol bald in farblosen Krystalldrusen ab. Aus Pyridin-Alkohol erhält man Nadelchen vom Schmp. 176°. Leicht löslich in Pyridin und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol und Äther.

0,093 g Subst.: 12,6 ccm N (19°, 731 mm).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_4$ Ber. N 15,27 Gef. N 15,25

Benzalamino-methyl-triphenyl-triazin,



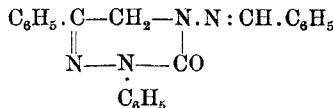
aus Dihydrazon und Acetophenon beim Erhitzen in ganz schwach salzsaurem Alkohol. Das Kondensationsprodukt, umkrystallisiert aus Benzol-Petroläther, erscheint in farblosen Nadeln vom Schmp. 153—154°. Leicht löslich in Benzol,

Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther, kaum in Petroläther. Wird von alkoholischer Salzsäure beim Erwärmen mit dunkelroter Farbe aufgenommen.

0,1091 g Subst.: 12,8 cem N (19°, 728 mm).

$C_{29}H_{26}N_4$ Ber. N 13,02 Gef. N 13,16

Benzalamino-2-oxo-diphenyltriazin,



Das Dihydrazon wird in Benzol suspendiert und überschüssiges Phosgen in 20-prozent. benzolischer Lösung eingetropft. Die Reaktion gestaltet sich nicht sehr lebhaft. Das entstandene Triazin scheidet sich in feinen Nadelchen ab, die bald abgesaugt wurden, da bei längerem Stehen der Reaktionsflüssigkeit Verschmierung eintrat. Die Ausbeute betrug nur 50%. In reinem Zustande schmilzt das Ketoderivat bei 199°. Leicht löslich in Pyridin, weniger in Benzol, schwer in Alkohol und Äther.

5,53 mg Subst.: 0,750 cem N (19°, 744 mm).

$C_{22}H_{18}ON_4$ Ber. N 15,82 Gef. N 15,52

Herrn Dr. Franz Strätz danken wir bestens für seine Mitwirkung.