

Über 1,3,5-Triazine und deren papierchromatographische Trennung.

Von
Kurt Rehnelt*.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 6. Mai 1955.)

Es wurden 1,3,5-Triazine und deren Derivate dargestellt. Ihre Papierchromatographie diente als Modellvorstellung zur Trennung der Methylolmelamine.

Für die papierchromatographische Trennung partiell substituierter Triazine (Methylolmelamine) schienen uns die n-Alkylguanamine als Modellsubstanzen geeignet zu sein. Sie wurden nach *Nencki* in modifizierter Darstellungsweise¹ erhalten. Diese Methode liefert aber auch bei Variation hinsichtlich der Molverhältnisse sowie der Kettenlänge² der Fettsäuren stets eine größere Zahl von lästigen Nebenprodukten³, wie z. B. Ammelin (I) und Melamin (XII), deren papierchromatographische Kennzeichnung und Isolierung bei der Formoguanamin(II)-Schmelze über Derivate⁴ vorgenommen wurde (vgl. exper. Teil).

In den Kreis unserer Untersuchungen hatten wir auch aromatische Säuren mit einbezogen. So führte der Ersatz von Fettsäuren z. B. durch Zimtsäure nicht zu dem erwarteten Cinnamenylguanamin (IX), wie schon *Elzanowski*⁵ beobachtete. Die Masse verharzt. Benzoësäure gibt ein positives Resultat (XI).

An weiteren kernsubstituierten γ -Triazinen wurden III⁶, IV², VIa, VII¹ und VIII² für die Papierchromatographie dargestellt und durch

* Düsseldorf-Holthausen, Itterstraße 9.

¹ *K. Rehnelt*, Mh. Chem. 84, 809 (1953).

² Vgl. *C. Haaf*, J. prakt. Chem. (2) 43, 75 (1891).

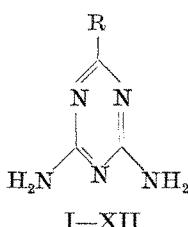
³ *E. Bamberger* und *W. Diekmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 541 (1892).

⁴ *A. Smolka* und *A. Friedreich*, Mh. Chem. 11, 42 (1891). — *J. Liebig*, Ann. Chem. 10, 27 (1834).

⁵ Zit. nach *v. Humnicki*, Chem. Zbl. 1907 II, 706.

⁶ *R. Andreasch*, Mh. Chem. 48, 145 (1927). — *M. Nencki*, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 776 (1874).

einige Derivate (2-Brom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzolsulfonate-(6), Pikrate, Flavianate und Sesquioxalate) charakterisiert. VIa und VII kristallisieren ohne $\frac{1}{2}$ H₂O.



I	R = —OH
II	R = —H
III	R = —CH ₃
IV	R = —CH ₂ · CH ₃
V	R = —CH ₂ · CH ₂ · CH ₃
VIa	R = —CH ₂ · (CH ₂) ₂ · CH ₃
VIb ⁷	R = —CH ₂ · CH(CH ₃) ₂
VIc	R = —CH · CH ₂ · CH ₃
	CH ₃
VI d	R = —C(CH ₃) ₃
VII	R = —CH ₂ · (CH ₂) ₃ · CH ₃
VIII	R = —CH ₂ · (CH ₂) ₄ · CH ₃
IX ⁵	R = —CH : CH · C ₆ H ₅
X ⁸	R = —Cl
XI ⁹	R = —C ₆ H ₅
XII	R = —NH ₂

Der Vergleich des Pikrats des papierchromatographisch als einheitlich erkannten n-Caproguanamins (VII) mit dem Pikrat des Isoderivats (C₈H₁₅N₅, C₆H₃O₇N₃ + 2 H₂O, Schmp. 247 bis 248°) von *Ostrogovich* und *Gheorghiu*⁷ ergab, daß die Caproguanamine von *Ostrogovich*⁷ und *Bamberger*⁸ Isoderivate darstellen, das Amylenguanamin von *Bandrowski*¹⁰ aber, entgegen anderen Angaben⁹, wahrscheinlich mit VII identisch ist. Es spricht dafür auch die Kristallform der freien Basen.

Es sei noch erwähnt, daß mit 2,6-Dinitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol die Diamino-alkyl-triazine in wäßriger Lösung keine Addukte ergaben, nur 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin bildet das im exper. Teil beschriebene, gut kristallisierende Salz (XIV), so daß sich so Unterscheidungsmöglichkeiten bieten.

Papierchromatographie der Modellsubstanzen.

Die Einheitlichkeit der Triazine läßt sich papierchromatographisch in Gemischen von Wasser und n-Propanol überprüfen. Die R_f-Werte zeigen ausreichende Differenzen (Abb. 1a und 1b).

Nach dem Ergebnis in Abb. 1b liegen die brauchbaren Mischungen ab 70 Raumteilen n-Propanol. Die R_f-Werte steigen mit der Kohlenstoffzahl der Alkylseitenkette (Abb. 2a). Zur Entwicklung der Chromatogramme kann man die 1,3,5-Triazine auf dem Papier in die N,N'-Tetra-

⁷ *A. Ostrogovich* und *Gh. Gheorghiu*, Chem. Zbl. 1932 II, 1024.

⁸ *J. Liebig*, Ann. Chem. 10, 43 (1834); 58, 249 (1846).

⁹ *A. Ostrogovich*, Chem. Zbl. 1911 II, 1120.

¹⁰ *E. Bandrowski*, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 240 (1876).

methylol-diamino- γ -triazine überführen, welche unter Formaldehyd-abspaltung und Bildung von Methylenbrücken in Polykondensate¹¹ übergehen. Der Formaldehyd kann nach üblichen Methoden nachgewiesen werden. Tabelle 1 vermittelt die R_f -Werte einiger Triazine auf Papier Schleicher und Schüll 2043 b (aufsteigende Methode, Laufstrecke: $10 \text{ cm} < h < 20 \text{ cm}$) in 80 Raumteilen n-Propanol + 20 Raumteilen Wasser bei 22° C .

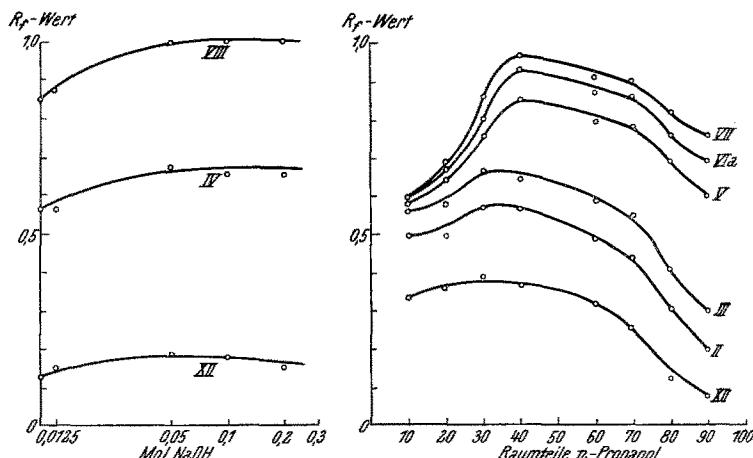


Abb. 1a. Einfluß von NaOH auf den R_f -Wert der Triazine XII, IV und VIII in 80 Vol.-Teilen n-Propanol. Abszisse logarithmisch.

Abb. 1b. Abhängigkeit des R_f -Wertes der Triazine XII, II, III, V, VIa und VII vom Gehalt an n-Propanol (aufsteigende Methode).

Es ist zweckmäßig, da die Messungen der R_f -Werte oft großen Schwankungen unterliegen, die Vergleichssubstanzen mitlaufen zu lassen. Ein Trennungsbeispiel gibt Abb. 2 b.

Oxyformoguanamin (I) und 6-Chlor-2,4-diamino-1,3,5-triazin (X) sind nach der eben beschriebenen Methode nicht zu trennen. Die Aufspaltung eines Gemisches von I und XII gelingt jedoch in 0,1 n NaOH-haltigem 80raumteiligem n-Propanol, wobei folgende R_f -Werte gemessen wurden: Ammeling (I) $R_f = 0,03$; Melamin (XII) $R_f = 0,16$.

Um ein Ausfließen des Gemisches möglichst zu vermeiden, haben wir eine horizontale Papierchromatographie für weitere Versuche benutzt.

¹¹ R. Köhler, Kolloid-Z. 108, 138 (1943).

Tabelle 1.

Triazin	R_f -Wert	Triazin	R_f -Wert
II	0,31	VIa	0,76
III	0,41	VII	0,82
IV	0,57	VIII	0,85
V	0,69	XII	0,13

Es handelt sich hier praktisch um einen Sektor aus einem Ringchromatogramm mit hängender Zunge. Durch diese Methode bleibt die Dampfzusammensetzung längs der Streifen konstant. Die Anordnung ist so, daß der Streifen parallel zur Flüssigkeitsoberfläche liegt und mit einem

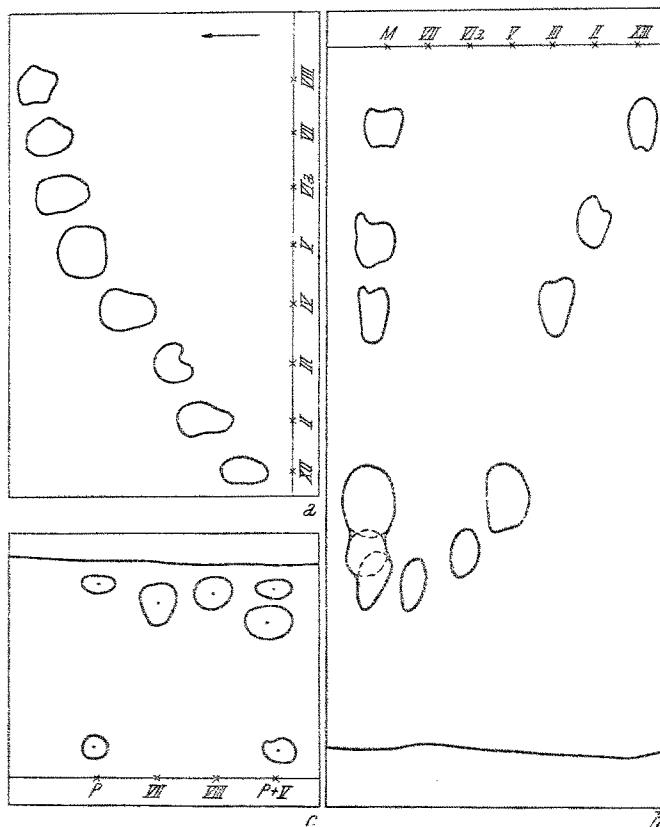


Abb. 2. Papierchromatogramme in 80 Vol.-Teilen Propanol. Substanzen: Triazin XII, II, III, IV, V, VIIa, VII, VIII, M = Mischung. Abb. 2a aufsteigende, Abb. 2b absteigende Methode. Abb. 2c, P = Pelargonsäureschmelze (oberer Fleck $R_f = 0,89; 0,88$; unterer Fleck $R_f = 0,14; 0,14$), Triazin V, VII, VIII. Papier 2043 a, aufsteigend.

Ende eintaucht. Die Ringmethode gab, nebenbei bemerkt, mit 80raumteiligem n-Propanol ebenfalls gute Bilder, auch bei kurzen Laufstrecken.

Die vorstehend beschriebene Trennungsmethode ermöglicht nach Kenntnis des Einflusses von Hydroxylionen auf die R_f -Werte eine schnelle und einfache Untersuchung einer Guanidinkarbonat-Fettsäure-Schmelze. Da eine kleine OH-Ionenkonzentration von geringem Einfluß war (Abb. 1a), ist die Aufteilung des Basengemisches ohne Schwierigkeiten zu erreichen. Aus einer „neutralen“ Pelargonsäure-Guanidinkarbonat-Schmelze wurden Flecke von $R_f = 0,89$ bis 0,88 erhalten, welche auf ein *4,6-Diamino-2-octyl-1,3,5-triazin*,

$C_{11}H_{21}N_5$, hindeuten (Abb. 2c). Der in Abb. 2c unter P tiefliegende Fleck ($R_f = 0,14$) ist XII, welches auch aus der Schmelze als Hydronitrat abgeschieden werden konnte. Die Bildung von Melamin findet somit auch bei Einwirkung höherer Fettsäuren auf Guanidinkarbonat statt.

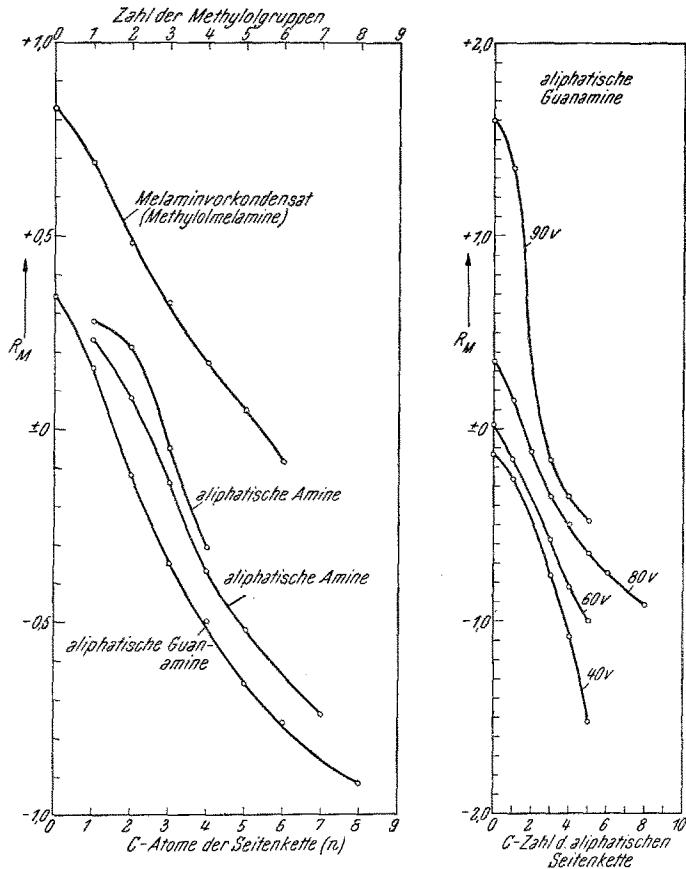


Abb. 3. R_M -Wert-Kurven. Abb. 3a. Kurven in 80raumteiligem Propanol. Abb. 3b. Kurven in 40- bis 90raumteiligem Propanol.

Papierchromatographie der Methylolmelamine.

Die Auswertung¹²⁻¹⁴ der homologen Reihe aus Tabelle 1 über die R_M -Werte¹² ($R_M = \log [(1/R_f) - 1]$) ergab eine vollkommene Analogie zu den n-Alkylaminen¹³ (Abb. 3a). Die Kurve $R_M = g(n)$, wobei (n)

¹² Vgl. A. J. P. Martin, Biochem. Soc. Symposia 3, 4 (1949). — E. C. Bate-Smith und R. G. Westall, Biochim. Biophys. Acta 4, 427 (1950). — H. Kalbe, Z. physiol. Chem. 297, 19 (1954).

¹³ H. Dihlmann, Biochem. Z. 325, 295 (1954).

¹⁴ K. Koeda, J. Chem. Soc. Japan 75, 571, 574 (1954).

die Kohlenstoffzahl der Seitenkette angibt, ist nicht linear, zeigt jedoch einen besseren Verlauf als die der Fettsäuren. Ohne Kohlenstoffatom in der Seitenkette (2,4-Diamino-1,3,5-triazin (II)) weicht der R_M -Wert aus dem Kurvenbild der Funktion $g(n)$ etwas heraus; möglicherweise spielt hierbei das Wasserstoffatom im Kern eine besondere Rolle (vgl. ionische Resonanzformen¹). Es ist jedoch die Funktion $g(n)$ noch vom Lösungsmittelgemisch selbst abhängig (Abb. 3 b).

Es war nun naheliegend, die bei der Kondensation von Melamin und Formaldehyd auftretenden Produkte¹¹ gleichermaßen zu untersuchen. Mit n-Propanol/Wasser (80 V./20 V.) konnte eine Auf trennung der Vorkondensate erreicht werden, deren einzelne Fraktionen eine stetige R_M -Werte-Funktion $h(m)$ (m = Zahl der Methylolgruppen) ergaben und bei welchen die stickstoffarmen Körper (Hexamethylol- und Pentamethylolmelamin) die höchsten R_f -Werte zeigten. Die Zuordnung der einzelnen Flecke eines Vorkondensates, bei welchem weniger als 6 Mol Formalin zum Umsatz mit 1 Mol Melamin kamen, zu den einzelnen Methylolmelaminen, kann neben vergleichenden N-Bestimmungen¹⁴ über die R_M -Wertkurven erfolgen (Abb. 3 a). Aus unseren Untersuchungen ergab sich, daß im Anfangsstadium der Kondensation stets eine ganze Anzahl von Methylolmelaminen gebildet wird, wobei noch freies Melamin vorliegt und auch Isomere nicht ausgeschlossen sind.

Mit fortschreitender Kondensationszeit treten jedoch am Startpunkt hängende Fraktionen auf, welche wohl nicht mehr als Monomere gedeutet werden können. Eine Aufteilung dieser Fraktionen scheint in einfachen Gemischen wenig aussichtsreich zu sein, doch hoffen wir, daß besonders vorbehandelte Papiere (z. B. Phthalylierung) zum gewünschten Ziele führen.

Zusammenfassend ergibt sich, daß für die R_f -Werterhöhung bei den untersuchten Triazinderivaten lediglich die Zahl der beim Formoguanamin wie beim Melamin eingeführten Kohlenstoffatome verantwortlich zu sein scheint, so daß eine Trennung der Glieder beider homologer Reihen in gleichen Gemischen, wie vorstehend beschrieben, leicht gelingt. Die „Glättung“ der R_M -Wertkurve der Methylolmelamine könnte durch die Belastung mit den Hydroxylgruppen oder durch Isomerenbildung bedingt sein. Sie zeigt einen fast theoretischen Verlauf.

Experimenteller Teil.

Schmp., wenn nicht anders vermerkt, im Heizmikroskop. Die bei den Mikroanalysen angegebenen Sauerstoffbestimmungen wurden nach der Methode von Unterzaucher¹⁵, modifiziert von Grützner¹⁶, ausgeführt. Die Vorreinigung des Stickstoffes erfolgt über Ruß bei 1000°; die gleiche Tem-

¹⁵ J. Unterzaucher, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 391 (1940); Mikrochem. **36/37**, 706 (1951).

peratur herrscht auch im Porzellanrohr des Hauptofens. Oxydiert wurde mit Kupferoxyd und das gebildete Kohlendioxyd gravimetrisch ermittelt.

a) *4,6-Diamino-2-oxy-1,3,5-triazin* (I) aus Guanidinformiat: Die auf 230° bis zur Kristallausscheidung erhitzte Schmelze von 180 g (90 g) Guanidinkarbonat krist. (Merck) und 92 g (46 g) Ameisensäure wurde mit wäsr. KOH-Lösung extrahiert. Aufarbeitung wie bei Smolka¹⁷ beschrieben. *Hydro-nitrat* (a) und (b) aus verschiedenen Schmelzen, noch etwas verunreinigt.

$C_3H_5ON_5$, HNO_3 (190,13). Ber. C 18,95, H 3,18, O 33,66, N 44,21.
Gef. C 19,55, H 3,50, O 32,75, N 44,04 (a).
Gef. C 19,75, H 3,62, O 32,40, N 43,87 (b).

Das aus Substanz (b) dargestellte *Argento-ammelin-nitrat* gab folgenden Wert:

$C_3H_5O_4N_6Ag$ (297,00). Ber. Ag 36,33. Gef. Ag 35,46.

Der laugeunlösliche Rückstand (8,1 g) bestand zum größten Teil aus *Formoquanamin* (II); identifiziert als *II-Mono-oxalat*, rhombische Tafeln⁸. Zersp. 260 bis 263° (Kupferblock, geschl. Rohr); ferner als Chromat, Flavianat und p-Methyl-o,o'-dicarboxy-phenoxy-acetat.

$C_3H_5N_5$, $C_2H_2O_4$ (201,15). Ber. C 29,85, H 3,51. Gef. C 29,64, H 3,63.

II-Chromat: gelborange Blättchen.

$C_3H_5N_5$, H_2CrO_4 (229,14). Ber. N 30,57, Cr 22,70. Gef. N 31,71, Cr 22,27.

II-Flavianat: gelbe Nadeln.

$C_3H_5N_5$, $C_{10}H_6O_8N_2S + 2 H_2O$ (461,38). Ber. C 33,84, H 3,28, H_2O 7,81.
Gef. C 33,68, H 3,61, H_2O 7,64.

II-p-Methyl-o,o'-dicarboxy-phenoxy-acetat; feine Nadeln. Schmp. 254 bis 255° (u. Zers., Kupferblock).

$C_3H_5N_5$, $C_{11}H_{10}O_7$ (365,30). Ber. C 46,03, H 4,14, O 30,66, N 19,17.
Gef. C 46,19, H 4,48, O 29,25, N 19,19.

Auch hier addiert die dreibasische Carbonsäure wie bei XII nur 1 Triazinmolekül.

Ein zum Vergleich herangezogenes *Oxyformoguanamin* (I) wurde aus Dicyandiamid und Harnstoff bereitet¹⁷. Die Substanz zeigte unter dem Mikroskop kugelige Kristalle.

$C_3H_5ON_5$ (127,11). Ber. C 28,35, H 3,96, O 12,59, N 55,10.
Gef. C 27,98, H 3,96, O 13,91, N 54,46.

Das *I-Nitrat*⁴ bildete glasglänzende, plattige, oft eingekerbte Prismen.

$C_3H_5ON_5$, HNO_3 (190,13). Ber. C 18,95, H 3,18, O 33,66, N 44,21.
Gef. C 19,21, H 2,86, O 33,52, N 44,06.

b) *4,6-Diamino-2-methyl-1,3,5-triazin* (III⁶): Glänzende, rhombische Tafeln. Sublp. 218° und Schmp. 272 bis 274° (Kofler-Bank¹⁸).

$C_4H_7N_5$ (125,14). Ber. C 38,39, H 5,64, N 55,97.
Gef. C 38,27, H 5,56, N 56,11.

¹⁶ Privatmitteilung.

¹⁷ A. Smolka und A. Friedreich, Mh. Chem. 9, 701 (1888).

¹⁸ Nach R. Andreasch⁶ Schmp. 265°; Ch. Grundmann und E. Beyer, Chem. Ber. 83, 452 (1950), Schmp. 275°.

III-o-Bromthymol-p-sulfonat; glänzende Nadeln. Schmp. 261°.

$C_4H_7N_5$, $C_{10}H_{13}O_4BrS + \frac{1}{2}H_2O$ (443,33).

Ber. C 37,93, H 4,78, O 16,24, N 15,80, Br 18,03, S 7,23.

Gef. C 38,24, H 4,80, O 16,42, N 15,74, Br 17,34, S 7,32.

e) *4,6-Diamino-2-äthyl-1,3,5-triazin* (IV²): Plattige Kristalle. Subl. bei zirka 250°.

$C_6H_9N_5$ (139,16). Ber. C 43,15, H 6,52, N 50,33.

Gef. C 43,20, H 6,58, N 50,37.

d) *4,6-Diamino-2-n-butyl-1,3,5-triazin* (VIa): 40 g Guanidinkarbonat und 20 g n-Valeriansäure (Sdp. _{14,3} von 87°) wurden auf 240 bis 250° erhitzt; die erkaltete Schmelze mit heißem Wasser extrahiert und im Filtrat mit Natronlauge die Base gefällt (Ausbeute 1,9 g). Quadratische dicke Platten, bei schneller Abkühlung sternförmige Warzen. Schmp. 209 bis 212°. Geringer Teil bei 163 bis 165°¹⁹.

$C_7H_{13}N_5 + \frac{1}{2}H_2O$ (176,22). Ber. C 47,71, H 8,01, N 39,75.

$C_7H_{13}N_5$ (167,21). Ber. C 50,27, H 7,83, N 41,89.

Gef. C 50,21, 49,77, H 7,67, 7,58, N 41,51, 41,96.

VIa-Sesquioxalat; rhombische Blättchen.

2 $C_7H_{13}N_5$, 3 $C_2H_2O_4 + 3H_2O$ (658,58).

Ber. C 36,47, H 5,82, O 36,44, N 21,27.

Gef. C 36,81, H 5,60, O 36,20, N 21,08.

VIa-Monopikrat; Schmp. 237 bis 240° (u. Zers.).

$C_7H_{13}N_5$, $C_6H_3O_7N_3$ (396,31). Ber. C 39,40, H 4,07, O 28,26, N 28,28.

Gef. C 39,67, H 4,12, O 26,89, N 29,70.

Aus dem Filtrat der Natronlaugefällung konnten 1,7 g eines Triazin-gemisches erhalten werden, aus dem nach Überführung in die Hydrochloride *2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin-hydrochlorid* isoliert wurde.

$C_8H_6N_6$, HCl + $\frac{1}{2}H_2O$ (171,61).

Ber. C 21,00, H 4,70, O 4,66, N 48,98, Cl 20,66.

Gef. C 21,27, H 4,98, O 3,32, N 49,77, Cl 20,63.

e) *Addukte des 4,6-Diamino-2-n-pentyl-1,3,5-triazins* (VII¹): *VII-o-Brom-thymol-p-sulfonat*; Nadelbüscheln. Schmp. 215°.

$C_8H_{15}N_5$, $C_{10}H_{13}O_4BrS$ (490,42).

Ber. C 44,08, H 5,75, O 13,05, N 14,28, Br 16,30, S 6,54.

Gef. C 44,37, H 6,05, O 12,52, N 14,15, Br 16,71, S 6,37.

VII-Pikrat; hellgelbe Nadeln. Schmp. 237 bis 239° (u. Zers.) (a). Umkristallisieren aus Äthanol, Schmp. bei 238 bis 240° (u. Zers.) (b).

$C_8H_{15}N_5$, $C_6H_3O_7N_3$ (410,34). Ber. C 40,98, H 4,42, O 27,30, N 27,31.

Gef. C 40,83, H 4,47 (a).

Gef. C 41,25, H 4,49, O 27,98, N 28,02 (b).

¹⁹ Von den Isomeren VIb bis d zeigt VIb nach *A. Ostrogovich*⁷ einen Schmp. von 174 bis 175° und kristallisiert mit $\frac{1}{2}H_2O$; nach *E. Bandrowski*¹⁰ ohne Kristallwasser mit einem Schmp. von 172 bis 173°.

f) *4,6-Diamino-2-n-hexyl-1,3,5-triazin* (VIII²); rhombische Tafeln. Schmp. 160 bis 161° (nach C. Haaf² Schmp. 130°).

$C_9H_{17}N_5$ (195,27). Ber. C 55,36, H 8,78, N 35,87.
Gef. C 55,46, H 8,64, N 35,70.

VIII-Monoflavianat; dottergelbe Prismen. Schmp. 208 bis 212° (u. Zers.).
 $C_9H_{17}N_5$, $C_{10}H_6O_8N_2S$ (509,49). Ber. C 44,79, H 4,55. Gef. C 44,53, H 4,47.

VIII-Pikrat; hellgelbe Nadelchen. Schmp. 236° (u. Zers.), 210° teilw. Subl.

$C_9H_{17}N_5$, $C_6H_3O_7N_3$ (424,37). Ber. C 42,45, H 4,64. Gef. C 42,27, H 4,59.

g) *Addukte mit o,p-Dinitro-thymol*: Die Darstellung des rohen *2,6-Dinitro-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols* (XIII) erfolgte mit 88%iger Ausbeute nach Mazzara²⁰. Nach mehrmaliger Reinigung wurde über das *Ammoniumaddukt*²¹ das *Bariumsalz*²² erhalten. *XII-aci-o,p-dinitro-thymolat* (XIV); aus der Bariumverbindung von XIII und dem Sulfat von XII. Moospolsterartig vereinigte, orangegelbe Nadeln. *Kofler*-Bank: bei 150° Weißfärbung, ab 210° Zers.

$C_{13}H_{18}O_5N_8$ (366,33). Ber. C 42,62, H 4,95, O 21,84, N 30,59.
Gef. C 42,61, H 4,47, O 21,91, 21,77, N 31,46.

h) *Anhang*: Die zu den Addukten benützte *o-Bromthymol-p-sulfonsäure*²³ bildete eine farblose, strahlige Kristallmasse. Schmp. 48°.



Ber. C 33,06, H 5,27, O 30,83, Br 22,00, S 8,83, Molg. 363,23.
Gef. C 33,10, H 5,19, O 31,15, Br 21,35, S 8,96, Molg. 358,6 (pot.).

Das *Nickelsalz* bildet hellgrüne Prismen oder Säulchen.

$C_{20}H_{24}O_8Br_2S_2Ni + 5\frac{1}{2} H_2O$ (774,22). Ber. C 31,03, H 4,56, Ni 7,58.
Gef. C 30,95, H 4,51, Ni 6,96.

Papierchromatographische Trennung.

Zur R_f -Wertbestimmung wurde nach der aufsteigenden Methode²⁴ in Wasser-n-Propanol-Gemischen gearbeitet. Papiersorte: *Schleicher* und *Schüll* 2043 b. Die aufgebrachten Substanzen (zirka 1%ige wäsr. Lösung) chromatographiert man 2 bis 6 Stdn. und trocknet die Blätter an der Luft. Es wird darauf mit 1%iger Formalinlösung besprüht und bei 110° das Restformalin vertrieben. Die Entwicklung gelingt gut mit *Schiff*schem Reagens (*Merck*); die Triazine erscheinen als rote Flecken.

²⁰ G. Mazzara, Chem. Zbl. 1890 I, 1021. — L. Schwarz, Mh. Chem. 19, 146 (1898).

²¹ A. Korczynski, Chem. Zbl. 1909 II, 805.

²² A. Engelhardt und P. Latschinow, Z. Chem. 7, 261 (1871); Chem. Zbl. 1871, 547.

²³ A. Claus und E. Krause, J. prakt. Chem. (2) 43, 344 (1891); eine Analyse wird dort nicht mitgeteilt.

²⁴ R. Williams und H. M. Kirby, Science 107, 481 (1948).