

355. Reinhold Metze und Paul Schreiber: Über 1.2.4-Triazine, IV. Mittel.¹⁾: Zur Darstellung alicyclisch kondensierter 1.2.4-Triazine*

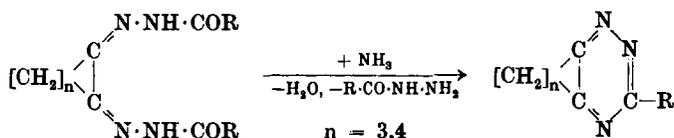
[Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin]

(Eingegangen am 28. Juli 1956)

Die bei der Umsetzung von Cyclohexandion-(1.2) und Cyclopentandion-(1.2) mit Säurehydraziden entstehenden Bis-acylhydrazone liefern mit Ammoniak in Alkohol bei erhöhtem Druck unter Abspaltung eines Mol. Säurehydrazid alicyclisch kondensierte 1.2.4-Triazine.

Im Rahmen der Untersuchungen über 1.2.4-Triazine interessierte die Frage, ob auch cyclische 1.2-Diketone vom Typ des Cyclohexandions-(1.2) und Cyclopentandions-(1.2) in Form ihrer noch nicht beschriebenen Mono-acylhydrazone zur Synthese alicyclisch kondensierter 1.2.4-Triazine herangezogen werden können. Bei der Umsetzung dieser cyclischen 1.2-Diketone mit Formhydrazid, Acetylhydrazid und Benzhydrazid zeigte sich jedoch, daß nicht die Mono-, sondern die Bis-acylhydrazone entstanden.

Für die Einwirkung von Ammoniak auf die Bis-acylhydrazone unter Druck waren im wesentlichen zwei prinzipiell verschiedene Reaktionsmöglichkeiten vorzusehen. Entweder konnte durch im Überschuß vorhandenes Ammoniak ein Mol. Säurehydrazid wieder abgespalten werden, oder es konnte — mit erheblich geringerer Wahrscheinlichkeit — ein kondensiertes System mit einem heterocyclischen Neunring entstehen. Bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische wurden jedoch nur die alicyclisch kondensierten 1.2.4-Triazine isoliert.



Nachdem auf diese Weise 5.6-Cyclohexeno-1.2.4-triazine (Abkömmlinge eines Triaza-tetrahydronaphthalins) und 5.6-Cyclopenteno-1.2.4-triazine (Abkömmlinge eines Triaza-dihydroindens) dargestellt worden waren, sollten die von M. O. Forster und A. Zimmerli²⁾ schon beschriebenen Mono-acylhydrazone des Campherchinons zur Darstellung von Bornyleno-1.2.4-triazinen eingesetzt werden.

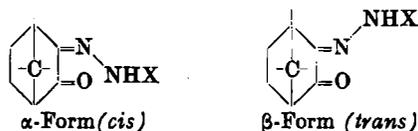
Das Campherchinon-mono-benzoylhydrazon wurde von Forster und Zimmerli aus Campherchinon und Benzhydrazid hergestellt, das -monoformylhydrazon durch Formylierung, das -monoacetylhydrazon durch Acetylierung des Campherchinon-mono-hydrazons. Sowohl vom unsubstituierten Hydrazon als auch von seinem Formyl- und seinem Acetylderivat

¹⁾ III. Mittel.: R. Metze, Chem. Ber. 89, 2056 [1956].

²⁾ Teilweise entnommen der Diplomarb. P. Schreiber, Berlin 1955, und auszugsweise vorgetragen auf der Nordwestdeutschen Chemiedozententagung in Kiel am 3. 6. 1955.

²⁾ J. chem. Soc. [London] 97, 2156 [1910].

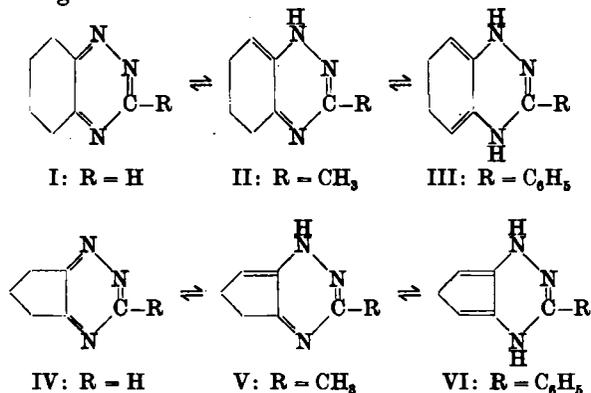
beschreiben Forster und Zimmerli zwei Formen, die sie als *cis-trans*-Isomere auffassen:



Wir haben die α -Formen des Formyl- und des Acetylhydrazons auch aus Campherchinon und Formhydrazid bzw. Acethydrazid in Äthanol direkt hergestellt.

Die Umsetzung dieser α -Formen der Mono-acylhydrazone des Campherchinons mit Ammoniak unter Druck ergab wider Erwarten keine Bornyleno-1.2.4-triazine. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen lagerten sich die α -Formen in die β -Formen um, die dann auch unter extremen Bedingungen nicht weiterreagierten. (Auch beim Erhitzen ohne Ammoniak mit Alkohol unter Druck trat diese Umlagerung ein.) Die aus Campherchinon-mono-benzoylhydrazon entstehende Verbindung wird von uns als seine noch nicht beschriebene β -Form betrachtet.

Die Cyclohexeno- und in noch stärkerem Maße die Cyclopenteno-1.2.4-triazine sind gegen Luftsauerstoff empfindlich und verändern sich nach mehr oder weniger kurzer Zeit unter Dunkelfärbung. Das Cyclopenteno-1.2.4-triazin verfärbt sich schon bei der Destillation unter 12 Torr. Diese Erscheinung hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die alicyclisch kondensierten 1.2.4-Triazine, entsprechend den Enol- bzw. Diendiol-Formen der zugrundeliegenden cyclischen 1.2-Diketone, in tautomeren Formen auftreten können, die auf Grund ihrer partiellen Ungesättigtheit der Einwirkung des Luftsauerstoffs leichter ausgesetzt sind.



Die Unbeständigkeit nimmt zu von den Phenyl- über die Methyl-derivate zu den unsubstituierten Stammverbindungen. Wegen ihrer Luftempfindlichkeit lassen sich diese Triazine nur schwierig analysenrein darstellen. Beständiger sind die aus der absolut ätherischen Lösung der Triazine mit Chlorwasserstoff fällbaren Hydrochloride.

Beschreibung der Versuche

Cyclohexandion-(1.2)-bis-formylhydrazon: 5.6 g Cyclohexandion-(1.2) und 6 g Formhydrazid wurden in 60 ccm Äthanol gelöst, 8 Stdn. auf 50° erwärmt und dann mehrere Tage stengelassen. Der Niederschlag wurde abgesaugt und mit viel Alkohol gewaschen. Schwach gelbliches Kristallpulver vom Schmp. 210° (Zers.). Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln. Ausb. 5.7 g (58% d. Th.). Ein analysenreines Präparat ließ sich nur bei Verwendung reiner Ausgangsprodukte erhalten.

$C_8H_{12}O_2N_4$ (196.2) Ber. N 28.56 Gef. N 28.83

Cyclohexandion-(1.2)-bis-acetylhydrazon: 2.8 g Cyclohexandion-(1.2) und 3.7 g Acetylhydrazid wurden in 30 ccm Äthanol gelöst, 9 Stdn. auf 50–60° erwärmt und dann 12 Stdn. stengelassen. Danach wurde auf dem Wasserbad auf zwei Drittel des ursprünglichen Volumens eingedampft. Das nach dem Absaugen erhaltene Rohprodukt (4.2 g = 75% d. Th.) konnte für die weitere Umsetzung ohne besondere Reinigung verwendet werden. Aus reichlich Essigester umkristallisiert, Nadeln vom Schmp. 173°.

$C_{10}H_{16}O_2N_4$ (224.3) Ber. N 24.99 Gef. N 25.30

Cyclohexandion-(1.2)-bis-benzoylhydrazon: 2.8 g Cyclohexandion-(1.2) und 6.8 g Benzhydrazid in 30 ccm Äthanol wurden 4 Stdn. auf 50–60° erhitzt. Es entstanden 6.8 g Rohprodukt (78% d. Th.), die für die weitere Umsetzung nicht gereinigt zu werden brauchten. Aus viel Äthanol: feine Prismen vom Schmp. 208° (Zers.).

$C_{20}H_{20}O_2N_4$ (348.4) Ber. N 16.09 Gef. N 16.23

5.6-Cyclohexeno-1.2.4-triazin (I): 20 g Cyclohexandion-(1.2)-bis-formylhydrazon wurden mit einer Lösung von 3.5 g Ammoniak in 100 ccm absol. Äthanol im Einschlußrohr 4 Stdn. auf 135° erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols i. Vak. wurde der Rückstand mit der vierfachen Menge Chloroform aufgenommen und 24 Stdn. bei –20° stengelassen. Von ausgeschiedenen Verunreinigungen wurde abgesaugt, mit wenig eiskaltem Chloroform gewaschen und nach dem Abdampfen des Chloroforms der Rückstand i. Vak. destilliert. Das Cyclohexenotriazin ging bei 125°/14 Torr als hellgelbes Öl über, das im Eisschrank erstarrte. Schmp. 14°; Ausb. 5 g (37% d. Th.). Löslich in Wasser und den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln.

$C_7H_9N_3$ (135.2) Ber. N 31.09 Gef. N 31.48

Das Hydrochlorid wurde durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine absol. ätherische Lösung des Cyclohexenotriazins als hellgelbes Kristallpulver gefällt. Zur Reinigung wurde es in wenig absol. Alkohol gelöst und mit Äther wieder gefällt. Schmp. 207° (Zers.).

$C_7H_9N_3 \cdot HCl$ (171.7) Ber. N 24.46 Gef. N 24.67

3-Methyl-5.6-cyclohexeno-1.2.4-triazin (II): 5.6 g Cyclohexandion-(1.2)-bis-acetylhydrazon wurden mit einer Lösung von 0.9 g Ammoniak in 40 ccm absol. Äthanol im Einschlußrohr 4 Stdn. auf 160° erhitzt. Der Alkohol wurde abgedampft und das entstandene Triazinderivat mit Petroläther (50–70°) aus dem Rückstand herausgelöst. Umkristallisieren aus Petroläther: gelbliche Nadeln vom Schmp. 77°. Löslich in Wasser und den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. Ausb. 2.3 g (62% d. Th.).

$C_8H_{11}N_3$ (149.2) Ber. N 28.17 Gef. N 27.72

Darstellung des Hydrochlorids wie oben. Gelbliches Kristallpulver vom Schmp. 202° (Zers.).

$C_8H_{11}N_3 \cdot HCl$ (185.7) Ber. N 22.63 Gef. N 22.74

3-Phenyl-5.6-cyclohexeno-1.2.4-triazin (III): 3.5 g Cyclohexandion-(1.2)-bis-benzoylhydrazon wurden mit einer Lösung von 0.4 g Ammoniak in 40 ccm absol. Äthanol im Einschlußrohr 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Aus der Reaktionslösung wurde das 3-Phenyl-5.6-cyclohexeno-1.2.4-triazin durch Wasserzusatz ausgefällt. Umkristallisieren aus Petroläther: gelbe Nadeln vom Schmp. 93°. Löslich in organ. Lösungsmitteln. Ausb. 2 g (93% d. Th.).

$C_{13}H_{13}N_3$ (211.3) Ber. N 19.89 Gef. N 19.70

Darstellung des Hydrochlorids wie oben. Gelbliches Kristallpulver vom Schmp. 213° (Zers.).

$C_{13}H_{18}N_3 \cdot HCl$ (247.8) Ber. N 16.96 Gef. N 17.14

Das Bis-formylhydrazon, Bis-acetylhydrazon und Bis-benzoylhydrazon des Cyclopentandions-(1.2) wurden hergestellt, indem eine wäßrige Lösung von 1 Mol. Diketon mit einer wäßrigen Lösung von 2 Moll. Säurehydrazid (Benzhydrazid in heißem Wasser) vermischt wurde. Die Bis-acylhydrazone fielen nach kurzer Zeit als weiße, teilweise grau gefärbte Kristallpulver aus. Die Ausbeuten betragen zwischen 80 und 90%. Da sie in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind, konnten analysenreine Präparate nur bei Verwendung reiner Ausgangsprodukte erhalten werden. Sie besitzen alle drei keinen Schmelzpunkt, sondern beginnen sich oberhalb von 220–230° dunkel zu färben und zersetzen sich unter völliger Schwärzung bei 260–280°.

Cyclopentandion-(1.2)-bis-formylhydrazon

$C_7H_{10}O_2N_4$ (182.2) Ber. N 30.75 Gef. N 30.37

Cyclopentandion-(1.2)-bis-acetylhydrazon

$C_9H_{14}O_2N_4$ (210.2) Ber. N 26.55 Gef. N 26.98

Cyclopentandion-(1.2)-bis-benzoylhydrazon

$C_{19}H_{18}O_2N_4$ (334.4) Ber. N 16.75 Gef. N 16.70

5.6-Cyclopenteno-1.2.4-triazin (IV): 18.2 g Cyclopentandion-(1.2)-bis-formylhydrazon wurden mit einer Lösung von 4 g Ammoniak in 100 ccm absol. Äthanol im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 170° erhitzt. Der Alkohol wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Das Cyclopentenotriazin ging bei 109–111°/12 Torr als gelbes Öl über, das sich sehr rasch dunkel färbte. Ausb. 3 g (25% d. Th.).

$C_6H_7N_3$ (121.1) Ber. N 34.70 Gef. N 34.41

3-Methyl-5.6-cyclopenteno-1.2.4-triazin (V): 10.5 g Cyclopentandion-(1.2)-bis-acetylhydrazon wurden mit einer Lösung von 2 g Ammoniak in 60 ccm absol. Äthanol im Einschlußrohr 6 Stdn. auf 180° erhitzt. Der Alkohol wurde i. Vak. abgedampft und der Rückstand i. Vak. destilliert. Bei 118–120°/12 Torr ging das Triazinderivat als hellgelbes Öl über, das bald erstarrte und, aus Petroläther umkristallisiert, fast farblose Nadeln vom Schmp. 46–47° bildete, die sich nach einiger Zeit braun färbten. Ausb. 2 g (30% d. Th.).

$C_7H_9N_3$ (135.2) Ber. N 31.09 Gef. N 30.89

3-Phenyl-5.6-cyclopenteno-1.2.4-triazin (VI): 6.7 g Cyclopentandion-(1.2)-bis-benzoylhydrazon wurden mit einer Lösung von 1 g Ammoniak in 50 ccm absol. Äthanol 6 Stdn. im Einschlußrohr auf 160° erhitzt. Aus der Reaktionslösung wurde das 3-Phenyl-5.6-cyclopenteno-1.2.4-triazin durch Wasserzusatz ausgefällt, rasch abgesaugt und aus Petroläther umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 100°. (Verfärbt sich erst nach einigen Tagen.) Ausb. 1.5 g (38% d. Th.).

$C_{12}H_{11}N_3$ (197.2) Ber. N 21.31 Gef. N 21.22

Campherchinon-mono-benzoylhydrazon (β -Form): Eine absol. alkoholische Lösung von 1.6 g α -Campherchinon-mono-benzoylhydrazon wurde im Einschlußrohr 4 Stdn. auf 160° erhitzt. Der Alkohol wurde abgedampft und aus dem Rückstand die β -Form mit siedendem Petroläther (60–80°) extrahiert. Umkristallisieren aus Petroläther: gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 99°. Ausb. 1.2 g (75% d. Th.).

$C_{17}H_{20}O_2N_2$ (284.3) Ber. N 9.86 Gef. N 10.11