

CHRISTOPH GRUNDMANN und RUDI RÄTZ

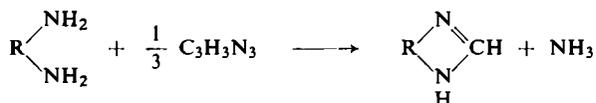
Tetrahydro-1.2.4-triazin*)

Aus dem Laboratorium der Ohio State University Research Foundation, Columbus, O.

(Eingegangen am 16. Mai 1958)

s-Triazin reagiert mit [β -Amino-äthyl]-hydrazin unter Bildung eines Tetrahydro-1.2.4-triazins (II). Alle Versuche zur Dehydrierung dieser Verbindung zum lange gesuchten Stammkörper dieser Reihe scheiterten, anscheinend, weil die angewandten Dehydrierungsmittel primär die $-\text{NH}-\text{NH}-$ Gruppe von II angreifen unter Bildung einer cyclischen Azoverbindung, die dann sehr leicht unter Stickstoffentwicklung zerfällt.

Vor einiger Zeit hat der eine von uns über ein neues Verfahren zur Synthese von Heterocyclen, die in 1.3-Stellung zwei Stickstoffatome enthalten, berichtet. Hierbei werden geeignete Diaminoverbindungen mit 1.3.5-Triazin umgesetzt, das dabei unter völliger Ringaufspaltung und unter Abgabe von Ammoniak als Donator für eine Methingruppe wirkt; letztere tritt unter Ausbildung des heterocyclischen Ringes zwischen die beiden Stickstoffatome des angewandten Diamins¹⁾:



Da diese Reaktion im allgemeinen unter sehr milden Bedingungen mit guten Ausbeuten und ohne andere Nebenprodukte als Ammoniak verläuft, erschien sie geeignet, den Ringschluß des erstmals von F. SOMMER, O. F. SCHULZ und M. NASSAU²⁾ beschriebenen [β -Amino-äthyl]-hydrazins (I) zu einem Tetrahydro-1.2.4-triazin (II oder II b) bzw. zu II a herbeizuführen, das sich dann nach den Erfahrungen mit anderen heterocyclischen Ringsystemen zur bisher noch unbekanntenen Stammverbindung, dem 1.2.4-Triazin, dehydrieren lassen sollte. Zwar sind in den letzten Jahren, insbesondere durch die Arbeiten von R. METZE, eine Reihe von einfachen Di- und Trialkyl-1.2.4-triazinen bekannt geworden³⁾, allein Versuche zum oxydativen Abbau dieser Homologen zur Stammverbindung sind bisher gescheitert⁴⁾.

Das [β -Amino-äthyl]-hydrazin (I) wurde in Anlehnung an die Angaben der Literatur aus Sulfoferamidsäure (Hydroxylamino-O-sulfonsäure)⁵⁾ und Äthylendiamin dargestellt. In Übereinstimmung mit neueren Befunden⁶⁾ konnten jedoch die von den Entdeckern angegebenen Ausbeuten nicht reproduziert werden. Das noch unbe-

*) Die vorliegende Arbeit wurde unter Projekt 116 B der OHIO STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION mit Unterstützung der OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, New York, N. Y. durchgeführt.

1) CH. GRUNDMANN und A. KREUTZBERGER, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6559 [1955].

2) Z. anorg. allg. Chem. **147**, 142 [1925].

3) Letzte Mitteilung: R. METZE und G. ROLLE, Chem. Ber. **91**, 422 [1958].

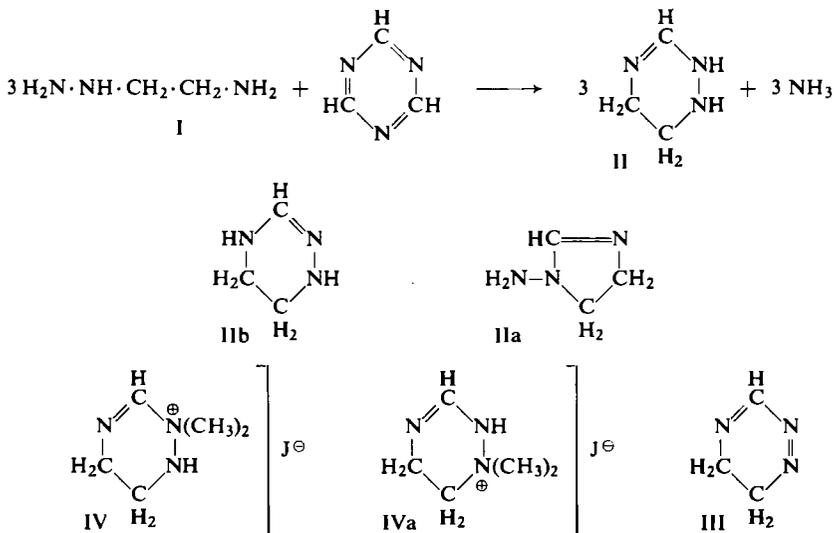
4) R. METZE und S. MEYER, Chem. Ber. **90**, 481 [1957].

5) Zur Konstitution vgl. U. WANNAGAT, Angew. Chem. **69**, 396 [1957].

6) G. GEVER und K. HAYES, J. org. Chemistry **14**, 813 [1949].

kannte freie I wurde durch Umwandlung des Oxalats in das Hydrochlorid und Destillation mit gepulvertem Kaliumhydroxyd nur in Form eines Sesquihydrats erhalten. Der Versuch einer weiteren Entwässerung führte jedoch zur Zersetzung der Base. Da für die Reaktion mit 1.3.5-Triazin die Abwesenheit von Wasser wünschenswert schien, wurde eine absolut methanolische Lösung von I, bereitet aus dem Hydrochlorid mit der berechneten Menge Natriummethylat, verwendet.

[β -Amino-äthyl]-hydrazin reagiert so im gewünschten Sinne mit 1.3.5-Triazin unter Ammoniakabspaltung und Bildung eines stark basischen Öls, das die Struktur eines 1.2.5.6-Tetrahydro-1.2.4-triazins (II) besitzt. Wenn man die Ringschlußreaktion mit dem Sesquihydrat von I ausführt, erhält man neben II dessen Monoformylverbindung. Die Formylierung von II ist bedingt durch die bei der Hydrolyse des 1.3.5-Triazins gebildete Ameisensäure.



Die Struktur II der entstandenen Base, die als Mono- und Dipikrat charakterisiert wurde, geht aus der Reaktion mit salpetriger Säure hervor, die im Falle der an sich möglichen Fünfring-Struktur IIa die Base unter N_2O -Entwicklung zu dem kürzlich dargestellten 4.5-Dihydro-imidazol¹⁾ hätte abbauen müssen. Salpetrige Säure ruft aber zunächst eine gelb-oranger Färbung hervor, die beim Erwärmen unter Stickstoffentwicklung verschwindet und anscheinend darauf beruht, daß II zunächst zu der cyclischen Azoverbindung III oxydiert wird, die dann unter Stickstoffentwicklung weiter zerfällt. Die relative Unbeständigkeit cyclischer aliphatischer Azoverbindungen ist kürzlich von C. G. OVERBERGER demonstriert worden⁷⁾. In Übereinstimmung mit der Formel II reagiert das Tetrahydro-1.2.4-triazin mit zwei Moll. Methyljodid unter Bildung eines kristallisierten Jodmethylats einer Monomethylverbindung, IV oder IVa. Beide Reaktionen entsprechen denen bekannter 1.2-dialkyl-substituierter

⁷⁾ C. G. OVERBERGER, N. R. BYRD und R. B. MESROBIAN, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1961 [1956]; C. G. OVERBERGER und J. J. MONAGLE, ebenda **78**, 4470 [1956]; CH. H. WANG, S. HSIAO, E. SAKLAD und S. G. COHEN, ebenda **79**, 2661 [1957].

Hydrazine und schließen unseres Erachtens die isomere Formel eines 1.4.5.6-Tetrahydro-1.2.4-triazins (IIb) mit großer Wahrscheinlichkeit aus.

Zahlreiche Versuche, das Tetrahydro-1.2.4-triazin (II) zur Stammverbindung der Reihe zu dehydrieren, sind fehlgeschlagen. Dehydrierungsmittel wie Brom, Schwefel, Quecksilber(II)-oxyd, Silberoxyd, Kaliumhexacyanoferrat(III) und Chrom(VI)-oxyd, die in ähnlichen Fällen mit Erfolg zur Aromatisierung heterocyclischer Systeme aus hydrierten Vorstufen angewandt worden sind, ergeben stets ganz ähnliche Resultate, wie oben für salpetrige Säure bereits beschrieben. Der primäre Angriff des Oxydationsmittels findet offenbar stets an der $-\text{NH}-\text{NH}-$ Gruppe statt, und die intermediär entstehende Dihydroverbindung III zerfällt unter den Reaktionsbedingungen, ehe eine weitere Dehydrierung zu dem — durch Resonanz vermutlich erheblich mehr stabilisierten — 1.2.4-Triazin einsetzen kann. Daß diese Instabilität nicht generell den Dihydro-*as*-triazinen eigen ist, geht aus einer Mitteilung von V. SPRIO und P. MADONIA hervor, die Derivate des 1.2-Dihydro-1.2.4-triazins, die nicht eine $-\text{N}=\text{N}-$, sondern eine $-\text{HN}-\text{HN}-$ Gruppe enthalten, anstandslos mit Chromsäure zu den entsprechenden 1.2.4-Triazinen dehydrieren konnten⁸⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE⁹⁾

[β -Amino-äthyl]-hydrazin (I): Das Dihydrochlorid von I wurde nach Angaben der Literatur²⁾ dargestellt. Trotz mannigfacher Abwandlungen der Originalvorschrift konnte keine höhere Ausbeute als 19% d. Th. (bez. auf angewandtes Äthylendiamin) an Dioxalat von I erreicht werden. Die Umwandlung in das Dihydrochlorid setzte die Ausbeute weiter auf 9% herab.

Durch Destillation des Dihydrochlorids mit einem Überschuß an gepulvertem Kaliumhydroxyd in kleinen Portionen wurde I als ein bei 117° konstant siedendes Sesquihydrat erhalten.

$\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_3 \cdot 1.5 \text{ H}_2\text{O}$ (102.1) Ber. C 23.50 H 11.75 N 41.20 Gef. C 23.48 H 11.85 N 41.29

Das Sesquihydrat von I stellt ein bewegliches, farbloses Öl mit einem schwachen, aber charakteristischen aminartigen Geruch dar, das mit Wasser und Äthanol mischbar, aber in Äther und anderen unpolaren Lösungsmitteln unlöslich ist. Versuche, diese Verbindung mit Bariumoxyd oder metallischem Natrium weiter zu entwässern, führten zu vollständiger Zersetzung unter Ammoniakabspaltung.

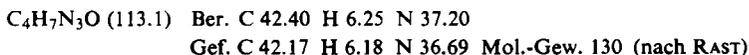
1.2.5.6-Tetrahydro-1.2.4-triazin (II): 2.96 g fein gepulvertes Dihydrochlorid von I werden zu einer Lösung von 0.92 g Natrium in 15 ccm absol. Methanol gegeben und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren des gebildeten Natriumchlorids (2.31 g) werden dem Filtrat 0.54 g 1.3.5-Triazin zugesetzt und weitere 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht, bis die Ammoniakentwicklung vollständig beendet ist. Das Reaktionsgemisch wird an einer gut wirkenden Kolonne zunächst von Methanol befreit und der Rückstand dann i. Vak. fraktioniert, wobei II als ein farbloses, etwas zähes Öl bei 146–147°/15 Torr übergeht. Ausb. 30% d. Th.

$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_3$ (85.1) Ber. C 42.40 H 8.23 N 49.37 Gef. C 42.68 H 8.33 N 49.46

⁸⁾ Gazz. chim. ital. 87, 992 [1957].

⁹⁾ Alle Schmelzpunkte sind mit dem Mikroschmelzpunktsapparat nach Fisher-Johns bestimmt; Mikroanalysen wurden von Galbraith Laboratories, Knoxville, Tenn., und von Spang Microanalytical Laboratory, Ann Arbor, Mich., ausgeführt.

Wenn die Ringschlußreaktion ohne Verdünnungsmittel mit dem oben beschriebenen Sesquihydrat von I und einem Überschuß an 1.3.5-Triazin ausgeführt wurde, erhielten wir neben II einen alsbald kristallisierenden Nachlauf, der ein *N-Formyl-tetrahydro-1.2.4-triazin* darstellt. Schmp. 96° (aus Ligroin).

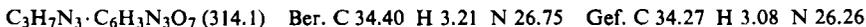


Mit Pikrinsäure in Äthanol entsteht ein öliges *Pikrat*, das beim Anreiben kristallisiert: Gelbe Prismen vom Schmp. 155–156° (aus Wasser).



Die Mol.-Gewichtsbestimmung der Formylverbindung beweist, daß die Verbindungen dieser Reihe wirklich 1.2.4-Triazin-Abkömmlinge sind; der auffallend hohe Siedepunkt von II ist vermutlich auf eine Assoziation zu einem Dimeren zurückzuführen, wie sie bei analog gebauten cyclischen 1.2-disubstituierten Hydrazinen schon beobachtet worden ist¹⁰⁾.

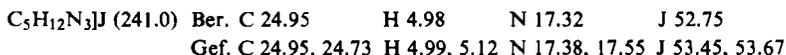
Monopikrat von II: II bildet mit einem Mol. Pikrinsäure in wäßriger oder äthanol. Lösung ein *Monopikrat*, das aus Wasser in schönen, orangegelben Nadeln vom Schmp. 132–133° erhalten wird.



Dipikrat von II: Mit einem Überschuß an Pikrinsäure entsteht in gleicher Weise das *Dipikrat*, das aus Wasser in rein gelben Nadeln vom Schmp. 217° kristallisiert.



N-Methyl-tetrahydro-1.2.4-triazin-methojodid (IV bzw. IVa): Mit überschüss. Methyljodid verbindet sich II in ruhiger Reaktion zu IV bzw. IVa vom Schmp. 207–208° (aus Äthanol).



¹⁰⁾ C. G. OVERBERGER, N. R. BYRD und R. B. MESROBIAN, J. Amer. chem. Soc. 78, 1961 [1956].