

Heinz Eilingsfeld und Horst Scheuermann

Synthese von 1.3.5-Triazinen

Aus dem Farbenforschungslaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG,
Ludwigshafen am Rhein

(Eingegangen am 29. Dezember 1966)

■
S,S'-Dialkyl-dithiobiurete (1), durch Alkylierung von Dithiobiuret gut zugänglich, eignen sich als Ausgangsstoffe für eine einfache Synthese von 1.3.5-Triazinen, die mehrere funktionelle Gruppen enthalten. Mit Carbonsäurechloriden lassen sich in einem Reaktionsschritt 2-substituierte 4.6-Bis-alkylmercapto-1.3.5-triazine (2, 4) darstellen, die mit Hydroperoxid in die 4.6-Dihydroxy- (12) und mit Chlor in die 4.6-Dichlor-1.3.5-triazine (13) übergeführt werden können. Die Anwendung der neuen Synthese auf *S*-Alkyl-guanyl-isothiuroniumsalze (8) und Imino-bis-[carbimidsäure-phenylester] (10) führt zu 2-substituierten 4-Amino-6-alkylmercapto- (9) bzw. 4.6-Diphenoxy-1.3.5-triazinen (11).

■
Die Darstellung von 1.3.5-Triazinen, die in 2-Stellung einen C—C-verknüpften Substituenten R und in 4- und 6-Stellung zwei funktionelle Gruppen enthalten, stößt auf größere experimentelle Schwierigkeiten, sobald man an die Struktur des Substituenten R bestimmte Anforderungen stellt. 4.6-Diamino-1.3.5-triazine sind zwar recht gut zugänglich, aber der Ersatz der Aminogruppe durch andere funktionelle Gruppen (z. B. Cl, OH, SH) ist nur schwer zu erreichen.

4.6-Diamino-1.3.5-triazine erhält man elegant aus Nitrilen und Dicyandiamid¹⁾ oder aus Säurederivaten, z. B. Estern oder Chloriden, und Biguanidinen^{2,3)}. Die Überführung in die Hydroxyverbindungen gelingt nur unter drastischen Bedingungen mit 90-proz. Schwefelsäure⁴⁾ oder 50-proz. Natronlauge⁵⁾. Diese Schwierigkeiten lassen sich dadurch umgehen, daß man die Hydrolyse auf der Acyl-dicyandiamid-Stufe durchführt und anschließend die Acyl-guanyl-harnstoffe^{6,7)} bzw. Acylbiurete⁷⁻⁹⁾ cyclisiert. Diese Methode liefert zum Teil sehr gute Resultate, versagt aber in vielen Fällen; z. B. konnten wir Anthrachinonyl-triazine (vgl. Tab. 1) auf diesem Wege nicht darstellen.

1) A. Ostrogovich, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. (5) **20**, 249 (1911); A. Ostrogovich und G. Gheorghiu, Gazz. chim. ital. **60**, 648 (1930).

2) K. Rackmann, Liebigs Ann. Chem. **376**, 163 (1910).

3) J. R. Geigy AG (Erf. A. Grün), Amer. Pat. 2437691, C. A. **42**, 5475 (1948).

4) M. Nencki, Ber. dtsch. chem. Ges. **9**, 232 (1876); Ciba AG (Erf. E. Mörgele), D.A.S. 1 215 163; s. Belg. Pat. 634 399, C. A. **61**, 671 (1964).

5) Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG (Erf. F. Ebel und H. Weidinger), Dtsch. Bundes-Pat. 1026456, C. A. **54**, 9306 (1960); s. Engl. Pat. 784926, C. A. **52**, 7720 (1958).

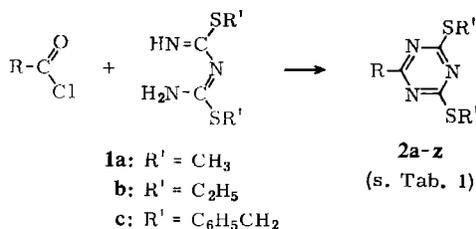
6) American Cyanamid Co. (Erf. D. W. Kaiser und J. T. Thurston), Amer. Pat. 2397667, C. A. **40**, 3771 (1946), und Amer. Pat. 2418944, C. A. **41**, 4816 (1947).

7) P. Adams, D. W. Kaiser, D. E. Nagy, G. A. Peters, R. L. Sperry und J. T. Thurston, J. org. Chemistry **17**, 1162 (1952).

8) American Cyanamid Co., Engl. Pat. 691 506, C. A. **47**, 12826 (1953).

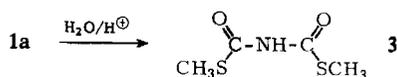
9) Ciba AG, Franz. Pat. 1 387 435, C. A. **62**, 16276 (1965).

Fairfull und Peak¹⁰⁾ erhielten bei der Umsetzung von Dithiobiuret mit Benzoylchlorid 4.6-Dimercapto-2-phenyl-1.3.5-triazin. Weitere Triazinderivate wurden von den Autoren nicht dargestellt. Wir untersuchten diese Reaktion und hatten bei der Verwendung anderer Säurechloride wechselnden Erfolg. Dabei entstanden zum Teil schwefelhaltige Säurederivate. Vermutlich greift das Säurechlorid bevorzugt am Schwefel an, was dann zu Nebenreaktionen führt. Um das ambidente Verhalten des Dithiobiurets auszuschalten und die *N*-Acylierung zu erzwingen, alkylierten wir beide Schwefelatome und setzten die Säurechloride mit den *S,S'*-Dialkyl-dithiobiureten 1 um. Man erhält glatt die 2-substituierten 4.6-Bis-alkylmercapto-1.3.5-triazine 2.



Die *N*-Acylierung verläuft bereits bei Raumtemperatur fast quantitativ, so daß nach dem Ringschluß der *S,S'*-Dialkyl-*N*-acyl-dithiobiurete die 1.3.5-Triazine 2 in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden. In der Regel kann man die *S,S'*-Dialkyl-*N*-acyl-dithiobiurete nicht isolieren, da unter den Reaktionsbedingungen bereits Cyclisierung erfolgt.

S,S'-Dialkyl-dithiobiurete 1 lassen sich bequem durch Alkylierung des Dithiobiurets darstellen. *S,S'*-Dimethyl-dithiobiuret (1a) entsteht mit Dimethylsulfat oder Methyljodid. Die farblose freie Base ist unter Verschuß in der Kälte längere Zeit haltbar. In Wasser findet Hydrolyse zum Imino-bis-thiocarbonsäure-*S,S'*-dimethylester (3) statt.



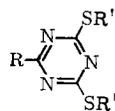
Das blaßgelbe *S,S'*-Diäthyl-dithiobiuret (1b) gewinnt man in 82-proz. Ausbeute durch Umsetzen von Dithiobiuret mit Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat, *S,S'*-Dibenzyl-dithiobiuret (1c) als gut kristallisierendes Hydrobromid mit Benzylbromid in Methylglykol.

Die Acylierung der *S,S'*-Dialkyl-dithiobiurete und die Cyclisierung zu den 1.3.5-Triazinen 2 führt man in einem Schritt durch, mit oder ohne Lösungsmittel, wobei es oft vorteilhaft ist, in Gegenwart von Basen (Natriumcarbonat oder tert. Aminen) zu arbeiten. Acylierung und Ringschluß vollziehen sich schon bei Raumtemperatur; im allgemeinen wird man die Reaktion durch Erwärmen auf etwa 30 bis 60° beschleunigen.

Die Triazinsynthese aus Säurechloriden und *S,S'*-Dialkyl-dithiobiureten zeichnet sich durch eine große Anwendungsbreite aus und erfüllt in dieser Hinsicht die von uns gestellten Forderungen. Tab. 1 gibt einen Überblick über die dargestellten Verbindungen.

¹⁰⁾ A. E. S. Fairfull und D. A. Peak, J. chem. Soc. [London] 1955, 803.

Tab. 1. Dargestellte 2-substituierte 4.6-Bis-alkylmercapto-1.3.5-triazine 2

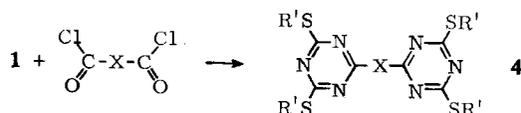


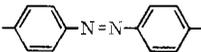
Nr.	R	R'	% Ausb.	Farbe	Schmp. (umkrist. aus)	
2a	C ₆ H ₅	CH ₃	98	} farblos	93–94° (Methanol) (Lit. ¹¹⁾ : 97°)	
2b	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	CH ₃	95		116–117° (Methanol)	
2c	4-CH ₃ O–C ₆ H ₄	CH ₃	90		111–112° (Methanol)	
2d	4-O ₂ N–C ₆ H ₄	CH ₃	90		164–165° (Äthanol)	
2e	3,4,5-(AcO) ₃ C ₆ H ₂	CH ₃	86		225–227° (Tetrahydrofuran)	
2f		CH ₃	93		105–107° (Äthanol)	
2g		CH ₃	69		122–124° (Äthanol)	
2h		CH ₃	96		122–123° (Äthanol)	
2i		CH ₃	83		90–92° (Äthanol)	
2j	H ₃ C–CO–CH ₂	CH ₃	88		107–108° (Äthanol)	
2k	CCl ₃	CH ₃	68		123–124° (Äthanol)	
2l	ClCH ₂	CH ₃	68		81–83° (Methanol)	
2m	C ₆ H ₅ OCH ₂	CH ₃	83		116–117° (Äthanol)	
2n	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃	86		Sdp. _{0,1} 102–105°	
2o	H ₂ C=CH	CH ₃	86		80–83° (Äthanol)	
2p	H ₃ C–CH=CH	CH ₃	76		83–85° (Methanol)	
2q		CH ₃	58		gelblich	238–240° (Dimethylformamid)
2r		CH ₃	47		farblos	187–190° (Methylglykol)

¹¹⁾ C. Grundmann, H. Ulrich und A. Kreuzberger, Chem. Ber. 86, 181 (1953).

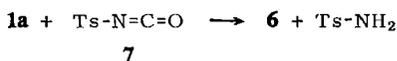
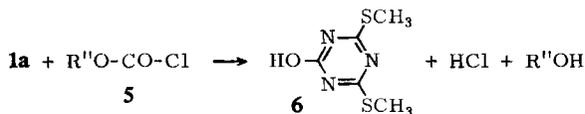
Nr.	R	R'	% Ausb.	Farbe	Schmp. (umkrist. aus)
2s		CH ₃	83	rot	302–304° (Dimethylformamid)
2ss		CH ₃	88	gelblich	246–248° (Nitrobenzol)
2st		CH ₃	93	rot	258–260° (Dimethylformamid)
2t		CH ₃	82	blauviolett	290–293° (N-Methylpyrrolidon)
2u		CH ₃	77	farblos	179–182° (Isobutylalkohol)
2v		CH ₃	54	farblos	285–287° (Chlorbenzol)
2w		CH ₃	82	gelborange	296–299° (Dimethylformamid)
2x		CH ₃	62	gelblich	224–226° (Chlorbenzol)
2y	2.4-Cl ₂ C ₆ H ₃	C ₂ H ₅	82	farblos	52–54° (Methanol)
2z	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	62	farblos	93–95° (Äthanol)

Auch die acylierende Cyclisierung der *S,S'*-Dialkyl-dithiobiurete 1 mit Dicarbon-säuredichloriden führt glatt zu den ω,ω' -Bis-[4.6-bis-alkylmercapto-1.3.5-triazinyl-(2)]-Verbindungen 4 (Tab. 2).

Tab. 2. Dargestellte ω,ω' -Bis-[4.6-bis-alkylmercapto-1.3.5-triazinyl-(2)]-Verbindungen **4**

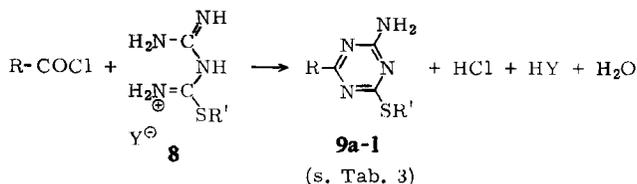
Nr.	X	R'	% Ausb.	Farbe	Schmp. (umkrist. aus)
4a	CH ₂ -CH ₂	CH ₃	48	farblos	171-172° (Toluol)
4b	CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	CH ₃	41	farblos	145-147° (Methanol)
4c		CH ₃	98	rötlich	282-283° (Dimethylformamid)

Bei der Umsetzung von *S,S'*-Dimethyl-dithiobiuret (**1a**) mit Chlorameisensäureestern **5** erhält man 2-Hydroxy-4.6-bis-methylmercapto-1.3.5-triazin (**6**). Ähnlich verläuft die Reaktion mit Tosyl-isocyanat (**7**). Bei der Cyclisierung entsteht unter Austritt von Tosylamid auch hier das Triazin **6**.



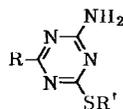
Die milden Reaktionsbedingungen bei dieser Triazinsynthese sind offenbar darauf zurückzuführen, daß durch die *S*-Alkylierung die Basizität und damit die Nucleophilie der NH₂-Gruppe gegenüber der im Dithiobiuret erhöht wird. Dadurch wird die Acylierung als auch der nachfolgende Ringschluß erleichtert. Darüber hinaus sind Nebenreaktionen durch *S*-Acylierung ausgeschlossen.

Das Prinzip dieser neuen Synthese läßt sich auch auf ähnliche Systeme übertragen. *S*-Alkyl-guanyl-isothioharnstoff reagiert mit Säurechloriden zu den 2-substituierten 4-Amino-6-alkylmercapto-1.3.5-triazinen **9**.



Guanyl-thioharnstoff erhält man aus Dicyandiamid und Schwefelwasserstoff besonders gut in *N*-Methyl-pyrrolidon, und zwar als Additionsprodukt mit diesem. Die Alkylierung gelingt sowohl an diesem Addukt als auch an dem daraus freigesetzten Guanyl-thioharnstoff.

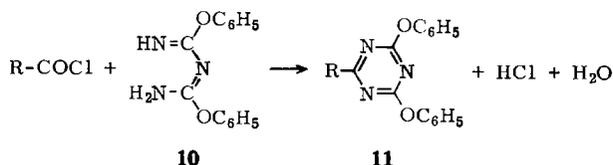
Tab. 3. Dargestellte 2-substituierte 4-Amino-6-alkylmercapto-1.3.5-triazine 9



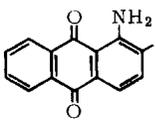
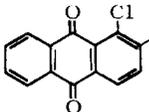
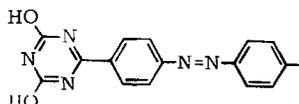
Nr.	R	R'	% Ausb.	Farbe	Schmp. (umkrist. aus)
9a	C ₆ H ₅	CH ₃	77	farblos	166–168° (Äthanol)
9b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	79		145–147° (Äthanol)
9c	4-Cl–C ₆ H ₄	CH ₃	97		221–223° (Methanol)
9d	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	CH ₃	73		162–164° (Methanol)
9e	2-Cl-5-H ₃ C-C ₆ H ₃	CH ₃	83		138–140° (Methanol)
9f	Cl ₃ C	CH ₃	60		177–179° (Methanol)
9g		CH ₃	67		153–155° (Methanol)
9h		CH ₃	62		172–174° (Äthanol)
9i		CH ₃	89	rot	316–317° (Dimethylformamid)
9j		CH ₃	79	gelblich	325–326° (Dimethylformamid)
9k		CH ₃	82	gelblich	299–300° (Dimethylformamid)
9l		CH ₃	98	blauviolett	342–345° (Dimethylformamid)

Zur Umsetzung mit den Säurechloriden werden die *S*-Alkyl-guanyl-isothioharnstoffe in Form ihrer Salze (**8**) verwendet, und die freie Base wird zweckmäßig erst während der Reaktion in Freiheit gesetzt. Die präparative Ausführung ist im übrigen analog der Umsetzung der *S,S'*-Dialkyl-dithiobiurete **1**. In Tab. 3 sind die dargestellten 2-substituierten 4-Amino-6-alkylmercapto-1.3.5-triazine **9** zusammengestellt.

Auch die Sauerstoffanalogen von **1** geben die entsprechenden Triazine. Acyliert man die von *Grigat*¹²⁾ aus Cyanestern und Ammoniak erhaltenen Imino-bis-[carbimidsäure-phenylester] (**10**) mit Säurechloriden, so entstehen glatt die 4.6-Diphenoxy-1.3.5-triazine **11**¹³⁾.



Tab. 4. Dargestellte 2-substituierte 4.6-Dihydroxy-1.3.5-triazine **12**

Nr.	R	% Ausb.	Farbe	Schmp. (umkrist. aus)
12a	C ₆ H ₅	85	farblos	293–295° (Lit. ¹⁴⁾ ; 297–300° (Äthanol/Wasser)
12b	2.4-Cl ₂ C ₆ H ₃	88	farblos	303–304° (Lit. ¹⁵); 307° (Dimethylformamid/Wasser)
12c		93	farblos	322–323° (Lit. ⁹); 332–334° (Dimethylformamid/Wasser)
12d		94	rot	> 385° (Dimethylformamid)
12e		91	gelblich	323–324° (Dimethylformamid)
12f		90	rötlich	364–365° (Dimethylformamid)

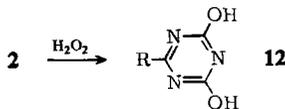
¹²⁾ E. Grigat und R. Pütter, Chem. Ber. **97**, 3027 (1964).

¹³⁾ Grigat führte die Cyclisierung des Imino-bis-[carbimidsäure-phenylesters] mit Ortho-ameisensäure-ester durch und erhielt 2.4-Diphenoxy-1.3.5-triazin.

¹⁴⁾ E. Bloch und H. Sobotka, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1656 (1938).

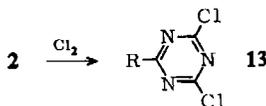
¹⁵⁾ Ciba AG, Engl. Pat. 887753, C. A. **58**, 11 502 (1963).

Ganz bewußt hatten wir die Synthese der Alkylmercapto-triazine **2** angestrebt. Sie boten nämlich die Möglichkeit, den Alkylmercapto-Rest in andere funktionelle Gruppen zu überführen. Durch Oxydation mit Hydroperoxid in Gegenwart einer Säure gelang es, daraus die 4,6-Dihydroxy-1.3.5-triazine **12** darzustellen (Tab. 4).

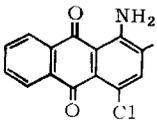
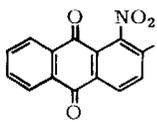
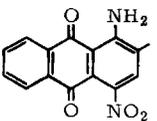


Die übliche Arbeitsweise¹⁶⁾ mit Hydroperoxid und Kalilauge, die bei Mercaptoverbindungen in der Regel mit gutem Erfolg angewandt wird, versagt bei den Thioäthern.

Die Überführung der Alkylmercapto-triazine **2** in die entsprechenden Chlorverbindungen **13** gelingt durch Einwirkung von Chlor in einem indifferenten Lösungsmittel (Tab. 5). Wenn der Rest R unter diesen Bedingungen leicht elektrophil substituierbar ist, so erhält man entsprechend chlorierte Verbindungen (z. B. **13c**).



Tab. 5. Dargestellte 2-substituierte 4,6-Dichlor-1.3.5-triazine **13**

Nr.	R	% Ausb.	Farbe	Schmp. (umkrist. aus)
13a	C ₆ H ₅	89	farblos	119–121° (Lit. ¹⁷⁾ ; 119–120° (Äthanol)
13b	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	76	farblos	112–113° (Lit. ¹⁵); 125° (Cyclohexan)
13c		67	rot	252–254° (Methylglykol)
13d		90	gelblich	302–304° (Trichlorbenzol)
13e		96	rot	278–280° (Trichlorbenzol)

¹⁶⁾ A. Ostrogovich, *Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur.* (5) **21**, 213 (1912).

¹⁷⁾ A. Ostrogovich, *Chemiker-Ztg.* **36**, 738 (1912).

Unter den üblichen Bedingungen in Wasser, bei denen Alkylmercapto-pyrimidine die Chlorverbindungen ergeben¹⁸⁾, entstehen aus den Alkylmercapto-triazinen die Hydroxyverbindungen 12.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der *S,S'*-Dialkyl-dithiobiurete

S,S'-Dimethyl-dithiobiuret (**1a**): 135 g (1 Mol) *Dithiobiuret* trägt man bei 65° in 350 ccm Dioxan ein. Unter kräftigem Rühren läßt man daraufhin bei 75–80° 252 g (2 Mol) *Dimethylsulfat* innerhalb von 10 Min. zulaufen. Die jetzt klare Lösung wird anschließend 2 Stdn. bei 70–75° gerührt. I. Vak. werden etwa 300 ccm Dioxan abdestilliert, der Rückstand auf 5° gekühlt und mit 350 ccm Wasser versetzt. Bei 0° wird innerhalb von 30 Min. die Lösung mit 30-proz. NaOH auf pH 8–9 eingestellt. Nach 1stdg. Rühren bei 0° wird abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 114 g (70%) farblose Kristalle, Schmp. 86–88°; 92–94° (aus Cyclohexan).

$C_4H_9N_3S_2$ (163.3) Ber. C 29.42 H 5.56 N 25.73 S 39.27
Gef. C 30.0 H 5.6 N 25.7 S 39.2

Hydrochlorid: Schmp. 178–179°.

$C_4H_{10}N_3S_2Cl$ (199.7) Ber. C 24.06 H 5.05 Cl 17.76 N 21.04 S 32.12
Gef. C 24.3 H 5.2 Cl 17.5 N 20.8 S 32.1

Hydrolyse von 1a: 4.08 g (0.025 Mol) **1a** werden in 50 ccm konz. *Salzsäure* und 50 ccm *Wasser* suspendiert und 2 Stdn. auf 40–45° sowie 2 Stdn. auf 60–65° erhitzt. Nach Abkühlen, Absaugen und Trocknen erhält man 2.56 g (62%) *Imino-bis-thiocarbonsäure-S,S'-dimethylester* (**3**), farblose Kristalle, Schmp. 140–142° (aus Wasser).

$C_4H_7NO_2S_2$ (165.2) Ber. C 29.08 H 4.27 N 8.48 O 19.37 S 38.82
Gef. C 29.4 H 4.4 N 8.8 O 20.2 S 38.3

S,S'-Diäthyl-dithiobiuret (**1b**): Zu der Suspension von 13.5 g (0.1 Mol) *Dithiobiuret* in 80 ccm Chloroform gibt man innerhalb von 10 Min. bei 10–15° 38.0 g (0.2 Mol) *Triäthyl-oxonium-tetrafluorborat*. Anschließend wird 4 Stdn. bei 35–40° gerührt. Nach Abkühlen auf 5° wird Eiswasser (50 ccm) zugesetzt, mit 30-proz. Natronlauge auf pH 8–9 eingestellt, die Chloroformschicht abgetrennt, getrocknet und eingeengt. Der ölige Rückstand kristallisiert im Eisschrank. Ausb. 15.7 g (82%), Schmp. 39–42°.

$C_6H_{13}N_3S_2$ (191.3) Ber. C 37.67 H 6.85 N 21.97 S 33.53
Gef. C 37.2 H 6.7 N 21.1 S 32.8

Hydrochlorid: Schmp. 170–172° (aus Äthanol/Petroläther).

$C_6H_{14}N_3S_2Cl$ (227.8) Ber. C 31.64 H 6.20 Cl 15.56 N 18.45 S 28.15
Gef. C 32.1 H 6.3 Cl 15.4 N 18.5 S 28.2

S,S'-Dibenzyl-dithiobiuret-hydrobromid (**1c**·HBr): Zu 27 g (0.2 Mol) *Dithiobiuret* in 50 ccm Methylglykol tropft man bei 50° 68.4 g (0.4 Mol) *Benzylbromid*. Nach 3stdg. Rühren bei 80° wird abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt, mit Essigester gewaschen und getrocknet. Ausb. 46 g (58%), Schmp. 165–166° (aus Isobutylalkohol).

$C_{16}H_{18}N_3S_2Br$ (396.4) Ber. C 48.48 H 4.58 Br 20.16 N 10.60 S 16.17
Gef. C 48.2 H 4.6 Br 20.4 N 10.7 S 15.6

¹⁸⁾ J. M. Sprague und T. B. Johnson, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2252 (1935).

Darstellung der 2-substituierten 4.6-Bis-alkylmercapto-1.3.5-triazine

Verfahren A

4.6-Bis-methylmercapto-2-phenyl-1.3.5-triazin (**2a**): 16.3 g (0.1 Mol) **1a** werden unter gutem Rühren bei 0–5° in ein Gemisch aus 100 ccm Aceton und 10 ccm Wasser eingetragen. Nach Zugabe von 10.6 g (0.1 Mol) wasserfreiem Natriumcarbonat werden bei 0–5° innerhalb von 30 Min. 14.1 g (0.1 Mol) Benzoylchlorid zugetropft. Nach 30 Min. Rühren bei 0–5° wird noch 3 Stdn. bei 25–30° nachgerührt. Man gibt 100 ccm Wasser hinzu, saugt nach wenigen Min. den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausb. 24.3 g (98%) farblose Kristalle, Schmp. 93–94° (aus Methanol) (Lit.¹¹): 97°.

C₁₁H₁₁N₃S₂ (249.4) Ber. C 53.01 H 4.45 N 16.85 S 25.72
Gef. C 53.0 H 4.5 N 16.8 S 25.6

Verfahren B

4.6-Bis-methylmercapto-2-[4-nitro-phenyl]-1.3.5-triazin (**2d**): Zu 16.3 g (0.1 Mol) **1a** in 100 ccm Benzol werden bei 10–15° unter Rühren 18.6 g (0.1 Mol) *p*-Nitro-benzoylchlorid innerhalb von 10 Min. gegeben. Nach 1/2stdg. Rühren bei 10–15° werden 10.1 g (0.1 Mol) Triäthylamin zugetropft. Dann wird 30 Min. bei 10–15° und 3 Stdn. bei 25–30° nachgerührt. Nach Zugabe von 100 ccm Wasser wird die Benzolschicht abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand kristallisiert nach Zugabe von wenig Äthanol. Ausb. 26.3 g (90%), Schmp. 164–165° (aus Äthanol).

C₁₁H₁₀N₄O₂S₂ (294.4) Ber. C 44.88 H 3.42 N 19.03 O 10.87 S 21.78
Gef. C 44.8 H 3.6 N 19.2 O 11.3 S 21.4

Verfahren C

4.6-Bis-methylmercapto-2-[5.6-benzo-cumarinyl-(3)]-1.3.5-triazin (**2q**): Eine Lösung von 16.3 g (0.1 Mol) **1a** in 100 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon wird bei 10–15° mit 25.9 g (0.1 Mol) 5.6-Benzo-cumarin-carbonsäure-(3)-chlorid versetzt. Nach 1/2stdg. Rühren bei 10–15° werden 10.1 g (0.1 Mol) Triäthylamin zugetropft. Dann wird 2 Stdn. bei 25–30° und 2 Stdn. bei 45–50° nachgerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden 150 ccm Wasser zugegeben. Nach wenigen Min. wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 21.3 g (58%) gelbliche Kristalle, Schmp. 238–240° (aus Dimethylformamid).

C₁₈H₁₃N₃O₂S₂ (367.5) Ber. C 58.82 H 3.57 N 11.44 O 8.71 S 17.45
Gef. C 59.0 H 3.7 N 11.2 O 9.1 S 16.6

Verfahren D

4.6-Bis-methylmercapto-2-[4-nitro-1-amino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.5-triazin (**2s**): In eine Lösung von 16.3 g (0.1 Mol) **1a** in 200 ccm Nitrobenzol werden bei 10–15° innerhalb von 10 Min. 33.1 g (0.1 Mol) 1-Amino-4-nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid eingetragen. Nach 1/2stdg. Rühren bei 15–20° werden 10.1 g (0.1 Mol) Triäthylamin zugetropft. Dann wird noch 3 Stdn. bei 40–45° gerührt. Nach Zugabe von 100 ccm Methanol wird auf 5–10° abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt, mit Methanol und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 36.5 g (83%) rote Kristalle, Schmp. 302–304° (aus Dimethylformamid).

C₁₉H₁₃N₅O₄S₂ (439.5) Ber. C 51.92 H 2.98 N 15.94 O 14.57 S 14.60
Gef. C 52.2 H 3.3 N 16.1 O 14.8 S 14.2

Analog den beschriebenen Verfahren wurden die in Tab. 6 verzeichneten Verbindungen synthetisiert.

Tab. 6. Dargestellte weitere 2-substituierte 4,6-Bis-alkylmercapto-1,3,5-triazine (s. a. Tab. 1)

Verbindung	Verfahren	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse					
			C	H	Cl	N	O	S
4,6-Bis-methylmercapto-2-[2,4-dichlorphenyl]-1,3,5-triazin (2b)	A	C ₁₁ H ₉ Cl ₂ N ₃ S ₂ (318.3)	Ber. 41.50 Gef. 41.2	2.85 2.9	22.28 22.2	13.21 13.3	— —	20.15 20.2
4,6-Bis-methylmercapto-2-[4-methoxyphenyl]-1,3,5-triazin (2c)	A	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ OS ₂ (279.4)	Ber. 51.58 Gef. 51.5	4.69 4.8	— —	15.04 14.9	5.72 6.3	22.95 22.5
4,6-Bis-methylmercapto-2-[3,4,5-triacetoxy-phenyl]-1,3,5-triazin (2e)	B	C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₆ S ₂ (423.5)	Ber. 48.21 Gef. 48.0	4.05 4.6	— —	9.92 9.70	22.67 22.4	15.15 14.6
4,6-Bis-methylmercapto-2-[thienyl-(2)]-1,3,5-triazin (2f)	A	C ₉ H ₉ N ₃ S ₃ (255.4)	Ber. 42.32 Gef. 42.9	3.55 4.1	— —	16.46 16.2	— —	37.66 37.6
4,6-Bis-methylmercapto-2-[furyl-(2)]-1,3,5-triazin (2g)	B	C ₉ H ₉ N ₃ OS ₂ (239.3)	Ber. 45.17 Gef. 45.5	3.79 3.8	— —	17.56 17.6	5.68 7.4	26.80 26.5
4,6-Bis-methylmercapto-2-[5-chloromethyl-furyl-(2)]-1,3,5-triazin (2h)	B	C ₁₀ H ₁₀ ClN ₃ OS ₂ (287.8)	Ber. 41.73 Gef. 42.3	3.50 3.6	12.32 12.0	14.60 14.4	5.56 6.0	22.29 22.0
4,6-Bis-methylmercapto-2-[β-(furyl-(2))-vinyl]-1,3,5-triazin (2i)	B	C ₁₁ H ₁₁ N ₃ OS ₂ (265.4)	Ber. 49.78 Gef. 49.5	4.18 4.4	— —	15.84 15.7	6.03 6.5	24.16 24.4
4,6-Bis-methylmercapto-2-trichlormethyl-1,3,5-triazin (2k)	B	C ₆ H ₆ Cl ₃ N ₃ S ₂ (290.6)	Ber. 24.80 Gef. 25.0	2.07 2.3	36.60 36.3	14.46 14.5	— —	22.07 21.9
4,6-Bis-methylmercapto-2-chlormethyl-1,3,5-triazin (2l)	B	C ₆ H ₆ ClN ₃ S ₂ (221.7)	Ber. 32.51 Gef. 32.7	3.64 3.8	15.99 15.7	18.96 18.3	— —	28.93 28.9
4,6-Bis-methylmercapto-2-phenoxy-methyl-1,3,5-triazin (2m)	A	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ OS ₂ (279.4)	Ber. 51.58 Gef. 51.6	4.69 4.8	— —	15.04 15.0	5.72 6.2	22.95 22.2
4,6-Bis-methylmercapto-2-isopropyl-1,3,5-triazin (2n)	B	C ₈ H ₁₃ N ₃ S ₂ (215.4)	Ber. 44.61 Gef. 45.1	6.08 6.3	— —	19.51 19.1	— —	29.77 29.6
4,6-Bis-methylmercapto-2-vinyl-1,3,5-triazin (2o)	B	C ₇ H ₉ N ₃ S ₂ (199.3)	Ber. 42.19 Gef. 41.8	4.55 4.9	— —	21.09 20.8	— —	32.18 31.8
4,6-Bis-methylmercapto-2-propenyl-1,3,5-triazin (2p)	B	C ₈ H ₁₁ N ₃ S ₂ (213.3)	Ber. 45.05 Gef. 45.5	5.20 5.3	— —	19.70 19.3	— —	30.07 30.1
4,6-Bis-methylmercapto-2-[6-chlorocumarinyl-(3)]-1,3,5-triazin (2r)	C	C ₁₄ H ₁₀ ClN ₃ O ₂ S ₂ (351.8)	Ber. 47.80 Gef. 48.1	2.86 3.2	10.08 9.9	11.95 11.7	9.10 9.5	18.23 17.5
4,6-Bis-methylmercapto-2-[1-nitroanthrachinonyl-(2)]-1,3,5-triazin (2ss)	D	C ₁₉ H ₁₂ N ₄ O ₄ S ₂ (424.5)	Ber. 53.76 Gef. 53.3	2.85 2.8	— —	13.20 13.3	15.08 15.7	15.11 14.8
4,6-Bis-methylmercapto-2-phthalidylidenmethyl-1,3,5-triazin (2u)	B	C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O ₂ S ₂ (317.4)	Ber. 52.97 Gef. 52.3	3.50 4.0	— —	13.24 13.1	10.08 10.6	20.21 19.8
4-[4,6-Bis-methylmercapto-1,3,5-triazinyl-(2)]-phthalimid (2v)	D	C ₁₃ H ₁₀ N ₄ O ₂ S ₂ (318.4)	Ber. 49.04 Gef. 49.3	3.19 3.2	— —	17.60 17.1	10.05 10.5	20.14 20.0
3-Hydroxy-1-oxo-5-[4,6-bis-methylmercapto-1,3,5-triazinyl-(2)]-2-chinolyll-(2)-inden (2w)	C	C ₂₃ H ₁₆ N ₄ O ₂ S ₂ (444.5)	Ber. 62.14 Gef. 61.8	3.63 4.0	— —	12.61 12.0	7.20 7.5	14.43 14.0
4,6-Bis-methylmercapto-2-[1,4-dichlorphthalazinyll-(6)]-1,3,5-triazin (2x)	D	C ₁₃ H ₉ Cl ₂ N ₅ S ₂ (370.3)	Ber. 42.16 Gef. 42.5	2.45 2.7	19.15 19.0	18.92 18.8	— —	17.32 16.8

4,6-Bis-methylmercapto-2-[β-oxo-propyl]-1,3,5-triazin (2j): Unter kräftigem Rühren tropft man innerhalb von 5 Min. bei 10–15° 8.4 g (0.1 Mol) *Diketen* in die Lösung von 16.3 g (0.1 Mol) **1a** in 150 ccm Benzol. Nach 5stdg. Rühren bei Raumtemp. wird das Benzol i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Äthanol kristallisiert. Ausb. 20.2 g (88%) farblose Kristalle, Schmp. 107–108° (aus Äthanol).

C₈H₁₁N₃OS₂ (229.3) Ber. C 41.90 H 4.83 N 18.33 O 6.98 S 27.97
Gef. C 41.8 H 4.9 N 17.9 O 7.2 S 27.5

4,6-Bis-methylmercapto-2-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-1,3,5-triazin (2st): 16.3 g (0.1 Mol) **1a** und 29.3 g (0.1 Mol) [3,4-Phthaloyl-isatosäure]-anhydrid (2,4-Dioxo-7,8-phthaloyl-1,2-dihydro-4H-3,1-benzoxazin) werden in 200 ccm Nitrobenzol 2 Stdn. auf 75–80° und dann 1 Stde. auf 100–110° erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 10° werden 200 ccm Methanol zugegeben, der Niederschlag abgesaugt, mit Methanol gut gewaschen und getrocknet. Ausb. 36.7 g (93%) rote Kristalle, Schmp. 258–260° (aus Dimethylformamid).

C₁₉H₁₄N₄O₂S₂ (394.5) Ber. C 57.85 H 3.58 N 14.21 O 8.11 S 16.26
Gef. C 58.0 H 3.8 N 14.2 O 8.6 S 15.7

4.6-Bis-methylmercapto-2-[1-amino-4-phenylmercapto-anthrachinonyl-(2)]-1.3.5-triazin (2t): 16.3 g (0.1 Mol) **1a** und 40.1 g (0.1 Mol) [5-Phenylmercapto-3.4-phthaloyl-isatosäure]-anhydrid werden in 200 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon 2 Stdn. auf 75–80° erhitzt. Nach Zugabe von 150 ccm Wasser wird auf 10–15° abgekühlt, der Niederschlag nach 2stdg. Rühren bei 10–15° abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 41.2 g (82%) blauviolette Kristalle, Schmp. 290–293° (aus *N*-Methyl-pyrrolidon).

$C_{25}H_{18}N_4O_2S_3$ (502.7) Ber. C 59.73 H 3.61 N 11.15 O 6.36 S 19.13
Gef. C 59.4 H 3.7 N 10.8 O 7.2 S 18.6

4.6-Bis-äthylmercapto-2-[2.4-dichlor-phenyl]-1.3.5-triazin (2y): 19.1 g (0.1 Mol) **1b** und 10.6 g (0.1 Mol) wasserfreies *Natriumcarbonat* werden in 100 ccm Aceton und 10 ccm Wasser suspendiert und bei 0–5° innerhalb von 10 Min. mit 20.9 g (0.1 Mol) 2.4-Dichlor-benzoylchlorid versetzt. Nach 2stdg. Rühren bei 25–30° werden 150 ccm Wasser zugegeben. Man kühlt auf 5°, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausb. 28.4 g (82%) farblose Kristalle, Schmp. 52–54° (aus Methanol).

$C_{13}H_{13}Cl_2N_3S_2$ (346.3) Ber. C 45.08 H 3.79 Cl 20.48 N 12.14 S 18.52
Gef. C 44.8 H 4.0 Cl 20.6 N 11.9 S 18.0

4.6-Bis-benzylmercapto-2-phenyl-1.3.5-triazin (2z): Zu 39.6 g (0.1 Mol) *S,S'*-Dibenzyl-dithiobiuret-hydrobromid (**1c** · HBr) in 150 ccm Benzol tropft man bei 10–15° 14.1 g (0.1 Mol) Benzoylchlorid. Nach 15 Min. werden 20.2 g (0.2 Mol) Triäthylamin zugegeben. Es wird 30 Min. bei 10–15°, dann 4 Stdn. bei 35–40° gerührt, nach Zugabe von 100 ccm Wasser das Benzol abgetrennt, getrocknet und verdampft. Ausb. 24.8 g (62%), Schmp. 93–95° (aus Äthanol).

$C_{23}H_{19}N_3S_2$ (401.6) Ber. C 68.78 H 4.77 N 10.47 S 15.98
Gef. C 69.4 H 5.0 N 10.2 S 15.7

2-Hydroxy-4.6-bis-methylmercapto-1.3.5-triazin (6)

a) Innerhalb von 15 Min. tropft man bei 0–5° 10.9 g (0.1 Mol) Chlorameisensäure-äthylester in ein Gemisch aus 16.3 g (0.1 Mol) **1a**, 100 ccm Aceton, 10 ccm Wasser und 10 ccm 10*n* NaOH. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. gibt man 50 ccm Eisessig hinzu, rührt 30 Min. nach, saugt nach Zugabe von 100 ccm Wasser den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausb. 11.5 g (61%) farblose Kristalle, Schmp. 238–239° (aus Äthanol).

$C_5H_7N_3OS_2$ (189.3) Ber. C 31.72 H 3.72 N 22.20 O 8.46 S 33.88
Gef. C 32.0 H 3.7 N 22.3 O 8.8 S 33.8

b) Zu 16.3 g (0.1 Mol) **1a** in 50 ccm Dioxan tropft man bei 0–5° innerhalb von 30 Min. eine Lösung von 19.7 g (0.1 Mol) Tosylisocyanat in 20 ccm Dioxan. Man rührt 1 Stde. bei 10–15° und 4 Stdn. bei 40–45°, kühlt auf 10° ab und saugt den Niederschlag ab. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen 15.9 g (84%) farblose Kristalle, Schmp. 237–239° (aus Äthanol).

Darstellung der ω,ω'-Bis-[4.6-bis-alkylmercapto-1.3.5-triazinyl-(2)]-Verbindungen

1.2-Bis-[4.6-bis-methylmercapto-1.3.5-triazinyl-(2)]-äthan (4a): In eine Lösung von 16.3 g (0.1 Mol) **1a** in 100 ccm Benzol tropft man bei 5–10° 7.8 g (0.05 Mol) Bernsteinsäure-dichlorid. Nach 1/2 stdg. Rühren bei etwa 10° werden 10.1 g (0.1 Mol) Triäthylamin zugegeben. Dann wird 2 Stdn. bei 25–30° und 4 Stdn. bei 50–55° gerührt. Nach Zugabe von 150 ccm Wasser wird die Benzolschicht abgetrennt, mit 2*n* NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdampfen des Benzols i. Vak. kristallisiert der Rückstand nach Zugabe von wenig Äthanol. Ausb. 8.9 g (48%), Schmp. 171–172° (aus Toluol).

$C_{12}H_{16}N_6S_4$ (372.6) Ber. C 38.68 H 4.33 N 22.55 S 34.43
Gef. C 38.9 H 4.6 N 22.3 S 34.2

1.4-Bis-[4.6-bis-methylmercapto-1.3.5-triazinyl-(2)]-butan (4b): 9.2 g (0.05 Mol) *Adipin-säure-dichlorid* tropft man bei 5–10° in die Lösung von 16.3 g (0.1 Mol) **1a** in 100 ccm Benzol, rührt 1/2 Stde. bei 5–10° und gibt dann 10.1 g (0.1 Mol) *Triäthylamin* hinzu. Nach 4stdg. Rühren bei 30–35° werden 150 ccm Wasser zugesetzt und die Benzolschicht abgetrennt. Man schüttelt mit 2*n* NaOH kurz aus, wäscht mit Wasser und trocknet. Nach Abdestillieren des Benzols i. Vak. kristallisiert der Rückstand nach Zugabe von wenig Methanol. Ausb. 8.2 g (41%), Schmp. 145–147° (aus Methanol).

$C_{14}H_{20}N_6S_4$ (400.6) Ber. C 41.97 H 5.03 N 20.98 S 32.02
Gef. C 42.2 H 5.3 N 20.1 S 30.8

4.4'-Bis-[4.6-bis-methylmercapto-1.3.5-triazinyl-(2)]-azobenzol (4c): Zu einem Gemisch aus 16.3 g (0.1 Mol) **1a** und 10.6 g (0.1 Mol) wasserfreiem *Natriumcarbonat* in 100 ccm Aceton und 10 ccm Wasser gibt man unter Rühren bei 0–5° innerhalb von 10 Min. eine Suspension von 15.4 g (0.05 Mol) *Azobenzol-dicarbonsäure-(4.4')-dichlorid* in 30 ccm Aceton. Man rührt dann 20 Min. bei 0–5° und 1 Stde. bei 25–30°. Nach Zugabe von 150 ccm Wasser wird abgesaugt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 25.7 g (98%) rötliche Kristalle, Schmp. 282–283° (aus Dimethylformamid).

$C_{22}H_{20}N_8S_4$ (524.7) Ber. C 50.36 H 3.84 N 21.36 S 24.44
Gef. C 50.3 H 4.2 N 20.6 S 23.4

Darstellung der *S*-Alkyl-guanyl-isothiuronium-Salze **8**

Guanyl-thioharnstoff: 100 g (1.2 Mol) *Dicyandiamid* werden in 250 ccm *N*-Methyl-pyrrolidon gelöst, 10 g *Tripopylamin* zugesetzt und bei 70° 8 Stdn. *Schwefelwasserstoff* eingeleitet. Man läßt über Nacht bei 20–25° stehen, saugt von den ausgefallenen Kristallen ab, wäscht mit wenig Äther und trocknet. Ausb. 24.2 g (93%) der *Additionsverbindung aus Guanyl-thioharnstoff und N-Methyl-pyrrolidon*, Schmp. 94–96° (aus Isobutylalkohol).

$C_2H_6N_4S \cdot C_5H_9NO$ (217.3) Ber. C 38.69 H 6.96 N 32.23 O 7.36 S 14.76
Gef. C 39.2 H 7.2 N 31.6 O 7.6 S 14.4

Zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol liefert den *Guanyl-thioharnstoff*, Schmp. 169–171° (Lit.¹⁹⁾: 175–176°.

$C_2H_6N_4S$ (118.2) Ber. C 20.32 H 5.12 N 47.41 S 27.13
Gef. C 20.6 H 5.1 N 46.9 S 27.4

Additionsverbindung aus S-Methyl-guanyl-isothiuronium-jodid und N-Methyl-pyrrolidon: 21.7 g (0.1 Mol) der *Additionsverbindung aus Guanyl-thioharnstoff und N-Methyl-pyrrolidon* werden in 80 ccm Äthanol suspendiert, 21.3 g (0.15 Mol) *Methyljodid* hinzugegeben und 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Die *Additionsverbindung* geht dabei in Lösung. Der Alkohol wird i. Vak. abdestilliert und der Rückstand bei 10–15° mit 50 ccm Essigester ausgerührt. Nach Absaugen und Waschen mit wenig Essigester erhält man 34.2 g (95%) der *Additionsverbindung*, Schmp. 75–78°.

$C_3H_9N_4S \cdot J \cdot C_5H_9NO$ (359.3) Ber. C 26.74 H 5.05 J 35.32 N 19.50 O 4.45 S 8.92
Gef. C 26.6 H 5.0 J 36.5 N 18.5 O 4.8 S 9.0

S-Methyl-guanyl-isothiuronium-jodid (**8**, R' = CH₃, Y = J): 11.8 g (0.1 Mol) *Guanyl-thioharnstoff* werden in 80 ccm Äthanol suspendiert und bei Raumtemp. 21.3 g (0.15 Mol) *Methyljodid* zugetropt. Nach 2stdg. Rühren bei 30–35° wird i. Vak. eingeeengt und der Rück-

¹⁹⁾ S. Birtwell, F. H. S. Curd, J. A. Hendry und F. L. Rose, J. chem. Soc. [London] 1948, 1653.

stand mit wenig kaltem Äther gewaschen. Ausb. 25.8 g (99%) farblose Kristalle, Schmp. 121–123°.

$C_3H_9N_4S$]J (260.1) Ber. C 13.85 H 3.49 J 48.80 N 21.54 S 12.33
Gef. C 14.0 H 3.8 J 49.2 N 21.4 S 12.2

S-Methyl-guanyl-isothiuronium-methosulfat (**8**, $R' = CH_3$, $Y = CH_3SO_4$): In eine kräftig gerührte Suspension von 11.8 g (0.1 Mol) *Guanyl-thioharnstoff* in 80 ccm Äthanol tropft man bei Raumtemp. 12.6 g (0.1 Mol) *Dimethylsulfat*. Nach 3stdg. Rühren bei 30° wird i. Vak. eingeengt. Der Rückstand kristallisiert aus wenig Isobutylalkohol. Ausb. 23.9 g (98%) farblose Kristalle, Schmp. 65–67° (aus Isobutylalkohol).

$C_3H_9N_4S$]JCH₃SO₄ (244.3) Ber. C 19.67 H 4.95 N 22.93 O 26.20 S 26.25
Gef. C 20.1 H 5.0 N 21.9 O 25.8 S 25.8

Additionsverbindung aus S-Benzyl-guanyl-isothiuronium-bromid und N-Methyl-pyrrolidon: 21.7 g (0.1 Mol) der *Additionsverbindung aus Guanyl-thioharnstoff und N-Methyl-pyrrolidon* in 80 ccm Dioxan werden bei Raumtemp. mit 17.1 g (0.1 Mol) *Benzylbromid* versetzt. Nach 3stdg. Rühren bei 70–75° wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand aus Isobutylalkohol kristallisiert. Ausb. 20.6 g (53%) farblose Kristalle, Schmp. 156–158°.

$C_9H_{13}N_4S$]Br·C₅H₉NO (388.4) Ber. C 43.29 H 5.71 Br 20.58 N 18.03 S 8.25
Gef. C 42.0 H 5.6 Br 21.6 N 18.3 S 8.7

Darstellung der 2-substituierten 4-Amino-6-alkylmercapto-1.3.5-triazine

4-Amino-6-methylmercapto-2-phenyl-1.3.5-triazin (**9a**): Bei 10–15° tropft man zu einer Lösung von 24.4 g (0.1 Mol) *S-Methyl-guanyl-isothiuronium-methosulfat* in 100 ccm *N-Methyl-pyrrolidon* 14.1 g (0.1 Mol) *Benzoylchlorid*, gibt nach 1/2stdg. Rühren bei 10–15° 20.2 g (0.2 Mol) *Triäthylamin* zu und rührt noch 4 Stdn. bei 55–60°. Dann kühlt man ab, gibt 200 ccm Wasser zu und saugt den Niederschlag ab. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen 16.8 g (77%) farblose Kristalle, Schmp. 166–168° (aus Äthanol).

$C_{10}H_{10}N_4S$ (218.3) Ber. C 55.05 H 4.61 N 25.67 S 14.69
Gef. C 54.8 H 4.8 N 25.2 S 14.2

4-Amino-6-benzylmercapto-2-phenyl-1.3.5-triazin (**9b**): 38.8 g (0.1 Mol) der *Additionsverbindung aus S-Benzyl-guanyl-isothiuronium-bromid und N-Methyl-pyrrolidon* werden in 350 ccm Benzol suspendiert und bei Raumtemp. rasch mit 14.1 g (0.1 Mol) *Benzoylchlorid* versetzt. Nach Zugabe von 20.2 g (0.2 Mol) *Triäthylamin* wird 1 Stde. bei Raumtemp. und 3 Stdn. bei 55–60° gerührt. Nach Abkühlen werden 300 ccm Wasser zugesetzt, die Benzolschicht abgetrennt, getrocknet und eingeengt. Der Rückstand kristallisiert mit wenig Äthanol. Ausb. 23.3 g (79%), Schmp. 145–147° (aus Äthanol).

$C_{16}H_{14}N_4S$ (294.4) Ber. C 65.27 H 4.79 N 19.03 S 10.89
Gef. C 65.3 H 5.0 N 18.9 S 10.9

4-Amino-6-methylmercapto-2-[4-chlor-phenyl]-1.3.5-triazin (**9c**): Zu einer Lösung von 35.9 g (0.1 Mol) der *Additionsverbindung aus S-Methyl-guanyl-isothiuronium-jodid und N-Methyl-pyrrolidon* in 100 ccm *N-Methyl-pyrrolidon* gibt man bei 15–20° 17.5 g (0.1 Mol) *p-Chlor-benzoylchlorid* und 20.2 g (0.2 Mol) *Triäthylamin*. Nach 3stdg. Rühren bei 45–50° kühlt man ab, setzt 200 ccm Wasser zu, saugt ab und erhält nach Waschen mit Wasser und Trocknen 24.5 g (97%) farblose Kristalle, Schmp. 221–223° (aus Methanol).

$C_{10}H_9ClN_4S$ (252.7) Ber. C 47.53 H 3.59 Cl 14.03 N 22.17 S 12.69
Gef. C 47.7 H 3.8 Cl 13.9 N 21.5 S 12.3

4-Amino-6-methylmercapto-2-[\beta-(furyl-(2))-vinyl]-1.3.5-triazin (9g): In eine Suspension von 24.4 g (0.1 Mol) *S-Methyl-guanyl-isothiuronium-methosulfat* in 150 ccm Benzol werden bei 5–10° 15.7 g (0.1 Mol) *3-[Furyl-(2)]-acrylsäure-chlorid* gegeben. Nach 1/2stdg. Rühren bei 5–10° tropft man 20.2 g (0.2 Mol) *Triäthylamin* zu, rührt 2 Stdn. bei Raumtemp. und weitere 2 Stdn. bei 40–45°, fügt 200 ccm Wasser zu, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausb. 15.7 g (67%), Schmp. 153–155° (aus Methanol).

$C_{10}H_{10}N_4OS$ (234.3) Ber. C 51.26 H 4.30 N 23.92 O 6.83 S 13.69
Gef. C 51.2 H 4.6 N 23.6 O 7.0 S 13.5

4-Amino-6-methylmercapto-2-[furyl-(2)]-1.3.5-triazin (9h): 35.9 g (0.1 Mol) der *Additionsverbindung aus S-Methyl-guanyl-isothiuronium-jodid und N-Methyl-pyrrolidon*, in 200 ccm Benzol suspendiert, werden bei 10–15° mit 13.1 g (0.1 Mol) *Furan-carbonsäure-(2)-chlorid* versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei 10–15° werden 20.2 g (0.2 Mol) *Triäthylamin* zugetropft. Man rührt 2 Stdn. bei Raumtemp. und 2 Stdn. bei 40–45° nach, gibt 250 ccm Wasser zu, saugt ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Ausb. 12.9 g (62%), Schmp. 172–174° (aus Äthanol).

$C_8H_8N_4OS$ (208.3) Ber. C 46.12 H 3.87 N 26.90 O 7.68 S 15.40
Gef. C 46.5 H 4.2 N 26.2 O 8.8 S 15.3

4-Amino-6-methylmercapto-2-[4-nitro-1-amino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.5-triazin (9i): Zu einer Lösung von 24.4 g (0.1 Mol) *S-Methyl-guanyl-isothiuronium-methosulfat* in 100 ccm Nitrobenzol gibt man bei 15–20° 33.1 g (0.1 Mol) *4-Nitro-1-amino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid* und 20.2 g (0.2 Mol) *Triäthylamin*. Nach 3stdg. Rühren bei 65–70° setzt man 200 ccm Methanol zu, kühlt auf 10–15°, saugt ab, wäscht gut mit Methanol und Wasser und trocknet. Ausb. 36.2 g (89%) rote Kristalle, Schmp. 316–317° (aus Dimethylformamid).

$C_{18}H_{12}N_6O_4S$ (408.4) Ber. C 52.94 H 2.96 N 20.58 O 15.67 S 7.85
Gef. C 53.2 H 3.2 N 20.0 O 16.0 S 7.5

4-Amino-6-methylmercapto-2-[1-amino-4-phenylmercapto-anthrachinonyl-(2)]-1.3.5-triazin (9l): Zu einer Lösung von 35.9 g (0.1 Mol) *Additionsverbindung aus S-Methyl-guanyl-isothiuronium-jodid und N-Methyl-pyrrolidon* in 150 ccm *N-Methyl-pyrrolidon* gibt man bei 10–15° 40.1 g (0.1 Mol) *[5-Phenylmercapto-3.4-phthaloyl-isatosäure]-anhydrid* und 10.1 g (0.1 Mol) *Triäthylamin*, rührt 20 Min. bei 10–15° und 5 Stdn. bei 70–80°. Nach Abkühlen auf Raumtemp. setzt man 200 ccm Wasser zu und saugt ab. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen 46.2 g (98%) blauviolette Kristalle, Schmp. 342–345° (aus Dimethylformamid).

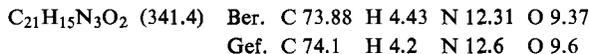
$C_{24}H_{17}N_5O_2S_2$ (471.6) Ber. C 61.12 H 3.63 N 14.85 O 6.78 S 13.60
Gef. C 61.7 H 3.8 N 13.9 O 7.0 S 13.2

Analog den Verbindungen 9c und 9i wurden die in Tab. 7 aufgeführten Triazine hergestellt.
Tab. 7. Weitere dargestellte 2-substituierte 4-Amino-6-methylmercapto-1.3.5-triazine (s. a. Tab. 3)

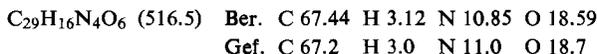
4-Amino-6-methylmercapto-	Darst. analog	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse					
			C	H	Cl	N	O	S
-2-[2.4-dichlor-phenyl]-1.3.5-triazin (9d)	9c	$C_{10}H_8Cl_2N_4S$ (287.2)	Ber. 41.84	2.81	24.69	19.51	—	11.16
			Gef. 42.2	2.9	24.2	19.3	—	10.6
-2-[2-chlor-5-methyl-phenyl]-1.3.5-triazin (9e)	9c	$C_{11}H_{11}ClN_4S$ (266.8)	Ber. 49.52	4.15	13.29	21.00	—	12.02
			Gef. 50.2	4.3	13.1	21.3	—	11.7
-2-trichlormethyl-1.3.5-triazin (9f)	9c	$C_5H_5Cl_3N_4S$ (259.6)	Ber. 23.14	1.94	40.97	21.58	—	12.35
			Gef. 23.7	2.0	40.5	21.5	—	12.0
-2-[1-nitro-anthrachinonyl-(2)]-1.3.5-triazin (9j)	9i	$C_{18}H_{11}N_5O_4S$ (393.4)	Ber. 54.95	2.82	—	17.80	16.27	8.15
			Gef. 55.3	2.9	—	17.5	16.8	7.6
-2-[1-chlor-anthrachinonyl-(2)]-1.3.5-triazin (9k)	9i	$C_{18}H_{11}ClN_4O_2S$ (382.8)	Ber. 56.47	2.90	9.26	14.64	8.36	8.37
			Gef. 57.0	3.1	9.0	14.2	8.9	7.9

Darstellung der 2-substituierten 4.6-Diphenoxy-1.3.5-triazine 11

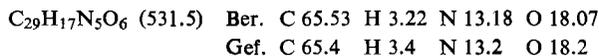
4.6-Diphenoxy-2-phenyl-1.3.5-triazin: Zu einer Lösung von 25.5 g (0.1 Mol) *Imino-bis-[carbimidsäure-phenylester]*¹²⁾ in 150 ccm Benzol werden bei Raumtemp. innerhalb von 5 Min. 14.1 g (0.1 Mol) *Benzoylchlorid* gegeben. Nach 1/2stdg. Rühren gibt man 10.1 g (0.1 Mol) *Triäthylamin* rasch zu und rührt weitere 4 Stdn. bei Raumtemp. Nach Zugabe von 150 ccm Wasser wird die Benzolschicht abgetrennt, getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand kristallisiert nach Zugabe von wenig Äthanol. Ausb. 25.2 g (74%) farblose Kristalle, Schmp. 111–112° (aus Isobutylalkohol) (Lit.²⁰⁾: 110°).



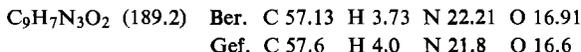
4.6-Diphenoxy-2-[1-nitro-anthrachinonyl-(2)]-1.3.5-triazin: Einer Lösung von 25.5 g (0.1 Mol) *Imino-bis-[carbimidsäure-phenylester]*¹²⁾ in 120 ccm Nitrobenzol werden bei Raumtemp. innerhalb von 5 Min. 31.6 g (0.1 Mol) *1-Nitro-anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid* zugesetzt. Nach 1/2stdg. Rühren bei Raumtemp. werden 10.1 g (0.1 Mol) *Triäthylamin* zugetropft und das Gemisch 3 Stdn. bei 25–30° gerührt. Nach Zugabe von 150 ccm Methanol wird auf etwa 10° abgekühlt, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 45.5 g (88%) gelbe Kristalle, Schmp. 274–275° (aus Methylglykol).



4.6-Diphenoxy-2-[4-nitro-1-amino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.5-triazin: In eine Lösung von 25.5 g (0.1 Mol) *Imino-bis-[carbimidsäure-phenylester]* in 120 ccm Nitrobenzol werden bei 10–15° rasch 33.1 g (0.1 Mol) *4-Nitro-1-amino-anthrachinon-carbonsäure-(2)-chlorid* eingetragen. Nach 1/2stdg. Rühren bei 10–15° werden 10.1 g (0.1 Mol) *Triäthylamin* zugetropft und das Gemisch 4 Stdn. bei 40–45° gerührt. Nach Abkühlen auf etwa 10° werden 200 ccm Methanol zugesetzt, der Niederschlag nach kurzer Zeit abgesaugt, mit Methanol und Wasser gut gewaschen und getrocknet. Ausb. 42.0 g (79%) rote Kristalle, Schmp. 335–336° (aus Dimethylformamid).

**Darstellung der 2-substituierten 4.6-Dihydroxy-1.3.5-triazine 12****4.6-Dihydroxy-2-phenyl-1.3.5-triazin (12a)**

a) Zu 4.98 g (0.02 Mol) **2a** in 50 ccm *Ameisensäure* tropft man unter Rühren 13.6 g (0.12 Mol) 30-proz. *Hydroperoxid*-Lösung so zu, daß die Temp. nicht über 35° steigt. Danach rührt man noch 4 Stdn. bei 30–40° und engt i. Vak. ein. Der Rückstand wird aus 100 ccm Wasser und 50 ccm Äthanol umkristallisiert. Ausb. 3.2 g (85%), Schmp. 293–295° (Lit.¹⁴⁾: 297–300°).



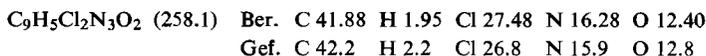
b) Zu 4.98 g (0.02 Mol) **2a** in 40 ccm *Eisessig* gibt man bei 25–30° innerhalb von 10 Min. 13.6 g (0.12 Mol) 30-proz. *Hydroperoxid*-Lösung. Man rührt 30 Min. bei Raumtemp. und 2 Stdn. bei 45–50°. Nach Einengen der Lösung i. Vak. auf etwa die Hälfte des Volumens werden 80 ccm Wasser zugesetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 2.92 g (77%) **12a**, Schmp. 288–289°.

²⁰⁾ G. F. L. Ehlers, G. A. Loughran, J. D. Ray und E. M. Hagerman, J. chem. Engng. Data 9, 110 (1964).

c) Zu 4.98 g (0.02 Mol) **2a** in 50 ccm konz. *Schwefelsäure* werden bei 15–20° 13.6 g (0.12 Mol) 30-proz. *Hydroperoxid-Lösung* getropft. Nach 5stdg. Rühren bei 25–30° werden 400 ccm Wasser zugegeben. Nach dem Abkühlen auf etwa 5° und längerem Stehenlassen kristallisieren 2.80 g (74%) **12a**, Schmp. 287–290°.

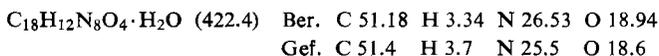
4.6-Dihydroxy-2-[2.4-dichlor-phenyl]-1.3.5-triazin (**12b**)

a) 6.36 g (0.02 Mol) **2b** werden in 50 ccm *Ameisensäure* suspendiert und 13.6 g (0.12 Mol) 30-proz. *Hydroperoxid-Lösung* bei Raumtemp. so zugetropft, daß die Temp. nicht über 35° steigt. Dann rührt man noch 4 Stdn. bei 35–40°, läßt über Nacht stehen, gibt 150 ccm Wasser hinzu und saugt nach etwa 2 Stdn. ab. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen 4.55 g (88%) **12b**, Schmp. 303–304° (aus Dimethylformamid/Wasser) (Lit.¹⁵): 307°).



b) In eine Suspension von 6.36 g (0.02 Mol) **2b** in 100 ccm Wasser wird unter kräftigem Rühren bei 45–50° 4 Stdn. *Chlor* eingeleitet. Nach dem Abkühlen auf 10° wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausb. 4.9 g (95%) **12b**, Schmp. 299–301° (aus Dimethylformamid/Wasser).

4.4'-Bis-[4.6-dihydroxy-1.3.5-triazinyl-(2)]-azobenzol (**12f**): 5.25 g (0.01 Mol) **4c**, in 50 ccm *Ameisensäure* suspendiert, werden bei 20–25° mit 6.8 g (0.06 Mol) 30-proz. *Hydroperoxid-Lösung* versetzt. Nach 6stdg. Rühren bei Raumtemp. werden 100 ccm Wasser zugesetzt und der Niederschlag abgesaugt. Ausb. 3.8 g (90%) rötliche Kristalle. Die Verbindung kristallisiert mit 1 Mol. Wasser; Schmp. 364–365° (aus Dimethylformamid).



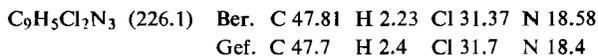
Analog der Verbindung **12b** wurden die in Tab. 8 verzeichneten 2-substituierten 4.6-Dihydroxy-1.3.5-triazine synthetisiert.

Tab. 8. Weitere dargestellte 2-substituierte 4.6-Dihydroxy-1.3.5-triazine **12** (s. a. Tab. 4)

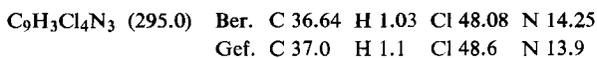
-1.3.5-triazin	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse					
		C	H	Cl	N	O	S
4.6-Dihydroxy-2-[thienyl-(2)]- (12c)	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$ (195.2)	Ber. 43.07	2.58	—	21.53	16.39	16.42
		Gef. 43.4	2.7	—	21.1	16.7	15.8
4.6-Dihydroxy-2-[1-amino-anthracinonyl-(2)]- (12d)	$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ (334.3)	Ber. 61.08	3.02	—	16.77	19.14	—
		Gef. 60.8	3.4	—	15.9	19.4	—
4.6-Dihydroxy-[1-chlor-anthracinonyl-(2)]- (12e)	$\text{C}_{17}\text{H}_8\text{ClN}_3\text{O}_4$ (353.7)	Ber. 57.73	2.28	10.03	11.88	18.10	—
		Gef. 57.3	2.6	10.1	11.8	18.4	—

Darstellung der 2-substituierten 4.6-Dichlor-1.3.5-triazine **13**

4.6-Dichlor-2-phenyl-1.3.5-triazin (**13a**): In ein Gemisch von 4.98 g (0.02 Mol) **2a** in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wird bei 30–40° 5 Stdn. trockenes *Chlor* eingeleitet. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand mit wenig kaltem Äthanol kristallisiert. Ausb. 4.02 g (89%), Schmp. 119–121° (Lit.¹⁷): 119–120°).



4.6-Dichlor-2-[2.4-dichlor-phenyl]-1.3.5-triazin (**13b**): Bei 40–50° leitet man 8 Stdn. trockenes *Chlor* in das gut gerührte Gemisch aus 6.36 g (0.02 Mol) **2b** und 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Nach Abkühlen und Absaugen 4.49 g (76%) farblose Kristalle, Schmp. 112–113° (aus Cyclohexan) (Lit.¹⁵): 125°).



4.6-Dichlor-2-[4-chlor-1-amino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.5-triazin (13c): In eine Suspension von 7.88 g (0.02 Mol) **2st** in 100 ccm Chloroform wird bei 65° 3 Stdn. trockenes *Chlor* eingeleitet. Man läßt auf Raumtemp. abkühlen, saugt ab, wäscht mit Benzol und trocknet. Ausb. 5.43 g (67%) rote Kristalle, Schmp. 252–254° (aus Methylglykol).

$C_{17}H_7Cl_3N_4O_2$ (405.7) Ber. C 50.33 H 1.74 Cl 26.22 N 13.81 O 7.89
Gef. C 50.4 H 1.9 Cl 25.8 N 13.3 O 8.2

4.6-Dichlor-2-[1-nitro-anthrachinonyl-(2)]-1.3.5-triazin (13d): Man leitet bei 60–65° 7 Stdn. trockenes *Chlor* in das Gemisch aus 8.5 g (0.02 Mol) **2ss**, 100 ccm Chloroform und 50 ccm Trichlorbenzol. Nach Abkühlen saugt man ab und wäscht mit Benzol. Ausb. 7.23 g (90%) gelbliche Kristalle, Schmp. 302–304° (aus Trichlorbenzol).

$C_{17}H_6Cl_2N_4O_4$ (401.2) Ber. C 50.91 H 1.51 Cl 17.67 N 13.96 O 15.95
Gef. C 50.7 H 1.7 Cl 17.8 N 13.5 O 15.7

4.6-Dichlor-2-[4-nitro-1-amino-anthrachinonyl-(2)]-1.3.5-triazin (13e): In eine Lösung von 8.78 g (0.02 Mol) **2s** in 300 ccm Chloroform wird bei 60–65° 3 Stdn. trockenes *Chlor* eingeleitet. Danach werden i. Vak. etwa 200 ccm Chloroform abdestilliert und 100 ccm Cyclohexan zugesetzt. Nach Absaugen, Waschen mit Cyclohexan und Trocknen 8.0 g (96%) rote Kristalle, Schmp. 278–280° (aus Trichlorbenzol).

$C_{17}H_7Cl_2N_5O_4$ (416.2) Ber. C 49.06 H 1.70 Cl 17.04 N 16.83 O 15.37
Gef. C 48.8 H 1.9 Cl 17.3 N 16.4 O 15.6

[555/66]