

289. Christoph Grundmann, Hansjürgen Schröder und Walter Ruske: Über Triazine, XII. Mittel.*): Eine neue Bildungsweise des 1.3.5-Triazins

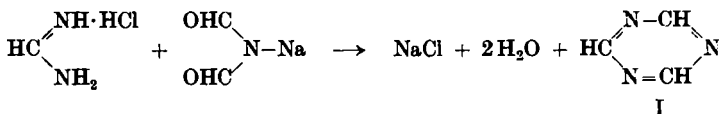
[Aus dem Laboratorium der Ohio State University Research Foundation, Columbus, Ohio und aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin]

(Eingegangen am 4. Oktober 1954)

Aus Formamidin-hydrochlorid entsteht durch Einwirkung von Halogenwasserstoff abspaltenden Mitteln oder durch thermische Zersetzung 1.3.5-Triazin in mäßiger Ausbeute. Die Reaktion ist nicht auf höherhomologe Amidine übertragbar.

Obwohl zahlreiche Abkömmlinge des 1.3.5-Triazins schon seit langem bekannt sind, scheiterten bisher alle Versuche zur Synthese des Stammkörpers (I), so daß gelegentlich die Meinung vertreten wurde, dieses Trimere des Cyanwasserstoffs sei überhaupt nicht existenzfähig. Vor kurzem konnten jedoch Ch. Grundmann und A. Kreutzberger¹⁾ zeigen, daß die vor geraumer Zeit von J. U. Nef²⁾ zuerst beschriebene und später namentlich von L. E. Hinkel³⁾ eingehend untersuchte sogenannte „dimere Blausäure“ in Wirklichkeit das so lange gesuchte 1.3.5-Triazin (I) ist.

Nachdem die überwiegende Mehrzahl der früheren erfolglosen Arbeiten zur Darstellung des Triazins von Verbindungen ausgegangen ist, die dieses Ringsystem bereits vorgebildet enthielten, unternahm der eine von uns (R.) den Versuch, das Triazin I direkt aus 2 Bausteinen durch Kondensation aufzubauen. Zu diesem Zweck wurde in ätherischer Suspension ein Gemisch von Formamidin-hydrochlorid und Diformamid-natrium erhitzt, wobei in der Tat aus der ätherischen Lösung 1.3.5-Triazin in 10–15-proz. Ausbeute isoliert werden konnte.



Es zeigte sich jedoch bald, daß die durch die Gleichung gegebene Deutung des Reaktionsablaufs nicht richtig sein konnte. Als man das Diformamid-natrium durch Diacetamid-natrium ersetzte, entstand nämlich wiederum 1.3.5-Triazin und nicht das zu erwartende 2.4-Dimethyl-1.3.5-triazin. Triazin wurde in etwa gleichen Ausbeuten auch erhalten, wenn man das Formamidin-hydrochlorid mit Chinolin erwärmte oder sogar nur einfach der trocknen Destillation unterwarf. Demnach muß das Triazin aus Formamidin-hydrochlorid allein gebildet werden, und die erwähnten Diacylamid-natrium-Verbindungen wir-

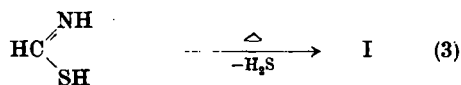
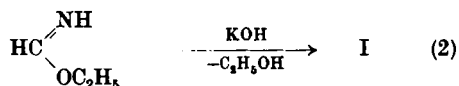
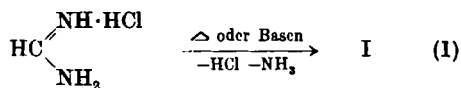
*). XI. Mittel.: Ch. Grundmann u. A. Kreutzberger, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, [1954]; im Druck.

¹⁾ *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 632 [1954].

²⁾ *Liebigs Ann. Chem.* **287**, 337 [1895].

³⁾ L. E. Hinkel u. R. T. Dunn, *J. chem. Soc. [London]* **1930**, 1834; L. E. Hinkel, E. E. Ayling u. J. H. Beynon, *J. chem. Soc. [London]* **1935**, 674.

ken nur als Halogenwasserstoff und Ammoniak abspaltende Mittel. Die Bildung von 1.3.5-Triazin aus Formamidin-hydrochlorid ist demnach nach Gleichung (1) zu formulieren, wobei vielleicht intermediär eine „aktivierte“ Form des Cyanwasserstoffs entsteht, die spontan zu Triazin polymerisiert.



Diese Synthese steht in völliger Analogie zu der von Nef²⁾ beschriebenen Darstellung aus Formimidoäthyläther durch Einwirkung von festem Kaliumhydroxyd (Gleichung 2) und der von Willstätter⁴⁾ entdeckten Bildungsweise durch thermische Spaltung des Thioformamids, wenn man annimmt, daß das letztere in der isomeren Imidoform vorliegt bzw. reagiert (Gleichung 3). Das Nichtentstehen von Triazin bei der thermischen Zersetzung von Formamid könnte man damit erklären, daß dieses im Gegensatz zum Thioamid wohl ausschließlich in der echten Amidform, H₂N-CHO, vorliegt.

Unsere Versuche, diese Reaktion auf Homologe des Formamidins zu übertragen und so zu einer allgemein anwendbaren Synthese für 1.3.5-Triazine zu kommen, sind bisher erfolglos geblieben. Aus Acetamidin-hydrochlorid wurde sowohl bei der Umsetzung mit Diformamid-natrium, wie auch bei der trocknen Destillation als einziges identifizierbares Reaktionsprodukt Acetonitril (neben Ammoniumchlorid) erhalten. Der starke und charakteristische mäuseartige Geruch der Rohprodukte läßt jedoch vermuten, daß sehr geringe Mengen an 2.4.6-Trimethyl-1.3.5-triazin als Nebenprodukte entstanden sind. In präparativer Hinsicht bleibt somit die Triazinsynthese aus Amidinen auf das Anfangsglied der Reihe beschränkt.

Beschreibung der Versuche⁵⁾

Formamidin-hydrochlorid wurde nach einer Vorschrift von D. J. Brown⁶⁾ durch Entschwefelung von Thioharnstoff mit Raney-Nickel in 85-proz. Ausbeute dargestellt. Brown gibt nur eine Ausbeute von 58% an, wobei er das leicht feuchte Raney-Nickel spatelweise zur Reaktionslösung gibt. Wir verbesserten die Ausbeute, indem wir das aus 8 Gew.-Tln. Legierung erhaltene Raney-Nickel, in Alkohol suspendiert, in die Lösung eines Teiles Thioharnstoffes unter Rühren gaben.

Natriumdiformamid wurde nach J. N. Rakshit⁷⁾ dargestellt. Um ein von Natrium freies Produkt zu erhalten, wurde wie folgt verfahren: In einem mit Dimroth-Kühler und Heizmantel versehenen 2-l-Dreihalskolben wurden 30 g Formamid und 500 ccm Leichtbenzin (Sdp. 60–68°) gebracht und dann 40 g frisch, in größere Scheiben geschnittenes Natrium eingetragen. Unter Ammoniakentwicklung trat lebhaftere Reaktion ein; nach Nachlassen derselben wurde für weitere 4 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Abdekantieren des Benzins wurde der Kolbeninhalt in eine Schale übergeführt und die

⁴⁾ R. Willstätter u. Th. Wirth, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 1908 [1909].

⁵⁾ Mikroschmelzpunkte mit dem Apparat nach Fisher-Johns.

⁶⁾ J. appl. Chem. 2, 202 [1952].

⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 108, 1557 [1913].

großen Natriumteilchen aus dem zum großen Teil relativ feinkörnigen gelben Reaktionsprodukt herausgenommen. Nach Waschen mit 500 ccm siedendem Benzin wurde es über Diphosphorpentoxyd i. Vak. getrocknet; danach wurden mit einer Pinzette noch enthaltene Natrium-Kügelchen ausgelesen. Ausb. 20 g.

Darstellung von 1.3.5-Triazin aus Formamidin-hydrochlorid

a) durch thermische Zersetzung: 5 g Formamidin-hydrochlorid wurden im Ölbad auf 150–160° erhitzt. Das sich sehr langsam bildende Triazin wurde in einem mit Trockeneis gekühlten Schwertaufsatz aufgefangen. Ausb. 150 mg (9% d.Th.); Schmp. 84°. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 180° kommt es zu einer weitergehenden Zersetzung, wobei eine schmutzig-braune, in Äther nicht mehr lösliche Substanz über-sublimiert.

b) durch Umsetzung mit Chinolin: Formamidin-hydrochlorid und Chinolin reagieren bei Zimmertemperatur selbst nach mehrstdg. Rühren nicht. Bei 150° dagegen findet eine langsame Reaktion statt. Dabei konnten aus 15 g in 60 ccm Chinolin suspendierten Formamidin-hydrochlorid 150 mg Triazin gewonnen werden (3% d.Th.).

c) durch Reaktion mit Natrium-diformamid: 15 g Formamidin-hydrochlorid und 17 g Natrium-diformamid (Molverhältnis 1:1) wurden unter Ammoniak-Entwicklung für 1 Stde. in 70 ccm absol. Äther unter Rückfluß gekocht. Danach wurde vom Rückstand dekantiert und dieser nochmals mit 50 ccm Äther für weitere 3 Stdn. ausgekocht. Im Kühler setzte sich ein weißes, nicht ätherlösliches Sublimat ab, das sehr leicht flüchtig ist und bei etwa 60° schmilzt, jedoch nicht weiter untersucht wurde. Die beiden vereinigten Ätherauszüge wurden bei 40–45° Badtemperatur auf etwa 8 cm eingedampft, sodann das Triazin in Trockeneis-Aceton ausgefroren. Der Äther wurde mit einer Glasritze abgezogen und das zurückgebliebene Triazin über ein Heizrohr in einen mit Trockeneis gekühlten Kolben sublimiert. Ausb. 2.1 g (43% d.Th.); Schmp. 85°. Eine analoge Umsetzung mit Natriumamid lieferte kein Triazin.

d) durch Reaktion mit Diacetamid-natrium: Diacetamid-natrium wurde nach J. N. Rakshit⁷⁾ durch Eintragen von metallischem Natrium in eine Lösung von Acetamid in Benzol dargestellt. — 8 g Diacetamid-natrium und 5.25 g Formamidin-hydrochlorid (Molverhältnis 1:1) wurden mit 40 ccm Äther 3 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (Wasserbad 45°). Der Äther wurde vom Rückstand abdekantiert, filtriert und eingengt; das sich dabei in der Kälte abscheidende Triazin wurde destilliert. Ausb. 0.35 g (20% d.Th.).

Der vom Äther befreite Rückstand der obigen Reaktion, der noch unumgesetzte Ausgangsstoffe enthält, wurde in einem Schwertkolben auf 150–170° erhitzt und das Triazin unter Trockeneiskühlung aufgefangen. Die Reaktion verlief sehr schnell. Ausb. 0.5 g (28.4% d.Th.). Gesamtausb. 0.85 g (48.4% d.Th.).

Thermische Zersetzung von Acetamidin-hydrochlorid: 4 g Acetamidin-hydrochlorid wurden in einem 50-ccm-Schliffkolben mit Schwertaufsatz im Ölbad erhitzt. Die Substanz schmolz unzersetzt bei 170°, erst bei 230–240° trat Zersetzung unter Blasenentwicklung ein. Bei 270° destillierte ein farbloses Produkt über, worauf die Temperatur für 1/2 Stde. zwischen 270–300° belassen wurde; dann hatte sich der Kolbeninhalt unter Aufhören der Destillation schwarz verfärbt.

Das flüssige Destillationsprodukt wurde als Acetonitril (1.5 ccm), das feste (Sublimations-)Produkt (700 mg) als Ammoniumchlorid identifiziert.

Umsetzung von Acetamidin-hydrochlorid mit Natrium-diformamid: 15 g Acetamidin-hydrochlorid und 15 g Natrium-diformamid wurden 15 Min. unter lebhafter Reaktion mit Destillation auf 150° gehalten, dann für weitere 15 Min. bis auf 290° erhitzt. Aus dem Destillat (8.5 ccm) schied sich über Nacht eine feste, wasserlösliche Substanz ab, die nach Umkristallisieren aus wenig Alkohol bei 116–119° schmolz und als Acetamidin-carbamit identifiziert wurde.

$C_3H_5O_2N_3$ (119.1) Ber. C 30.25 H 7.62 N 35.28 Gef. C 29.30 H 7.61 N 35.40

Zur Identifizierung wurde sie in alkohol. Lösung in das Acetamidin-Pikrat vom Schmp. 249° übergeführt, das beim Mischschmelzpunkt mit einem aus Acetamidin-hydrochlorid dargestellten Vergleichsprodukt keine Erniedrigung zeigte.

Die fraktionierte Destillation des Destillates ergab Acetonitril und Formamid. Letztere Fraktion zeigte einen starken Geruch nach Trimethyl-triazin, das aber nicht isoliert werden konnte. Aus ihr kristallisierte nach einigen Tagen ein weiterer wasserlöslicher Stoff, das Acetamidin-formiat. Schmp. (nach Umlösen aus Alkohol-Äther) 206°.

$C_3H_8O_2N_2$ (104.1) Ber. C 34.61 H 7.75 N 26.91 Gef. C 34.09 H 7.36 N 27.04

290. Wilhelm Mathes und Walter Sauermilch: Notiz über Pyridin-aldehyd-(2)-carbonsäure-(6)

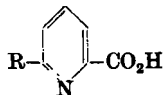
[Aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. F. Raschig G.m.b.H.,
Ludwigshafen a. Rhein]

(Eingegangen am 7. Oktober 1954)

Darstellung und Eigenschaften der Pyridin-aldehyd-(2)-carbonsäure-(6) und einer Molekülverbindung dieser Säure werden beschrieben.

Bei der katalytischen Oxydation von 2.6-Lutidin mit Luft darf neben den von uns schon beschriebenen Reaktionsprodukten, 6-Methyl-pyridin-aldehyd-(2) und Pyridin-dialdehyd-(2.6), auch die Bildung der Pyridin-aldehyd-(2)-carbonsäure-(6) (I) vermutet werden. Wenn uns bisher die Isolierung von I aus diesem Reaktionsgemisch noch nicht gelungen ist, so mag dies auf die Neigung der Aldehydsäure I zurückzuführen sein, in der Hitze unter Decarboxylierung in Pyridin-aldehyd-(2) überzugehen.

Um die Eigenschaften der gesuchten Verbindung kennenzulernen, waren wir auf den Umweg der Oxydation von 6-Methyl-picolinsäure (II) mit Selen-dioxyd angewiesen. Diese Reaktion führte allerdings nicht zu der freien Aldehydsäure I, sondern zu einer Molekülverbindung von je ein Mol. I und II, einer farblosen Verbindung vom Schmp. 150°. Das folgt sowohl aus den Verbrennungsdaten wie auch aus quantitativ erfaßbaren Reaktionen: Titrimetrisch waren 2 Carboxygruppen nachweisbar; bei thermischer Zersetzung entstand neben α -Picolin Pyridin-aldehyd-(2); ammoniakalische Silbernitratlösung wurde reduziert, mit Kaliumcyanidlösung wurde Pyridoinbildung ausgelöst.



I: R = -CHO

II: R = -CH₃

Die Aldehydsäure I selbst konnte dargestellt werden durch Verseifung ihres Methylsters, den wir in einer früheren Mitteilung¹⁾ beschrieben haben. Die Aldehydsäure bildet farblose Kristalle vom Schmp. 163.5°, die sich an der Luft allmählich grün verfärben.

¹⁾ W. Mathes, W. Sauermilch u. T. Klein, Chem. Ber. 86, 587 [1953].