

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3-Oximino-pentanon-(2)-acetylhydrazon

a) Die nach 3 Tagen aus einem kalt gesättigten Gemisch alkoholischer Lösungen von 2 g *3-Oximino-pentanon-(2)* und 1.1 g *Acetylhydrazin* abgeschiedenen Kristalle kamen aus Äthanol in farblosen, stark lichtbrechenden Prismen vom Schmp. 207°. Ausb. 2.4 g (84 % d. Th.).

$C_7H_{13}N_3O_2$ (171.2) Ber. C 49.12 H 7.60 N 24.56 Gef. C 49.11 H 7.33 N 24.47

b) 3 g *Mono-acetylhydrazon des Acetylpropionyls* wurden in einem Gemisch aus 30 ccm 20-proz. Kalilauge und 6 ccm Alkohol gelöst, bei 0° mit 1.5 g *Hydroxylamin-hydrochlorid* versetzt und $\frac{1}{2}$ Stde. bei Zimmertemperatur stengelassen. Dann wurde mit verd. Salzsäure unter Eiskühlung schwach angesäuert, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Farblose, derbe Prismen vom Schmp. 207°; identisch mit dem unter a) beschriebenen Produkt. Ausb. 2.1 g (59 % d. Th.).

$C_7H_{13}N_3O_2$ (171.2) Ber. C 49.12 H 7.60 N 24.56 Gef. C 49.06 H 7.61 N 24.29

α -Oximino-propiofenon-acetylhydrazon: Eine alkohol. Lösung von 4 g *α -Oximino-propiofenon* wurde mit einer alkohol. Lösung von 1.8 g *Acetylhydrazin* 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten schieden sich derbe Kristalle aus, die abgesaugt und aus Alkohol umkristallisiert wurden. Farblose Prismen vom Schmp. 209°. Ausb. 1.1 g (21 % d. Th.).

$C_{11}H_{13}N_3O_2$ (219.2) Ber. C 60.27 H 5.93 N 19.17 Gef. C 60.88 H 5.90 N 18.87

REINHOLD METZE

Über 1.2.4-Triazine, VIII¹⁾

Über eine neue Synthese und die Fluoreszenz von 1.2.4-Triazinen

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 28. Mai 1958)

Aus α -Acylaminoketonen und Hydrazin entstehen Dihydro-1.2.4-triazine, die sich leicht zu 1.2.4-Triazinen dehydrieren lassen. Sowohl Triazine als auch Dihydrotriazine zeigen ein von Art und Ort der Substituenten abhängiges Fluoreszenzverhalten.

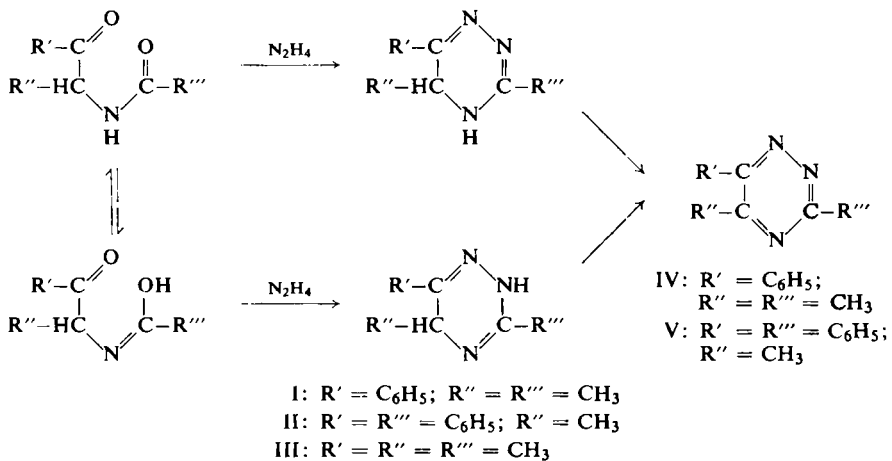
Bei der systematischen Überprüfung allgemeiner Eigenschaften alkylsubstituierter und alkylaryls substituierter 1.2.4-Triazine wurden interessante funktionelle Zusammenhänge zwischen ihrer Fluoreszenzfähigkeit und Art und Ort der Substituenten festgestellt. Die in der II. Mittel.²⁾ beschriebenen, rein alkylsubstituierten Triazine zeigen bei Bestrahlung mit UV-Licht sowohl in Substanz als auch in sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln eine intensive hellblaue Fluoreszenz. Dasselbe gilt von

¹⁾ VII. Mittel.: R. METZE und G. ROLLE, Chem. Ber. 91, 422 [1958].

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

den in der IV. Mitteil.³⁾ geschilderten, in 3-Stellung unsubstituierten und methylsubstituierten 5,6-alicyclisch kondensierten 1,2,4-Triazinen. Von den bisher dargestellten Monoaryltriiazinen fluoreszieren die 5-phenylsubstituierten ebenfalls hellblau, aber schwächer als die Trialkylderivate, während die 3-substituierten nicht fluoreszieren. Auch die in der III. Mitteil.⁴⁾ beschriebenen 1,2,4-Triazine mit quasiaromatischen Resten in 3-Stellung zeigen keine Fluoreszenz. Sowohl die 3,5- als auch die 5,6-Diphenyl-1,2,4-triazine fluoreszieren nicht. Zur Vervollständigung dieser vergleichenden Übersicht war die Darstellung von Vertretern der noch nicht beschriebenen Isomerengruppen der 3,5-Dialkyl-6-aryl- und der 5-Alkyl-3,6-diaryl-1,2,4-triazine erforderlich.

Die in der II. Mitteil.²⁾ beschriebene, allgemeine Darstellungsmethode war hier nicht anwendbar, weil sich die entsprechend konstituierten Monoacylhydrazone nicht herstellen lassen⁵⁾. Für die Darstellung von Verbindungen dieser Isomerengruppen kamen nur solche Ausgangssubstanzen in Betracht, die von vornherein das N-Atom 4 des Triazinringes eindeutig in Nachbarschaft zum aliphatischen Rest tragen und für den Angriff des Hydrazins eine Carbonylfunktion besitzen. Als geeignet erwiesen sich das α -Acetyl-amino- und das α -Benzoylamino-propio-phenon, die mit Hydrazin in Dihydro-1,2,4-triazine übergeführt werden konnten. Diese ließen sich mit Schwefel glatt und quantitativ zu den Triazinen dehydrieren.



Ob es sich bei den hydrierten Produkten um 2,5- oder um 4,5-Dihydro-1,2,4-triazine handelt, wurde nicht näher untersucht. Diese neue Synthesemethode scheint verallgemeinerungsfähig zu sein; denn sie ließ sich auch auf das α -Acetyl-amino-butanon übertragen. Allerdings waren in diesem Falle die Ausbeuten von geringen Veränderungen der Reaktionsbedingungen sehr stark abhängig. Als Nebenprodukt entstand das Dihydrizon des Diacetyls (eine Bildungsweise dieser Verbindung, die ein interessantes Analogon zur Osazonbildung darstellt).

³⁾ R. METZE und P. SCHREIBER, Chem. Ber. **89**, 2466 [1956].

⁴⁾ R. METZE, Chem. Ber. **89**, 2056 [1956].

⁵⁾ R. METZE, Chem. Ber. **91**, 1861 [1958], vorstehend.

Schließlich wurde auf der Grundlage der in der IV. Mitteil.³⁾ geschilderten Beobachtungen aus dem Bis-benzoylhydrazon des Benzils das Triphenyltriazin hergestellt und in die vergleichenden Untersuchungen über die Fluoreszenzfähigkeit verschieden substituierter Triazine mit einbezogen. Es zeigte sich, daß sowohl dieses Triphenyltriazin als auch das 3.5-Dimethyl-6-phenyl-1.2.4-triazin und das 5-Methyl-3.6-diphenyl-1.2.4-triazin beim Bestrahlen mit UV-Licht keine, mit dem bloßen Auge wahrnehmbare, Fluoreszenz aufweisen. Überraschenderweise verhalten sich die aus α -Acylaminoketonen und Hydrazin gebildeten Dihydro-1.2.4-triazine genau umgekehrt wie die durch Dehydrierung daraus entstehenden Triazine. Das 3.5-Dimethyl-6-phenyl-dihydro-1.2.4-triazin und das 5-Methyl-3.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin fluoreszieren kräftig hellblau, während das Trimethyl-dihydrotriazin nicht fluoresziert. Eine Übersicht der Zusammenhänge zwischen Substitution und Fluoreszenz zeigt die folgende Tabelle.

Fluoreszenzverhalten *)

a) Triazine				b) Dihydrotriazine			
Substituentenstellung			Fluoreszenz	Substituentenstellung			Fluoreszenz
3	5	6		3	5	6	
X	X	X	+	X	X	X	—
X	X	Y	—	X	X	Y	+
X	Y	X	+	Y	X	Y	+
Y	X	X	—				
X	Y	Y	—				
Y	X	Y	—				
Y	Y	X	—				
Y	Y	Y	—				

*) X = Alkyl Y = Aryl

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

3.5-Dimethyl-6-phenyl-dihydro-1.2.4-triazin (I): Eine Lösung von 9.6 g α -Acetylamino-propiofenon in 80ccm absol. Alkohol wurde mit 1.6 g wasserfreien Hydrazins 8 Stdn. im Einschlußrohr auf 140–150° erhitzt. Am nächsten Tage wurde der Alkohol abgedampft und der Rückstand mit etwa 100–120ccm Wasser ausgekocht. Von dem ungelösten, rotgelben Öl wurde abfiltriert und das Filtrat alkalisch gemacht. Das ausfallende I wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Benzin (80–100°) umkristallisiert. Es bildet weiße Nadeln vom Schmp. 124° und ist gut löslich in Alkohol, Äther, Benzol und verd. Salzsäure, schwer löslich in Wasser und Petroläther. Ausb. 2.9 g (31% d. Th.).

$C_{11}H_{13}N_3$ (187.2) Ber. C 70.69 H 6.95 N 22.46 Gef. C 70.88 H 6.92 N 22.44

5-Methyl-3.6-diphenyl-dihydro-1.2.4-triazin (II): Wie bei I durch Erhitzen von 6.3 g α -Benzoylamino-propiofenon in 40ccm absol. Alkohol mit 1.6 g Hydrazin. Das entstandene II wurde durch Zusatz von 70–80ccm Wasser zur Reaktionslösung ausgefällt, abgesaugt, mit Äther mehrmals gewaschen und aus Benzol oder aus 60–70-proz. Alkohol umkristallisiert. Weiße Nadelchen vom Schmp. 197°, löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und konz. Salzsäure, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Ausb. 4 g (65% d. Th.).

$C_{16}H_{15}N_3$ (249.3) Ber. C 77.11 H 6.02 N 16.86 Gef. C 77.23 H 5.99 N 16.78

3.5.6-Trimethyl-dihydro-1.2.4-triazin (III): Wie bei I durch Erhitzen von 6.5g α -Acetyl-amino-butanon und 1.6g Hydrazin in 60ccm absol. Alkohol auf 130–140°. Der Alkohol wurde unter vermindertem Druck abgedampft und der Rückstand i. Vak. aus einem Säbelkolben destilliert. Bei 110°/15 Torr ging III als fast wasserklare Flüssigkeit über, die beim Erkalten rasch kristallisierte. Weiße Nadeln (aus Petroläther) vom Schmp. 115°. Ausb. 2.5g (40% d. Th.).

$C_6H_{11}N_3$ (125.2) Ber. C 57.60 H 8.80 N 33.60 Gef. C 57.51 H 8.77 N 33.49

3.5-Dimethyl-6-phenyl-1.2.4-triazin (IV): I wurde mit der äquimolekularen Menge Schwefel geschmolzen und das Dehydrierungsprodukt IV nach beendeter H_2S -Entwicklung aus verd. Alkohol umkristallisiert. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 63°, löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Ausb. quantitativ.

$C_{11}H_{11}N_3$ (185.2) Ber. C 71.33 H 5.94 N 22.70 Gef. C 71.26 H 5.97 N 22.61

5-Methyl-3.6-diphenyl-1.2.4-triazin (V): Wie bei IV aus 2.5g II und 0.3g Schwefel. Goldgelbe Nadeln (aus Äthanol) vom Schmp. 126°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Ausb. quantitativ.

$C_{16}H_{13}N_3$ (247.3) Ber. C 77.73 H 5.26 N 17.00 Gef. C 77.60 H 5.38 N 16.92

3.5.6-Triphenyl-1.2.4-triazin: 9g Benzil-bis-benzoylhydrazon wurden mit einer Lösung von 1g Ammoniak in 90ccm absol. Alkohol 8 Stdn. im Einschlußrohr auf 140–150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das auskristallisierte Gemisch von Triphenyltriazin und Benzoylhydrazin abgesaugt und das letztere mit heißem Wasser ausgewaschen. Gelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 148°. Ausb. 5.3g (86% d. Th.).

$C_{21}H_{15}N_3$ (309.4) Ber. C 81.55 H 4.85 N 13.58 Gef. C 81.43 H 4.79 N 13.71