

Die Mol.-Gew.-Bestimmung in Naphthalin ergab Werte von 644, 658, 670, 679 für II und III (ber. für  $C_{40}H_{40}O_{10}$  680.8), für I 1290, 1320 (ber. für  $C_{80}H_{80}O_{20}$  1361.6); an einem Präparat I wurde sogar etwa 1610 gefunden. Störend macht sich bemerkbar, daß bereits beim Schmp. des Naphthalins beginnende Zersetzung auftritt.

Die Entfärbung von Permanganat kann nicht als sicheres Zeichen für olefinische Doppelbindungen betrachtet werden, da unter gleichen Bedingungen sowohl Tetralin-peroxyd wie auch  $\beta$ -Tetralon-peroxyd ähnlich reagieren (langsamere Entfärbung in der Kälte, sehr rasch bei Erwärmen auf 30–40°).

## 61. Siegwart Saure: Über die Reaktion von Cyanurchlorid mit Pyridin (Die alkalische Hydrolyse des Cyanurchlorids).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 7. Januar 1950.)

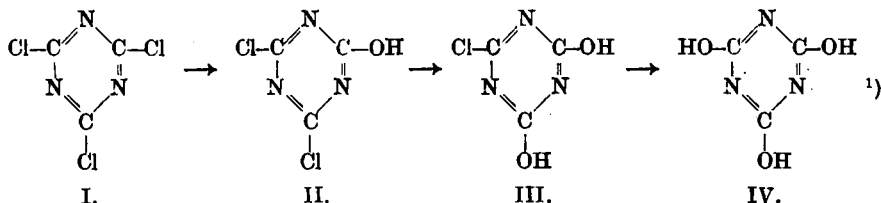
Cyanurchlorid bildet mit Pyridin in Ggw. von Wasser je nach den Bedingungen 4.6-Dioxy-2- $\alpha$ [bzw.  $\gamma$ ]-pyridyl-1.3.5-triazin oder [4-Oxy-2- $\alpha$ (bzw.  $\gamma$ )-pyridyl-1.3.5-triazinyl-(6)]-pyridiniumchlorid.

Aus alkalischen Hydrolysenlösungen des Cyanurchlorids läßt sich nach Behandeln mit Pyridin ebenfalls 4.6-Dioxy-2- $\alpha$ [bzw.  $\gamma$ ]-pyridyl-1.3.5-triazin isolieren.

Es wird angenommen und wahrscheinlich gemacht, daß diese Verbindungen aus den bisher nicht bekannten Zwischenprodukten der alkalischen Hydrolyse des Cyanurchlorids entstehen.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen, die sich auf die Konstitution der Triazine erstrecken, war es wünschenswert, die Übergangsglieder zwischen 2.4.6-Trichlor-1.3.5-triazin (Cyanurchlorid; I) und 2.4.6-Trioxo-1.3.5-triazin (Cyanursäure; IV) zu fassen, von denen theoretisch 2 zu erwarten sind:

4.6-Dichlor-2-oxy-1.3.5-triazin (II) und 6-Chlor-2.4-dioxy-1.3.5-triazin (III).



Die beiden bisher noch nicht bekannten Verbindungen II und III sollten durch Hydrolyse des Cyanurchlorids (I) unter geeigneten Bedingungen zu erhalten sein.

Zur Hydrolyse des Cyanurchlorids wurden bisher stets nur Säuren und Wasser bzw. wasserhaltige Alkohole benutzt; eine alkalische Hydrolyse ist noch nicht beschrieben.

<sup>1)</sup> Die Konstitutionsformeln der Cyanursäure, der Hydrolysen-Zwischenprodukte und der angeführten Derivate aus dieser Reihe werden aus prakt. Gründen hier stets als echte Säureform geschrieben, ohne daß dieser Form damit sachlich der Vorzug gegeben wird.

So erhielten A. Sérullas<sup>2)</sup> mit Wasser, J. Liebig<sup>3)</sup> und P. Klason<sup>4)</sup> mit gewöhnlichen, wasserhaltigen Alkoholen aus Cyanurchlorid Cyanursäure. Mit Säuren gelangte Klason<sup>4)</sup> ebenfalls zur Cyanursäure, und wenn Sérullas<sup>5)</sup> beim Behandeln einer „wäßrigen Lösung von Cyanurchlorid“ mit Kaliumcarbonat Kaliumcyanurat erhielt, so kann auch das nicht als Ergebnis einer alkalischen Hydrolyse gewertet werden, da eine solche Lösung ja mindestens teilweise als eine wäßrige Lösung von Cyanursäure und Chlorwasserstoff anzusehen ist. Vermutlich führen die in der angegebenen Weise eingeleiteten Hydrolysen zur Bildung von Chlorwasserstoff und damit durch Säure-Hydrolyse unmittelbar zur Cyanursäure.

Es lag daher nahe, durch Alkali-Zugabe die entstehende Salzsäure zu neutralisieren, um unter geeigneten Bedingungen zu Zwischenprodukten der oben angegebenen Art zu gelangen. Zur Erreichung dieses Zieles wurde eine Reihe von Hydrolysenversuchen mit wäßrigen Lösungen von Kaliumhydroxyd bzw. Natriumcarbonat durchgeführt. Bei Zugabe von 1.2 bzw. 3 Mcl. Alkali pro Mol. Cyanurchlorid sollte durch Neutralisation der entsprechenden Chlorwasserstoff-Mengen eine stufenweise Hydrolyse erreicht werden. Die Hydrolysenlösungen mußten bei planmäßigem Reaktionsverlauf infolge des Säurecharakters der gebildeten Produkte schwach sauer reagieren. In fast allen Lösungen (mit nur einer Ausnahme) wurde alkalische Reaktion gefunden, und keine dieser Lösungen gab positive Cyanursäure-Reaktion nach H. Wöhler<sup>6)</sup>. Sie trat erst wieder auf, wenn die Lösung angesäuert und etwas gekocht wurde. Im Gegensatz hierzu gaben die saure Lösung sowie eine nur mit Wasser angesetzte Parallel-Probe normale Cyanursäure-Reaktion.

Der Versuch, die in den alkalischen Lösungen vermuteten Hydrolysen-Zwischenprodukte direkt oder über schwerlösliche Metallsalze zu isolieren, mißlang, doch konnte nach Zusatz von Pyridin zu den Reaktionslösungen eine Pyridinverbindung isoliert werden, welche Rückschlüsse auf die bei der alkalischen Hydrolyse von Cyanurchlorid zu Cyanursäure entstehenden Zwischenprodukte ermöglichte; die Verbindung wurde in Form von farblosen Nadelchen gewonnen.

Da das Produkt keine Chlorreaktion zeigte, konnte es kein Pyridinsalz von Hydrolysen-Zwischenprodukten sein, wie anfänglich angenommen wurde. Auch die Bildung eines Pyridinsalzes der Cyanursäure, die bei der Behandlung mit Pyridin in wäßriger Lösung nachträglich hätte entstehen können, konnte als ausgeschlossen gelten, da die wäßrige Lösung der Krystalle weder Cyanursäure-Reaktion gab, noch aus Cyanursäure und Pyridin ein analoges Produkt hergestellt werden konnte.

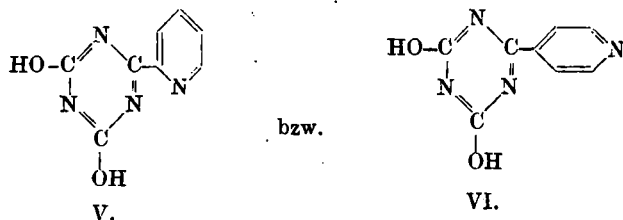
Die Krystalle waren in wäßrigen Alkalien leicht löslich unter Auftreten einer gelben Färbung, die beim Ansäuern der Lösung unter Abscheidung der unveränderten Verbindung wieder verschwand; Pyridin wurde auf diese Weise nicht nachgewiesen. Es war daher anzunehmen, daß Pyridin nicht unter Salzbildung mit sauren Gruppen, sondern mit noch vorhandenen Chloratomen am Triazinring in Reaktion getreten war.

<sup>2)</sup> Ann. Chim. Phys. [2] 88, 375, 384 [1828].    <sup>3)</sup> A. 10, 43 [1834].

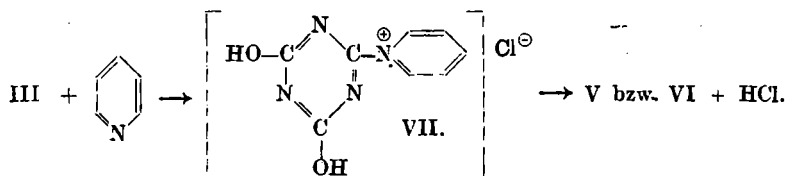
<sup>4)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 34, 157 [1886].

<sup>5)</sup> Ann. Chim. Phys. [2] 38, 376 [1828].    <sup>6)</sup> A. 62, 250 [1847].

Die Analyse der reinen Verbindung ergab, daß in sämtlichen Versuchen dieselbe Verbindung entstanden war; für die Verbindung der erhaltenen Summenformel  $C_8H_6O_2N_4$  ist die Konstitution eines 4,6-Dioxy-2- $\alpha$ -pyridyl-1,3,5-triazins (V) bzw. 4,6-Dioxy-2- $\gamma$ -pyridyl-1,3,5-triazins (VI) am wahrscheinlichsten.



Die Entstehung dieser Verbindungen kann man sich so vorstellen, daß das Pyridin mit III zunächst unter Bildung einer Pyridiniumverbindung VII reagiert, die sich dann unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in V bzw. VI umlagert:



Eine Entscheidung darüber, ob es sich um die  $\alpha$ - oder die  $\gamma$ -Pyridyl-Verbindung handelt, wurde bisher noch nicht getroffen.

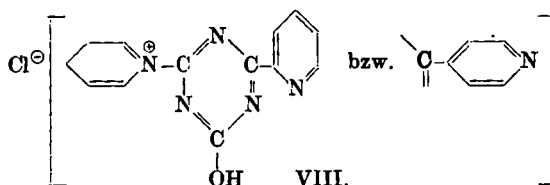
Wenn die beschriebene Auffassung über die Entstehungsweise des 4,6-Dioxy-2- $\alpha$ [bzw.  $\gamma$ ]-pyridyl-1,3,5-triazins den Tatsachen entspricht, d. h. wenn eine Reaktion mit Pyridin an das Vorhandensein mindestens eines Chloratoms am Triazinring gebunden ist, so ist ein ähnlicher Reaktionsablauf zwischen nicht hydrolysiertem Cyanurchlorid und Pyridin zu erwarten; damit würde gleichzeitig die Existenz von partiellen Hydrolysenprodukten des Cyanurchlorids bewiesen. Die angestellten Versuche bestätigen diese Annahme.

Reines Cyanurchlorid reagiert zwar nicht mit reinem, wasserfreiem Pyridin ohne Lösungsmittel unter den üblichen Bedingungen, auch nicht in der Siedehitze, dagegen sofort in Gegenwart von Wasser. Aus der hierbei entstehenden Reaktionslösung wurde ein farbloses, krystallines Produkt isoliert, das sich als identisch mit V bzw. VI, dem aus den Hydrolysenlösungen gewonnenen 4,6-Dioxy-2- $\alpha$ [bzw.  $\gamma$ ]-pyridyl-1,3,5-triazin, erwies.

Die Identität wurde durch das aus beiden Verbindungen gewonnene Pikrat von der Zusammensetzung  $2 C_8H_6O_2N_4 + 1 C_6H_3O_7N_3$  bestätigt. In einem Falle entstand an Stelle von V bzw. VI bei dieser Reaktion ein anderes, sehr leicht wasserlösliches Produkt, das positive Reaktion auf Chlor-Ionen gab, und aus dem in wäbr. Lösung ein Pikrat des 4,6-Dioxy-2- $\alpha$ [bzw.  $\gamma$ ]-pyridyl-1,3,5-triazins von der Zusammensetzung  $1 C_8H_6O_2N_4 + 1 C_6H_3O_7N_3$  gewonnen wurde, das bei  $220.5^\circ$  schmolz.

Es lag nun nahe, anzunehmen, daß das eben beschriebene Pikrat über ein Triazinyl-pyridiniumchlorid VII entsteht, wie es als Zwischenprodukt zur Bildung der Pyridin-Verbindung V bzw. VI angenommen wurde. Diese Annahme wurde durch folgenden Versuch bestätigt:

Eine Mischung von Cyanurchlorid, Pyridin und wenig Wasser reagierte in der Siedehitze äußerst heftig, wobei das Cyanurchlorid mit tieferer Farbe in Lösung ging. Das nach dem Abkühlen ausgefallene, leicht wasserlösliche Produkt wurde nach dem Umfällen aus Wasser mit Dioxan in kleinen farblosen Kryställchen erhalten. Es enthielt Chlor und kann nach der Analyse als [4-Oxy-2- $\alpha$ (bzw.  $\gamma$ )-pyridyl-1.3.5-triazinyl-(6)]-pyridiniumchlorid (VIII) angesprochen werden.



Ob es sich hierbei um ein Reaktionsprodukt von Pyridin mit dem entsprechenden chlorhaltigen Zwischenprodukt der Cyanurchlorid-Hydrolyse handelt, oder um ein Umwandlungsprodukt eines Triazinyl-tripyridiniumchlorids, ist nicht ohne weiteres zu entscheiden. Das Pikrat dieser Verbindung hatte dieselbe Zusammensetzung wie das oben beschriebene Pikrat des 4.6-Dioxy-2- $\alpha$ [bzw.  $\gamma$ ]-pyridyl-1.3.5-triazins vom Schmp. 220.5°, und es kann wohl angenommen werden, daß auch die Basen dieser beiden Pikrate identisch sind. Beim Übergang des Pyridiniumchlorids in das Pikrat wird offensichtlich der eine Pyridinrest als Pyridin-hydrochlorid abgespalten.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß auch nicht hydrolysiertes Cyanurchlorid mit Pyridin zu denselben Produkten reagiert, wie die alkalischen Hydrolysenlösungen des Chlorids. Da an beiden Reaktionen Chloratome des Triazinrings beteiligt sein müssen, kann geschlossen werden, daß in den alkalischen Hydrolysenlösungen des Cyanurchlorids Zwischenprodukte der gesuchten Art (II, III) vorliegen müssen.

Die Bedeutung der Wasserzugabe bei der Reaktion von Cyanurchlorid mit Pyridin und deren Reaktion in wasserfreien Medien sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Hydrolysenversuche.

Alle Hydrolysenversuche wurden nach einem Schema durchgeführt, das an einem Beispiel beschrieben werden soll:

1.85 g fein gepulvertes Cyanurchlorid (0.01 Mol) wurden zu einer Lösung von 1.06 g wasserfreiem Natriumcarbonat (0.01 Mol) in 80 ccm Wasser auf einmal zugegeben.

Die Mischung wurde bei Zimmertemperatur 30 Min. kräftig gerührt und hierauf der ungelöste Rückstand abfiltriert und getrocknet. Er bestand aus 0.85 g unverändertem Cyanurchlorid (Schmp. 146°). Das  $p_H$  der Reaktionslösung war 8 (Indikatorpapier Bayer). Die Lösung gab keine Cyanursäure-Reaktion. Zur Aufarbeitung wurde sie in 2 Hälften geteilt, von denen die eine mit Salzsäure eben kongosauer gestellt und dann i. Vak. bei Zimmertemperatur auf etwa ein Fünftel des ursprünglichen Volumens eingedampft wurde. Es kristallisierten 0.33 g Cyanursäure aus (ber. 0.35 g).

Die 2. Hälfte der Hydrolysenlösung wurde mit 5 ccm Pyridin versetzt und die Mischung 15 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierbei färbte sich die Lösung erst gelb und dann über Hellrot schließlich tief dunkelrot. Beim Erkalten kristallisierten tiefrot gefärbte feine Nadelchen aus. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle lieferte farblose flache Nadeln, die bei 350° noch nicht geschmolzen waren, und denen die Konstitution eines 4.6-Dioxy-2- $\alpha$ [bzw.  $\gamma$ ]-pyridyl-1.3.5-triazins (V bzw. VI) zugesprochen wurde; Ausb. 0.145 g.

$C_8H_6O_2N_4$  (190.2) Ber. C 50.53 H 3.11 N 29.53  
Gef. C 50.52, 50.28 H 3.97, 3.69 N 29.66, 29.78 (b. 100° i. Vak. getr. Präp.).

Die übrigen Versuche wurden in grundsätzlich gleicher Weise durchgeführt und nur die zugegebenen Alkalimengen (Natriumcarbonat bzw. Kaliumhydroxyd) so variiert, daß sie zur Neutralisation von 1.2 und 3 Mol. Chlorwasserstoff pro Mol. Cyanurchlorid ausreichten. Eine Probe, die nur mit Wasser angesetzt wurde, sowie der Versuch mit einer Kaliumhydroxydmenge von 1 Mol. pro Mol. Cyanurchlorid lieferten saure Hydrolysenlösungen, die positive Cyanursäurereaktion gaben, und nach dem Eindampfen 70 bzw. 95% der ber. Cyanursäuremenge hinterließen.

Alle übrigen Hydrolysenlösungen reagierten alkalisch und gaben keine Cyanursäurereaktion. Aus allen ließ sich das oben beschriebene Pyridin-Derivat darstellen, das jeweils durch Analyse charakterisiert wurde.

#### Umsetzungen von nicht hydrolysiertem Cyanurchlorid mit Pyridin.

4.6-Dioxy-2- $\alpha$ [bzw.  $\gamma$ ]-pyridyl-1.3.5-triazin (V bzw. VI): In eine Mischung von 10 ccm Pyridin und 50 ccm Wasser wurden 1.85 g Cyanurchlorid eingebracht und das Gemisch bei gewöhnl. Temp. 30 Min. kräftig gerührt. Innerhalb kurzer Zeit löste sich das Cyanurchlorid unter Gelbfärbung der Lösung völlig auf. Die nach Beendigung der Reaktion tiefrote Lösung wurde filtriert und auf dem Wasserbad bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Brei feiner Nadelchen, die zur Reinigung mehrmals aus Wasser unter Kohlezusatz umkristallisiert wurden. Das Produkt war chlorfrei und zeigte keine Cyanursäure-Reaktion. Bei 350° war es noch nicht geschmolzen. Eine Mischprobe mit der Pyridinverbindung V bzw. VI aus den Hydrolysenlösungen war bei 350° ebenfalls noch nicht geschmolzen.

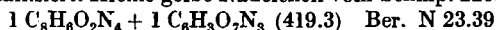
$C_8H_6O_2N_4$  (190.2) Ber. N 29.53 Gef. N 29.75, 29.48 (i. Vak. bei 100° getr. Präp.).

1. Pikrat: Beim Versetzen einer wäbr. Lösung der oben beschriebenen Verbindung mit einer wäbr. Pikrinsäure-Lösung fiel ein gelbes Produkt aus, das aus Wasser umkristallisiert wurde. Feine, gelbe Nadelchen, die bis 350° nicht schmelzen, sondern langsam verkohlen.

$2 C_8H_6O_2N_4 + 1 C_8H_3O_7N_3$  (609.4) Ber. N 25.28  
Gef. N 25.15 (bei 100° i. Vak. getr. Präp.).

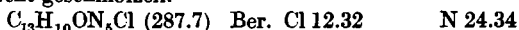
2. Pikrat: Bei den Versuchen zur Darstellung von 4.6-Dioxy-2- $\alpha$ [bzw.  $\gamma$ ]-pyridyl-1.3.5-triazin entstand bei scheinbar gleichen Versuchsbedingungen in einem Falle ein sehr leicht wasserlösliches Produkt in Form von derben Kristallen. Die wäbr. Lösung zeigte positive Reaktion auf Chlor-Ionen. Beim Versuch der Reinigung wandelten sich die Kristalle teilweise in andere Produkte um, deren Abtrennung nicht gelang. Aus diesem Grunde wurde eine bei mäßiger Wärme mit Kohle entfärbte wäbr. Lösung der Kristalle mit einer

wäβr. Pikrinsäure-Lösung versetzt und das ausgefallene Produkt aus Wasser umkry-  
stallisiert. Kleine gelbe Nadelchen vom Schmp. 220.5°.



Gef. N 23.37, 23.49 (i. Vak. bei 100° getr. Präp.).

[4-Oxy-2- $\alpha$ (bzw.  $\gamma$ )-pyridyl-1.3.5-triazinyl-(6)]-pyridiniumchlorid (VIII):  
Festes Cyanurchlorid wurde mit wenig Wasser übergossen und die Mischung bis zum  
festen Sieden erhitzt. Hierauf wurde teilweise Pyridin zugegeben, bis das ge-  
samte Cyanurchlorid mit heftiger Reaktion in Lösung gegangen war. Die beim Abkühlen  
einsetzende Krystallisation wurde durch Zusatz von Dioxan vervollständigt und der  
Niederschlag zur Reinigung in möglichst wenig Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst.  
Die Lösung wurde mit Kohle entfärbt und hierauf in der Wärme Dioxan bis zur beginnen-  
den Trübung zugesetzt. Beim Abkühlen in Eis krystallisierten farblose schmale Blätt-  
chen aus, die in Wasser leicht löslich waren, und deren Lösung positive Reaktion auf  
Chlor-Ionen gab; sie zeigte keine Cyanursäure-Reaktion. Das Produkt ist bei 350° noch  
nicht geschmolzen.



Gef. Cl 12.18, 12.06 N 24.43, 24.17 (i. Vak. b. 100° getr. Präp.).

Pikrat: Bei Zusatz von wäβr. Pikrinsäure-Lösung zu einer wäβr. Lösung der Verbin-  
dung fällt ein gelbes Produkt aus, das, aus Wasser umkry-  
stallisiert, in feinen gelben Nadel-  
chen anfällt und einen Schmp. von 220.5° zeigt. Nach der Analyse ist es identisch mit dem  
2. Pikrat des 4.6-Dioxy-2- $\alpha$ (bzw.  $\gamma$ )-pyridyl-1.3.5-triazins, mit dem es auch  
den gleichen Schmp. hat; der Misch-Schmp. zeigt keine Erniedrigung.

## 62. Hans Batzer und Fritz Wiloth: Darstellung und Eigenschaften der $\alpha,\alpha'$ -Dibutyl-sebacinsäure\*).

[Aus dem Forschungsinstitut für Makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 24. Februar 1950.)

Es wird ein Verfahren beschrieben zur Darstellung von  $\alpha,\alpha'$ -Di-  
butyl-sebacinsäure, die in zwei stereoisomeren Formen erhalten wur-  
de. Die Stereoisomerie der synthetisierten Säuren wird innerhalb eines  
allgemeinen Prinzips der Stereoisomerie von  $\alpha,\alpha'$ -Dialkyl-dicarbon-  
säuren betrachtet.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über makromolekulare Modellsub-  
stanzen wurde die  $\alpha,\alpha'$ -Dibutyl-sebacinsäure synthetisiert.

Über die Synthese von  $\alpha,\alpha'$ -substituierten Paraffindicarbonsäuren liegt in  
der Literatur ein beträchtliches Versuchsmaterial vor<sup>1)</sup>.

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Synthese der  $\alpha,\alpha'$ -Dibutyl-  
sebacinsäure ist eine doppelte Malonestersynthese aus zwei Mol. substituiertem  
Malonester und einem Mol.  $\omega,\omega'$ -Dihalogen-paraffin mit anschließender Ver-  
seifung des so gebildeten 1.8-Dibutyl-octan-tetracarbonsäure-(1.1.8.8)-tetra-

\*) Auszug aus der Diplomarbeit von Fritz Wiloth, Freiburg i. Br. 1949.

<sup>1)</sup> Z. B. W. H. Perkin, Journ. chem. Soc. London 51, 240 [1887]; W. H. Perkin u.  
B. Prentice, ebenda 59, 818 [1891]; A. W. Crossley, B. Berkeley u. W. H. Perkin,  
ebenda 65, 987 [1894]; E. Haworth u. W. H. Perkin, ebenda 65, 591 [1894]; B.  
Lean u. B. Berkeley, ebenda 65, 995 [1894]; M. Guthzeit u. O. Dressel, B. 21, 2235  
[1888]; A. 256, 171 [1889]; N. Zelinsky, B. 21, 3160 [1888], 22, 2823 [1889]; C. A.  
Bischoff, B. 28, 2824 [1895]; P. Chuit, Helv. chim. Acta 9, 264 [1926]; K. Ziegler u.  
W. Hechelhammer, A. 528, 137 [1937].