

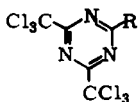
CHRISTOPH GRUNDMANN

Notiz über die Cotrimerisation von Nitrilen zu *s*-Triazinen

Aus dem Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania

(Eingegangen am 8. Juni 1964)

Kürzlich haben G. I. BRAZ, G. W. MYASNIKOWA, A. J. JAKUBOWITSCH und W. P. BRAZOW¹⁾ berichtet, daß bei der Cotrimerisation von Trichloracetonitril und Acetonitril entgegen den Angaben der Literatur^{2,3)} neben 2-Methyl-4.6-bis-trichlormethyl-*s*-triazin (I) auch erhebliche Mengen an 2.4.6-Tris-trichlormethyl-*s*-triazin (II) entstehen. Eine Nachrechnung der experi-

I: R = CH₃II: R = CCl₃

mentellen Angaben der russischen Autoren ergibt, daß in ihren Versuchen das Molverhältnis von Acetonitril zu Trichloracetonitril etwa 1 : 2.5 betrug. Nach den von uns entwickelten Vorstellungen über den Verlauf der Trimerisation von Nitrilen zu *s*-Triazinen ist die Bildung von II als Nebenprodukt unter diesen Umständen direkt zwangsläufig zu erwarten, da ein Überschuß an Trichloracetonitril der Homotrimerisation anheimfallen muß. Die Literatur bringt klar zum Ausdruck, daß für die Darstellung von I ein Molverhältnis von Acetonitril : Trichloracetonitril = 1 : 2 nicht überschritten werden darf⁴⁾. Die Nacharbeitung der früheren Vorschriften unter diesen Bedingungen liefert ein Rohprodukt, in dem mittels der von BRAZ und Mitarbb. verwendeten Methoden (IR-Spektroskopie, Gaschromatographie) höchstens 3% an II nachzuweisen sind.

EXPERIMENTELLES⁵⁾

Eine Mischung von 21 g (0.51 Mol) *Acetonitril* und 145 g (1.0 Mol) *Trichloracetonitril* wird unter Eiskühlung und Ausschluß der Luftfeuchtigkeit mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Man läßt das Reaktionsgemisch für mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen, wobei unter laufender Abgabe von HCl der Kolbeninhalt schließlich völlig erstarrt. Durch mehrstg. Erwärmen auf 50° unter Wasserstrahlvak. werden der restliche Chlorwasserstoff und nicht in Reaktion getretene Nitrile weitmöglich entfernt. Der Rückstand liefert nach Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft 159 g rohes 2-Methyl-4.6-bis-trichlormethyl-*s*-triazin (I) (96% d. Th.) vom Schmp. 92–94°.

C₆H₃Cl₆N₃ (329.9) Ber. Cl 64.50 Gef. Cl 64.85, 64.70

Nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthanol 140 g (85%) an reinem I vom Schmp. 95.5–96°.

¹⁾ J. allg. Chem. [russ.] 33, 1885 [1963].

²⁾ I. G. FARBENINDUSTRIE AG (Erf. K. DACHLAUER), Dtsch. Reichs-Pat. 682391, C. 1939 II, 4355.

³⁾ C. GRUNDMANN, G. WEISSE und S. SEIDE, Liebigs Ann. Chem. 577, 77 [1952].

⁴⁾ C. GRUNDMANN und Mitarbb., l. c.³⁾, S. 82; im experimentellen Teil (S. 91) ist durch ein Versehen die verwendete Menge Acetonitril in ccm statt in g angegeben.

⁵⁾ Schmp. unkorrr., bestimmt mit dem Mikroschmelzpunktsapparat von FISHER-JOHNS.