

HELLMUT BREDERECK, FRANZ EFFENBERGER
und ALFRED HOFMANN

Säureamid-Reaktionen, XXXVI¹⁾

**Thermische Zersetzung von Trisformaminomethan und
Bildung von *s*-Triazin**

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 3. Juli 1963)

Durch quantitative Bestimmung der Zersetzungsprodukte wird der Zerfallsmechanismus des Trisformaminomethans ermittelt. Das dabei gebildete *s*-Triazin entsteht aus 2 Moll. Formylformamidin unter Abspaltung von Formamid und Wasser.

Nachdem wir bereits früher²⁾ bei der thermischen Zersetzung des Trisformaminomethans als Zersetzungsprodukte außer *s*-Triazin qualitativ Kohlenmonoxyd, Formamid, Ammoniumformiat, Blausäure und Ammoniak festgestellt hatten, führten wir jetzt quantitative Untersuchungen durch und erzielten die in Tab. 1 aufgeführten Ergebnisse.

Tab. 1. Zersetzungsprodukte von 1 Mol Trisformaminomethan

Zers.-Temp. (°C)	Kohlenmonoxyd (Mol)	Formamid (Mol)	<i>s</i> -Triazin (Mol)	NH ₄ -Salze (Mol)	Ammoniak (Mol)
160	0.848	1.569	0.431	0.362	0.003
160	0.840	1.656	0.416	0.217	0.007
170	0.867	1.572	0.400	0.100	0.057
170	0.880	1.654	0.400	0.060	0.047
180	0.887	1.598	0.358	0.020	0.116
180	0.898	1.543	0.371	0.090	0.096

Wir führten Zersetzungsversuche auch in Dekalin als inertem Lösungsmittel, weiter in Gegenwart von starken und schwachen Säuren bzw. Basen wie *p*-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure, Dichloressigsäure, Natriumacetat, Natriummethylat, Natronlauge und Tributylamin durch.

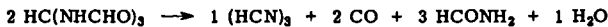
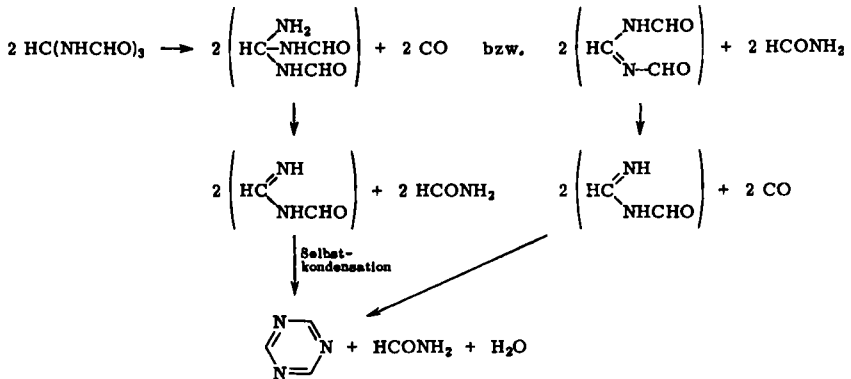
Dekalin hat auf die Zersetzung keinen Einfluß. Dagegen wird die Zerfallsgeschwindigkeit durch Säuren katalytisch erhöht — mit Ausnahme von *p*-Toluolsulfonsäure — und die Formamid-Menge steigt auf Kosten des Triazins. Auch die CO-Menge erhöht sich in Anwesenheit starker Säuren infolge teilweiser Zersetzung des Formamids. Bei allen Versuchen wird die Zersetzungsgeschwindigkeit durch Temperaturerhöhung wesentlich gesteigert. Bei der nicht-säurekatalysierten Reaktion erfolgt

¹⁾ XXXV. Mitteil.: H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. RAINER, Liebigs Ann. Chem. i. Druck.

²⁾ H. KECK, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1959.

dabei eine Zunahme von CO und Ammoniak (Tab. 1), wahrscheinlich ebenfalls infolge Zersetzung des entstandenen Formamids.

Wir nehmen für die thermische Zersetzung von Trisformaminomethan aufgrund der ermittelten Molmengen an Zersetzungsprodukten folgenden stufenweisen Reaktionsverlauf an:



In einem Kontrollversuch wurde ein Gemisch von *s*-Triazin, Formamid und Wasser auf 170° erhitzt. Die dabei isolierten Molmengen zeigt Tab. 2.

Tab. 2. Molmengen beim Erhitzen von Formamid, *s*-Triazin und Wasser auf 170°

	Formamid	<i>s</i> -Triazin	NH ₄ -Salze	Ammoniak	Wasser
eingesetzt	1.5	0.5	—	—	0.5
isoliert	1.726	0.363	0.21	0.066	—
	1.775	0.350	0.16	0.065	—

s-Triazin wird dabei teilweise durch Wasser zu Formamid aufgespalten. Daher findet man sowohl beim Zersetzungsversuch (Tab. 1) als auch im Kontrollversuch (Tab. 2) etwas mehr Formamid und weniger *s*-Triazin als berechnet. Bei Berücksichtigung dieser Empfindlichkeit des Triazins liegen die Abweichungen im Bereich der Fehlergrenzen.

Nach der Reaktionsgleichung dürfte demnach die Bildung des *s*-Triazins bei der thermischen Zersetzung von Trisformaminomethan durch Selbstkondensation des Formylformamidins erfolgen. Dafür sprechen auch folgende Befunde:

C. GRUNDMANN, L. SCHWENNICKER und E. BEYER³⁾ erhielten beim Erhitzen von Formylguanidin in Gegenwart von Formamid auf 190–220° lediglich 2,4-Diamino- und kein Monoamino-*s*-triazin, das sie bei Reaktion von Formylguanidin mit Formamid hätten erhalten müssen. Ein weiterer Hinweis auf eine Selbstkondensation

³⁾ Chem. Ber. 87, 19 [1954].

ist die von K. SUGINO und M. A. YAMASHITA⁴⁾ durchgeführte Synthese des 2.4-Diamino-*s*-triazins durch Erwärmen von Formylguanidin auf 140°.

Wir glaubten früher, daß die thermische Zersetzung von Trisformaminomethan in Gegenwart von Formamid besonders glatt verläuft⁵⁾. Damals und auch später⁶⁾ sowie in einem jetzt durchgeführten, quantitativ aufgearbeiteten Ansatz fanden wir jedoch keine Steigerung der Triazin-Ausbeute durch zusätzliches Formamid. Die Ausbeute sinkt jedoch merklich ab, wenn man nicht mit extrem reinem und wasserfreiem Formamid arbeitet. Die gleiche Beobachtung hatte auch C. GRUNDMANN⁷⁾ bereits gemacht.

Als Abschluß der vorliegenden Arbeit untersuchten wir nochmals die präparative Darstellung des *s*-Triazins aus Trisformaminomethan. Dabei erhielten wir in größeren Ansätzen 62% d. Th. reines *s*-Triazin (ber. für 2 Mol Trisformaminomethan). Die früher angegebenen Ausbeuten von 36⁶⁾ bzw. 43%⁵⁾ waren Rohausbeuten und auf 1 Mol Trisformaminomethan bezogen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die thermische Zersetzung des Trisformaminomethans und die quantitative Bestimmung der Zerfallsprodukte erfolgte in einem Zweihalsrundkolben mit bis auf den Boden reichendem Kapillarrohr und Rückflußkühler aus Quarz (Kühlflüssigkeit Alkohol, -10°), dessen oberes Ende an das Gaseinleitungsrohr einer mit überschüss. 1*n* H₂SO₄ gefüllten Waschflasche angeschlossen war. Die Apparatur befand sich in einem Thermostaten (Temperaturkonstanz ± 0.01°).

1. Zersetzung von Trisformaminomethan

In den Reaktionskolben werden 7.256 g (0.05 Mol) reines *Trisformaminomethan* eingewogen, die Luft in der Apparatur durch analysenreinen Stickstoff verdrängt und der Kolben unter Durchleiten von Stickstoff bis zur Beendigung der *s*-Triazin-Bildung auf 160° erhitzt. Der Kolben muß genügend tief in das Bad eintauchen, damit das *s*-Triazin quantitativ in den Kühler sublimiert, woraus es möglichst rasch und quantitativ in einen 100-ccm-Dreihalskolben übergeführt wird. Die mechanisch nicht entfernbaren Kristalle werden mit 4 ccm absol. Acetonitril herausgelöst. Zur Lösung des *s*-Triazins in absol. Acetonitril läßt man bei 25° 4.6 g (0.038 Mol) Benzamidin in 13.2 ccm absol. Acetonitril zutropfen, läßt 1 Tag bei Raumtemperatur stehen, wobei teilweise Kristallisation erfolgt und gibt danach unter Rühren 80 ccm Wasser zu. Man saugt den farblosen Niederschlag von Monophenyl-*s*-triazin in einen G 4-Glasfiltriertiegel ab, wäscht mit 10 ccm Wasser und trocknet über konz. Schwefelsäure im Exsikkator. Ausb. 3.267 g (0.0208 Mol) Monophenyl-*s*-triazin, Schmp. 63–64° (Lit.⁸⁾: 63–65°).

C₉H₇N₃ (157.2) Ber. C 68.77 H 4.49 N 26.74 Gef. C 69.19 H 4.65 N 26.49

Umgerechnet auf 1 Mol Trisformaminomethan entstehen 0.416 Mol *s*-Triazin.

⁴⁾ Jap. Pat. 5284 (52), C. A. 48, 9412 [1954].

⁵⁾ H. BREDERECK, R. GOMPPER, H. G. v. SCHUH und G. THEILIG, Angew. Chem. 71, 753 (bes. S. 769) [1959].

⁶⁾ H. BREDERECK, O. SMERZ und R. GOMPPER, Chem. Ber. 94, 1883 [1961].

⁷⁾ Angew. Chem. 75, 393 [1963].

⁸⁾ F. C. SCHAEFER und G. A. PETERS, J. Amer. chem. Soc. 81, 1470 [1959].

Die Analyse wurde mit nicht umkristallisierter Substanz durchgeführt, um zu zeigen, daß bei der Umsetzung des *s*-Triazins mit überschüss. Benzamidin kein Diphenyl-*s*-triazin entstanden war. Das UV-Spektrum des nicht umkristallisierten Monophenyl-*s*-triazins stimmt mit dem von authent. Substanz überein.

Nach Beendigung des Versuches bleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit zurück. Der Reaktionskolben wird mit Tropftrichter und einer Destillationsapparatur versehen, deren Vorstoß knapp unter den Flüssigkeitsspiegel eines mit 20 ccm 1 *n* H₂SO₄ gefüllten Vorlagegefäßes reicht. Man leitet durch das Kapillarrohr einen schwachen analysereinen Stickstoffstrom, läßt bei Raumtemperatur 30 ccm 33-proz. Natronlauge zutropfen und noch 1 Stde. Stickstoff durch die Apparatur strömen, wobei das aus den Ammoniumsalzen freigesetzte Ammoniak in der Vorlage absorbiert wird. Die überschüss. Säure wird mit 1 *n* KOH gegen Methylrot titriert. Aus 1 Mol Trisformaminomethan entstehen 0.217 Mol *Ammoniumsalze*.

Formamid wird zu Ammoniak zersetzt und dieses wie bei den Ammoniumsalzen bestimmt. In das Vorlagegefäß wird erneut 1 *n* H₂SO₄ gegeben (100 ccm) und das Reaktionsgemisch unter weiterem Durchleiten von Stickstoff im Ölbad bei 115–120° 1½ Stdn. zum schwachen Sieden erhitzt. Danach wird die Ölbadtemp. noch 15 Min. auf 130° erhöht, um die im Kühler kondensierten, ammoniakhaltigen Wassertropfen in die Vorlage überzudestillieren. Aus 1 Mol Trisformaminomethan entstehen 1.656 Mol *Formamid*.

Das während der Zersetzungsreaktion entstandene Ammoniak wurde von der 1 *n* H₂SO₄ in der Waschflasche absorbiert und durch Rücktitration der überschüss. Säure wie oben bestimmt. Umgerechnet auf 1 Mol Trisformaminomethan entstehen 0.007 Mol *Ammoniak*.

Die Bestimmung des CO erfolgte aus experimentellen Gründen getrennt, jedoch unter gleichen Reaktionsbedingungen. Die mit Schwefelsäure gefüllte Waschflasche wird mit einem Volumeter verbunden, das mit 50-proz. Kalilauge über einer wenige mm starken Quecksilberschicht gefüllt war. In den Reaktionskolben werden 7.256 g (0.05 Mol) reines Trisformaminomethan eingewogen, die Luft in der Apparatur durch CO₂ (aus Trockeneis) vollständig verdrängt, danach die CO₂-Zufuhr abgestellt und der Kolben innerhalb von 1¾ Stdn. auf 180° erhitzt. Das entwickelte CO wird im Volumeter aufgefangen und in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer abgelesen. Nach Beendigung des Versuches wird der CO-Rest mit CO₂ in das Volumeter gespült. Nach 9¼stdg. Reaktion wurden 1123 ccm CO bei 21°/734.1 Torr gemessen. Umgerechnet auf Normalbedingungen und 1 Mol Trisformaminomethan entstehen bei 180° Zersetzungstemperatur 0.898 Mol CO.

2. Erhitzen von *s*-Triazin, Formamid und Wasser auf 170°

Im Reaktionskolben werden 3.378 g (3/40 Mol) *Formamid* mit 2.025 g (1/40 Mol) möglichst rasch eingewogenem *s*-Triazin vorgelegt, 0.450 g (1/40 Mol) *Wasser* (in einer Glasampulle eingewogen) zugegeben, das Reaktionsgemisch auf 170° erhitzt und, wie unter 1. beschrieben, aufgearbeitet. Die Ergebnisse enthält Tab. 2.

3. Erhitzen von Trisformaminomethan und Formamid auf 160°

7.256 g (1/20 Mol) *Trisformaminomethan* und 5.63 g (1/8 Mol) *Formamid* werden auf 160° erhitzt und wie unter 1. aufgearbeitet. Ausb. 3.296 g (0.02084 Mol) Monophenyl-*s*-triazin, Schmp. 63–64°, entspr. 0.417 Mol *s*-Triazin/Mol Trisformaminomethan.

4. Präparative Darstellung von *s*-Triazin durch thermische Zersetzung von Trisformaminomethan⁹⁾

Die Apparatur besteht aus einem 1-*l*-Drehalskolben mit Rührer, einer dickwandigen Kapillare und einer 40-cm-Einstichkolonne. Die Kapillare ist mit einem Trockenturm (mit

⁹⁾ Der hier beschriebene Versuch wurde von Dipl.-Chem. M. HAJEK durchgeführt.

P₂O₅-überstäubter Glaswolle) und einer Waschflasche (mit konz. Schwefelsäure) verbunden, um die während der Destillation angesaugte Luft zu trocknen. Die Einstichkolonne ist über einen Liebig-Kühler (Kühlwassertemp. + 50°), eine Kühlfalle (−40°) und einen Dreiwegehahn an eine Ölpumpe angeschlossen. Der Dreiwegehahn dient zur Druckregulierung und ist mit einem Trockenturm verbunden, damit keine feuchte Luft in die Apparatur eindringen kann.

116 g (0.8 Mol) gut getrocknetes *Trisformaminomethan* werden ca. 30 Min. bei einer Ölbadtemperatur von 165 bis maximal 170° unter gelegentlichem Durchmischen erhitzt. Unter kräftigem Rühren wird anschließend das entstandene *s*-Triazin bei 70–80 Torr solange in die Kühlfalle destilliert, bis Flüssigkeitströpfchen das obere Ende der Kolonne erreichen (Dauer ca. 2 Stdn.). Ausb. 20 g (62% d. Th.) reines *s*-Triazin, Schmp. und Misch-Schmp. 80° (Lit.¹⁰): 80–81°.

¹⁰) F. C. SCHAEFER, I. HECHENBLEIKNER, G. A. PETERS und V. P. WYSTRACH, J. Amer. chem. Soc. **81**, 1466 [1959].