

32. Christoph Grundmann*), Henri Ulrich und Alfred Kreutzberger: Über Triazine, IV. Mittel.**): Phenyltriazin

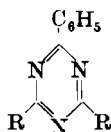
[Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin.]

(Eingegangen am 26. August 1952)

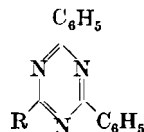
2-Phenyl-1.3.5-triazin wurde auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Dichlorphenyltriazin wurde in Bis-methylmercapto-phenyltriazin übergeführt und dieses mit Raney-Nickel reduktiv entschweifelt. Bis-trichlormethyl-phenyltriazin wurde zum Dimethyl-phenyltriazin reduziert und dieses zur Phenyl-triazin-dicarbonensäure oxydiert, die bei thermischer Decarboxylierung ebenfalls Phenyltriazin liefert.

Monosubstituierte 1.3.5-Triazine sind bisher nur in wenigen Vertretern dargestellt worden^{1,2)}; Monoalkyl- bzw. -aryl-triazine sind noch unbekannt. Wir beschreiben in der vorliegenden Mitteilung die Darstellung des einfachsten aromatisch substituierten 1.3.5-Triazins, des 2-Phenyl-1.3.5-triazins, auf zwei voneinander unabhängigen Wegen.

Phenylmagnesiumbromid und Cyanursäurechlorid setzen sich um zu 4.6-Dichlor-2-phenyl-1.3.5-triazin (I); als Nebenprodukt entsteht stets 6-Chlor-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin (II), das unter energischeren Bedingungen zum Hauptprodukt der Reaktion wird^{2,3)}. Triphenyltriazin (Kyaphenin) konnte hingegen nicht nachgewiesen werden.



- | | |
|---------------------------------------|---|
| I: R = Cl | VIII: R = H |
| III: R = SH | XII: R = CCl ₃ |
| IV: R = OH | XIII: R = CH ₃ |
| V: R = OC ₂ H ₅ | XIV: R = CO ₂ H |
| VI: R = OCH ₃ | XV: R = CH:CH · C ₆ H ₅ |
| VII: R = SCH ₃ | |



- | |
|-------------------------|
| II: R = Cl |
| IX: R = SH |
| X: R = SCH ₃ |
| XI: R = H |

Da die direkte Hydrogenolyse von kern-halogensubstituierten Triazinen mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium- oder Platin-Katalysatoren infolge der Vergiftung der Kontakte durch die Reaktionsprodukte nicht zum Erfolg führte⁴⁾, versuchten wir, den Ersatz des Chlors durch Wasserstoff auf dem Umweg über die Sulfhydryl-Verbindung und ihre Hydrogenolyse mit Raney-Nickel zu erreichen, ein von R. Mozingo⁵⁾ in die organische Chemie eingeführtes Verfahren, das auf verschiedenen Gebieten schon mit Erfolg

* Gegenwärtige Anschrift: Ohio State University Research Foundation, Columbus 10, Ohio (U.S.A.).

** III. Mittel.: Ch. Grundmann, G. Weisse u. S. Seide, Liebigs Ann. Chem. **577**, 77 [1952].

¹⁾ O. Diels, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 691 [1899].

²⁾ R. Hirt, H. Nidecker u. R. Berothold, Helv. chim. Acta **33**, 1365 [1950].

³⁾ A. Ostrogovich, Chemiker-Ztg. **36**, 738 [1912].

⁴⁾ Unveröffentlicht.

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **65**, 1013 [1943].

verwendet worden ist. Wenn auch die bisher bekannten Versuche, in heterocyclischen Ringsystemen exocyclisch gebundenen Schwefel durch H zu ersetzen, meist negativ verlaufen sind⁶⁾, so hat doch kürzlich D. J. Brown die Entschwefelung von Thioharnstoff zum Formamidin mit Erfolg durchgeführt⁷⁾.

Bei der Umsetzung mit Natriumhydrogensulfid in Alkohol-Dioxan-Lösung erhielten wir aus I mit vorzüglicher Ausbeute 4.6-Disulphydryl-2-phenyl-1.3.5-triazin (III). Mit äthanolischer Natronlauge entsteht dagegen aus I nicht das erwartete 4.6-Dioxy-2-phenyl-1.3.5-triazin (Benzoguanamid) (IV), sondern die entsprechende Diäthoxy-Verbindung V, mit methanolischer Lauge das 4.6-Dimethoxy-2-phenyl-1.3.5-triazin (VI). I erinnert in diesem Verhalten an das Cyanursäurechlorid, das mit alkoholischem Alkalihydroxyd bzw. mit Alkalialkoholat glatt Cyanursäureester bildet. Jedoch sind die beiden Halogenatome in I wesentlich schwerer beweglich als im Cyanursäurechlorid; erst nach längerem Kochen mit konz. Natronlauge wird Benzoguanamid (IV) gebildet.

Unsere Versuche, III – und andere Triazin-Abkömmlinge mit freien SH-Gruppen – mit Raney-Nickel zu entschwefeln, verliefen zunächst wenig befriedigend, vor allem wegen der Schwerlöslichkeit von III in Wasser und in allen organischen Lösungsmitteln. Die Bildung von Nickelsulfid war stets nachzuweisen, jedoch verlief die Entschwefelung nicht vollständig; in Wasser unterlagen die gebildeten Produkte überdies weiteren Veränderungen durch Hydrolyse.

Mit Erfolg ließ sich die Entschwefelung erst durchführen, als wir anstatt der freien Sulphydryl-Verbindung den entsprechenden Dimethyläther VII, der aus III mit Methyljodid leicht darstellbar ist, anwandten. Die Hydrogenolyse dieser Verbindung in Dioxan bei 60° mit einem großen Überschuß an frisch bereitetem Raney-Nickel lieferte das gesuchte 2-Phenyl-1.3.5-triazin (VIII) als eine schön kristallisierende, unzersetzt flüchtige Verbindung vom Schmp. 65–66°, deren basische Eigenschaften sehr wenig ausgeprägt sind. Hingegen zeigt die Verbindung die schon beim 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-triazin⁸⁾ beobachtete ungewöhnliche Empfindlichkeit gegen Säuren, die leicht völlige Hydrolyse des Triazinringes unter Bildung von Ammoniak, Ameisensäure und Benzoesäure bewirken.

Aus dem als Nebenprodukt bei der Darstellung von I erhaltenen 6-Chlor-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin (II) konnte in völlig analoger Weise über die Zwischenstufen des 6-Sulphydryl-2.4-diphenyl-1.3.5-triazins (IX) und seines Methyläthers X das 2.4-Diphenyl-1.3.5-triazin (XI) erhalten werden, das F. Krafft u. G. König bereits auf anderem Wege dargestellt haben⁹⁾.

Das durch Mischpolymerisation von Benzonitril mit Trichlor-acetonitril leicht zugängliche 4.6-Bis-trichlormethyl-2-phenyl-1.3.5-triazin (XII)¹⁰⁾ konnte mit Zinkstaub in Methanol ziemlich glatt zum 4.6-Dimethyl-2-phenyl-1.3.5-triazin (XIII) enthalogeniert werden. Diese Base, die in ihren Eigenschaften

⁶⁾ Ch. D. Hurd u. B. Rudner, J. Amer. chem. Soc. **73**, 5153 [1951].

⁷⁾ J. appl. Chem. **2**, 202 [1952].

⁸⁾ Ch. Grundmann u. G. Weisse, Chem. Ber. **84**, 684 [1951].

⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **23**, 2382 [1890].

¹⁰⁾ Ch. Grundmann, G. Weisse u. S. Seide, Liebigs Ann. Chem. **577**, 77 [1952]; vergl. a. Dtsch. Reichs-Pat. 682391.

dem Phenyltriazin recht ähnlich ist, wurde mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert, wobei die 2-Phenyl-1.3.5-triazin-dicarbonensäure-(4.6) (XIV) entsteht.

Saure Oxydationsmittel konnten wegen der schon erwähnten Säureempfindlichkeit alkylierter Triazine nicht verwendet werden. Trotzdem die Permanganat-Oxydation anscheinend ziemlich glatt verläuft, beträgt die Ausbeute an annähernd reiner Säure nur etwa 10%. Die Dicarbonensäure XIV hat nämlich die schon bei der 1.3.5-Triazin-tricarbonensäure-(2.4.6) beobachtete Eigenschaft, äußerst hartnäckig anorganische Salze offenbar adsorptiv festzuhalten¹¹⁾. Durch Umkristallisation ist kein aschefreies Präparat zu erhalten; andererseits verharzt die Rohsäure beim Versuch, sie thermisch zu decarboxylieren, völlig, ohne mehr als Spuren des zu erwartenden Phenyltriazins zu liefern.

Allein durch langsame Sublimation im Hochvakuum in kleinen Anteilen konnte die Säure aschefrei erhalten werden, doch trat dabei schon in geringem Umfang^o Zersetzung ein. Ein solches Präparat liefert jedoch bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Kohlendioxyd-Abspaltung 2-Phenyl-1.3.5-triazin (VIII) in 88-proz. Ausbeute.

Die beiden hier beschriebenen Verfahren zur Synthese des Phenyltriazins sind verallgemeinerungsfähig und sollen auf ihre Eignung zur Synthese einfacher Alkyltriazine bzw. des Triazins selbst geprüft werden; insbesondere regt der unerwartet große schädliche Einfluß, den die Gegenwart von Neutralsalzen auf den Verlauf der Decarboxylierung der Phenyltriazin-dicarbonensäure hat, dazu an, die bisher vergeblich versuchte Decarboxylierung der 1.3.5-Triazin-tricarbonensäure-(2.4.6) zum Triazin¹¹⁾ nochmals mit einem völlig von anorganischen Bestandteilen freien Präparat der Tricarbonensäure zu versuchen.

Der Staatlichen Plankommission, Hauptamt für Forschung der Deutschen Demokratischen Republik, und der Mathieson Chemical Corporation haben wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit zu danken.

Beschreibung der Versuche^{12,13)}

4.6-Dichlor-2-phenyl-1.3.5-triazin (I) wurde nach den Angaben von R. Hirt u. Mitarbb.²⁾ dargestellt. Bessere Ausbeuten (30% d. Th.) erhält man, wenn man das nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende rohe Reaktionsprodukt anstatt mit Petroläther mit Benzin (Sdp. 100—130°) auszieht. Als Nebenprodukt wurde stets 6-Chlor-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin (II) erhalten; Ausb. 11% d. Theorie.

4.6-Dioxy-2-phenyl-1.3.5-triazin (IV): 5 g Dichlorphenyltriazin I werden mit 100 ccm 40-proz. Natronlauge 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach Ansäuern der Lösung scheidet sich nach einigen Stunden die Verbindung IV aus; Schmp. 291° (nach Sublimation ab 200°). Der Schmelzpunkt hängt stark von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab; in der Literatur sind Werte von 283—300° angegeben¹⁴⁾.

4.6-Diäthoxy-2-phenyl-1.3.5-triazin (V): 5 g Dichlorphenyltriazin I werden in 50 ccm Äthanol gelöst und mit 50 ccm 10-proz. äthanol. Natronlauge versetzt. Unter Erwärmung erfolgt Reaktion, und es scheidet sich Natriumchlorid aus. Nach dem Abkühlen der Lösung wird filtriert und das Filtrat mit Wasser versetzt. Es scheidet sich das Diäthoxyphenyltriazin V aus. Aus Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 76 bis 76,5°.

$C_{13}H_{16}O_2N_3$ (245.2) Ber. N 17.14 Gef. N 17.25

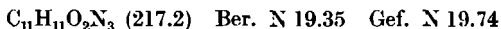
¹¹⁾ A. Weddige, J. prakt. Chem. [2] 10, 212 [1874].

¹²⁾ S. a. H. Ulrich, Diplomarbeit Berlin, 1952.

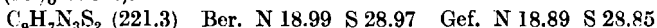
¹³⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

¹⁴⁾ A. Ostrogovich, Gazz. chim. ital. 65, 229 [1935]; Franz. Pat. 790454 (I.G.-Farbenindustrie) (C. 1936 I, 4368); E. Bloch u. H. Sobotka, J. Amer. chem. Soc. 60, 1656 [1938].

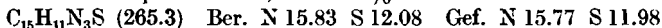
4.6-Dimethoxy-2-phenyl-1.3.5-triazin (VI) wurde analog der vorstehenden Verbindung aus Dichlorphenyltriazin mit methanol. Natronlauge erhalten; Blättchen vom Schmp. 69,5°.



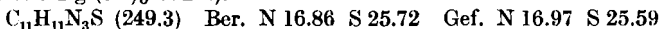
4.6-Disulphydryl-2-phenyl-1.3.5-triazin (III): Eine methanol. Lösung von Natriumhydrogensulfid wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine methanol. Natriummethylat-Lösung bereitet und mit einer Lösung von 10 g Dichlorphenyltriazin I in 100 ccm Dioxan im Molverhältnis 3:1 vermischt. In exothermer Reaktion und unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff bildet sich das Natriumsalz der Disulphydryl-Verbindung III. Zur Beendigung der Reaktion wird kurz zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei die Disulphydryl-Verbindung als gelbes, amorphes Pulver ausfällt, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln am besten durch Lösen in alkohol. Natronlauge und Wiederausfällen mit verd. Salzsäure gereinigt wird. Aus sehr verd. Lösungen erhält man die Verbindung III in mikroskopischen Kriställchen vom Schmp. 243–244° (Zers.); Ausb. 8.7 g (90% d.Th.).



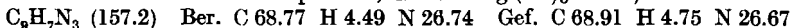
6-Sulphydryl-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin (IX) wurde durch Umsetzung von Chlordiphenyltriazin II mit Natriumhydrogensulfid (2 Moll.) ganz analog der vorstehend beschriebenen Verbindung erhalten und gereinigt. Mikrokristallines hellgelbes Pulver vom Schmp. 196–197°; Ausb. 86% d.Theorie.



4.6-Bis-methylmercapto-2-phenyl-1.3.5-triazin (VII): 8.7 g Disulphydryl-phenyltriazin III werden in 50 ccm 10-proz. alkohol. Natronlauge gelöst und die entstandene Lösung des Natriumsalzes mit 13 g Methyljodid versetzt. Beim Umschütteln erwärmt sich die Lösung, und die Verbindung VII scheidet sich kristallin aus. Nach einigen Stunden wird der Kristallbrei abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 97°, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser; Ausb. 8.4 g (86% d.Th.).

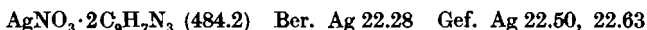


2-Phenyl-1.3.5-triazin (VIII): 3 g Bis-methylmercapto-phenyltriazin VII werden in 150 ccm Dioxan gelöst und mit Raney-Nickel (aus 55 g Legierung) versetzt. Beim Zusammengeben setzt heftige Gas-Entwicklung ein, und das Reaktionsgemisch erwärmt sich leicht. Unter Rühren wird 5 Stdn. auf 50° erhitzt. Der Katalysator wird dann abfiltriert und das Dioxan i.Vak. abgedampft. Das zurückbleibende Öl wird mit wenig Wasser versetzt; es scheidet sich das Phenyltriazin VIII fest aus. Aus Alkohol + Wasser farblose Nadeln vom Schmp. 63.5°; Ausb. 0.6 g (32% d.Th.).



Das Phenyltriazin ist in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln schon kalt gut löslich, unlöslich auch in kochendem Wasser und mit Wasserdämpfen leicht unzersetzt flüchtig, wobei man den chinolinartigen Geruch der Verbindung deutlich bemerkt. Kleine Mengen lassen sich unter Atmosphärendruck bei 200° unzersetzt destillieren. Die Verbindung ist in verd. Mineralsäuren kalt unlöslich und wird durch Kochen damit leicht völlig hydrolysiert. In kalter konz. Salzsäure löst sie sich langsam, ebenso in kalter konz. Schwefelsäure unter deutlicher Erwärmung mit hellgelber Farbe. Aus beiden Lösungen läßt sich aber nach Verdünnen mit Wasser und sofortigem Alkalis machen mit Natronlauge oder Ammoniak kein Phenyltriazin mehr zurückgewinnen. Beim Versuch, in alkohol. Lösung ein Pikrat zu bereiten, schied sich nach mehrtägigem Stehen nur Ammoniumpikrat ab. Bei der Hydrolyse durch verd. Schwefelsäure wurden qualitativ Benzoesäure, Ameisensäure und Ammoniak nachgewiesen.

Mit Silbernitrat bildet Phenyltriazin eine Additionsverbindung $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3$; sie kristallisiert beim Vermischen der alkohol. Lösungen der Komponenten in weißen Nadelchen aus, die sich nur allmählich am Licht dunkler färben und beim Erhitzen verpuffen.



6-Methylmercapto-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin (X) wurde aus dem Sulfdihydriddiphenyltriazin IX mit Methyljodid völlig analog wie die Dimethyl-Verbindung VII dargestellt. Farblose Kristalle vom Schmp. 145°; Ausb. 94% d. Theorie.

$C_{16}H_{13}N_3S$ (279.4) Ber. N 15.04 S 11.47 Gef. N 15.05 S 11.46

2.4-Diphenyl-1.3.5-triazin (XI): 2 g Methylmercapto-diphenyltriazin (X) werden in 100 ccm Dioxan gelöst und mit Raney-Nickel (aus 35 g Legierung) versetzt. Die Reaktionsmischung wird dann unter Rühren 4 Stdn. auf 60° erhitzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog dem Phenyltriazin. Aus Alkohol + Wasser Kristalle vom Schmp. 88.5°; Ausb. 1.3 g (81% d. Th.).

$C_{15}H_{11}N_3$ (233.3) Ber. C 77.25 H 4.72 N 18.02 Gef. C 77.74 H 4.80 N 18.08

Ein nach den Angaben der Literatur⁹⁾ dargestelltes Vergleichspräparat schmolz ebenfalls bei 88.5° (statt 75°); der Misch-Schmelzpunkt ergab keine Erniedrigung.

4.6-Dimethyl-2-phenyl-1.3.5-triazin (XIII): 44 g Bis-trichlormethylphenyltriazin XII¹⁰⁾ werden in 400 ccm Methanol warm gelöst, eine Messerspitze Kupferacetat zugefügt und in kleinen Anteilen im Laufe von 5 Stdn. 45 g Zinkstaub unter häufigem Umschütteln eingetragen, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches bei 66–67° gehalten wird. Ein Ansteigen der Temperatur über 69° führt zu beträchtlichem Absinken der Ausbeute. Nach dem Eintragen des Zinkstaubes wird noch 1 Stde. bei 66–67° gehalten, dann aus einem nicht über 75° erhitzten Wasserbad das Methanol soweit als möglich abdestilliert und der Rückstand so lange mit Wasserdampf destilliert, als noch Öltropfen übergehen (etwa 3–4 Stdn.). Im Destillat erstarrt das Dimethylphenyltriazin XIII alsbald kristallinisch; es wird abfiltriert und an der Luft getrocknet. Eine weitere kleine Menge kann man durch Chloroformextraktion der wäBr. Destillate gewinnen; Ausb. 60% d. Theorie. Zur Reinigung wird XIII i. Vak. destilliert; Sdp.₁₂ 137–138°; Schmp. 36–37°.

$C_{11}H_{11}N_3$ (185.2) Ber. C 71.32 H 5.99 N 22.69 Gef. C 71.39 H 6.00 N 22.70

Die Verbindung ist in allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln meist schon kalt leicht löslich, fast unlöslich in Wasser, aber unzersetzt flüchtig mit Wasserdampf, wobei man am besten den eigentümlichen, zugleich an Chinolin und an Benzaldehyd erinnernden Geruch der Verbindung wahrnehmen kann. Unter Atmosphärendruck läßt sich das Dimethylphenyltriazin bei etwa 270° fast unzersetzt destillieren. Es ist in verd. Mineralsäuren kalt unlöslich, in der Wärme tritt völlige Hydrolyse zu Benzoesäure, Essigsäure und Ammoniak ein. In konz. Schwefelsäure löst sich das Triazin mit orangegelber Farbe, kann aber aus diesen Lösungen nicht mehr zurückgewonnen werden.

Versetzt man eine 10-proz. alkohol. Lösung des Triazins mit einem Überschuß an kalt gesätt. alkohol. Pikrinsäure-Lösung, so scheidet sich sofort das Pikrat kristallin ab. Aus Alkohol gelbe, zugespitzte Blättchen vom Schmp. 152–153°.

$C_{17}H_{14}O_7N_6$ (414.3) Ber. N 20.29 Gef. N 19.99

Mit Silbernitrat bildet sich wie beim Phenyltriazin im Verhältnis 1:2 eine Additionsverbindung in Form von weißen, wenig lichtempfindlichen, in Alkohol schwerlöslichen Nadeln, die sich beim Erhitzen explosionsartig zersetzen.

$AgNO_3 \cdot 2C_{11}H_{11}N_3$ (540.3) Ber. Ag 19.96 Gef. Ag 19.94, 20.20

Mit Benzaldehyd kondensiert sich das Dimethylphenyltriazin XIII, analog dem Trimethyltriazin⁹⁾, i. Ggw. von alkohol. Lauge zum 2-Phenyl-4.6-distyryl-1.3.5-triazin (XV). Aus 1 g Triazin XIII in 7 ccm Methanol und 8 ccm Benzaldehyd unter Zusatz von 4 ccm 10-proz. methanol. Kalilauge wurden nach mehrtägigem Stehenlassen 1.7 g der Distyryl-Verbindung erhalten; aus Methanol weiße Nadeln vom Schmp. 167.5–168.5°.

$C_{26}H_{19}N_3$ (361.4) Ber. C 83.08 H 5.30 N 11.62 Gef. C 82.80 H 5.29 N 11.88

Oxydation des 4.6-Dimethyl-2-phenyl-1.3.5-triazins: 6 g Dimethylphenyltriazin XIII werden fein gepulvert in 300 ccm 0.6-proz. Kalilauge suspendiert und unter lebhaftem Rühren innerhalb von 3 Stdn. eine Lösung von 20 g Kaliumpermanganat und 20 g Kaliumhydroxyd in 400 ccm Wasser bei 25–30° zugetropft. Man kocht zum Schluß auf und nutschts das Mangandioxyd ab, wäscht mehrere Male mit heißem Wasser und versetzt die erhaltenen vereinigten Filtrate mit konz. Salzsäure bis zu

stark kongosaurer Reaktion, wobei die rohe 2-Phenyl-1.3.5-triazin-dicarbonensäure-(4.6) (XIV) als weißer, fein krist. Niederschlag ausfällt, der abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wird; Ausb. 3.5 g. Dieses Präparat, das etwa bei 215–220° (Zers.) schmilzt, enthält noch gegen 25% Kalisalze, von denen die Säure durch fraktioniertes Umkristallisieren nicht zu trennen ist. Durch wiederholtes Umkristallisieren konnte daraus in der schwer löslichen Fraktion Cyanursäure isoliert werden. Versuche, die Rohsäure thermisch zu decarboxylieren, führten im wesentlichen nur zur Bildung rotbrauner Harze. Um die Säure aschefrei zu erhalten, wurde sie in Anteilen von 0.75 g bei 1 Torr zwischen 200 und 230° innerhalb von 4 Stdn. sublimiert. An den kälteren Stellen des Kühlers beobachtete man dabei in geringer Menge die charakteristischen rhombischen Tafeln des Phenyltriazins. Die sublimierte Säure ist offenbar mit Phenyltriazin bzw. mit Phenyltriazinmonocarbonensäure verunreinigt. Eine Wiederholung der Sublimation lieferte keine reinere Säure, der Schmelzpunkt konnte nicht über 170–180° (unscharf) gebracht werden; Ausb. 0.8 g (10% d.Th.).

Zur Decarboxylierung werden 0.8 g der vorstehend beschriebenen sublimierten Dicarbonensäure XIV in einem kleinen Schwertkölbchen im Ölbad langsam auf 150–160° erwärmt, wobei sich die Substanz ab 130° braun färbt, bei 140° sintert und unter Kohlendioxyd-Entwicklung bei 150–160° zu einer klaren rotbraunen Flüssigkeit schmilzt. Man läßt etwas abkühlen und destilliert dann bei 80–81°/4 Torr das gebildete 2-Phenyl-1.3.5-triazin (VIII) über, das in der Vorlage sofort zu weißen Nadeln vom Schmp. 65–66° erstarrt; Ausb. 0.45 g (88% d.Th.).

$C_9H_7N_3$ (157.2) Ber. C 68.77 H 4.49 N 26.74 Gef. C 68.76 H 4.56 N 26.48

Der Misch-Schmelzpunkt mit einem Präparat, das aus dem Bis-methylmercapto-phenyltriazin dargestellt worden war, lag bei der gleichen Temperatur.

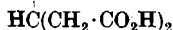
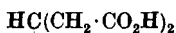
33. Ch. Grundmann*) und Heinz Paul: Notiz zur Kenntnis der Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure

[Aus dem Chemischen Institut der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin]

(Eingegangen am 8. September 1952)

Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure konnte in sehr geringer Ausbeute aus β -Brom-glutarsäureester mittels molekularen Silbers erhalten werden.

Eine soeben erschienene kurze Mitteilung von F. Runge¹⁾ über die Darstellung der Äthan-1.1.2.2-tetraessigsäure (I) aus 2.6- bzw. 2.7-Dioxy-naphthalin durch Hydrierung und anschließende Oxydation mit Salpetersäure in Gegenwart von Vanadinpentoxyd veranlaßt uns, über seit längerer Zeit abgeschlossene Versuche²⁾ zur Darstellung der gleichen Säure zu berichten. Wir beabsichtigten, den Tetra-ester der genannten Säure einer Dieckmann-Kondensation zu unterwerfen, um so zu Derivaten des Bicyclo-[0.3.3]-octans (Pentalans) zu kommen, die sich zur Umwandlung in das theoretisch interessante, bisher aber vorgeblich gesuchte Bicyclo-[0.3.3]-octatetraen (Pentalen) eignen könnten. Es sei hier gleich vorweggenommen, daß dieses Ziel nicht erreicht wurde, da die Äthantetraessigsäure sich auf dem von uns gewählten Wege als zu schlecht zugänglich erwies, um weitere Umsetzungsreihen daran zu knüpfen.



I

*) Gegenwärtige Anschrift: Ohio State University Research Foundation, Columbus 10, Ohio (U.S.A.).

¹⁾ Angew. Chem. **64**, 401 [1952]. ²⁾ Vergl. H. Paul, Diplomarbeit Halle, 1950/51.