

REINHOLD METZE^{*)}, GÜNTHER ROLLE
und GÜNTHER SCHEROWSKY

Über 1.2.4-Triazine, IX¹⁾

**Über die Entstehung von Gemischen isomerer Triazinderivate
aus strukturell einheitlichen Monoacylhydrazonen
des Acetylbenzoyls**

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 10. April 1959)

Bei der Darstellung von 1.2.4-Triazinen aus Ammoniak und Monoacylhydrazonen unsymmetrischer 1.2-Diketone können neben den erwarteten 5.6-Disubstitutionsprodukten (A) die isomeren 6.5-Derivate (B) entstehen. Der Bildungsmechanismus wird diskutiert.

Bei der Herstellung größerer Mengen 6-Methyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazin aus Ammoniak und dem Monobenzoylhydrazon des Acetylbenzoyls nach dem in der II. Mitteil.²⁾ beschriebenen allgemeinen Syntheseverfahren mußte der eine von uns (G. S.) die unerfreuliche und zunächst unerklärliche Beobachtung machen, daß zwar beim ersten Ansatz ein einheitliches Reaktionsprodukt mit dem in der II. Mitteil.²⁾ angegebenen Schmelzpunkt (104–106°) entstand, bei allen folgenden trotz gleicher Reaktionsbedingungen jedoch offenbar uneinheitliche, mit einem Schmelzintervall von 85–100°, aus denen anfangs auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus verschiedensten Lösungsmitteln keine einheitliche Substanz mit scharfem Schmelzpunkt isoliert werden konnte. Schließlich wurden durch sehr langsame Kristallisation aus Petroläther (mehrtägiges Stehenlassen) sehr gut ausgebildete Kristalle in zwei gänzlich verschiedenen Kristallformen — Oktaeder und rechteckige Säulen — erhalten, die mechanisch (durch Auslesen) getrennt wurden. Die Schmelzpunktsbestimmung mit dem Koflerschen Mikroskop ergab 109° für die Oktaeder und 125° für die Säulen. Da die Elementaranalysen der beiden Substanzen übereinstimmten und eine bloße Dimorphie mit Sicherheit auszuschließen war, hatten sich also bei den betreffenden Umsetzungen zwei isomere Triazinderivate gebildet. Diese Tatsache mußte zunächst als ein Widerspruch zu dem angenommenen Reaktionsmechanismus²⁾ erscheinen, denn die Struktur des als Ausgangsmaterial verwendeten Acetylbenzoyl-monobenzoylhydrazons war zweifellos einheitlich und eindeutig³⁾, und es war daher auch nur ein einziges Triazinderivat zu erwarten. Die Frage, welches der beiden Umsetzungsprodukte nun das gewünschte 6-Methyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazin war und um welches isomere Derivat es sich beim anderen handelte, konnte einige Zeit später geklärt werden, nachdem das 5-Methyl-3.6-diphenyl-1.2.4-triazin in anderem Zusammenhang

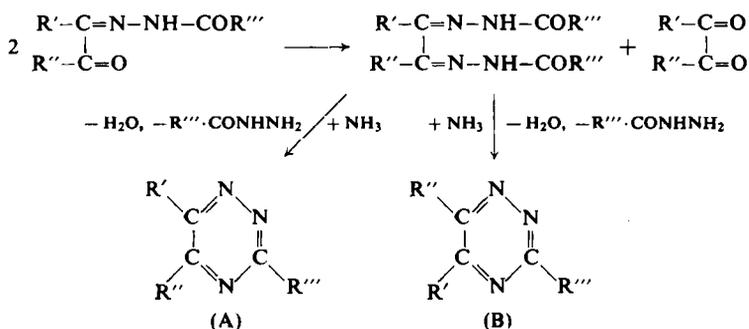
^{*)} *Neue Anschrift:* Kalle & Co. AG, Wiesbaden-Biebrich.

¹⁾ VIII. Mitteil.: R. METZE, Chem. Ber. **91**, 1863 [1958].

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

³⁾ R. METZE, Chem. Ber. **91**, 1861 [1958].

auf einem ganz anderen Wege synthetisiert worden war¹⁾. Es erwies sich als identisch mit dem höher schmelzenden Isomeren. Etwa zur gleichen Zeit wurde im Rahmen einer anderen Arbeit (G. R.) – bei der Umsetzung des Mono-[(α -hydroxy-diphenylacetyl)-hydrazons] („Benziloylhydrazon“) des Acetylbenzoyls mit Ammoniak – ebenfalls das Auftreten von zwei Isomeren beobachtet, was hierbei noch dadurch besonders bemerkenswert erschien, daß das eine gelb und das andere farblos war, während die isomeren Methyl-diphenyl-triazine beide gelb sind. (Ob die gelbe oder die farblose Substanz das 5-Methyl-6-phenyl-3-[diphenyl-hydroxy-methyl]-1.2.4-triazin bzw. das 6-Methyl-5-phenyl-Isomere ist, konnte noch nicht entschieden werden.) Neben den beiden isomeren Triazinen ließ sich in diesem Falle nun noch eine dritte Substanz isolieren, die als das Bis-benziloyl-hydrazon des Acetylbenzoyls erkannt wurde. Damit war auch der Schlüssel zur Erklärung der Isomerenbildung gefunden. Wenn unter den angewandten Reaktionsbedingungen ein Teil des Monoacylhydrazons in Bisacylhydrazon und freies Acetyl-benzoyl „disproportioniert“, dann kann aus jenem bei der Einwirkung von Ammoniak unter Druck die Wiederabspaltung eines Acylhydrazinrestes, über deren prinzipielle Möglichkeit in der IV. Mittell. ⁴⁾ berichtet wurde, sowohl aus dem Acetylrest als auch dem Benzoylrest erfolgen und damit zur Bildung von zwei stellungsisomeren 1.2.4-Triazinen führen:



Ob und in welchem Umfang eine solche „Disproportionierung“ eintritt und daher mit dem Auftreten von Isomeren gerechnet werden muß, hängt sowohl von den Reaktionsbedingungen als auch von der Natur der Reste ab. Das geht aus Orientierungsversuchen hervor, bei denen einige Monoacylhydrazone des Acetylbenzoyls und des Acetylpropionyls in Abwesenheit von Ammoniak mit absol. Alkohol auf die für die Synthese der entsprechenden Triazine erforderlichen Temperaturen erhitzt wurden. Das Acetylhydrazon des Acetylbenzoyls blieb dabei praktisch unverändert, während das Benzoylhydrazon zu einem erheblichen Teil in das Bis-benzoylhydrazon umgewandelt wurde, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in heißem Alkohol vom Monobenzoylhydrazon sehr einfach zu trennen ist. (Die äquivalente Menge freien Diketons war im Alkohol leicht nachweisbar.) Die Umwandlungsquote lag bei verschiedenen Proben zwischen 10 und 40%, was wahrscheinlich von im Einschlußrohr nur schwierig kontrollierbaren Temperaturschwankungen herrührt. Mit diesem Umstand hängt mutmaßlich auch die Tatsache zusammen, daß bei der Tri-

⁴⁾ R. METZE und P. SCHREIBER, Chem. Ber. 89, 2466 [1956].

azinsynthese aus Acetylbenzoyl-mono-benzoylhydrazon in wenigen Fällen ein nahezu einheitliches 6-Methyl-3.5-diphenyl-triazin entstand, in der Mehrzahl jedoch Gemische der beiden Isomeren. Die entsprechenden Acylhydrazone des Acetylpropionyls verhielten sich umgekehrt. Hier blieb das Benzoylhydrazon praktisch unverändert, während das Acetylhydrazon sich zu einem, allerdings relativ geringen Prozentsatz von etwa 5–10% in das Bis-acetylhydrazon umwandelte. Temperatursteigerung begünstigte die Umwandlung. Aus diesen qualitativen Angaben lassen sich natürlich keine Prognosen bezüglich der Möglichkeiten der Bildung oder gar des zu erwartenden Mischungsverhältnisses von Isomeren bei der Triazinsynthese aus Acylhydrazonen unsymmetrischer 1.2-Diketone ableiten. Eines jedoch kann aufgrund der hier mitgeteilten Beobachtungen als sicher gelten:

Mit der Entstehung von Isomerengemischen muß bei der Triazinsynthese auf der Basis unsymmetrischer 1.2-Diketone mit mehr oder weniger großer Wahrscheinlichkeit immer gerechnet werden. Daß bei der Mehrzahl der bisher aus Acetylpropionyl- und Acetylbenzoyl-mono-acylhydrazonen hergestellten 1.2.4-Triazine noch nicht die gleichzeitige Entstehung der entsprechenden Isomeren beobachtet wurde, mag z. T. daran liegen, daß in diesen Fällen die Disproportionierungstendenz der Monoacylhydrazone zu gering ist, oder eine nur sehr kleine Menge des eventuell entstandenen Isomeren wegen größerer Löslichkeitsunterschiede bei der Aufarbeitung übersehen wurde. Bei den flüssigen Triazinderivaten dieser Kategorie, die durch Destillation gereinigt werden, dürften Nachweis und Trennung von Isomerengemischen wegen der sicher nur sehr geringen Siedepunktdifferenzen und wegen möglicher azeotroper Gemische ohnedies nicht unerhebliche Schwierigkeiten bereiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Acetylbenzoyl-mono-[(α -hydroxy-diphenylacetyl)-hydrazon] bildet sich in guter Ausbeute in einer Mischung heißer methanol. Lösungen äquimolekularer Mengen *Benzilsäurehydrazid* und *Acetylbenzoyl* und kristallisiert nach kurzer Zeit in fast reinem Zustand in Form farbloser Nadeln aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 202–203°.

$C_{23}H_{20}N_2O_3$ (372.4) Ber. C 74.18 H 5.41 N 7.52 Gef. C 74.35 H 5.39 N 8.03

5(6)-Methyl-6(5)-phenyl-3-[diphenyl-hydroxy-methyl]-1.2.4-triazin: 5 g *Acetylbenzoyl-mono-[(α -hydroxy-diphenylacetyl)-hydrazon]* wurden in 50 ccm absol. Alkohol mit 0.55 g *Ammoniak* im Einschlußrohr 8 Stdn. auf 160° erhitzt. Nach dem Abdampfen eines Teils des Alkohols schied sich beim Reiben mit dem Glasstab eine gelbe Substanz ab. Durch weiteres Eindampfen wurden farblose Nadeln erhalten. Beide Substanzen wurden durch wiederholte Fraktionierung aus Alkohol gereinigt.

Gelbe Prismen vom Schmp. 126°, Ausb. 1 g.

$C_{23}H_{19}N_3O$ (353.4) Ber. C 78.16 H 5.42 N 11.89 Gef. C 77.96 H 5.43 N 11.43

Farblose Nadeln vom Schmp. 131°, Ausb. 1 g.

$C_{23}H_{19}N_3O$ (353.4) Ber. C 78.16 H 5.42 N 11.89 Gef. C 78.46 H 5.32 N 11.99

Der Eindampfrückstand bestand größtenteils aus dem *Acetylbenzoyl-bis-[(α -hydroxy-diphenylacetyl)-hydrazon]*, das durch Umlösen aus Alkohol gereinigt wurde. Farblose Nadeln vom Schmp. 245°, Ausb. 0.5 g.

$C_{37}H_{32}N_4O_4$ (596.7) Ber. C 74.48 H 5.41 N 9.39 Gef. C 74.21 H 5.68 N 9.72

5-Methyl-3.6-diphenyl- und 6-Methyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazin: Acetylbenzoyl-mono-benzoylhydrazon wird mit der siebenfachen Menge absol. Alkohol und 2 Äquiv. Ammoniak 7 Stdn. im Einschlußrohr oder Autoklaven auf 120° erhitzt. Durch langsame Zugabe von Wasser zur filtrierten Lösung wird das Isomerengemisch ausgefällt. Die Reinigung und Trennung gelingt bisher nur durch sehr langsame Rekrystallisation aus Äther oder Petroläther und anschließendes Auslesen der meistens sehr gut ausgebildeten Kristalle.

REINHOLD METZE *) und GÜNTHER SCHEROWSKY ¹⁾

Über 1.2.4-Triazine, X²⁾

Über die Hydrierung von 1.2.4-Triazinen

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 10. April 1959)

1.2.4-Triazine werden mittels Zinkstaubs in Eisessig/Alkohol in Dihydrotriazine übergeführt, aus denen bei weiterer Hydrierung keine höher hydrierten Triazine, sondern unter Ringverengung Imidazolderivate entstehen. Bei der katalytischen Hydrierung treten die gleichen Reaktionsprodukte auf. Durch Natrium in Alkohol werden aromatisch substituierte 1.2.4-Triazine praktisch gar nicht angegriffen, während der aliphatisch substituierte 1.2.4-Triazinring dadurch zerstört wird. — Bei den hydrierten Triazinen handelt es sich mit größter Wahrscheinlichkeit um 1.2-Dihydroverbindungen.

Die bisher bekannt gewordenen Derivate des partiell oder total hydrierten 1.2.4-Triazins entstehen mit wenigen Ausnahmen bei der Ringsynthese.

Die Hydrierung eines Triazins beschreibt H. BILTZ³⁾. Er erhielt aus dem 3-Hydroxy-5.6-diphenyl-1.2.4-triazin in alkoholischer Lösung durch Einwirkung von Zink und Eisessig ein Hydrierungsprodukt, dem er wegen seiner Fähigkeit, eine Bis-acetylverbindung zu bilden, die Konstitution eines 3-Oxo-2.3.4.5-tetrahydro-1.2.4-triazins zuschrieb. Kürzlich gelang es CH. GRUNDMANN und R. RÄTZ⁴⁾, das unsubstituierte 1.2.3.4-Tetrahydro-1.2.4-triazin darzustellen; aber alle Versuche, daraus durch Dehydrierung den schon lange gesuchten Stammkörper zu gewinnen, schlugen fehl. Die an sich durchaus wahrscheinliche Annahme der Autoren, dieser Mißerfolg sei auf die intermediäre Bildung einer nichtaromatischen, cyclischen Azoverbindung zurückzuführen, die unter Stickstoffentwicklung spontan zerfällt, stützt sich u. a. auf eine Arbeit von V. SPRIO und P. MADONIA⁵⁾. Darin wird über die Darstellung und Dehydrierung von Dihydro-1.2.4-triazinen berichtet, die von SPRIO und MADONIA als 1.2-Dihydroverbindungen bezeichnet werden, ohne daß ein Konstitutionsbeweis dafür

*) *Neue Anschrift*: Kalle & Co. AG, Wiesbaden-Biebrich.

¹⁾ Aus der Diplomarb. G. SCHEROWSKY, Humboldt-Univ. Berlin 1958.

²⁾ IX. Mitteil.: R. METZE, G. ROLLE und G. SCHEROWSKY, Chem. Ber. 92, 2478 [1959], vorstehend.

³⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 1417 [1905].

⁴⁾ Chem. Ber. 91, 1766 [1958].

⁵⁾ Gazz. chim. ital. 87, 992 [1957].