

REINHOLD METZE und GÜNTHER ROLLE

Über 1.2.4-Triazine, VII¹⁾

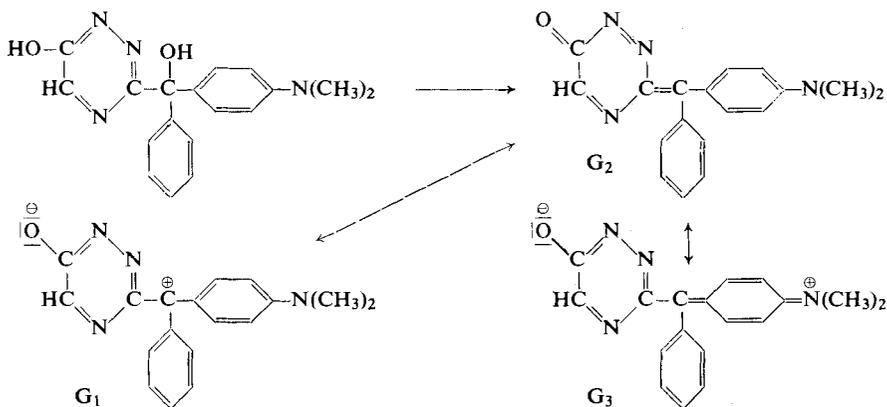
Über einige [1.2.4-Triazinyl-(3)]-carbinole*)

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 28. November 1957)

Diphenyl-[1.2.4-triazinyl-(3)]-carbinole wurden dargestellt. Die Synthese in den Benzolringen *p*-substituierter und *p,p'*-disubstituierter Derivate scheiterte an der extremen Instabilität der für die Synthese benötigten, entsprechend substituierten Benzilsäuren bzw. deren Hydraziden.

Die in der III. Mittel.²⁾ an Hand mehrerer Beispiele nachgewiesene Variationsfähigkeit der Methode zur Synthese von 1.2.4-Triazinen³⁾ in bezug auf die Substituenten am C-Atom 3 ließ es lohnend erscheinen, den Versuch zur Darstellung von Diphenyl-[1.2.4-triazinyl-(3)]-carbinolen zu unternehmen. Von Verbindungen dieser Art konnte erwartet werden, daß sie einige neue, interessante Aspekte zum Problem „Konstitution und Farbe“ liefern würden. So müßte z.B. die Wasserabspaltung aus dem *p*-Dimethylamino-diphenyl-[6-hydroxy-1.2.4-triazinyl-(3)]-carbinol zu einem mesomeriefähigen System führen, dessen unpolare Grenzstruktur G₂ eine chinoide Struktur im Triazinring und damit eine cyclisch gebundene Azogruppe aufweist:



Durch Einführung einer weiteren Dimethylaminogruppe in die *p*-Stellung des zweiten Benzolringes müßte sich eine solche neuartige Kombination chromogener Effekte noch erweitern lassen.

Zur Synthese dieser Verbindungen nach der in der II. Mittel.³⁾ beschriebenen Methode wurden die Hydrazide der noch nicht beschriebenen *p*-Dimethylamino- und

¹⁾ VI. Mittel.: R. METZE und W. KORT, Chem. Ber. **91**, 417 [1958], vorstehend.

²⁾ Aus der Diplomarbeit G. ROLLE, Berlin 1957.

³⁾ R. METZE, Chem. Ber. **89**, 2056 [1956]. ³⁾ R. METZE, Chem. Ber. **88**, 772 [1955].

Das Diphenyl-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-carbinol (VI) wurde mit Kaliumpermanganat oxydiert, wobei je nach der eingesetzten Menge des Oxydationsmittels entweder das 6-Hydroxy-5-methyl-Derivat VII oder die 6-Hydroxy-5-carbonsäure VIII des Diphenyl-[1.2.4-triazinyl-(3)]-carbinols entstand. (Dieser Oxydationsverlauf entspricht den Ergebnissen der in der V. Mitteil.⁶⁾ beschriebenen Oxydationsversuche.) Das 5-Methyl-Derivat VII ließ sich zur Carbonsäure VIII weiteroxydieren. Diese sollte nun durch Decarboxylierung und Wasserabspaltung über das Diphenyl-[6-hydroxy-1.2.4-triazinyl-(3)]-carbinol IX in eine Verbindung vom Typ G₂ (an Stelle der Dimethylaminogruppe Wasserstoff) übergeführt werden. Dieses Wasserabspaltungsprodukt müßte infolge der Azogruppe ein vom Diphenylchinomethan (Fuchson) wesentlich verschiedenes Absorptionsspektrum zeigen. Mit der Darstellung eines Triaza-Analogen des Fuchsons durch Wasserabspaltung aus IX wäre weiterhin eindeutig bewiesen, daß bei der Oxydation von 5.6-Dimethyl-1.2.4-triazinen tatsächlich die Methylgruppe in der 6-Stellung zur Hydroxygruppe abgebaut wird, was bisher als sicher angenommen wird, jedoch noch nicht bewiesen ist⁶⁾. (Eine Wasserabspaltung bei einer Hydroxygruppe in 5-Stellung wäre unmöglich.)

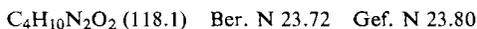
Die Decarboxylierung gelang, aber die bisher unternommenen Versuche zur Wasserabspaltung ergaben stets uneinheitliche Substanzen wechselnder Zusammensetzung, die aber im Gegensatz zum farblosen Ausgangsmaterial je nach den Reaktionsbedingungen orange bis dunkelrot gefärbt waren. Der Stickstoffgehalt liegt unter dem erwarteten Wert und ist deutlichen Schwankungen unterworfen. Die Versuche sollen fortgesetzt werden.

Auch ein geplanter zweiter Syntheseweg ließ sich nicht verwirklichen. Es sollte *p,p'*-Bis-dimethylamino-benzophenon (Michlers Keton) mit der Grignard-Verbindung des 3-Brom-6-methyl-5-phenyl-1.2.4-triazins umgesetzt werden, um ein *p,p'*-Bis-dimethylamino-diphenyl-[1.2.4-triazinyl-(3)]-carbinol zu erhalten. Es gelang nicht, ein solches Triazinylmagnesium-halogenid herzustellen. Das Magnesium setzte sich trotz aller Aktivierungsmaßnahmen nicht um.

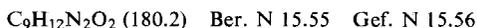
Das im Rahmen dieser Arbeit erstmalig synthetisierte 5.6-Dimethyl-3-isopropyl-1.2.4-triazin wird im Versuchsteil mit beschrieben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

α-Hydroxy-isobuttersäure-hydrazid: 12 g *α-Hydroxy-isobuttersäure-äthylester* wurden mit 7 g *Hydrazinhydrat* 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der gebildete Alkohol sowie überschüssiger Ester und Hydrazinhydrat wurden abdestilliert und der hochviskose Rückstand mit Chloroform angerieben. Unter heftiger Wärmeentwicklung trat Kristallisation ein. Aus Chloroform bildet die Verbindung lange Nadeln vom Schmp. 99°. Ausb. 9.5 g (95% d. Th.).



α-Phenyl-milchsäure-hydrazid (Atrolactinsäure-hydrazid): 10 g *α-Phenyl-milchsäure-äthylester* wurden in 15 ccm absol. Äthanol mit 6 g *Hydrazinhydrat* 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abdampfen des Äthanol*s* i. Vak. kristallisierte das Hydrazid aus. Es wurde abgesaugt und mit wenig Alkohol und Äther gewaschen. Große weiße Nadeln vom Schmp. 95° (aus Äther). Ausb. 6 g (56% d. Th.).

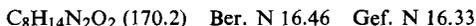


⁶⁾ R. METZE und S. MEYER, Chem. Ber. 90, 481 [1957].

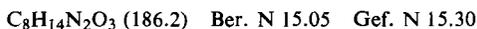
Anisilsäure-hydrazid: 6 g *Anisilsäure-äthylester* wurden mit der 4fachen stöchiometrischen Menge *Hydrazinhydrat* unter Zusatz von 30ccm Äthanol unter Rückfluß gekocht. Das Äthanol wurde i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit Äther versetzt und der Äther wieder i. Vak. verdunstet. Der feinkristalline Rückstand wurde abgesaugt und aus Benzol umkristallisiert. Feine weiße Nadeln vom Schmp. 143–144°. Ausb. 3.5 g (60% d. Th.).



Isobuttersäure-[(3-oxo-butyliden-(2))-hydrazid]: 4.3 g *Diacetyl*, in wenig Äthanol gelöst, wurden mit einer konz. alkoholischen Lösung von 5.1 g *Isobuttersäure-hydrazid* versetzt. Die Mischung wurde mit Eis/Kochsalz stark abgekühlt, wobei sie zu einem Kristallbrei erstarrte. Nach dem Absaugen wurde scharf getrocknet und das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert. Die Substanz ist in Benzol, Aceton und Alkohol gut löslich. Zur Analyse wurde sie sublimiert. Schmp. 99°. Ausb. 4.1 g (80% d. Th.).



α -Hydroxy-isobuttersäure-[(3-oxo-butyliden-(2))-hydrazid] (I): Eine gesättigte wäßrige Lösung von 7 g *α -Hydroxy-isobuttersäure-hydrazid* wurde mit einer wäßrigen Lösung von 5.1 g *Diacetyl* vermischt. Nach 2–3 Stdn. hatte sich das Hydrazon fast vollständig abgeschieden. Der schwach gelbe Kristallbrei wurde scharf abgesaugt und im Exsikkator getrocknet: 11 g Rohprodukt, aus denen durch Extraktion mit Äther 4 g reines I isoliert wurden. Weiße Nadeln vom Schmp. 130–131° (aus Benzol). Ausb. 4 g (35% d. Th.).



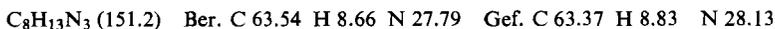
Atrolactinsäure-[(3-oxo-butyliden-(2))-hydrazid] (II): Eine Lösung von 6 g *α -Phenylmilchsäure-hydrazid* in Wasser wurde zu 2.9 g *Diacetyl* gegeben und das Gemisch mit Eis/Kochsalz gekühlt. Die ölige Abscheidung wurde angerieben und erstarrte über Nacht zu einer gelben, leicht schmierigen Masse. Nach dem Trocknen wurde mit Äther extrahiert. Ausb. 6 g (70% d. Th.).



Benzilsäure-[(3-oxo-butyliden-(2))-hydrazid] (III): 12.1 g *Benzilsäure-hydrazid* wurden in 100ccm heißem Methanol gelöst und zu einer methanol. Lösung von 4.3 g *Diacetyl* gegeben. Tags darauf wurde das Reaktionsprodukt durch Eingießen in viel Wasser ausgefällt. Der meist teigige Niederschlag wurde abgetrennt und scharf getrocknet. Die Extraktion mit Äther lieferte ein gelb bis rosa gefärbtes Präparat, das aus wäßrigem Äthanol umkristallisiert wurde. Schmp. 162°. Ausb. 9 g (60% d. Th.).



5.6-Dimethyl-3-isopropyl-1.2.4-triazin: 8 g *Isobuttersäure-[(3-oxo-butyliden-(2))-hydrazid]* wurden mit 1.7 g *Ammoniak* in 70ccm absol. Äthanol im Einschlußrohr 7 Stdn. auf 160° erhitzt. Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Das Triazin-derivat siedete bei 102°/10 Torr. Ausb. 5.9 g (83% d. Th.).



Dimethyl-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-carbinol (IV): 3.8 g I wurden mit 0.8 g *Ammoniak* in 50ccm absol. Äthanol 7 Stdn. im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Die alkoholische Lösung wurde eingedampft, der Rückstand durch Anreiben zur Kristallisation gebracht und noch feucht auf Ton abgepreßt. Das trockene Rohprodukt wurde mit Petroläther (30–50°) ausgekocht. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb IV in kleinen gelben Kristallen vom Schmp. 60–61°. Ausb. 2 g (55% d. Th.).



Methyl-phenyl-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-carbinol (V): 4 g *II* wurden mit 0.6 g Ammoniak in 50ccm absol. Äthanol 8 Stdn. im Einschlußrohr auf 160° erhitzt. Das Äthanol wurde abdestilliert und der schwarze, sirupöse Rückstand mit Hilfe von Kristallen, die auf folgendem Wege gewonnen wurden, angeimpft. Ein Teil des schwarzen Rückstandes wurde mit wenig Äthanol aufgenommen und durch mehrmaliges Auskochen mit Tierkohle vom größten Teil der braunen Harze befreit. Die nur noch hellbraune alkoholische Lösung wurde im offenen Gefäß mehrere Tage sich selbst überlassen. Beim Verdunsten des Äthanols bildeten sich einige Kristalle, die nun zur Animpfung des größeren Teils des Ansatzes dienen konnten. Aus den fast vollständig durchkristallisierten Abdampfrückständen wurde durch mehrfaches Auskochen mit Petroläther (30—50°) das reine *Carbinol V* isoliert. Es bildet warzenförmige Kristallbüschel, die bei 74° schmelzen. Ausb. 2 g (56% d.Th.).

$C_{13}H_{15}N_3O$ (229.3) Ber. C 68.10 H 6.60 N 18.33 Gef. C 68.01 H 6.68 N 18.33

Diphenyl-[5.6-dimethyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-carbinol (VI): 4.5 g *III* wurden mit 0.6 g Ammoniak in 50ccm absol. Äthanol 7 Stdn. im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung mit Eiswasser schied sich ein kleiner Teil brauner Kristalle ab. I. Vak. bei Zimmertemperatur wurde der größte Teil des Alkohols verdampft, wobei sich das *Triazin VI* vollständig abschied. Durch Umkristallisieren mit 50-proz. Äthanol unter Zusatz von Tierkohle konnten die braunen Kristalle gereinigt und in kleinen weißen Nadeln vom Schmp. 127° erhalten werden. Ausb. 3.3 g (75% d.Th.).

$C_{18}H_{17}N_3O$ (291.3) Ber. C 74.20 H 5.88 N 14.43 Gef. C 74.09 H 5.94 N 14.44

Diphenyl-[6-hydroxy-5-methyl-1.2.4-triazinyl-(3)]-carbinol (VII): 1 g *VI* wurde mit 50ccm 2*n* NaOH zum Sieden erhitzt und dazu allmählich in kleinen Anteilen eine gesättigte Lösung von 2.1 g Kaliumpermanganat hinzugefügt. Nach beendeter Zugabe wurde mit wenig Sulfite entfärbt und vom ausgeschiedenen Mangandioxyd filtriert. Beim Ansäuern des Filtrats schied sich eine farblose Substanz ab, die aus wäbr. Dioxan umkristallisiert wurde und bei 201—202° schmolz. Ausb. ca. 50%. Nach der Analyse handelte es sich um ein Hydrat des *Carbinols VII*.

$C_{17}H_{15}N_3O_2 \cdot H_2O$ (311.3) Ber. C 65.58 H 5.50 N 13.50 Gef. C 66.03 H 5.37 N 13.73

Durch 10stdg. Erhitzen auf 80° i. Vak. über P_2O_5 wurde das Hydrat entwässert. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 207—208°.

$C_{17}H_{15}N_3O_2$ (293.3) Ber. C 69.61 H 5.16 N 14.33 Gef. C 69.63 H 5.40 N 14.29

6-Hydroxy-3-benzhydryl-1.2.4-triazin-carbonsäure-(5) (VIII): 2 g *VI*, in 30ccm 2*n* NaOH suspendiert, wurden langsam mit einer wäßrigen Lösung von 6.3 g Kaliumpermanganat versetzt und zum Sieden erhitzt. Die vom Mangandioxyd getrennte Lösung schied beim Ansäuern eine schwach gelbe Substanz ab. Die rohe Carbonsäure ließ sich wegen sehr ungünstiger Löslichkeitsverhältnisse nur schwer umkristallisieren. Ein scharfer Schmelzpunkt war nicht zu ermitteln, da schon kurz oberhalb von 100° allmähliche Decarboxylierung einsetzte. Je nach Vorbehandlung und Geschwindigkeit des Erhitzens wurden Zersetzungspunkte zwischen 130 und 160° gefunden. Aus wäbr. Lösung kristallisiert die Carbonsäure mit einem Mol. Kristallwasser, das sie bei mehrstündigem Erhitzen auf 80° i. Vak. über P_2O_5 verliert.

$C_{17}H_{13}N_3O_4 \cdot H_2O$ (341.3) Ber. C 59.82 H 4.43 N 12.31 Gef. C 60.44 H 4.90 N 11.66

$C_{17}H_{13}N_3O_4$ (323.3) Ber. C 63.15 H 4.05 N 13.00 Gef. C 63.14 H 4.09 N 12.85

Diphenyl-[6-hydroxy-1.2.4-triazinyl-(3)]-carbinol (IX): Zur Decarboxylierung wurde die *Carbonsäure VIII* mehrere Stdn. in etwa 250ccm siedendem Toluol je Gramm Säure erhitzt. Die noch siedend heiße Lösung wurde vom Ungelösten filtriert. Aus dem Filtrat kristallisierte das reine *Carbinol IX* in festen Prismen vom Schmp. 178—180° aus. Ausb. fast quantitativ.

$C_{16}H_{13}N_3O_2$ (279.3) Ber. C 68.80 H 4.69 N 15.05 Gef. C 68.37 H 4.87 N 15.24