

## HELLMUT BREDERECK, OTTOKAR SMERZ und RUDOLF GOMPPER

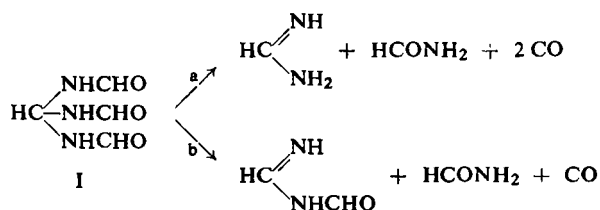
Säureamid-Reaktionen, XXVI<sup>1)</sup>**Über neue Synthesen von 1.3.5-Triazin\*)  
und N-substituierten 1.3.5-Triazinen**Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 28. Dezember 1960)

*Herrn Professor Dr. phil., Dr. Ing. e. h.,  
Dr. rer. nat. h. c., Dr. (C) h. c., Dr. chem. h. c., Dr. sc. techn. h. c. H. Staudinger  
zum 80. Geburtstag gewidmet*

Es werden Synthesen von *s*-Triazin aus Trisformaminomethan, von Mono- und Diamino-*s*-triazinen aus Guanidin-Derivaten und Trisformaminomethan bzw. Formamid und von Diamino-*s*-triazin aus Dicyandiamid und Formamid beschrieben. *N*-substituierte Amino-*s*-triazine erhält man aus 2-Methylmercapto-4-amino- und 2.4-Bis-methylmercapto-*s*-triazin.

Im folgenden beschreiben wir die Synthese von *s*-Triazin und Derivaten des *s*-Triazins mit Hilfe von Trisformaminomethan (I) bzw. Formamid. Für den Zerfall von I hatten wir bereits früher<sup>2)</sup> zwei Reaktionen diskutiert:



Damals hatten wir die Umsetzungen von I über das Formylformamidin als Zwischenprodukt formuliert.

Wir sind zur Zeit damit beschäftigt, den Reaktionsverlauf der Umsetzungen mit I zu klären und werden später eingehend darüber berichten. Zur Deutung der nachfolgend beschriebenen Synthesen nehmen wir wiederum Formylformamidin als Zwischenprodukt an.

Die Darstellung des *s*-Triazins erfolgt in befriedigender Ausbeute aus Formamidinhydrochlorid durch thermische Zersetzung oder durch Einwirkung von halogen-

\*) Im folgenden „*s*-Triazine“ genannt.

<sup>1)</sup> XXV. Mittel.: H. BREDERECK, R. GOMPPER, F. EFFENBERGER, K. H. POPP und G. SIMCHEN, Chem. Ber. 94, 1241 [1961].

<sup>2)</sup> H. BREDERECK, R. GOMPPER, H. G. v. SCHUH und G. THEILIG, Angew. Chem. 71, 769 [1959].

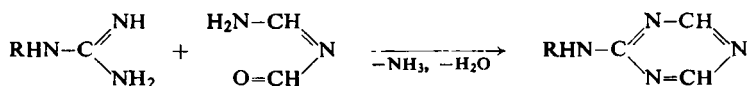
wasserstoff-abspaltenden Mitteln<sup>3-5</sup>. Wir haben jetzt sowohl aus I allein<sup>6</sup>) als auch in Formamid als Lösungsmittel durch einfaches Erhitzen auf 160° *s*-Triazin erhalten (Ausb. 36% d. Th.).

Aus I und Guanidin-Derivaten haben wir in Dimethylformamid als Lösungsmittel bei 160° Monoamino-*s*-triazine gewonnen (Tab. 1).

Tab. 1. Übersicht über die Monoamino-*s*-triazine aus Trisformaminomethan und Guanidin-Derivaten

-guanidin	- <i>s</i> -triazin	Ausb. % d. Th.
Guanidin	2-Amino-	83
<i>N</i> -Methyl-	2-Methylamino-	63
<i>N</i> -Äthyl-	2-Äthylamino-	41
<i>N</i> - <i>n</i> -Propyl-	2- <i>n</i> -Propylamino-	42
<i>N</i> - <i>iso</i> -Propyl-	2- <i>iso</i> -Propylamino-	39
<i>N</i> - <i>n</i> -Butyl-	2- <i>n</i> -Butylamino-	58
<i>N</i> -Phenyl-	2-Anilino-	99
<i>N</i> -Benzyl-	2-Benzylamino-	62
<i>N</i> - <i>p</i> -Tolyl-	2- <i>p</i> -Toluidino-	60
<i>N</i> -Dimethyl-	2-Dimethylamino-	64
Piperidin- <i>N</i> -carbonamidin	2-Piperidino-	75
1,4-Diguanidino-benzol	1,4-Bis-[ <i>s</i> -triazinylamino]-benzol	75

Damit liegt eine einfache Synthese für 2-Amino-*s*-triazine vor, deren Bildung wir zunächst ebenfalls über das Formylformamidin formulieren:



Die Umsetzungen von Phenylguanidin mit verschiedenen Mengen Trisformaminomethan stützen diese Formulierung (Tab. 2).

Tab. 2. Übersicht über die Ausbeuten an 2-Anilino-*s*-triazin bei Einsatz von 1 Mol Phenylguanidin

Mol Trisformaminomethan	2.5	1.5	1
Ausb. (% d. Th.)	99	99	85

Aus 1 Mol I kann jeweils nur 1 Mol Formamidin bzw. 1 Mol Formylformamidin entstehen. Würde Formamidin mit Phenylguanidin reagieren, so könnte ein quantitativer Umsatz nur bei einem Molverhältnis von Guanidin zu I wie 1:2 erfolgen. Wir haben jedoch bereits 85% Ausbeute an 2-Anilino-*s*-triazin bei einem Molverhältnis der Ausgangsverbindungen von 1:1 erhalten. Das aber schließt die Reaktion von 1 Mol Guanidin mit 2 Moll. Formamidin aus.

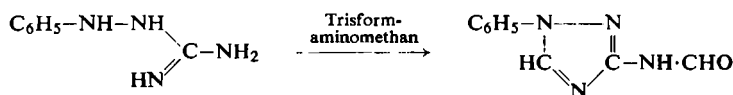
<sup>3</sup>) C. GRUNDMANN und A. KREUTZBERGER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5646 [1954].

<sup>4</sup>) C. GRUNDMANN, H. SCHRÖDER und W. RUSKE, Chem. Ber. **87**, 1865 [1954].

<sup>5</sup>) F. C. SCHAEFER, I. HECHENBLEIKNER, G. A. PETERS und V. P. WYSTRACH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1466 [1959]; F. C. SCHAEFER und G. A. PETERS, ebenda **81**, 1470 [1959].

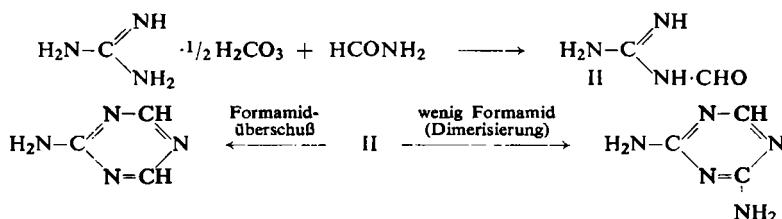
<sup>6</sup>) H. BREDERECK, R. GOMPPER, H. REMPFER, H. KECK und K. KLEMM, Angew. Chem. **70**, 269 [1958].

Aus Anilino-guanidiniumsulfat und I haben wir 1-Phenyl-3-formamino-1.2.4-triazol mit 90% Ausbeute isoliert. Das Guanidin-Derivat reagiert hier offensichtlich als Hydrazinabkömmling:



Die Darstellung von 2-Amino-*s*-triazin ist uns auch aus Guanidincarbonat mit Formamid im Überschuß (20 Mol) bei 140–150° gelungen (Ausb. 19%). Mit einer geringeren Formamidmenge (3 Mol) haben wir 2.4-Diamino-*s*-triazin erhalten (Ausb. 44%).

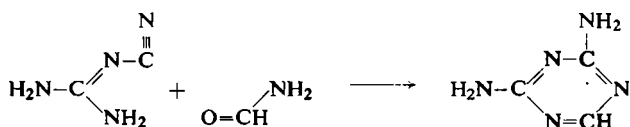
Auch hier kann die Reaktion über ein formyliertes Zwischenprodukt – das Formylguanidin (II) – erfolgen, das bei einem großen Formamidüberschuß mit Formamid zum 2-Amino-*s*-triazin reagiert, bei einem kleinen Formamidüberschuß sich jedoch zum 2.4-Diamino-*s*-triazin dimerisiert.



Setzt man Formamid mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung des freien Guanidins (Molverhältnis 10:1) bei 80–85° um, so ist die Reaktion nach 1 Stde. beendet und bleibt beim Formylguanidin (Ausb. 55%) stehen, bei 120° jedoch erhält man nach 5stdg. Reaktionsdauer wiederum 2.4-Diamino-*s*-triazin (Ausb. 36%).

Die Selbstkondensation von II oberhalb von 140° wird auch von K. SUGINO und M. YAMASHITA<sup>7)</sup> beschrieben. C. GRUNDMANN und Mitarbb.<sup>8)</sup> haben beim Erhitzen von II mit Formamid (190–220°) ohne Alkalizusatz 2.4-Diamino-*s*-triazin isoliert.

Für die Darstellung der 2.4-Diamino-*s*-triazine werden zahlreiche Methoden beschrieben<sup>9)</sup>. Im Rahmen unserer Untersuchungen ist uns jetzt eine besonders einfache und glatt verlaufende Synthese gelungen. Setzt man Formamid mit Dicyandiamid bei 165° um, so erhält man 2.4-Diamino-*s*-triazin mit 73% Ausbeute.

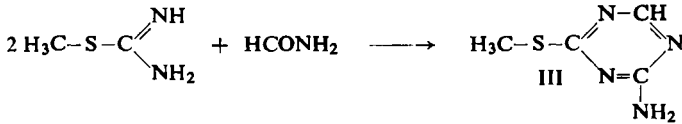


Die Darstellung *N*-substituierter Amino-*s*-triazine konnten wir über das bisher nicht bekannte 2-Methylmercapto-4-amino-*s*-triazin (III) durchführen, das wir aus Formamid und Methylisothioharnstoff oder dessen Sulfat (Molverhältnis 10:1) unter starker Methylmercaptan- und Ammoniak-Entwicklung in 51-proz. Ausb. erhielten.

<sup>7)</sup> Japan. Pat. 5284('52) [1952]; C. A. 48, 9412h [1954].

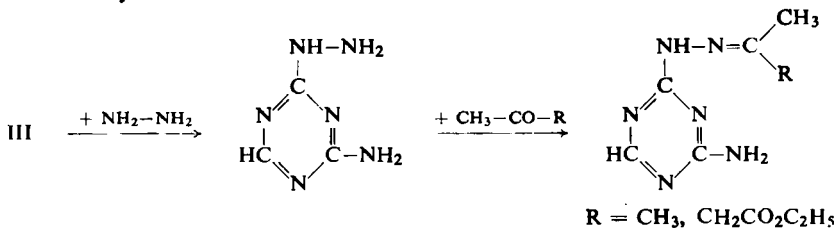
<sup>8)</sup> C. GRUNDMANN, L. SCHWENNICKE und E. BEYER, Chem. Ber. 87, 19 [1954].

<sup>9)</sup> „Heterocyclic Compounds“, S. 222, Interscience Publishers Inc., New York 1959.



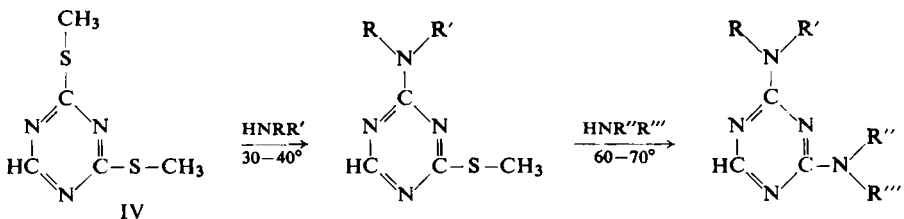
Die reaktionsfähige Methylmercaptogruppe läßt sich leicht gegen basische N-Verbindungen – vornehmlich Amine – austauschen. Mit Dimethylamin z. B. entsteht das bereits bekannte 2-Dimethylamino-4-amino-*s*-triazin<sup>10)</sup>, was gleichzeitig die Konstitution von III beweist.

Mit Guanidin entsteht das 2-Guanidino-4-amino-*s*-triazin (Ausb. 85% Hydrochlorid) und mit Hydrazinhydrat das 2-Hydrazino-4-amino-*s*-triazin (Ausb. 95%), das sich erwartungsgemäß mit Aceton oder Acetessigester sehr leicht zu den entsprechenden Hydrazonen umsetzt:



Die cyclisierende Kondensation des Acetessigesterhydrazons zum 1-[2-Amino-*s*-triazinyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) ist uns nicht gelungen. Vermutlich ist die Nucleophilität der  $\alpha$ -ständigen NH-Gruppe des Acetessigester-*s*-triazinyl-hydrazons durch die elektronenanziehende Wirkung des Triazinylrestes so stark herabgesetzt, daß eine Reaktion mit der Carbäthoxygruppe nicht mehr eintritt. Auch R. BRAINE<sup>11)</sup> hat nach 6stdg. Kochen von Acetessigester und 2,4-Dinitrophenylhydrazin in Eisessig lediglich das 2,4-Dinitrophenylhydrazon erhalten.

Setzt man *S*-Methyl-isothiuroniumsulfat mit nur 4 Moll. Formamid oder mit Trisformaminomethan im Molverhältnis 1:4 bei 160° um, so entsteht neben 2,4-Diamino-*s*-triazin und wenig 2-Methylmercapto-4-amino-*s*-triazin das 2,4-Bis-methylmercapto-*s*-triazin (IV) (Ausb. 9%).



IV läßt sich durch gelindes Erwärmen mit wäßriger Ammoniaklösung (30–40°) in das 2-Amino-4-methylmercapto-*s*-triazin (Ausb. 84%) überführen, bei höherer

<sup>10)</sup> O. CLAUDER und G. BULCSU, Magyar Kémiai Folyóirat [Ung. Z. Chem.] 57, 68 [1951]; C. A. 46, 4024 [1952].

<sup>11)</sup> Bull. Soc. chim. belges 63, 419 [1954]; C. A. 50, 14620 [1956].

Reaktionstemperatur (60–70°) kann auch die zweite Methylmercaptogruppe durch Ammoniak oder Amine ausgetauscht werden. Auf diese Weise können in 2- und 4-Stellung verschieden substituierte Diamino-*s*-triazine dargestellt werden.

Mit Hydrazinhydrat entsteht aus IV das 2.4-Dihydrazino-*s*-triazin.

Die Möglichkeit, mit Trisformaminomethan oder Formamid *s*-Triazinsysteme aufzubauen, ist nicht nur auf Guanidin- und Thioharnstoff-Derivate beschränkt. Aus Trisformaminomethan und Benzamidin-hydrochlorid z. B. entstehen je nach den Mengenverhältnissen 2-Phenyl-*s*- bzw. 2.4-Diphenyl-*s*-triazin. 2-Phenyl-*s*-triazin ist im Gegensatz zu 2.4-Diphenyl-*s*-triazin wasserdampfflüchtig und kann so leicht abgetrennt werden.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*s*-Triazin: a) 58 g Trisformaminomethan (I) und 45 g sorgfältig gereinigtes Formamid werden in einem Rundkolben, der über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne mit einer Destillationsapparatur verbunden ist, auf 160° erhitzt. Nach ca. 1/2 Stde. ist die Schmelze klar. Die Destillationsvorlage wird auf –70° gekühlt und das Reaktionsgemisch bei 120–130° (Ölbadtemperatur)/70 Torr destilliert. Sobald nichts mehr übergeht, wird wieder 1/2 Stde. auf 160° erhitzt und der Destillationsvorgang wiederholt. Erhitzen und Destillieren werden so lange fortgesetzt (insgesamt 3–4 mal), bis kein *s*-Triazin mehr gebildet wird. Gesamtausb. 11.5 g (36% d. Th.). Das Destillat wird durch Destillation, Vakuumsublimation oder Umkristallisation aus Ligroin gereinigt. Schmp. 80–81°, Sdp.<sub>760</sub> 112–115° (Lit.<sup>5)</sup>: Schmp. 80–81°.

b) Aus 58 g I ohne Formamid wie vorstehend beschrieben, Ausb. 11.5 g (36% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 80–81°.

2-Amino-*s*-triazin: a) 21.6 g Guanidiniumsulfat, 72.5 g I und 100 ccm Dimethylformamid werden unter Rühren zum schwachen Sieden erhitzt (Badtemperatur 160–170°) und unter Rückfluß noch ca. 3 Stdn. bei dieser Temperatur gehalten. Nach Erkalten wird abgesaugt und der Rückstand mit eiskaltem Wasser gewaschen. Ausb. 16 g (83% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 226° (Lit.<sup>8)</sup>: 225–226°).

b) 180 g Formamid werden auf 140–150° erhitzt. Unter Rühren trägt man innerhalb 1 Stde. 36 g Guanidiniumcarbonat ein und rührt noch 1 Stde. bis zur Beendigung der Gasentwicklung. Nach Erkalten versetzt man mit 30 ccm Äthanol, beläßt über Nacht bei –5° und saugt den Niederschlag ab. Ausb. 7.4 g (19% d. Th.), Schmp. 222°, nach Umkristallisieren aus Wasser/Äthanol Schmp. und Misch-Schmp. 226°.

2-Methylamino-*s*-triazin: 24.4 g Methylguanidiniumsulfat, 58 g I und 100 ccm Dimethylformamid werden unter Rühren 4 Stdn. auf 160° (Ölbadtemperatur) erhitzt, danach wird das Lösungsmittel über eine wirksame Füllkörperkolonne vollständig abdestilliert, der Rückstand mit demselben Volumen 0.05 *N* KOH versetzt, 12 Stdn. mit Äther extrahiert, die äther. Lösung über Natriumsulfat getrocknet und destilliert, Rückstand 13.8 g (63% d. Th.); Schmp. 109–110° (aus Benzol) (Lit.<sup>12</sup>): 110°).

2-Äthylamino-*s*-triazin: Aus 27.2 g Äthylguanidiniumsulfat, 58 g I und 100 ccm Dimethylformamid wie vorstehend beschrieben, Ausb. 10.2 g (41% d. Th.), Schmp. 64° (aus Benzol/Petroläther) (Lit.<sup>12</sup>): 64°).

2-*n*-Propylamino-*s*-triazin: Aus 30 g Propylguanidiniumsulfat, 58 g I und 100 ccm Dimethylformamid, wie bei der Darstellung von 2-Methylamino-*s*-triazin beschrieben. Ausb. 11.6 g (42% d. Th.), Sdp.<sub>12</sub> 137–138°, Schmp. 51° (Lit.<sup>12</sup>): Sdp.<sub>15</sub> 140–142°, Schmp. 52°).

<sup>12</sup>) R. HIRT, H. NIDECER und R. BERCHTOLD, Helv. chim. Acta 33, 1365 [1950].

*2-Isopropylamino-s-triazin-hydrochlorid*: Aus 18 g *Isopropylguanidiniumsulfat*, 34.8 g *I* und 100 ccm Dimethylformamid, wie bei der Darstellung von 2-Methylamino-s-triazin beschrieben. Der nach Abdestillieren des Dimethylformamids verbleibende Rückstand wird mit Wasser versetzt, 10 Stdn. mit Chloroform extrahiert, das Chloroform wird abdestilliert, der zähe Rückstand in Äther aufgenommen, mit wenig Äthanol. Salzsäure das *Hydrochlorid* gefällt, abgesaugt und aus Butylacetat umkristallisiert. Ausb. 8.1 g (39% d. Th.), Schmp. 235° (Zers.).

$C_6H_{10}N_4 \cdot HCl$  (174.6) Ber. C 41.23 H 6.35 Cl 20.30 Gef. C 41.16 H 6.36 Cl 20.98

*Pikrat*: Schmp. 170—172° (aus Äthanol).

$C_6H_{10}N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (367.3) Ber. C 39.24 H 3.57 N 26.70 Gef. C 38.93 H 3.51 N 26.85

*2-Butylamino-s-triazin*: Aus 27 g *Butylguanidiniumsulfat*, 48 g *I* und 75 ccm Dimethylformamid wie vorstehend beschrieben, jedoch ohne Fällung des Hydrochlorids. Ausb. 14.5 g (58% d. Th.), Schmp. 61—62° (aus Benzol) (Lit.<sup>12</sup>): 63—65°.

*2-Anilino-s-triazin*: 36.8 g *Phenylguanidiniumsulfat*, 43.5 g *I* und 150 ccm Dimethylformamid werden 4 Stdn. unter Rühren auf 170° (Ölbadtemperatur) erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird in 500 ccm Wasser gegossen, über Nacht stehengelassen, der ausgefallene Niederschlag abgesaugt und im Vak.-Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Ausb. 34.2 g (99% d. Th.), Schmp. 171° (Lit.<sup>5</sup>): 171—173°.

Der gleiche Versuch mit 72.5 g Trisformaminomethan ergab dieselbe Ausbeute, der mit 29 g Trisformaminomethan 29.2 g (85% d. Th.).

*2-Benzylamino-s-triazin*: Aus 38 g *Benzylguanidiniumsulfat*, 58 g *I* und 150 ccm Dimethylformamid, wie bei der Darstellung von 2-Anilino-s-triazin beschrieben. Ausb. 22 g (62% d. Th.), Schmp. 105—106° (aus Äthanol) (Lit.<sup>12</sup>): 105°.

*2-p-Toluidino-s-triazin*: Aus 25 g *p-Tolyl-guanidiniumsulfat*, 58 g *I* und 100 ccm Dimethylformamid durch 3.5 stdg. Erhitzen auf 160° unter Rühren. Nach Erkalten wird abgesaugt und der Niederschlag aus Benzol unter Aktivkohlezusatz umkristallisiert. Ausb. 15 g (60% d. Th.), Schmp. 212—213°.

$C_{10}H_{10}N_4$  (186.2) Ber. C 64.50 H 5.41 N 30.09 Gef. C 64.11 H 5.28 N 30.02

*2-Dimethylamino-s-triazin*: Aus 27.2 g *Dimethylguanidiniumsulfat*, 58 g *I* und 100 ccm Dimethylformamid, wie bei der Darstellung von 2-Methylamino-s-triazin beschrieben. Nach Abdestillieren des Dimethylformamids wird der Rückstand scharf abgesaugt; er läßt sich nicht vollständig reinigen, da er sehr hygroskopisch und in allen üblichen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist. Durch Vak.-Destillation oder Vak.-Sublimation erhält man eine Substanz, der noch etwas Formamid anhaftet. Ausb. 15.8 g (64% d. Th.), Schmp. 80—86°.

*Pikrat*: Schmp. 177—179° (aus Äthanol).

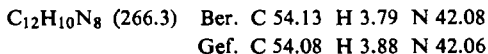
$C_5H_8N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (353.2) Ber. C 37.46 H 3.14 N 27.76  
Gef. C 36.98 H 3.10 N 26.99

*2-Piperidino-s-triazin*: Aus 42 g *Piperidin-N-carbonamidiniumsulfat*, 69.6 g *I* und 200 ccm Dimethylformamid, wie bei der Darstellung von 2-Methylamino-s-triazin beschrieben. Nach Abdestillieren des Dimethylformamids kristallisiert das Triazinderivat aus dem Rückstand in glänzenden Schuppen; es wird abgesaugt, in verd. Salzsäure gelöst und mit Ammoniak wieder ausgefällt. Ausb. 29.5 g (75% d. Th.), Schmp. 43—44°.

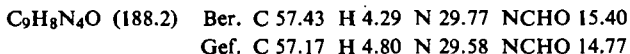
$C_8H_{12}N_4$  (164.2) Ber. C 58.52 H 7.37 N 34.13 Gef. C 58.12 H 7.32 N 34.52

*1.4-Bis-[s-triazinylamino]-benzol*: Aus 25 g *1.4-Diguanidino-benzol-dihydrochlorid*, 58 g *I* und 150 ccm Dimethylformamid durch 4 stdg. Erhitzen auf 160° unter Rühren. Nach Erkalten wird abgesaugt, der Rückstand mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrfach aus

viel Dimethylformamid unter Aktivkohlezusatz umkristallisiert. Ausb. 19 g (75% d. Th.), Zers. oberhalb von 300°.



*1-Phenyl-3-formylamino-1.2.4-triazol*: 39.8 g *Anilino-guanidiniumsulfat* (hergestellt aus Phenylhydrazin und *S*-Methyl-isothiuroniumsulfat), 58 g *I* und 100 ccm Dimethylformamid werden 4 Stdn. unter Rühren auf 160° erhitzt; die Reaktionslösung wird nach Erkalten in 400 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und im Vak.-Exsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Ausb. 34 g (90% d. Th.), Schmp. 133–134° (aus Wasser).



*2.4-Diamino-s-triazin*: a) 36 g *Guanidiniumcarbonat* werden mit 30 g *Formamid* gut verrührt und im Rundkolben mit aufgesetztem Steigrohr ca. 3 Stdn. bei 140° bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt. Nach Erkalten wird der Rückstand abgesaugt. Ausb. 9.8 g (44% d. Th.), Schmp. nach Umkristallisieren aus Wasser 323° (Lit.<sup>13</sup>): 317–318°. *Pikrat*, Schmp. 245–246° (Lit.<sup>13</sup>): 245–246°.

b) Aus *Formamid* und *Guanidin* wie bei der Darstellung von Formylguanidin (s. u.) beschrieben, jedoch durch 5stdg. Reaktion bei 120°. Ausb. 8 g (36% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 323°.

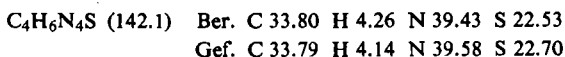
c) 42 g *Dicyandiamid* werden mit 135 g *Formamid* 5 Stdn. auf 165° erhitzt. Nach Erkalten wird der braune Niederschlag abgesaugt und aus Wasser unter Zusatz von reichlich Aktivkohle umkristallisiert. Ausb. 40 g (73% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 323°.

d) 1 g *2.4-Bis-methylmercapto-s-triazin* (s. u.) und 30 ccm 30-proz. wäßr. *Ammoniak*-Lösung werden 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und über Nacht stehengelassen. Der Niederschlag wird abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.5 g (79% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 323°.

*Formylguanidin (II) aus Formamid und Guanidin*: 36 g *Guanidiniumcarbonat* werden in eine Lösung von 9.2 g Natrium in 200 ccm Äthanol eingetragen, man erhitzt das Reaktionsgemisch 1 Stde. auf dem Wasserbad, läßt es über Nacht stehen, saugt das ausgefallene Natriumcarbonat ab und engt das Filtrat auf ca. 30 ccm i. Vak. ein.

Die konzentrierte, alkoholische Lösung von Guanidin (theoret. Gehalt an freier Base = 23 g) wird mit 140 g *Formamid* ungefähr 1 Stde. auf 80–85° bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung erhitzt; der Alkohol wird i. Vak. abdestilliert, die zurückbleibende Lösung läßt man über Nacht stehen und saugt den gebildeten Niederschlag ab. Ausb. 17 g (55% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 178° (aus Dimethylformamid) (Lit.<sup>14</sup>): 178°, Zers.).

*2-Methylmercapto-4-amino-s-triazin (III)*: a) 13.9 g *S-Methyl-isothioharnstoffsulfat* werden mit 22.5 g *Formamid* 1 Stde. auf 130° bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt. Nach Erkalten wird das erstarrte Reaktionsgemisch mit kaltem Wasser aufgeschlämmt, mit konz. Salzsäure gelöst und durch Zugabe von 200 ccm konz. Ammoniaklösung unter Eiskühlung wieder gefällt. Ausb. 3.6 g (51% d. Th.), schwach gelber, amorpher Niederschlag, der nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid, Dioxan oder viel Wasser kristallin ausfällt. Schmp. 238–240°.



<sup>13</sup>) K. SHIRAI, K. ODO und K. SUGINO, J. org. Chemistry **23**, 100 [1958].

<sup>14</sup>) W. TRAUBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 3587 [1910].

b) 1 g *2,4-Bis-methylmercapto-s-triazin* (s. u.) und 30 ccm wäßrige *Ammoniak*-Lösung werden  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 30–40° erwärmt, nach Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt und aus viel Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.6 g (73% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 238 bis 240°.

*2-Dimethylamino-4-amino-s-triazin*: 3 g III werden mit 50 ccm einer wäßrigen 40-proz. *Dimethylamin*-Lösung bis zur Beendigung der Gasentwicklung (*Methylmercaptan*) ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt. Ausb. 2.1 g (72% d. Th.), Schmp. 190° (aus Wasser). (Lit.<sup>10</sup>): 189–190°.

*2-Guanidino-4-amino-s-triazin* (als *Pikrat*): In der Lösung von 11.8 g *Guanidin* in 30 ccm Äthanol (bei der Darstellung von *Formylguanidin* beschrieben) werden 3 g III aufgeschlämmt und ca. 2 Stdn. bis zur Beendigung der *Methylmercaptan*-Entwicklung unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wird mit äthanol. Salzsäure versetzt und das ausgefallene *Hydrochlorid* abgesaugt. Ausb. 3.4 g, Zers. oberhalb von 300°. Das *Hydrochlorid* wird in das *Pikrat* übergeführt. Schmp. 253° (aus Wasser).

$C_4H_7N_7 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (382.2) Ber. C 31.42 H 2.64 N 36.64 Gef. C 30.37 H 2.98 N 36.14

*2-Hydrazino-4-amino-s-triazin*: 3 g III, 50 ccm 84-proz. wäßr. *Hydrazinhydrat*-Lösung und 30 ccm Wasser werden auf 80° erhitzt und nach Beendigung der *Methylmercaptan*-Entwicklung noch ca.  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird stark abgekühlt, die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus *Dimethylformamid* umkristallisiert, Ausb. 2.5 g (95% d. Th.), Schmp. 235° (Zers.).

$C_3H_6N_6$  (126.1) Ber. C 28.57 H 4.80 N 66.63 Gef. C 28.69 H 4.81 N 67.20

*Pikrat*: Schmp. 208°.

*Aceton-[4-amino-s-triazinyl-(2)]-hydrazon*: 2 g *2-Hydrazino-4-amino-s-triazin*, 10 ccm *Aceton* und 20 ccm Äthanol werden 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Aufbewahren über Nacht wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit eiskaltem Äthanol gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 2 g (76% d. Th.), Schmp. 195–197°.

$C_6H_{10}N_6$  (166.2) Ber. C 43.36 H 6.07 N 50.57 Gef. C 43.67 H 6.20 N 51.12

*Acetessigester-[4-amino-s-triazinyl-(2)]-hydrazon*: 1.3 g *2-Hydrazino-4-amino-s-triazin* und 5.0 g *Acetessigester* werden  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 130° erhitzt. Nach Erkalten wird die rote Reaktionslösung mit Äther auf das doppelte Volumen verdünnt, der Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 2 g (82% d. Th.), Schmp. 151° (Zers.).

$C_9H_{14}N_6O_2$  (238.2) Ber. C 45.37 H 5.92 N 35.28 Gef. C 44.72 H 5.86 N 36.17

*2,4-Bis-methylmercapto-s-triazin* (IV): a) 55.6 g *S-Methyl-isothiuroniumsulfat* und 116 g I werden in einer Destillationsapparatur, deren Vorlage auf –30° gekühlt wird, bei ca. 100 Torr 5 Stdn. auf 160° erhitzt. Das farblose Destillat wird bei Raumtemperatur in 100 ccm Wasser gegossen, der Niederschlag abgesaugt und im Exsikkator (nicht evakuiert) über *Calciumchlorid* getrocknet. Ausb. 3.3 g (9% d. Th.), Schmp. 44°.

$C_5H_7N_3S_2$  (173.1) Ber. C 34.68 H 4.08 N 24.27 S 36.97

Gef. C 34.87 H 4.24 N 23.88 S 36.97

Der Destillationsrückstand wird mit Wasser aufgeköcht und heiß abgesaugt. Aus dem Filtrat kristallisieren nach Erkalten 6 g *2,4-Diamino-s-triazin* neben einer geringen Menge *2-Methylmercapto-4-amino-s-triazin*.

b) 55.6 g *S-Methyl-isothiuroniumsulfat* und 45 g *Formamid* umgesetzt, wie vorstehend beschrieben, ergeben 9 g farbloses Destillat, das in 100 ccm Wasser gegossen wird. Der Niederschlag wird abgesaugt, im Exsikkator über *Calciumchlorid* getrocknet und durch Vak.-Sublimation gereinigt. Ausb. 3 g (8% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 44°.



*2,4-Dihydrazino-s-triazin*: 1 g *IV* und 5 g *Hydrazinhydrat* werden in 5 ccm Wasser  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.7 g (86% d. Th.), Schmp. 223°.

$C_3H_7N_7$  (141.1) Ber. C 25.53 H 5.00 N 69.47 Gef. C 25.48 H 4.73 N 69.28

*2-Phenyl- und 2,4-Diphenyl-s-triazin*: a) 15.6 g *Benzamidin-hydrochlorid* und 29 g *I* werden auf 180° erhitzt und die klare Schmelze noch 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Die Reaktionslösung läßt man über Nacht stehen, der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, die Mutterlauge mit 200 ccm Wasser versetzt, der ausgefallene Niederschlag mit dem ersteren vereinigt und mit Wasserdampf destilliert. Ausb. 2.5 g (16% d. Th.) *2-Phenyl-s-triazin*, Schmp. 61–62° (aus Methanol) (Lit.<sup>5)</sup>: 63–65°.

Der bei der Wasserdampfdestillation verbleibende Destillationsrückstand wird mehrere Male aus Äthanol/Wasser umgefällt. Ausb. 9.5 g (75% d. Th.) *2,4-Diphenyl-s-triazin*, Schmp. 78° (Lit.<sup>5)</sup>: 87–88°.

b) 15.6 g *Benzamidin-hydrochlorid* und 58 g *I* werden wie vorstehend beschrieben umgesetzt. Ausb. 9.5 g (61% d. Th.) *2-Phenyl-s-triazin*, Schmp. und Misch-Schmp. 61–62°, und 2.5 g (22% d. Th.) *2,4-Diphenyl-s-triazin*, Schmp. und Misch-Schmp. 78°.

## GERHARD N. SCHRAUZER

### Ein Beitrag zum Mechanismus der Meerwein-Reaktion

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 7. Januar 1961)

Präparative Versuche erbringen Hinweise für die Bedeutung von Kupfer(I)-chlorid-Olefin- $\pi$ -Komplexen bei der Meerwein-Reaktion. Bis-acrylnitril-nickel(0) reagiert mit *p*-Chlorphenyl-diazoniumchlorid unter Bildung des Meerwein-Produktes. CuCl und CuBr bilden Komplexe mit Acrylnitril, deren Darstellung und Eigenschaften mitgeteilt werden. Auch Kohlenoxyd kann als Komponente bei der Meerwein-Reaktion fungieren. Führt man die Sandmeyer-Reaktion in Gegenwart von Kohlenoxyd durch, so bilden sich aromatische Carbonsäuren. Verwendet man als Überträger von Kohlenoxyd an Stelle von CuCl Metallcarbonyle, so entstehen außer den Carbonsäuren zum Teil auch Benzophenon-Abkömmlinge.

H. MEERWEIN, E. BÜCHNER und K. VON EMSTER<sup>1)</sup> entdeckten im Jahre 1939, daß die Sandmeyer-Reaktion in Gegenwart von Olefinen an Stelle von Arylhalogeniden  $\alpha$ -Halogen- $\beta$ -aryl-alkane nach Gl. (1) ergibt:



Die Reaktion wird durch Kupfersalz katalysiert; in den meisten Fällen ist dabei dem Kupfer(I)-chlorid die eigentliche katalytische Wirkung zuzuschreiben<sup>2)</sup>. Die Olefin-komponente kann innerhalb weiter Grenzen variiert werden und umfaßt u. a. einfache

<sup>1)</sup> J. prakt. Chem. **152**, 237 [1939].

<sup>2)</sup> J. K. KOCHI, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5090 [1955].