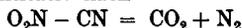


115. Christoph Grundmann und Hansjürgen Schröder: Über Triazine, VIII. Mittel.*): Versuche zur Darstellung von Nitrocyan und Nitro-triazinen

[Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin, und aus dem Laboratorium der Ohio State University Research Foundation, Columbus, Ohio]

(Eingegangen am 15. März 1954)

Zahlreiche Versuche zur Darstellung von Nitrocyan scheiterten; die Verbindung bzw. das ihr isomere Cyan-nitrit entsteht aus Bromcyan und Silbernitrit in Acetonitril bei -40° , zerfällt aber schon bei -20° in Lösung quantitativ nach

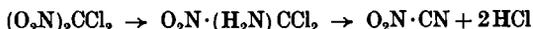


Ähnlich unbeständig sind die Reaktionsprodukte von Halogen-triazinen mit Silbernitrit; aus Monochlortriazinen entstehen dabei die Silbersalze von Oxytriazinen. Die Oxydation von Amino-triazinen mit Caroscher Säure führt nur unter Schwierigkeiten bis zur Hydroxylaminstufe, in den Vordergrund tritt neben totalem oder teilweisem Abbau die Bildung von Triazin-*N*-oxyden. Diese Befunde werden auf Basis der Elektronentheorie gedeutet.

Nitro-substituierte 1.3.5-Triazine sind noch unbekannt. Abgesehen von theoretischen Erwägungen erschien ihre Darstellung auch von Interesse im Hinblick auf ihre mögliche Eignung als Sprengstoffe. Ein allerdings am Stickstoff nitriertes Hexahydrotriazin-Derivat liegt bereits im „Hexogen“ (Cyclo-trimethylen-trinitramin), einem hochwirksamen modernen Explosivstoff, vor.

Das noch unbekanntes Nitrocyan, $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CN}$, wäre ein geeignetes Ausgangsmaterial für die Gewinnung von nitrogruppenhaltigen 1.3.5-Triazinderivaten, die daraus durch Trimerisation oder Mischpolymerisation mit anderen geeigneten Nitrilen zugänglich sein sollten¹⁾.

Über vergebliche Versuche zur Darstellung von Nitrocyan haben vor langer Zeit F. Raschig²⁾ und C. W. Hasenbach³⁾ berichtet. Der erstere versuchte, Nitrocyan durch Reduktion von Dichlordinitromethan zu erhalten:



Es entstanden hierbei jedoch nur Hydroxylamin und Ammoniak. Hasenbach erhielt bei der Einwirkung von (offenbar unreinem) Distickstofftetroxyd auf Dicyan bei höherer Temperatur seideglänzende Nadeln, die er für das Cyanid der Salpetersäure ansah. Er führte jedoch diese Versuche nicht fort, da ihm „dieser Körper mit furchtbarer Heftigkeit ohne nachweisbare Ursache selbst bei starker Abkühlung explodierte und dabei ganz unglaubliche Zerstörungen anrichtete.“

Da Hasenbach keine Einzelheiten angibt, haben wir die Einwirkung von Distickstofftetroxyd bzw. Stickstoffdioxyd auf Dicyan in der Gasphase unter mannigfacher Veränderung der Versuchsbedingungen gründlich untersucht. Wir haben jedoch niemals die beschriebenen explosiblen Kristalle erhalten, noch überhaupt je eine Explosion beobachtet.

Zu unserem Erstaunen fanden wir vielmehr, daß Dicyan und Stickstoffdioxyd selbst bei einer Temperatur von 650° noch ohne jede Einwirkung – auch i. Ggw. von Feuchtigkeit – aufeinander sind!

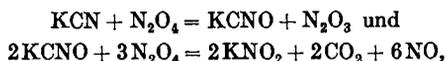
* VII. Mittel.: Ch. Grundmann u. E. Beyer, J. Amer. chem. Soc. 76, im Druck [1954].

¹⁾ Vergl. Ch. Grundmann, G. Weisse u. S. Seide, Liebigs Ann. Chem. 577, 77 [1952].

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 3326 [1885].

³⁾ J. prakt. Chem. [2] 4, 12 [1871].

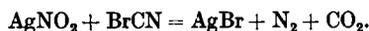
Distickstofftetroxyd reagiert ebenfalls nicht mit Kaliumcyanid in Kohlenstofftetrachlorid bis 80°; in einem höher siedenden Lösungsmittel wie symm. Tetrachloräthan oder auch beim Überleiten von NO₂ bei etwa 200° tritt langsam Oxydation zu Kaliumcyanat ein, eine äquivalente Menge NO₂ findet sich als NO bzw. N₂O₃ wieder; daneben entstehen Kaliumnitrit (und Spuren Kaliumnitrat) sowie Kohlendioxyd



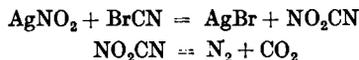
doch kommt die Reaktion bald durch das Zusammenbacken der gebildeten Produkte mit nicht umgesetztem Cyanid zum Stillstand. Nitrocyano oder seine zu erwartenden Zersetzungsprodukte waren in keinem Falle nachzuweisen.

Nitrylchlorid und auch Nitrosylchlorid reagieren beim Überleiten über gepulvertes Kaliumcyanid bis 200° überhaupt nicht.

Analog der Darstellung von Nitroparaffinen nach V. Meyer aus Silbernitrit und Alkyljodiden ließen wir Silbernitrit auf Halogenocyane einwirken, wobei Nitrocyano oder das isomere Cyan-nitrit, ON-O-CN, entstehen sollten. Vorversuche zeigten, daß in diesem Falle die Anwendung von Jodcyan nicht notwendig ist; bereits Chlorcyan reagiert momentan mit einer Lösung von AgNO₂ in Acetonitril unter Abscheidung von Silberhalogenid und Gasentwicklung. Die quantitativen Versuche wurden aus praktischen Gründen mit Bromcyan ausgeführt. Nach Zusammengießen äquimolekularer Lösungen von Silbernitrit und Bromcyan in Acetonitril bei -35 bis -40° fällt allmählich die berechnete Menge Silberbromid aus. Erwärmt man die überstehende, farblose Lösung auf etwa -20°, so setzt die Entwicklung eines farblosen Gases ein, das sich als ein Gemisch gleicher Teile Stickstoff und Kohlendioxyd erweist. Die entwickelten Gasmengen entsprachen nahezu quantitativ der Gleichung



Eine überschlägige Berechnung der Löslichkeit von Stickstoff in Acetonitril zeigt sofort, daß unter den gegebenen experimentellen Bedingungen die entwickelte Gasmenge keinesfalls etwa bei -40° einfach gelöst gewesen ist und nur durch Erwärmung auf -15° rein physikalisch entbunden wird. Die Reaktion kann also nicht nach obiger Gleichung direkt abgelaufen sein, und es bleibt nur die Annahme, daß zunächst Nitrocyano (oder Cyan-nitrit) entstanden ist, das bereits bei -20° beginnt, sich mit merkbarer Geschwindigkeit zu zersetzen, wobei der Reaktionsablauf um so eindeutiger ist, je tiefer die Zersetzungstemperatur liegt und je langsamer die Zersetzung infolgedessen abläuft.



Nach diesen Befunden bestanden keine Aussichten, die entstandene Verbindung in einer für unsere präparativen Zwecke geeigneten Form zu gewinnen bzw. die erhaltenen Lösungen für weitere uns interessierende Umsetzungen zu verwenden.

Immerhin war es aber möglich, daß das Trimere des Nitrocyans, das 2.4.6-Trinitro-1.3.5-triazin (I), beständiger sein würde. In Acetonitril reagiert

Übersichtlicher reagieren Monohalogen-triazine, von denen wir das 6-Chlor-2.4-bis-äthylamino-1.3.5-triazin (IV), das 6-Chlor-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin (V), das 6-Chlor-2.4-bis-[3-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin (VI) und das 6-Chlor-2.4-bis-[4-chlor-phenyl]-1.3.5-triazin (VII) untersucht haben. IV und V und besonders VII setzen sich vergleichsweise träge um mit Silbernitrit, während sich in VI unter dem Einfluß der Nitrogruppen die Beweglichkeit des Halogens der des Cyanurchlorids annähert. Trotzdem erfolgt die Umsetzung in allen Fällen nach dem gleichen Schema: Stets reagieren 2 Moll. Silbernitrit mit einem Mol. Halogen-triazin unter Bildung der Silbersalze der entsprechenden Oxy-triazine (VIII–XI) neben Silberchlorid sowie einem Mol. Distickstofftrioxyd, was dafür spricht, daß das primär entstehende Umsetzungsprodukt eher ein Oxy-triazinnitrit als ein echtes Nitro-triazin ist.

Versuche zur direkten Nitrierung von Triazinen mit mindestens einem unsubstituierten Wasserstoffatom am Kern boten bei der bekannten leichten Hydrolysierbarkeit des 1.3.5-Triazins⁵⁾ und des 2-Phenyl-1.3.5-triazins⁶⁾ durch Säuren von vornherein kaum Erfolgsaussichten; aber auch säurebeständigere Triazine, wie 2-Amino-1.3.5-triazin und 2.4-Diamino-1.3.5-triazin erwiesen sich den in der aromatischen Reihe gebräuchlichen Nitrierungsmethoden gegenüber als resistent.

Schließlich versuchten wir, geeignete Mono-amino-triazine zu den entsprechenden Nitroderivaten zu oxydieren. 2-Amino-4.6-diphenyl-1.3.5-triazin (XII) wird von Caroscher Säure bei Raumtemperatur leicht völlig verbrannt, führt man aber die Oxydation unterhalb von +5⁰ aus, so kann man neben dem bekannten 6-Oxy-2-amino-4-phenyl-1.3.5-triazin (XIII) das Tris-*N*-oxyd des obigen Abbauproduktes XIV isolieren. Aus 2-Amino-4.6-bis-[4-chlor-phenyl]-1.3.5-triazin (XV) entsteht analog 6-Oxy-2-amino-4-[4-chlor-phenyl]-triazin (XVI), daneben in nicht immer reproduzierbarer Weise auch das entsprechende Tris-*N*-oxyd (XVII), aber in diesem Falle außerdem auch das 2-Hydroxylamino-4.6-bis-[4-chlor-phenyl]-1.3.5-triazin (XVIII). Versuche zur Weiteroxydation der Hydroxylaminoverbindung XVIII zur entsprechenden Nitroso- bzw. Nitroverbindung mit verschiedenen dafür gebräuchlichen Oxydationsmitteln blieben erfolglos.

Die in den voranstehend beschriebenen Versuchen zum Ausdruck kommende Widerstandsfähigkeit des Triazinringes gegen Oxydation, die die Ablösung selbst einer Phenylgruppe ohne Zerstörung des heterocyclischen Systems ermöglicht, ist beachtlich; andererseits wird zusammen mit den übrigen Versuchen hierdurch das augenfällige Widerstreben des 1.3.5-Triazin-systems gegen die Einführung einer Nitrogruppe besonders deutlich.

Der 1.3.5-Triazinring, unzweifelhaft ein System mit aromatischem Charakter, enthält drei symmetrisch angeordnete N-Atome, die eine größere spezifische Elektronegativität als der Kohlenstoff haben. Infolgedessen sind unter den verschiedenen möglichen mesomeren Grenzzuständen zweifellos diejenigen begünstigt, bei denen es zu einer Ansammlung von Elektronen an den Stickstoffatomen unter gleichzeitiger Elektronenverarmung an den C-Atomen kommt, z. B. entsprechend der Grenzformel XIX. Die negative Aufladung

⁵⁾ Ch. Grundmann u. A. Kreutzberger, J. Amer. chem. Soc. 76, 632 [1954].

⁶⁾ Ch. Grundmann, H. Ulrich u. A. Kreutzberger, Chem. Ber. 86, 181 [1953].

der N-Atome bedingt eine Störung der Symmetrie der Elektronenstruktur und damit eine geringere Resonanzenergie. Vergleichen wir die Werte für die Resonanzenergie der verschiedenen Ringsysteme – berechnet nach der Methode von G. B. Kistiakowsky⁷⁾ – die durch stufenweise Substitution dreier C-Atome durch N-Atome entstehen, so ergibt sich das folgende Bild:

Benzol	36 Cal/Mol	Pyrimidin	26 Cal/Mol
Pyridin	31 Cal/Mol	1.3.5-Triazin	20 Cal/Mol

Es ist leicht einzusehen, daß der ausgesprochene elektrophile Charakter des 1.3.5-Triazins deshalb der Einführung der selbst Elektronen anziehenden Nitrogruppe noch stärkeren Widerstand entgegensetzen wird als der Pyridin- und Pyrimidinring. Während beim Pyridin Nitrierung in 2-Stellung mit nur schlechten Ausbeuten erst bei 450° gelingt⁸⁾, sind in 2.4- oder 6-Stellung nitrierte Pyrimidine bisher überhaupt nicht bekannt und wahrscheinlich ebensowenig darstellbar wie die Nitro-triazine⁹⁾. Andererseits ist aus obigen Betrachtungen ohne weiteres die ganz erhebliche Stabilisierung, die der Triazinring durch das Eintreten elektronenliefernder Substituenten, wie Oxy- oder Aminogruppen, im geringeren Ausmaße auch Phenylreste, erfährt, ohne weiteres zu verstehen. Wie die hier vorliegenden experimentellen Untersuchungen gezeigt haben, genügen aber anscheinend diese Effekte noch nicht, um den Eintritt auch nur einer Nitrogruppe zu ermöglichen.

Der Mathieson Chemical Corporation danken wir für ihre großzügige Unterstützung bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche^{10,11)}

Umsetzung von Bromcyan mit Silbernitrit: Für die quantitativen Bestimmungen wurde Silbernitrit p.A. und nach K. H. Slotta¹²⁾ dargestelltes und aus niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 30–40°) bei –40° kristallisiertes Bromcyan verwendet; als Reaktionsgefäß diente ein 150-ccm-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr. Für die Stickstoffbestimmung wurde das erstere mit einem Entwickler von luftfreiem Kohlendioxyd, das letztere mit einem mit 50-proz. Kalilauge beschickten Azotometer verbunden. 146 mg Silbernitrit in 30 ccm Acetonitril wurden vorgelegt auf –40° gekühlt und solange Kohlendioxyd durchgeleitet (ca. 45 Min.), bis im Azotometer Mikrobläschen erschienen. Durch den Tropftrichter wurde dann eine Lösung von 100 mg Bromcyan in 5 ccm Acetonitril unter leichtem CO₂-Druck in einem Zuge einfließen gelassen. Nach Erhöhen der Badtemperatur auf –15° wurde für 4 Stdn. CO₂ durchgeleitet, worauf die erneute Bildung von Mikrobläschen das Ende der Reaktion anzeigte.

Auf Normalbedingungen umgerechneter Stickstoffwert: 19.5 ccm (92%). Das ausgefallene, im Filtertiegel abgetrennte und mit heißem Acetonitril gewaschene Silber-

⁷⁾ Vergl. M. J. S. Dewar, The Electronic Theory of Organic Chemistry, Oxford, 1949.

⁸⁾ H. J. ten Hertog u. J. Overhoff, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 49, 552 [1930].

⁹⁾ Die mögliche Nitrierung des Pyridins in 3.5-Stellung und des Pyrimidins in 5-Stellung kann hier außer Betracht bleiben, da Entsprechendes im 1.3.5-Triazin durch die Stellung der Hetero-Atome von vornherein unmöglich ist.

¹⁰⁾ Weitere Einzelheiten, insbesondere bezüglich der Versuche zur Darstellung von Nitrocyan s. H. Schröder, Dissertat. Freiburg i. Br., 1953.

¹¹⁾ Mikroschmelzpunkte mit dem Apparat n. Fisher-Jones, soweit nicht ausdrücklich angegeben, nicht weiter korrigiert. Mikroanalysen von Dr. H. W. Galbraith, Knoxville, Tenn.

¹²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1028 [1934].

bromid wurde bei 110° getrocknet. Erhalten: 175 mg (99%). Für die Kohlendioxydbestimmung wurde an Stelle des Azotometers ein mit konz. Kalilauge beschickter Spiralabsorptionsapparat nachgeschaltet und mit reinstem Stickstoff das entwickelte Kohlendioxyd in das Absorptionsgefäß übergetrieben. Zur Sicherheit war eine auf -70° gekühlte Falle vor das Absorptionsgefäß geschaltet, um etwaig mitgerissenes Bromcyan oder Acetonitril zu kondensieren.

Nachdem das mit der Lösung von 730 mg Silbernitrit in 50 ccm Acetonitril gefüllte Reaktionsgefäß und die Kühlfalle $\frac{1}{2}$ Stde. mit Stickstoff durchgespült worden waren, wurde das gewogene Absorptionsgefäß angeschlossen und darauf die Lösung von 500 mg Bromcyan in 30 ccm Acetonitril unter Kühlung auf -40° zur Silbernitrit-Lösung gegeben. Nach vorsichtiger Erhöhung der Temperatur auf -15° wurde für 4 Stdn., zum Schluß bei 0°, weiterhin ein gleichmäßiger Stickstoffstrom durchgeleitet, dann das Absorptionsgefäß wieder gewogen. Absorbiertes Kohlendioxyd: 198 mg (95.2%); gebildetes Silberbromid: 890 mg (100%).

Umsetzung von Cyanurchlorid mit Silbernitrit: 501 mg Cyanurchlorid in 20 ccm handelsüblichem Acetonitril wurden mit der Lösung von 2 g Silbernitrit in 20 ccm Acetonitril versetzt. Unter Entwicklung nitroser Gase fiel Silberchlorid aus. Nach 15 Min. wurde vom Niederschlag filtriert und das Acetonitril i. Vak. abgezogen. Der Rückstand bestand aus wenig nicht umgesetztem Silbernitrit. Der mit Acetonitril gewaschene Niederschlag (1300 mg) war schwerer, als der Theorie (1165 mg AgCl) entsprach. Mit warmem Wasser konnte ihm Cyanursäure entzogen werden, die in Form ihres charakteristischen Cu-Na-Salzes identifiziert wurde.

Stickstoffbestimmung: Analog dem beim Bromcyan angewandten Verfahren wurden die Lösungen von Cyanurchlorid und Silbernitrit in Acetonitril bei -30° zusammengegeben und die Zersetzung des intermediären Produktes bei -15° bis -10° durchgeführt. 82 mg Cyanurchlorid und 250 mg Silbernitrit ergaben 15.5 ccm Stickstoff (korr.) = 52% d. Th. entspr. Gl. (A).

Ähnliche Ergebnisse wurden mit 2.4-Dichlor-2-methyl-1.3.5-triazin¹³ (II) und 4.6-Dichlor-2-phenyl-1.3.5-triazin¹⁴ (III) erhalten. In diesen Fällen enthielt der Silberchlorid-Niederschlag erhebliche Mengen von in Wasser, Ammoniak und den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslicher Substanzen, die nicht näher untersucht wurden.

Umsetzung von 6-Chlor-2.4-bis-äthylamino-1.3.5-triazin (IV)¹⁵ mit Silbernitrit: 3 g IV wurden bei 70° in 400 ccm absol. Acetonitril (nach Stehen über Calciumchlorid zweimal über P₂O₅ dest.) gelöst und unter Rühren mit der Lösung von 4 g Silbernitrit in 50 ccm Acetonitril versetzt. Das allmähliche Ausfallen der Silbersalze wurde von der deutlich sichtbaren Entwicklung nitroser Gase begleitet. Nach 3 Stdn. wurde heiß filtriert und mit siedendem Acetonitril nachgewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. auf 100 ccm eingeeengt und bei -20° ausgefroren. Dabei wurden an nicht umgesetzter Triazinverbindung nach Umkristallisieren aus Methylcellosolve 2.223 g zurückerhalten. Der Silbersalzrückstand wurde bei 100° getrocknet (1720 mg, davon 545 mg Silberchlorid). Zur Entfernung des Silberchlorides und zur gleichzeitigen Zersetzung des Triazin-Silbersalzes wurde mit überschüssiger wäBr. Kaliumcyanidlösung geschüttelt. Das zurückgebliebene 6-Oxy-2.4-bis-äthylamino-1.3.5-triazin (VIII) wurde aus Glykolmonoäthyläther umkristallisiert. Ausb. 670 mg (96% d. Th., bez. auf umgesetzt. Chlortriazin), Schmp. 407-409° (korr.; Zers.).

C₇H₁₃ON₅ (183.1) Ber. C 45.90 H 7.16 N 38.25 Gef. C 46.34 H 6.94 N 37.62

¹³) General Aniline Works Inc. (W. Hentrich u. M. Hardtmann), Amer. Pat. 1911689; C. 1933 II, 3197.

¹⁴) A. Ostrogovich, Chemiker-Ztg. 86, 738 [1912]; R. Hirt, H. Nidecker u. R. Berchtold, Helv. chim. Acta 33, 1365 [1950].

¹⁵) J. T. Thurston und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 73, 2981 [1951].

Analog wurden 6-Chlor-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin¹⁶⁾ (V), 6-Chlor-2.4-bis-[3-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin¹⁷⁾ (VI) und 6-Chlor-2.4-bis-[4-chlor-phenyl]-1.3.5-triazin (VII) mit Silbernitrit umgesetzt. In allen Fällen wurden die entsprechenden Oxy-triazine über ihre Silbersalze (IX–XI) in Ausbeuten von durchschnittlich 90% d.Th. erhalten.

Die noch unbekanntete Verbindung VII wurde nach der Pinner'schen Synthese, ausgehend vom *p*-Chlor-benzamidin-hydrochlorid¹⁸⁾, dargestellt.

6-Oxy-2.4-bis-[4-chlor-phenyl]-1.3.5-triazin: 19.1 g *p*-Chlorbenzamidin-hydrochlorid ($\frac{1}{10}$ Mol, ungereinigt) wurden in 370 g Wasser bei 20° gelöst, filtriert und mit der Lösung von 16 g Natriumhydroxyd ($\frac{4}{10}$ Mol) in 40 ccm Wasser versetzt. Die durch das ausgefallene Amidin breiig gewordene Flüssigkeit wurde mit Eis gekühlt und unter starkem Rühren die Lösung von 6 g Phosgen in 30 g Toluol in mäßig schneller Tropfenfolge hinzugefügt. Die sich nach der Reaktion an der Oberfläche zusammenballende weiße, bröcklige Masse wurde abgenutscht, mit etwas Wasser gewaschen und der Filterrückstand zur Entfernung des Toluols in 100 ccm 50-proz. Alkohol aufgeschlämmt und wieder abgesaugt. Zur weiteren Reinigung wurde anschließend mit 70 ccm absol. Alkohol ausgekocht und weitgehend trockengesaugt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pyridin schmolz das Oxy-triazin bei 374° (korr.) unter Gelbfärbung ohne weitere Zersetzung. Ausb. 9.6 g (60% d.Th.).

$C_{15}H_9ON_3Cl_2$ (318.2) Ber. C 56.62 H 2.85 N 13.21 Cl 22.29
Gef. C 56.41 H 3.18 N 13.39 Cl 22.27

Aus dem Waschalkohol wurden 3.9 g *p*-Chlorbenzamidin, entspr. 25% des eingesetzten Amidinhydrochlorides wiedergewonnen, der Rest war in *p*-Chlorbenzamid übergegangen.

6-Chlor-2.4-bis-[4-chlor-phenyl]-1.3.5-triazin (VII): 20 g des obigen Oxy-triazins wurden mit 150 g Phosphoroxychlorid 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde das ausgefallene Chlorierungsprodukt VII abgesaugt, zur Entfernung allen Phosphoroxychlorides in Wasser aufgeschlämmt und nach Trocknen zweimal aus Benzol (Sdp. 90–98°) umkristallisiert. Mit Ausnahme von Methanol und Äthanol ist es in den meisten organischen Lösungsmitteln gut löslich. Schmp. 213°. Ausb. 18 g (85% d.Th.).

$C_{15}H_8N_3Cl_3$ (336.6) Ber. C 53.52 H 2.34 N 12.48 Cl 31.60
Gef. C 53.67 H 2.50 N 12.42 Cl 31.55

Längeres Kochen mit Phosphoroxychlorid beeinträchtigt die Ausbeute an VII, das dabei wieder zu *p*-Chlorbenzamidin aufgespalten wird. Die Verbindung hält ihr heterocyclisch gebundenes Chloratom sehr fest, die Einwirkung von konz. wäßr. Kalilauge bei 140° führt noch nicht zur Hydrolyse.

6-Amino-2.4-bis-[4-chlor-phenyl]-1.3.5-triazin (XV): 2 g VII wurden mit 15 ccm einer ca. 8-proz. alkohol. Ammoniaklösung im Bombenrohr 6 Stdn. auf 140° erhitzt. Das prachtvolle Nadeln bildende Umsetzungsprodukt wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.73 g (92% d.Th.); Schmp. 257°.

$C_{15}H_{10}N_4Cl_2$ (317.1) Ber. C 56.81 H 3.18 N 17.67 Cl 22.36
Gef. C 56.38 H 3.14 N 17.68 Cl 22.58

Mit derselben Ausbeute, aber nicht ganz analysenrein, erhält man die Verbindung durch 12stdg. Schütteln mit einer 8-proz. alkohol. Ammoniaklösung bei Raumtemperatur.

Oxydation von 6-Amino-2.4-diphenyl-1.3.5-triazin¹⁹⁾ (XII): Zu 1 g XII, gelöst in 6 ccm konz. Schwefelsäure, gab man bei guter Kühlung (Temperatur nicht über

¹⁶⁾ Die Verbindung wird am bequemsten nach der Vorschrift von Ostrogovich¹⁴⁾ dargestellt, ist aber so schwer ganz von dem sie begleitenden Phenyldichlor-triazin (III) zu befreien; vollkommen einheitlich (Schmp. 139°) erhält man sie aus der entsprechenden Oxy-Verbindung nach J. Ephraim, Ber. dtsch. chem. Ges. 26, 2226 [1893].

¹⁷⁾ I. G. Farbenindustrie A. G., Engl. Pat. 334887; C. 1930 II, 3854.

¹⁸⁾ J. B. Ekeley u. Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 57, 381 [1935]; die dort angegebenen Analysenwerte für die Verbindung sind falsch.

¹⁹⁾ Bequemer als nach Ephraim¹⁶⁾ erhält man diese Verbindung durch 10stdg. Schütteln von V mit der 10fachen Menge 8-proz. alkohol. Ammoniak in 90-proz. Ausbeute. Aus Alkohol glänzende Nadeln vom Schmp. 172°.

+3°) eine Mischung von 10 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd und 20 ccm rauchender Schwefelsäure (30% SO₃) unter Rühren in schneller Tropfenfolge zu. Die zuerst gelbgrünliche Reaktionsmischung wurde innerhalb von 12 Stdn. bei 3° langsam bräunlich. Man goß dann unter schnellem Rühren auf 300 g Eis und neutralisierte anschließend vorsichtig bei maximal 10° (Außenkühlung!) mit 50-proz. Kalilauge. Nach Zugabe etwa eines Drittels der zur Neutralisation notwendigen Menge Alkali bildete sich ein feiner Niederschlag des Phenylamin-oxy-triazin-*N*-oxydes (XIV), der schnell abgesaugt und nach Waschen mit Eiswasser über P₂O₅ getrocknet wurde. Die Verbindung liegt zunächst als Hydrat vor, das beim Umkristallisieren aus Alkohol teilweise schon in das Alkoholat übergeht. Lösungsmittelfrei erhält man XIV durch 1stdg. Erhitzen auf 190°. Ausb. 192 mg (24% d.Th.); Schmp. 244–246°.

C₉H₈O₄N₄ (236.2) Ber. C 45.77 H 3.41 N 23.73 Gef. C 46.09 H 3.83 N 23.98

Analysenrein erhält man das Alkoholat von XIV durch Umkristallisieren der lösungsmittelfreien Verbindung aus viel absol. Alkohol in schuppenförmigen Blättchen. Schmp. 244–246° nach vorübergehendem Erweichen bei 160°.

C₉H₈O₄N₄·C₂H₅OH (282.2) Ber. N 19.85 Gef. N 19.73

Durch kurzes Kochen mit Wasser läßt sich das *N*-Oxyd mit etwa 50-proz. Ausbeute in dem Stammkörper, das Phenyl-amino-oxy-triazin (XIII) überführen. Offenbar wird dabei ein Teil der Moleküle auf Kosten des verfügbaren *N*-Oxyd-Sauerstoffs vollständig abgebaut und dient so als Reduktionsmittel für die andere Hälfte.

Die schwefelsaure Mutterlauge von XIV wurde anschließend bis p_{H} 6 weiter neutralisiert, wobei neben Kaliumsulfat das Phenyl-amino-oxytriazin (XIII) als feine Suspension ausfiel, die nach dem Abfiltrieren durch Auswaschen mit Wasser leicht vom anorganischen Material getrennt werden konnte. Nach Umkristallisieren aus Glykol-monomethyläther lagen 274 mg (36% d.Th.) vom Schmp. 337° (korr.) vor, identisch mit der in der Literatur^{20, 21}) beschriebenen Verbindung.

C₉H₈ON₄ (188.2) Ber. C 57.44 H 4.29 N 29.78 Gef. C 57.11 H 4.43 N 29.94

Oxydation von 6-Amino-2.4-bis-[4-chlor-phenyl]-1.3.5-triazin (XV): 1 g XV wurde in gleicher Weise wie oben für XII beschrieben mit Caroscher Säure oxydiert.

In diesem Falle schied sich beim Aufgießen auf Eis sofort die Hydroxylaminoverbindung XVIII als feiner, hellbrauner Niederschlag ab, der sich nur schwierig absaugen ließ. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser wurde viermal unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol umkristallisiert, wobei schließlich 278 mg (26% d.Th.) 6-Hydroxylamino-2.4-bis-[4-chlor-phenyl]-1.3.5-triazin (XVIII) in fast farblosen Nadelchen erhalten wurden. Schmp. 234.5–235.5°.

C₁₆H₁₀ON₄Cl₂ (333.2) Ber. C 54.07 H 3.03 N 16.82 Cl 21.28

Gef. C 54.03 H 2.93 N 16.84 Cl 21.06

Aus der schwefelsauren Mutterlauge wurden nach vollständiger Neutralisation nach analoger Aufarbeitung wie oben für XIII beschrieben 225 mg (32% d.Th.) 6-Oxy-4-amino-2-*p*-chlorphenyl-1.3.5-triazin (XVI)²¹) vom Schmp. 370° (korr.) u. Zers. erhalten.

Als während eines Oxydationsversuches die Temperatur 20 Min. auf 18–20° stieg, wurde kein Hydroxylamino-triazin (XVIII) erhalten, dafür neben XVI 13.5% d.Th. an 6-Oxy-4-amino-2-*p*-chlorphenyl-1.3.5-triazin-tris-*N*-oxyd (XVII) vom Schmp. 269° nach Erweichen ab 165° (Verlust von Kristallwasser).

C₉H₇O₄N₄Cl (288.7) Ber. Cl 12.62 Gef. Cl 13.05

Ließ man die Temperatur während der Oxydation spontan auf etwa 35–37° ansteigen, so erhielt man keines der oben beschriebenen Oxydationsprodukte mehr, sondern nur noch leicht wasserlösliche Substanzen, die nicht näher untersucht wurden.

²⁰) A. Ostrogovich, C. 1930 II, 1229.

²¹) I. G. Farbenindustrie A. G. (W. Hentrich u. M. Hardtmann), Dtsch. Reichspat. 543 112; C. 1932 I, 3227.