

*Natürlich analyt. Mesophyllochlorin-methylester:* Hergestellt nach H. FISCHER, K. HERRLE und H. KELLERMANN<sup>21)</sup> aus 2 g Mesochlorin-e<sub>6</sub>; aus Aceton-Methanol 600 mg Prismen vom Schmp. 168°;  $[\alpha]_{D}^{20}$ : -460° ( $c = 0.203$ , in Aceton). Beschreibung der Apparatur und Aufnahmetechnik l. c. 14).

*Synthet. Mesophyllochlorin-methylester*

a) Hergestellt nach H. FISCHER und O. LAUBEREAU<sup>13)</sup> aus 400 mg Phyllohämin; aus Aceton-Methanol 80–100 mg lange Nadeln vom Schmp. 173°.

$C_{33}H_{40}O_2N_4$  (524.7) Ber. C 75.54 H 7.68 N 10.68 OCH<sub>3</sub> 5.91

Gef. C 75.54 H 7.66 N 10.63 OCH<sub>3</sub> 5.47

b) Hergestellt nach H. FISCHER und H. GIBIAN<sup>12)</sup> aus natürlich analyt. Ester; Schmp. 169 bis 170°. Der Misch-Schmp. mit der nach a) dargestellten Verbindung zeigte keine Depression.

Die Debye-Scherrer-Diagramme wurden in gepreßter Form im Kristalloflex II/60 (Fa. Siemens) mit  $CuK\alpha$ -Strahlung von 30 KV und 18 mA in einer Zylinderkammer ( $r = 57.3$  mm) hergestellt. Vergrößerungsmaßstab der Bilder: 1.63.

Die IR-Spektren wurden mit dem Meßgerät Perkin-Elmer in Tetrachlorkohlenstoff (gesätt. Lösung, NaCl-Prisma, Schichtdicke 0.15 mm) gewonnen.

## REINHOLD METZE und SIEGFRIED MEYER

### Über 1.2.4-Triazine, V<sup>1)</sup>

#### SEITENKETTENOXYDATIONEN AM 1.2.4-TRIAZINRING\*)

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin  
(Eingegangen am 19. November 1956)

Diphenyl-1.2.4-triazin-Derivate mit einer Methylgruppe in 3- bzw. 6-Stellung geben bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung nicht die entsprechenden Carbonsäuren, sondern es wird die Methylgruppe durch eine Hydroxylgruppe ersetzt. — 1.2.4-Triazin-Derivate mit mehreren Methylgruppen verhalten sich unterschiedlich je nach der Zahl und Stellung der Substituenten.

Die einzige, bisher bekannt gewordene Carbonsäure in der 1.2.4-Triazinreihe ist die von P. SCHMIDT und J. DRUEY<sup>2)</sup> beschriebene 5.6-Diphenyl-1.2.4-triazin-carbonsäure-(3). Sie wird hergestellt durch Verseifung ihres Äthylesters, der bei der Umsetzung von Benzil mit Oxalester-amidrazon entsteht<sup>3)</sup>.

Es sollten nun durch Seitenkettenoxydation methylsubstituierter 1.2.4-Triazine 5- und 6-substituierte Mono- sowie Dicarbonsäuren und die Tricarbonsäure hergestellt werden. Bei der Oxydation des 3.5.6-Trimethyl-1.2.4-triazins mit alkalischer

<sup>21)</sup> Liebigs Ann. Chem. **524**, 249 [1936].

<sup>1)</sup> IV. Mitteil.: R. METZE und P. SCHREIBER, Chem. Ber. **89**, 2466 [1956].

<sup>\*)</sup> Aus der Diplomarbeit S. MEYER, Berlin 1956.

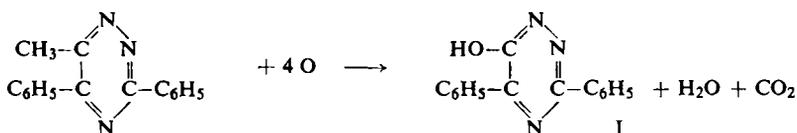
<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta **38**, 1560 [1955].

<sup>3)</sup> Die Bildung des 1.2.4-Triazinringes auf diesem Wege ist eine Bestätigung der in der II. Mitteil. über 1.2.4-Triazine<sup>4)</sup> vertretenen Auffassung vom Reaktionsmechanismus der Umsetzung der Mono-acylhydrazone von 1.2-Diketonen mit Ammoniak.

Kaliumpermanganat-Lösung konnten jedoch keine definierten Oxydationsprodukte isoliert werden. Der Triazinring war offensichtlich bei der Oxydation zerstört worden.

Dieses negative Resultat war an sich nicht zu erwarten; denn bei der alkalischen Permanganat-Oxydation von Methylgruppen am Pyridin, den drei Diazinen und dem 1.3.5-Triazin entstehen die heterocyclischen Carbonsäuren<sup>5)</sup>, wenn auch die Ausbeuten nicht immer sehr gut sind. Die Frage, ob der 1.2.4-Triazinring grundsätzlich bei Oxydationen zerstört wird, oder ob das 3.5.6-Trimethyl-1.2.4-triazin in dieser Hinsicht eine Ausnahme bildet, konnte aber erst nach weiteren, unter den gleichen Bedingungen durchgeführten Oxydationen an anderen Derivaten des 1.2.4-Triazins entschieden werden, welche zu überraschenden Resultaten führten.

Bei der Oxydation des 6-Methyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstand eine Verbindung  $C_{15}H_{11}ON_3$ , die nicht die erwartete 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazin-carbonsäure-(6) ( $C_{16}H_{11}O_2N_3$ ) sein konnte. Als Oxydationsprodukt kam vielmehr nur das 6-Hydroxy-3.5-diphenyl-1.2.4-triazin (I) in Betracht. Ein solcher Abbau von Methylgruppen zu Hydroxygruppen ist unseres Wissens bei anderen N-Heterocyclen noch nicht beobachtet worden. Die Reaktion muß summarisch wie folgt formuliert werden:



Das Vorhandensein einer Hydroxygruppe konnte durch Umsetzung mit Phosphor-pentachlorid zum 6-Chlor-3.5-diphenyl-1.2.4-triazin bewiesen werden, aus dem das Chloratom schon beim Erhitzen mit 96-proz. Alkohol oder wasserhaltigem Dioxan unter Rückbildung der Hydroxyverbindung wieder abgespalten wurde.

Die Oxydation des aus Benzil-mono-acetylhydrazon<sup>6)</sup> und Ammoniak hergestellten 3-Methyl-5.6-diphenyl-1.2.4-triazins ergab gleichfalls eine Verbindung der Bruttoformel  $C_{15}H_{11}ON_3$ . Sie war identisch mit dem bereits von H. BILTZ<sup>7)</sup> aus Benzil und Semicarbazid dargestellten 3-Hydroxy-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin (II). Demnach wurde auch eine in 3-Stellung befindliche Methylgruppe oxydativ bis zur Hydroxygruppe abgebaut.

Die bei der Oxydation des 5.6-Dimethyl-3-phenyl-1.2.4-triazins entstehende Verbindung erwies sich auf Grund der Analyse als Hydroxycarbonsäure des 3-Phenyl-1.2.4-triazins (III). Da bei der Oxydation des 6-Methyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazins die Methylgruppe in 6-Stellung zur Hydroxygruppe abgebaut wird, kann auch bei dieser Hydroxycarbonsäure mit Sicherheit angenommen werden, daß sich die

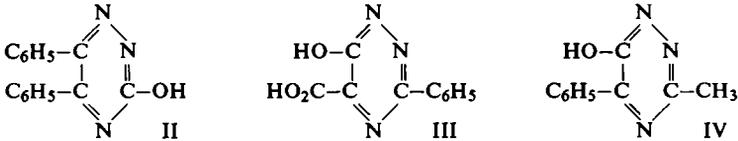
4) R. METZE, Chem. Ber. **88**, 772 [1955].

5) C. STOEHR, J. prakt. Chem. [2] **47**, 476 [1893]; **51**, 468 [1895]; **55**, 249 [1897]; S. GABRIEL und J. COLMAN, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 1536 [1899]; ST. ANGERSTEIN, ebenda **34**, 3956 [1901]; T. EGUCHI, Bull. chem. Soc. Japan **3**, 227 [1928]; C. **1929** I, 330; CH. GRUNDMANN, H. ULRICH und A. KREUTZBERGER, Chem. Ber. **86**, 181 [1952].

6) Das Benzil-mono-acetylhydrazon, das aus Benzil und Acetylhydrazid nicht zugänglich ist, wurde durch Acetylierung des Benzil-mono-hydrazons gewonnen.

7) Ber. dtsh. chem. Ges. **38**, 1418 [1905].

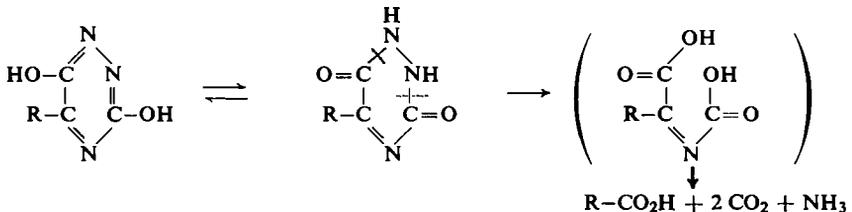
Hydroxygruppe in 6-Stellung befindet. Die Methylgruppe in 5-Stellung hingegen wird in normaler Reaktion zur Carboxylgruppe oxydiert:



Das 3,6-Dimethyl-5-phenyl-1.2.4-triazin lieferte, mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert, neben viel Benzoesäure nur geringe Mengen des 6-Hydroxy-3-methyl-5-phenyl-1.2.4-triazins (IV). Daß es sich nicht um das isomere 3-Hydroxy-6-methyl-5-phenyl-1.2.4-triazin handelte, ging aus der Tatsache hervor, daß letztere Verbindung, die nach S. Rossi<sup>8)</sup> aus Acetylbenzoyl und Semicarbazid hergestellt werden kann, mit dem Oxydationsprodukt des 3,6-Dimethyl-5-phenyl-1.2.4-triazins nicht identisch ist.

Bei dieser letzten Oxydation war aus dem Auftreten großer Mengen Benzoesäure zu ersehen, daß der größte Teil des eingesetzten 3,6-Dimethyl-5-phenyl-1.2.4-triazins durch Ringsprengung zerstört worden war. Die Erklärung dafür und für den Mißerfolg bei der Oxydation des 3,5,6-Trimethyl-1.2.4-triazins ist nach dem Gesamtergebnis dieser Oxydationsversuche vermutlich folgende:

Wenn Methylgruppen in 3- und 6-Stellung am 1.2.4-Triazinring oxydativ zu Hydroxygruppen abgebaut werden, dann müssen bei der Oxydation von 3,6-Dimethyl-1.2.4-triazinen 3,6-Dihydroxy-Derivate entstehen, die in ihrer Lactamform als cyclische Säurehydrazide wahrscheinlich hydrolytisch aufgespalten werden:



Das nicht faßbare Zwischenprodukt der hydrolytischen Spaltung kann durch Decarboxylierung, Hydrolyse und Oxydation schließlich bis zur Carbonsäure abgebaut werden, die nur noch das C-Atom 5 des Triazinringes enthält.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Benzil-mono-acetylhydrazon*: 15 g *Benzil-mono-hydrazon* wurden in einem Gemisch aus 30 ccm Pyridin und 30 ccm Dioxan unter Erwärmen gelöst. Nach Abkühlen auf 0° wurden unter weiterer Kühlung langsam 15 g *Acetylchlorid* hinzugefügt. Die Mischung wurde einige Zeit stehengelassen und dann unter kräftigem Rühren in Eis eingegossen. Das zuerst ölig abgeschiedene *Benzil-mono-acetylhydrazon* erstarrte nach kurzer Zeit und wurde nach dem Absaugen aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 91°. Ausb. 15 g (83% d. Th.).

$C_{16}H_{14}O_2N_2$  (266.3) Ber. C 72.18 H 5.26 N 10.53 Gef. C 72.26 H 5.47 N 10.56

<sup>8)</sup> Gazz. chim. ital. 83, 133 [1953].

*3-Methyl-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin*: 10 g *Benzil-mono-acetylhydrazon* wurden mit 50 ccm 5-proz. absol. alkoholischer *Ammoniaklösung* im Einschlußrohr 5 Stdn. auf 160° erhitzt. Die schwach braune Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit Äther aufgenommen. Die äther. Lösung wurde zwei- bis dreimal mit je 20 ccm 30-proz. Schwefelsäure ausgeschüttelt und die sauren Auszüge unter Eiskühlung mit verd. Natronlauge alkalisch gemacht. Das ausgefallene *3-Methyl-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin* wurde nach dem Absaugen mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 92°. Ausb. 5 g (54% d. Th.).

$C_{16}H_{13}N_3$  (247.3) Ber. C 77.73 H 5.26 N 17.00 Gef. C 77.79 H 5.36 N 16.82

*3-Hydroxy-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin (II)*: 3 g *3-Methyl-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin* wurden mit 50 ccm 5-proz. Natronlauge unter Rückfluß gekocht. In das siedende Gemisch wurde eine Lösung von 5.1 g *Kaliumpermanganat* in 60 ccm Wasser in kleinen Anteilen eingetragen. Nach 1 Stde. wurde vom Mangandioxydhydrat abgesaugt und das Filtrat zur Entfernung geringer Mengen nicht umgesetzten Ausgangsprodukts mit Äther ausgeschüttelt. Dann wurde angesäuert, das ausgefallene II abgesaugt, mehrmals mit Äther gewaschen, wobei geringe Mengen als Nebenprodukt entstandener Benzoesäure in Lösung gingen, und aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert. Fast farblose Nadeln vom Schmp. 218°. Der Misch-Schmp. mit dem nach H. BILTZ hergestellten *3-Hydroxy-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin* zeigte keine Depression. Ausb. 2 g (66% d. Th.).

$C_{15}H_{11}ON_3$  (249.3) Ber. C 72.29 H 4.42 N 16.87 Gef. C 72.27 H 4.01 N 16.71

*6-Hydroxy-3.5-diphenyl-1.2.4-triazin (I)*: Zu einer unter Rückfluß zum Sieden erhitzten Suspension von 3 g *6-Methyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazin* in 30 ccm 5-proz. Natronlauge wurde eine Lösung von 5.1 g *Kaliumpermanganat* in 60 ccm Wasser in kleinen Anteilen zugegeben. Nach 1 Stde. wurde noch heiß vom Mangandioxydhydrat abfiltriert und das Filtrat zur Entfernung nicht umgesetzten Ausgangsmaterials ausgeäthert. Das beim Erkalten z. T. ausfallende Natriumsalz der Hydroxyverbindung wurde durch Erwärmen wieder in Lösung gebracht und *Verbindung I* durch Ansäuern mit Salzsäure ausgefällt. Es wurde abgesaugt, mehrmals mit Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 272°. Ausb. 2.1 g (70% d. Th.).

$C_{15}H_{11}ON_3$  (249.3) Ber. C 72.29 H 4.42 N 16.87 Gef. C 72.25 H 4.36 N 17.05

*6-Chlor-3.5-diphenyl-1.2.4-triazin*: Ein Gemisch von 2 g *I* und 4 g *Phosphorpentachlorid* wurde im Glycerinbad auf 130° erhitzt. Die HCl-Entwicklung war nach etwa 20 Min. beendet. Die beim Abkühlen erstarrende, homogene Schmelze wurde gepulvert und mit Eis zersetzt. Der graugelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mehrmals mit eiskaltem Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und aus Benzol umkristallisiert. Das *6-Chlor-3.5-diphenyl-1.2.4-triazin* bildet gelbe Kristalle vom Schmp. 130°. Ausb. 1.9 g (91% d. Th.).

$C_{15}H_{10}N_3Cl$  (267.8) Ber. C 67.29 H 3.74 N 15.70 Cl 13.27  
Gef. C 67.29 H 3.97 N 15.75 Cl 13.15

*6-Hydroxy-3-phenyl-1.2.4-triazin-carbonsäure-(5) (III)*: 2 g *5.6-Dimethyl-3-phenyl-1.2.4-triazin* wurden mit 50 ccm 5-proz. Natronlauge unter Rückfluß gekocht und allmählich 8 g *Kaliumpermanganat*, gelöst in 100 ccm Wasser, hinzugegeben. Nach 1 Stde. wurde vom Mangandioxydhydrat abgesaugt, das Filtrat ausgeäthert und dann mit Salzsäure angesäuert. *III* fiel in Form rötlich gefärbter Kristalle aus. Nach dem Absaugen wurde mehrmals mit Äther gewaschen, zur Entfärbung in wäbr. Lösung mit Tierkohle gekocht und das farblose Produkt nochmals aus Wasser oder aus Alkohol umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 238°. Ausb. 1.2 g (52% d. Th.).

$C_{10}H_7O_3N_3$  (217.2) Ber. C 55.30 H 3.23 N 19.35 Gef. C 55.44 H 3.29 N 18.97

6-Hydroxy-3-methyl-5-phenyl-1.2.4-triazin (IV): 2.3 g 3.6-Dimethyl-5-phenyl-1.2.4-triazin wurden mit 25 ccm 10-proz. Natronlauge unter Rückfluß gekocht und mit einer Lösung von 8 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser in kleinen Anteilen versetzt. Nach etwa 20 Min. war die Reaktion beendet. Nach der Trennung vom Mangandioxydhydrat wurde das Filtrat ausgeäthert und dann angesäuert. Der Niederschlag, der überwiegend aus Benzoesäure bestand, wurde nach dem Absaugen so oft mit Äther gewaschen, bis die gesamte Benzoesäure herausgelöst war. Das zurückbleibende IV wurde aus Wasser oder Alkohol umkristallisiert und bildet farblose Nadeln vom Schmp. 253° (Zers.). Ausb. 0.2 g (9% d. Th.).

$C_{10}H_9ON_3$  (187.2) Ber. C 64.12 H 4.76 N 22.64 Gef. C 64.10 H 4.90 N 22.58

FRIEDRICH ASINGER, GERHARD GEISELER und PAUL LAUE<sup>1)</sup>

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, VI<sup>2)</sup>

### ÜBER DIE REAKTIONSFÄHIGKEIT DER CARBONYLGRUPPE UND ÜBER DIE LÖSLICHKEIT DER SEMICARBAZONE IN ABHÄNGIGKEIT VON DER STELLUNG DER CARBONYLGRUPPE, ZUGLEICH EIN BEITRAG ZUM SUBSTITUTIONS-PROBLEM BEI DEN PARAFFINKOHLLENWASSERSTOFFEN

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle und der Organischen Abteilung der Leuna-Werke

(Eingegangen am 27. Dezember 1956)

Es wird über die Reaktionsfähigkeit der vier isomeren n-Octanocarbonylverbindungen berichtet. Die relative Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit Hydroxylamin verhält sich für Octanon-(2), -(3) und -(4) wie 6:2.2:1 und entsprechend mit Semicarbazid wie 4:1.2:1. Bei der Oxydation mit Benzopersäure nach BAEYER-VILLIGER wurden keine merklichen Unterschiede zwischen den isomeren Ketonen festgestellt. In allen drei untersuchten Fällen unterscheidet sich das Octanal in seiner Reaktionsfähigkeit grundsätzlich von den Ketonen. Aus der Untersuchung der Löslichkeit der Semicarbazone in verschiedenen Lösungsmitteln hat sich ergeben, daß das 2-Isomere im Vergleich zu den übrigen in allen verwendeten Lösungsmitteln die geringste Löslichkeit aufweist. Sie unterscheidet sich für einige Lösungsmittel sogar um mehr als eine Zehnerpotenz. Diese Erkenntnisse sind wichtig für die Aufklärung der Gesetzmäßigkeiten bei Substitutionsreaktionen an höhermolekularen Kohlenwasserstoffen, z. B. bei der Nitrierung und Paraffinoxydation (Hydroperoxylierung).

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Ketogruppe in den n-Octanonon von ihrer Stellung in der Molekel kennenzulernen.

<sup>1)</sup> P. LAUE, Diplomarbeit Univ. Halle, 1956.

<sup>2)</sup> V. Mittel.: F. ASINGER, G. GEISELER und M. HOPPE, Chem. Ber. 90, 114 [1957].