

nung mittels Natriumsulfats i. Vak. abgedampft und der im Vakuumexsikkator getrocknete Rückstand gravimetrisch bestimmt.

B. Fluoreszenzfarben von Amino-naphthalin-sulfonsäuren

1. *Lösung der Amino-naphthalin-sulfonsäuren*: 0.25 g Sulfonsäure in 100 ccm einer 2.5 % Natriumpyrosulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) und 0.15 % Natriumhydroxyd enthaltenden wäßrigen Lösung. Der Zusatz von Natriumpyrosulfit erfolgt, um alle Lösungen auf gleiches p_{H} (5.9) einzustellen; ferner verhindert Natriumpyrosulfit die Reaktion der Amino-naphthalin-sulfonsäuren mit dem ultravioletten Licht weitgehend, so daß eine Beeinflussung der Fluoreszenzen durch auftretende Reaktionsprodukte ausgeschaltet ist.

2. *Bestrahlungsquelle*: Analysenlampe „Original Hanau PL 324“ mit Quarzbrenner S 500, Schwarzfilter zum Abschirmen des sichtbaren Lichtes.

⁴⁾ G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, F. Enke, Stuttgart 1954, S. 1391.

REINHOLD METZE und WALTER KORT

Über 1.2.4-Triazine, VI¹⁾

Triazinsynthesen mit Dicarbonsäuren *)

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 28. November 1957)

Darstellung und Eigenschaften einiger α,ω -Bis-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-alkane und je eines Bis-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-Derivats des Benzols und des Pyridins werden beschrieben.

Durch die vorliegende Arbeit sollte gezeigt werden, daß die Methode zum Aufbau des 1.2.4-Triazinringes aus Säurehydraziden, 1.2-Diketonen und Ammoniak²⁾ nicht nur auf Hydrazide von Monocarbonsäuren, sondern auch auf Dihydrazide von Dicarbonsäuren anwendbar ist. Aus den experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß solche Synthesen von Bis-[1.2.4-triazinyl-(3)]-Derivaten aliphatischer, aromatischer und heterocyclischer Stammverbindungen aus den entsprechenden Dicarbonsäuren prinzipiell möglich sind. Ausnahmen bilden die Oxalsäure, die Malonsäure und substituierte Malonsäuren.

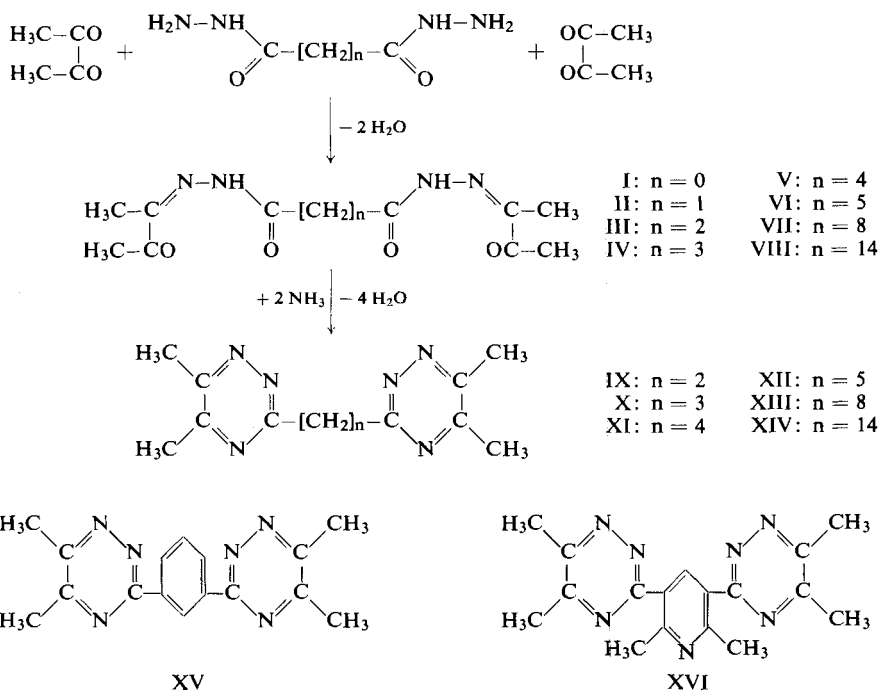
Der allgemeine Syntheseweg war folgender: Aus Diacetyl und den Dihydraziden der Dicarbonsäuren wurden die Dicarbonsäure-bis-[(3-oxo-butyliden-(2))-hydrazide] I–VIII hergestellt und diese in absol. Äthanol mit Ammoniak unter Druck erhitzt.

¹⁾ V. Mitteil.: R. METZE und S. MEYER, Chem. Ber. **90**, 481 [1957].

*) Aus der Diplomarbeit W. KORT, Humboldt-Univ. Berlin 1957.

²⁾ R. METZE, Chem. Ber. **88**, 772 [1955].

Während bei der Verwendung von Monocarbonsäurehydraziden in allen Fällen, in denen sich daraus durch Umsetzung mit einem 1,2-Diketon das entsprechende Acylhydrazon bildete, die anschließende Druckreaktion mit Ammoniak ein substituiertes 1,2,4-Triazin lieferte, entstanden aus Oxalsäure-dihydrazid bzw. Malonsäure-dihydrazid und Diacetyl zwar das Oxalsäure- und das Malonsäure-bis-[(3-oxobutyliden-(2))-hydrazid], aber deren Umsetzung mit Ammoniak unter Druck führte nicht zum gewünschten Triazin. Aus den nach Abdampfen des Lösungsmittels

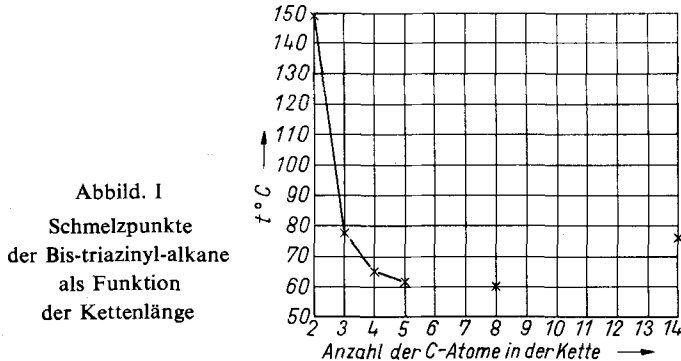


hinterbleibenden sirupösen oder harzigen, dunkelbraunen Rückständen konnten keine definierten Reaktionsprodukte isoliert werden. Eine Erklärung dafür, daß aus dem Oxalsäurederivat unter den für Triazinsynthesen üblichen Bedingungen nicht das erwartete 5,6-Dimethyl-3-[5,6-dimethyl-1,2,4-triazinyl-(3)]-1,2,4-triazin entstand, können wir noch nicht geben. Sterische Faktoren scheinen auf Grund von Modellbetrachtungen nicht maßgebend zu sein. Der Mißerfolg bei der Malonsäure ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die aktive Methylengruppe mit einer Carbonylgruppe reagieren und dadurch in diesem Falle offenbar unübersichtliche Folgereaktionen auslösen kann. Die Aktivität der Methylengruppe in Cyanacetylhydrazonen von 1,2-Diketonen wurde von P. SCHMIDT und J. DRUEY³⁾ zur Synthese von Pyridazonen ausgenutzt. Aber auch die entsprechenden Bis-[(3-oxobutyliden-(2))-hydrazide] aus Methylmalonsäure-dihydrazid bzw. Dimethylmalonsäure-dihydrazid und Diacetyl lieferten nicht die erwarteten Triazinderivate. Auch für diese Tatsache

³⁾ Helv. chim. Acta 37, 134 [1954].

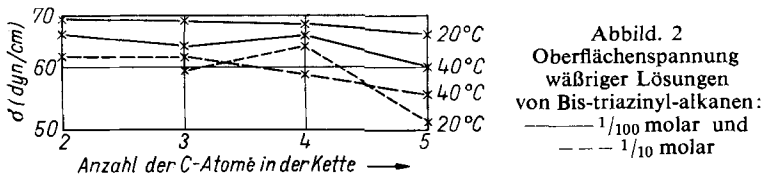
steht eine Erklärung noch aus. Hingegen bildeten sich die Bis-triazinyl-Derivate aus Bernsteinsäure und den anderen in der Übersicht aufgeführten Dicarbonsäuren glatt und in befriedigender Ausbeute.

Ein sehr interessantes Phänomen bieten die Schmelzpunkte der α,ω -Bis-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-alkane. Sie zeigen in dieser homologen Reihe nicht das für die zugrunde liegenden Dicarbonsäuren so charakteristische Alternieren, sondern fallen stetig (anfangs recht stark) zu einem Minimum ab, um dann allmählich wieder anzusteigen, so wie es die Abbild. 1 zeigt. Die α,ω -Bis-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-



alkane weichen damit stark von den analogen α,ω -Bis-[benzimidazolyl-(2)]- und Bis-[benzoxazolyl-(2)]-alkanen ab, die von W. RIED und J. PATSCHORKE⁴⁾ beschrieben wurden und von den Autoren eigens zu dem Zwecke synthetisiert worden sind, ihre Schmelzpunkte mit denen der entsprechenden Dicarbonsäuren zu vergleichen. Die Schmelzpunktsreihen der Benzimidazole und Benzoxazole haben zwar auch ein Minimum, so wie die Schmelzpunktsreihe der Triazine, aber die Schmelzpunkte homologer Glieder alternieren ähnlich wie die der Dicarbonsäuren mit gleicher Kettenlänge.

Die Kapillaraktivität der Bis-triazinyl-alkane ist nur gering, so daß die Oberflächenspannung wäßriger Lösungen nur wenig von der des reinen Wassers abweicht. Auffallend ist die Tatsache, daß bei $1/100$ molaren Lösungen bei 20° die Kapillaraktivität der wasserlöslichen Glieder der Reihe ($n = 2, 3, 4, 5$) nahezu unabhängig von der Kettenlänge ist. Durch Zusatz von 2 Mol Salzsäure pro Mol Bis-triazinyl-alkan zu den wäßrigen Lösungen verschwindet die Kapillaraktivität völlig. Die Oberflächenspannung verschieden konzentrierter wäßriger Lösungen der wasserlöslichen Glieder zeigt Abbild. 2.



⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 599, 44 [1956].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Tetradecan-dicarbonsäure-(1.14)-dihydrazid: Eine Mischung von 11 g *Tetradecan-dicarbonsäure-(1.14)-diäthylester*, 5 g *Hydrazinhydrat* und 10 ccm Alkohol wurde auf dem Wasserbad erhitzt. Nach 12 Std. wurde stark abgekühlt, wobei das Dihydrazid ausfiel. Der Kristallkuchen wurde abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und das Filtrat erneut auf dem Wasserbad erhitzt. Diese Operation wurde zur möglichst vollständigen Umsetzung des Esters mehrmals wiederholt. Es entstanden 6 g eines stark verunreinigten Rohproduktes, das mit Chloroform ausgekocht wurde. Als Rückstand hinterblieben 2.9 g reines *Dihydrazid*, das nach dem Umfällen aus Alkohol mit Wasser regelmäßige, sechseckige Tafeln vom Schmp. 184° bildete. Ausb. 29% d. Th.

$C_{16}H_{34}N_4O_2$ (314.5) Ber. C 61.10 H 10.89 N 17.81 Gef. C 61.17 H 10.46 N 17.20

Tab. 1. Übersicht über die dargestellten Dicarbonsäure-bis-[(3-oxo-butyliden-(2))-hydrazide]

-bis-[(3-oxo-butyliden-(2))-hydrazid]	Ausb. in %	Schmp.	Analysen
I Oxalsäure-	72	214° (Zers.)	$C_{10}H_{14}N_4O_4$ (254.2) Ber. C 47.24 H 5.55 N 22.04 Gef. C 47.18 H 5.66 N 21.87
II Malonsäure-	64	187°	$C_{11}H_{16}N_4O_4$ (268.3) Ber. C 49.24 H 6.01 N 20.88 Gef. C 49.50 H 6.17 N 19.06
Methylmalonsäure-	89	192°	$C_{12}H_{18}N_4O_4$ (282.3) Ber. C 51.06 H 6.42 N 19.85 Gef. C 51.14 H 6.41 N 20.35
Dimethylmalonsäure-	68	275° (Zers.)	$C_{13}H_{20}N_4O_4$ (296.3) Ber. N 18.91 Gef. N 18.55
III Bernsteinsäure-	82	243° (Zers.)	$C_{12}H_{18}N_4O_4$ (282.3) Ber. C 51.06 H 6.42 N 19.85 Gef. C 51.37 H 6.73 N 19.67
IV Glutarsäure-	91	189°	$C_{13}H_{20}N_4O_4$ (296.3) Ber. C 52.70 H 6.80 N 18.91 Gef. C 52.75 H 6.54 N 18.28
V Adipinsäure-	81	174°	$C_{14}H_{22}N_4O_4$ (310.3) Ber. C 54.19 H 7.14 N 18.05 Gef. C 54.36 H 7.20 N 18.32
VI Pimelinsäure-	75	181°	$C_{15}H_{24}N_4O_4$ (314.4) Ber. C 55.53 H 7.46 N 17.27 Gef. C 55.62 H 7.59 N 17.38
VII Sebacinsäure-	79	173°	$C_{18}H_{30}N_4O_4$ (356.5) Ber. C 59.00 H 8.25 N 15.29 Gef. C 59.03 H 8.20 N 15.87
VIII Tetradecandicarbonsäure-	70	93—96°	$C_{24}H_{42}N_4O_4$ (440.6) Ber. C 63.97 H 9.40 N 12.43 Gef. C 63.42 H 9.10 N 12.00
Isophthalsäure-	92	228° (Zers.)	$C_{16}H_{18}N_4O_4$ (330.3) Ber. C 58.17 H 5.49 N 16.96 Gef. C 57.84 H 5.50 N 17.32
[α,α' -Lutidin- β,β' -dicarbonsäure]-	81	240—244° (Zers.)	$C_{17}H_{21}N_5O_4$ (359.3) Ber. C 56.81 H 5.89 N 19.49 Gef. C 56.84 H 5.86 N 19.63

Die *Dicarbonsäure-bis-[(3-oxo-butyliden-(2))-hydrazide]* wurden hergestellt, indem die wäßrigen Lösungen der *Dihydrazide* (bzw. die 50-proz. alkoholische Lösung beim Tetradecan-dicarbonsäure-(1.14)-dihydrazid) mit der wäßrigen Lösung der etwa anderthalb- bis zweifachen theoretischen Menge *Diacetyl* vermischt wurden. Im Falle sehr schwer löslicher Dihydrazide (z. B. Oxalsäure-dihydrazid) wurde zur Auflösung erwärmt, wieder abgekühlt und die wäßrige Lösung des *Diacetyls* unter kräftigem Rühren hinzugegeben. Beim Erkalten teilweise auskristallisiertes Dihydrazid ging dabei wieder in Lösung, und nach kurzer Zeit fiel das Umsetzungsprodukt aus. Die Rohprodukte wurden aus Alkohol umkristallisiert. Sehr schwer lösliche Reaktionsprodukte wurden aus den Rohprodukten mit Alkohol extrahiert. Eine Übersicht der so gewonnenen Verbindungen bringt Tab. 1.

Die Triazine wurden durch 7 stdg. Erhitzen der Verbindungen I–VIII in absol. Äthanol (Gew.-Tle. : Vol.-Tln. = 1 : 10) mit 4 Äquiv. Ammoniak im Einschlußrohr auf die in Tab. 2 angegebenen Temperaturen hergestellt. Zur Isolierung der Bis-triazinyl-alkane wurde der Alkohol abgedampft und der Abdampfrückstand mit Petroläther oder Benzin extrahiert. Die Rohprodukte wurden aus den gleichen Lösungsmitteln umkristallisiert. Die Bis-triazinyl-Derivate des Benzols und des Pyridins schieden sich beim Einengen der alkoholischen Reaktionslösungen aus und wurden aus Alkohol (evtl. unter Zusatz von Tierkohle) umkristallisiert. Die neuen Triazine sind farblose bis schwach gelbliche, gut kristallisierte und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln lösliche Verbindungen (s. Tab. 2).

Tab. 2. Übersicht über die synthetisierten Triazine

Ausgangsprodukte	Reaktions-temp.	Entstandene Triazine	Ausb. in %	Schmp.	Analysen
III	160°	1.2-Bis-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-äthan (IX)	55	149°	C ₁₂ H ₁₆ N ₆ (244.3) Ber. C 59.00 H 6.60 N 34.41 Gef. C 59.24 H 6.82 N 34.23
IV	160°	1.3-Bis-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-propan (X)	52	78°	C ₁₃ H ₁₈ N ₆ (258.3) Ber. C 60.45 H 7.03 N 32.54 Gef. C 60.45 H 6.69 N 32.26
V	150°	1.4-Bis-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-butan (XI)	59	65°	C ₁₄ H ₂₀ N ₆ (272.3) Ber. C 61.75 H 7.40 N 30.86 Gef. C 61.97 H 7.51 N 30.84
VI	165°	1.5-Bis-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-pentan (XII)	54	62°	C ₁₅ H ₂₂ N ₆ (286.4) Ber. C 62.91 H 7.74 N 29.35 Gef. C 63.39 H 7.54 N 29.46
VII	165°	1.8-Bis-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-octan (XIII)	72	61°	C ₁₈ H ₂₈ N ₆ (328.5) Ber. C 65.82 H 8.59 N 25.59 Gef. C 65.54 H 8.33 N 25.41
VIII	135°	1.14-Bis-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-tetradecan (XIV)	71	76°	C ₂₄ H ₄₀ N ₆ (412.6) Ber. C 69.86 H 9.77 N 20.37 Gef. C 70.07 H 9.51 N 20.23
Isophthalsäure-bis-[(3-oxo-butyliden-(2))-hydrazid]	150°	1.3-Bis-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-benzol (XV)	48	205°	C ₁₆ H ₁₆ N ₆ (292.3) Ber. C 65.74 H 5.51 N 28.75 Gef. C 65.66 H 5.47 N 28.65
[α,α' -Lutidin- β,β' -dicarbonsäure]-bis-[(3-oxo-butyliden-(2))-hydrazid]	170°	2.6-Dimethyl-3.5-bis-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-pyridin (XVI)	27	189°	C ₁₇ H ₁₉ N ₇ (371.4) Ber. C 63.53 H 5.96 N 30.51 Gef. C 63.67 H 6.02 N 30.53