

Hellmut Bredereck, Franz Effenberger und Manfred Hajek

Synthesen in der heterocyclischen Reihe, XII<sup>1)</sup>

## Substituierte *s*-Triazine: Synthese und Reaktionen von 6-Hydroxy-2.4-bis-nitramino-*s*-triazin

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 27. März 1968)

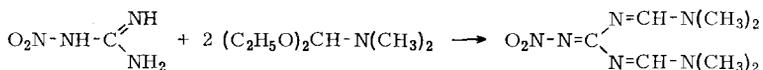
Die Nitramino-Gruppen des durch Nitrierung von Melamin mit Salpetersäure/Acetanhydrid erhaltenen 6-Hydroxy-2.4-bis-nitramino-*s*-triazins (**3**) lassen sich gegen Amino- und Hydroxyl-Gruppen austauschen.

Im Anschluß an unsere Mitteilung über den nucleophilen Austausch der Pyrazolyl-Gruppe in Pyrazolyl-(1)-*s*-triazin<sup>2)</sup> untersuchten wir die Synthesemöglichkeiten und die Reaktionsweise von Nitramino-*s*-triazinen.

Zur Darstellung der Nitramino-*s*-triazine versuchten wir einmal ausgehend von Nitroguanidin mit Ringschlußkomponenten den *s*-Triazin-Ring zu schließen, zum anderen die Aminogruppe in Amino-*s*-triazinen zu nitrieren. Diese Verfahren sind in der Pyrimidin- bzw. Pyridin-Reihe bereits mit Erfolg angewendet worden<sup>3,4)</sup>.

Sämtliche Versuche, durch Umsetzungen von Nitroguanidin mit Tris-formamino-methan, Cyanformimidsäure-äthylester, Ameisensäure oder Ameisensäure-äthylester Nitramino-*s*-triazine zu erhalten, schlugen fehl.

Dagegen bildete sich mit Dimethylformamid-diäthylacetal bei 60° mit 64% Ausb. eine Verbindung, der wir die Konstitution eines *N*-Nitro-*N',N''*-bis-dimethylaminomethylen-guanidins zuschreiben. Die Reaktion so zu lenken, daß nur eine Aminogruppe des Nitroguanidins reagiert und damit eine Ringschlußmöglichkeit bestehen bleibt, gelang nicht.



Mit dem Dimethylformamid-Benzoylchlorid- bzw. -Acetylchlorid-Addukt erhielten wir bereits bei Raumtemp. das Monoformylierungsprodukt des Nitroguanidins, das jedoch beim

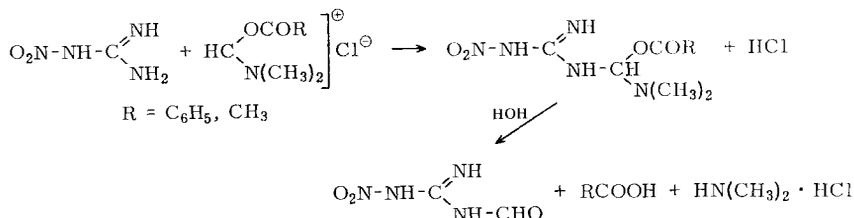
<sup>1)</sup> XI. Mittell.: H. Bredereck, G. Simchen, R. Wahl und F. Effenberger, Chem. Ber. **101**, 512 (1968).

<sup>2)</sup> H. Bredereck, F. Effenberger und M. Hajek, Chem. Ber. **98**, 3178 (1965).

<sup>3)</sup> Kenzo Shirakawa, J. pharmac. Soc. Japan [Yakugakuzasshi] **79**, 1477 (1959), C. A. **54**, 11038 (1960).

<sup>4)</sup> A. Tschitschibabin und B. Rasorenow, J. Chim. gén. **47**, 1290, C. **1916** II, 15.

Erhitzen in Formamid auf 150° keinen Ringschluß zum Bis-nitramino-*s*-triazin ergab. Beim Schmelzen trat unter Aufschäumen Zersetzung ein.

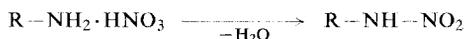


Wir untersuchten nunmehr die Möglichkeit der Nitrierung von Amino-*s*-triazinen.

Die analoge Reaktion mit anderen Amino-Heterocyclen verläuft meist sehr glatt. In Gegenwart von Säuren erfolgt allerdings leicht Isomerisierung zu den entsprechenden Nitro-amino-Verbindungen, z. B. im Falle von Nitro-amino-pyridin<sup>5)</sup>. Da der Einfluß der N-Atome im *s*-Triazinring mit dem von NO<sub>2</sub>-Gruppen in Aromaten verglichen werden kann<sup>6)</sup>, ist weniger mit einer Isomerisierung zu rechnen. Dagegen sind Amino-*s*-triazine hydrolyseempfindlich<sup>7)</sup>.

Unsere Versuche, Mono- und Diamino-*s*-triazine (Amino-, 2,4-Diamino-, 2,4-Diamino-6-methyl-, 2,4-Diamino-6-phenyl- und 6-Chlor-2,4-diamino-*s*-triazin) im wasserfreien Medium zu nitrieren (Eisessig/Acetanhydrid mit 100proz. Salpetersäure), führten lediglich zu den Nitraten, die ausfielen und sich bei weiterer Salpetersäure-Zugabe zersetzten.

In einigen Fällen lassen sich Nitrate von Amino-Verbindungen mit Schwefelsäure<sup>8)</sup> oder Acetanhydrid<sup>9)</sup> zu den Nitramino-Verbindungen dehydratisieren:



Die mit 2-Amino-*s*-triazin-nitrat durchgeführten Dehydratisierungsversuche führten jedoch sowohl mit Schwefelsäure (unter Kühlung) als auch mit Acetanhydrid (50°), des weiteren auch mit Ameisensäure-essigsäure-anhydrid (60°) stets zu Zersetzungen.

Die Nitrierung des 2,4,6-Triamino-*s*-triazins (Melamin) und Triacetylmelamins mit konz. Salpetersäure in Gegenwart von Acetanhydrid hat bereits *Cason*<sup>10)</sup> beschrieben. Die dabei entstehenden Verbindungen 6-Hydroxy-2,4-bis-nitramino- (40–50%) und 2,6-Dihydroxy-4-nitramino-*s*-triazin wurden von *Atkinson*<sup>11)</sup> identifiziert.

Nachdem Versuche, Melamin mit anderen Nitrierungsmitteln wie Distickstoffpentoxid, Nitrylchlorid und dem von *Emmons* und *Freemann*<sup>12)</sup> dargestellten  $\alpha$ -Cyanisopropyl-nitrat zu nitrieren, zu keinem Ergebnis führten, befaßten wir uns näher mit der Nitrierung von Melamin (I) mittels konz. Salpetersäure/Acetanhydrid mit dem Ziel, das Tris-nitramino-*s*-triazin zu erhalten.

5) *F. Korte*, Chem. Ber. **85**, 1012 (1952).

6) *A. Mangini* und *B. Frenquelli*, Gazz. chim. ital. **69**, 86 (1939), C. A. **33**, 5398 (1939).

7) *F. Knapp*, Liebigs Ann. Chem. **21**, 241 (1837).

8) *R. M. Herbst* und *J. A. Garrison*, J. org. Chemistry **18**, 941 (1953).

9) *E. Hoff*, Liebigs Ann. Chem. **311**, 99 (1900).

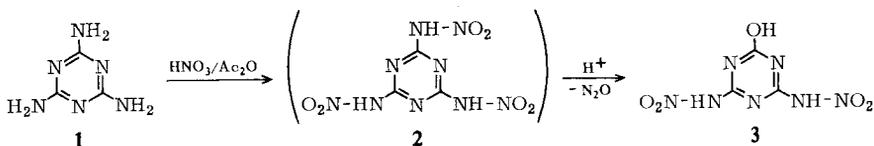
10) *J. Cason*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 495 (1947).

11) *E. R. Atkinson*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4443 (1951).

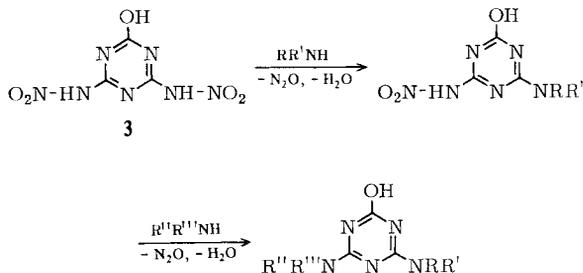
12) *W. D. Emmons* und *J. P. Freemann*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4387 (1955).

Bei der Bildung des 6-Hydroxy-2,4-bis-nitramino-*s*-triazins aus Melamin<sup>10)</sup> kann die OH-Gruppe einmal durch eine säurekatalysierte Zersetzung einer Nitraminogruppe des zunächst gebildeten Tris-nitramino-*s*-triazins entstehen, zum anderen durch Hydrolyse einer Nitraminogruppe bei der Aufarbeitung im nicht wasserfreien Medium. 2-Hydroxy-pyridin ( $\alpha$ -Pyridon) z. B. entsteht aus 2-Nitramino-pyridin in Gegenwart von Eisessig bei ca. 100° unter Distickstoffmonoxid-Entwicklung<sup>13)</sup>.

Wir führten daher die Nitrierung von **1** mit Salpetersäure/Acetanhydrid wasserfrei bei  $-5$  bis  $-8^\circ$  durch. Bei einer  $\text{HNO}_3$ -Konzentration von 70% erhielten wir 82% der 6-Hydroxy-Verbindung. Tris-nitramino-*s*-triazin wurde in keinem Fall erhalten. Wir nehmen an, daß sich intermediär 2,4,6-Tris-nitramino-*s*-triazin (**2**) bildet, das in Gegenwart von Säure sofort unter Abspaltung von  $\text{N}_2\text{O}$  in 6-Hydroxy-2,4-bis-nitramino-*s*-triazin (**3**) übergeht.



Im 6-Hydroxy-2,4-bis-nitramino-*s*-triazin ist die Stabilität der C-N-Bindung (zwischen *s*-Triazin und Nitramino-Gruppe) durch den starken -M-Effekt der Nitramino-Gruppe geringer als im Pyrazolyl-(1)-*s*-triazin<sup>2)</sup>. Es war daher ein glatter Austausch der Nitramino- gegen Amino- und Hydroxy-Gruppen zu erwarten, zumal die energiearmen Moleküle Distickstoffmonoxid und Wasser entstehen:



Das 6-Hydroxy-2,4-bis-nitramino-*s*-triazin (**3**) reagiert mit Aminen im Überschuß unter starker Wärmetönung und heftiger Gasentwicklung z. Tl. explosionsartig unter Austausch der beiden Nitramino-Gruppen zu 2,4-Diamino-6-hydroxy-*s*-triazinen. Um die heftige Reaktion unter Kontrolle zu halten, arbeiteten wir in Gegenwart von Lösungsmitteln (Tab. 1).

Mit äquimolaren Mengen Amin in Dimethylformamid als Lösungsmittel gelang es uns, die beiden Nitramino-Gruppen nacheinander, auch gegen verschiedene Amine bzw. gegen Amino- und Hydroxy-Gruppen, auszutauschen (Tab. 2).

13) A. E. Tschitschibabin und A. W. Kirssanow, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 2433 (1927).

Tab. 1. Symmetrisch substituierte 2,4-Diamino-6-hydroxy-*s*-triazine aus 6-Hydroxy-2,4-bis-nitramino-*s*-triazin

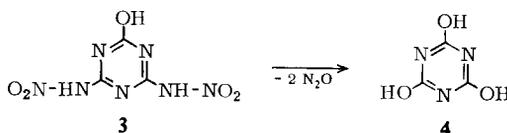
Amin	Lösungsmittel	-6-hydroxy- <i>s</i> -triazin	Ausb. [%]
Ammoniak	Wasser	2,4-Diamino-	39
Hydrazin	Dimethylformamid	2,4-Dihydrazino-	84
Methylamin	Wasser	2,4-Bis-methylamino- <sup>14)</sup>	68
Benzylamin	Dimethylformamid	2,4-Bis-benzylamino-	92
Morpholin	Dimethylformamid	2,4-Bis-morpholino-	58
Cyclohexylamin	Dimethylformamid	2,4-Bis-cyclohexylamino-	83
Anilin	Dimethylformamid	2,4-Dianilino- <sup>15,16)</sup>	87
$\alpha$ -Naphthylamin	Dimethylformamid	2,4-Bis- $\alpha$ -naphthylamino-	68

Tab. 2. Unsymmetrisch substituierte 2,4-Diamino-6-hydroxy- bzw. 2-Amino-4,6-dihydroxy-*s*-triazine aus 6-Hydroxy-2,4-bis-nitramino-*s*-triazin und Aminen

Amin	- <i>s</i> -triazin	Ausb. [%]
$\alpha$ -Naphthylamin + Cyclohexylamin	2-Cyclohexylamino-4- $\alpha$ -naphthyl- amino-6-hydroxy-	61
Phenylhydrazin + Cyclohexylamin	4-Cyclohexylamino-6-hydroxy- 2-phenylhydrazino-	54
Cyclohexylamin	2-Cyclohexylamino-4,6-dihydroxy-	38
Anilin	2-Anilino-4,6-dihydroxy- <sup>15)</sup>	64

Im Falle des 2-Cyclohexylamino- und 2-Anilino-4,6-dihydroxy-*s*-triazins zersetzten wir die zweite Nitramino-Gruppe thermisch und nicht hydrolytisch.

Im Gegensatz zu den Nitramino-Verbindungen der Pyrimidinreihe zersetzt sich 6-Hydroxy-2,4-bis-nitramino-*s*-triazin unter Abspaltung von Distickstoffmonoxid leicht zur Cyanursäure (4). Die Reaktion erfolgt in Wasser bei Raumtemp. langsam, in Gegenwart von Ammoniumchlorid bei 60° jedoch bereits innerhalb weniger Minuten. In Dimethylformamid tritt die Zersetzung zu Cyanursäure bei 100° langsam, bei Temperaturen über 120° dagegen rasch ein.



Bei der Umsetzung des 6-Hydroxy-2,4-bis-nitramino-*s*-triazins mit Äthanol in Gegenwart von sauren Katalysatoren und in der Hitze erhält man wie bei der Reaktion von Cyanurchlorid mit Äthanol Cyanursäure und nicht den Cyanursäureester.

<sup>14)</sup> A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 2767, insbes. 2770 (1885).

<sup>15)</sup> J. T. Thurston, F. C. Schaefer, J. R. Dudley und D. Holm-Hansen, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2992 (1951).

<sup>16)</sup> N. V. Kozleva, D. F. Kutepov, D. N. Khokhlov und A. J. Krymova, Zh. Obshch. Khim. **33** (10), 3303 (1963), C. A. **60**, 5499 (1964).

Daß man die oben beschriebenen Umsetzungen des 6-Hydroxy-2.4-bis-nitramino-*s*-triazins mit Aminen in Dimethylformamid und auch in Wasser durchführen kann, ist darauf zurückzuführen, daß diese Reaktionen bereits bei Raumtemp. einsetzen und rascher ablaufen als die Konkurrenzreaktion zur Cyanursäure.

Bei der Umsetzung mit nucleophilen Partnern ist also die Reaktionsfähigkeit der Nitramino-pyrimidine<sup>2)</sup> geringer als die der Nitramino-*s*-triazine. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit der abnehmenden Reaktionsfähigkeit der Nitramino-Substituenten an Heterocyclen mit abnehmender Zahl der endocyclischen N-Atome. Einen weiteren Beweis hierfür konnten wir durch Umsetzung von 2-Nitramino-pyridin mit Aminen liefern. Während mit Anilin und Cyclohexylamin keine Reaktion eintrat, gelang die Substitution der Nitraminogruppe durch Hydrazin nach 6stdg. Erhitzen unter Rückfluß mit nur 19% Ausbeute.

### Beschreibung der Versuche

*N*-Nitro-*N'*.*N''*-bis-dimethylaminomethylen-guanidin: In die Suspension von 10.4 g (0.1 Mol) Nitroguanidin in 30 ccm Dimethylformamid läßt man bei 60° (Wasserbadtemp.) innerhalb 30 Min. 14.7 g (0.1 Mol) Dimethylformamid-diäthylacetal tropfen, rührt noch 30 Min., saugt das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert den Rückstand aus Dimethylformamid um. Ausb. 6.8 g (64%), Schmp. 215–216° (Zers.).

$C_7H_{14}N_6O_2$  (214.2) Ber. C 39.24 H 6.59 N 39.23 Gef. C 39.12 H 6.50 N 39.32

#### *N*-Nitro-*N'*-formyl-guanidin

a) Unter Kühlung gibt man 8 ccm (0.07 Mol) Benzoylchlorid zu 25 ccm Dimethylformamid, erwärmt auf ca. 80° und trägt 5.02 g (0.05 Mol) Nitroguanidin ein. Man rührt bis zur vollständigen Lösung, läßt 2 Tage bei Raumtemp. stehen, engt ein, saugt die ausgefallenen Kristalle ab, wäscht sie mit Aceton, kristallisiert aus 70proz. Äthanol um und trocknet i. Vak., Ausb. 3.8 g (58%), Schmp. 209° (Zers.).

$C_2H_4N_4O_3$  (132.1) Ber. C 18.20 H 3.05 N 42.45 Gef. C 18.02 H 3.23 N 42.85

b) Aus 5.6 g (0.07 Mol) Acetylchlorid in 25 ccm Dimethylformamid und 5.02 g (0.05 Mol) Nitroguanidin, wie vorstehend beschrieben. Ausb. 2.2 g (33%), Schmp. und Misch-Schmp. 209° (Zers.).

6-Hydroxy-2.4-bis-nitramino-*s*-triazin (3): 12.0 g (0.1 Mol) sorgfältig getrocknetes und fein verriebenes Melamin (1) werden unter kräftigem Rühren in 100 ccm dest. Acetanhydrid suspendiert. Hierzu gibt man zunächst unter Kühlung (Kühlbad  $-7$  bis  $-8^\circ$ ) 60 ccm konz. Salpetersäure ( $d = 1.52$ ) so zu, daß die Innentemperatur  $-3^\circ$  nicht überschreitet, und anschließend nochmals 60 ccm konz. Salpetersäure ( $d = 1.52$ ) bei  $-6$  bis  $-7^\circ$  des Reaktionsgemisches (Badtemp.  $-9$  bis  $-10^\circ$ ). Nach Zugabe von ca. 95 ccm Salpetersäure setzt langsame  $N_2O$ -Entwicklung ein. Man rührt noch 1 Stde. weiter, kühlt anschließend auf  $-15$  bis  $-20^\circ$ , saugt den Niederschlag durch einen kühlbaren Glasfaltertiegel G 3 ab, wäscht zweimal mit wenig kaltem Acetanhydrid und trocknet das feuchte Rohprodukt in einem Exsiccator über konz. Kalilauge bei leichtem Vak. (evtl. muß die Kalilauge erneuert werden). Das trockene Rohprodukt wird in 150 ccm Dioxan aufgenommen, das Unlösliche wird noch heiß abfiltriert (ca. 1 g). Nach dem Abkühlen werden die glänzenden Nadelchen abfiltriert, mit Aceton gewaschen, zunächst an der Luft und anschließend i. Vak. bei 40° getrocknet. Ausb. 17.5 g (82%), Schmp. 228° (Zers.) (Lit.<sup>11)</sup>: Schmp. 228°, Zers.).

*2,4-Diamino-6-hydroxy-s-triazin*: 2.17 g (0.01 Mol) **3** werden in 10 ccm konz. wäßr. *Ammoniak* eingetragen. Unter Gasentwicklung erfolgt nach einiger Zeit Lösung. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Raumtemp., 1stdg. Erhitzen auf 60° wird i.Vak. eingeengt, das ausgefallene Produkt abgesaugt und aus Natriumcarbonatlösung umkristallisiert. Ausb. 0.49 g (39%), bis 350° kein Schmp. *Pikrat*: Zers.-P. 264–266° (Lit.<sup>17</sup>): 266°).

*6-Hydroxy-2,4-dihydrazino-s-triazin*: Bei 40–50° trägt man vorsichtig 2.17 g (0.01 Mol) **3** in 2.7 g (0.05 Mol) *Hydrazinmonohydrat* (ca. 90proz.) und 10 ccm Dimethylformamid (Siedesteinchen) ein und erwärmt nach Beendigung der Gasentwicklung langsam auf 80°, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Nach Erkalten wird der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit Äthanol gewaschen und i.Vak. getrocknet. Ausb. 1.32 g (84%), beim Erhitzen über 350° erfolgt langsame Verfärbung.

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>7</sub>O (157.1) Ber. C 22.95 H 4.49 N 62.41 Gef. C 23.56 H 4.66 N 61.27

*2,4-Bis-methylamino-6-hydroxy-s-triazin*: 2.17 g (0.01 Mol) **3** werden bei Raumtemp. in 10 ccm 40proz. wäßr. *Methylamin*-Lösung eingetragen. Dann wird 1 Stde. auf 40°, anschließend 1 Stde. auf 70° erwärmt, etwas eingeengt, das ausgefallene Produkt abgesaugt, mit Äthanol, danach mit Aceton gewaschen und i.Vak. bei 40° getrocknet. Ausb. 1.05 g (68%), bis 350° kein Schmp. (Lit.<sup>14</sup>): oberhalb 250° Zers.).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>O (155.2) Ber. C 38.70 H 5.85 N 45.14 Gef. C 38.92 H 5.83 N 44.74

*2,4-Bis-benzylamino-6-hydroxy-s-triazin*: Zu der Lösung von 2.17 g (0.01 Mol) **3** in 10 ccm Dimethylformamid gibt man bei Raumtemp. 3.2 g (0.03 Mol) *Benzylamin* (Siedesteinchen). Unter Selbsterwärmung der Lösung setzt Gasentwicklung ein; durch gelegentliches Kühlen wird die Temp. auf 50° gehalten. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird langsam und so lange auf 110° erhitzt, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Nach Abkühlen wird, wie vorstehend beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 2.82 g (92%), bis 350° kein Schmp.

C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O (307.3) Ber. C 66.43 H 5.58 N 22.79 Gef. C 66.31 H 5.89 N 22.57

*2,4-Bis-morpholino-6-hydroxy-s-triazin*: 2.17 g (0.01 Mol) **3**, 2.6 g (0.03 Mol) *Morpholin* und 10 ccm Dimethylformamid werden zusammengegeben. Nach Abklingen der Gasentwicklung unter schwacher Erwärmung erhitzt man 2 Stdn. auf 100° und arbeitet nach Abkühlen, wie vorstehend beschrieben, auf. Ausb. 1.62 g (58%), bis 350° kein Schmp.

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (267.3) Ber. C 49.43 H 6.41 N 26.20 Gef. C 48.57 H 6.38 N 26.97

*2,4-Bis-cyclohexylamino-6-hydroxy-s-triazin*: In 3.3 g (0.033 Mol) *Cyclohexylamin* in 10 ccm Dimethylformamid werden langsam 2.17 g (0.01 Mol) **3** eingetragen. Das Reaktionsgemisch wird langsam und so lange auf 90° erhitzt, bis keine Gasblasen mehr entweichen. Man kühlt ab und arbeitet, wie vorstehend beschrieben, auf. Ausb. 2.4 g (83%), Schmp. 240–243° (Zers.).

C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O (291.4) Ber. C 61.82 H 8.65 N 24.04 Gef. C 61.82 H 8.92 N 23.69

*2,4-Dianilino-6-hydroxy-s-triazin*: Aus 2.17 g (0.01 Mol) **3**, 2.8 g (0.03 Mol) *Anilin* und 10 ccm Dimethylformamid, wie bei der Darstellung von *2,4-Bis-benzylamino-6-hydroxy-s-triazin* beschrieben, jedoch einer maximalen Reaktionstemp. von 130°, Ausb. 2.42 g (87%), bis 350° kein Schmp. (Lit.<sup>15</sup>): Schmp. nahe Rotglut, Lit.<sup>16</sup>): Schmp. oberhalb 330°).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O (279.3) Ber. C 64.50 H 4.69 N 25.08 Gef. C 64.44 H 5.05 N 24.97

*2,4-Bis- $\alpha$ -naphthylamino-6-hydroxy-s-triazin*: Aus 2.17 g (0.01 Mol) **3**, 4.3 g (0.03 Mol)  *$\alpha$ -Naphthylamin* und 10 ccm Dimethylformamid, wie bei der Darstellung von *2,4-Bis-benzyl-*

<sup>17</sup>) A. Ostrogovich und G. Gheoghui, Gazz. chim. ital. **60**, 648 (1930), C. A. **25**, 957 (1931).

amino-6-hydroxy-*s*-triazin beschrieben, jedoch einer maximalen Reaktionstemp. von 120° Ausb. 2.6 g (68%), bis 350° kein Schmp.

$C_{23}H_{17}N_5O$  (379.4) Ber. C 72.81 H 4.52 N 18.46 Gef. C 72.39 H 5.02 N 18.20

*2-Cyclohexylamino-4- $\alpha$ -naphthylamino-6-hydroxy-*s*-triazin*: 2.17 g (0.01 Mol) **3** und 1.43 g (0.01 Mol)  *$\alpha$ -Naphthylamin* werden in 10 ccm Dimethylformamid auf 70° erwärmt. Hierbei tritt langsam Gasentwicklung ein. Die Temp. wird allmählich auf 100° erhöht, nach Entweichen von insgesamt ca. 210 ccm Gas gibt man 2.2 g (0.022 Mol) *Cyclohexylamin* zu und erwärmt auf 120° bis zur Beendigung der Gasentwicklung. Nach Abkühlen und Aufarbeiten, wie bei der Darstellung von 2.4-Bis-methylamino-6-hydroxy-*s*-triazin beschrieben, Ausb. 2.05 g (61%), bis 350° kein Schmp.

$C_{19}H_{21}N_5O$  (335.4) Ber. C 68.04 H 6.31 N 20.88 Gef. C 68.22 H 6.44 N 20.67

*4-Cyclohexylamino-6-hydroxy-2-phenylhydrazino-*s*-triazin*: Zur Lösung von 2.17 g (0.01 Mol) **3** in 30 ccm Dimethylformamid gibt man bei 50–58° langsam 1.08 g (0.01 Mol) *Phenylhydrazin*. Nach Auffangen von ca. 220 ccm Gas läßt man 2.2 g (0.02 Mol) *Cyclohexylamin* zutropfen, erwärmt langsam auf 120° bis zur Beendigung der Gasentwicklung, erwärmt noch 30 Min., saugt nach Abkühlen den Niederschlag ab, wäscht mit Dimethylformamid, dann mit Aceton und trocknet i. Vak. Ausb. 1.62 g (54%), bis 350° kein Schmp.

$C_{15}H_{20}N_6O$  (300.4) Ber. C 59.98 H 6.71 N 27.98 Gef. C 59.70 H 6.77 N 27.99

*2-Cyclohexylamino-4.6-dihydroxy-*s*-triazin*: Zur Lösung von 2.17 g (0.01 Mol) **3** in 30 ccm Dimethylformamid gibt man 1.1 g (0.01 Mol) *Cyclohexylamin* so zu, daß die Reaktionstemp. 40° nicht übersteigt, erwärmt anschließend vorsichtig auf 60°, gibt nach Freiwerden von ca.  $\frac{3}{4}$  der zu erwartenden Gasmenge (ca. 220 ccm) 50 ccm *Wasser* zu, kocht 30 Min., saugt nach Abkühlen und eintägigem Stehenlassen im Kühlschrank den Niederschlag ab und kristallisiert aus *Wasser* um. Ausb. 0.8 g (38%), bis 350° kein Schmp.

$C_9H_{14}N_4O_2$  (210.2) Ber. C 51.41 H 6.71 N 26.65 Gef. C 51.14 H 7.62 N 27.66

*2-Anilin-4.6-dihydroxy-*s*-triazin*: Die Lösung von 2.17 g (0.01 Mol) **3** in 10 ccm Dimethylformamid wird so lange auf 100° erhitzt, bis 250 ccm  $N_2O$  ausgetreten sind. Anschließend gibt man 1.9 g (0.02 Mol) *Anilin* bei 100° zu und erhöht die Temp. auf 110°, wenn die Gasentwicklung nachläßt. Nach Beendigung der Gasentwicklung und Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt, mit *Äthanol* gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.3 g (64%), bis 350° kein Schmp. (Lit.<sup>15)</sup>: Zers. bei 290°).

$C_9H_8N_4O_2$  (204.2) Ber. C 52.94 H 3.95 N 27.44 Gef. C 52.75 H 4.47 N 27.64

#### Zersetzung von 6-Hydroxy-2.4-bis-nitramino-*s*-triazin (**3**) zu Cyanursäure (**4**)

a) *In Wasser*: 2.17 g (0.01 Mol) **3** werden in 10 ccm *Wasser* und 0.54 g (0.01 Mol) *Ammoniumchlorid* auf 60° erhitzt. Innerhalb von 20 Min. wird die ber. Menge an  $N_2O$  frei, der Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig *Wasser* gewaschen und i. Vak. bei 50° getrocknet. Ausb. 1.0 g (78%) *Cyanursäure*, bis 350° kein Schmp.

b) *In Dimethylformamid*: 2.17 g (0.01 Mol) **3** werden in 5 ccm *Dimethylformamid* zunächst auf 110°, anschließend auf 130° insgesamt 5 Stdn. erhitzt. Nach Abkühlen und längerem Stehenlassen wird der Niederschlag abfiltriert, mit *Wasser* gewaschen und i. Vak. bei 50° getrocknet. Ausb. 0.82 g (65%) *Cyanursäure*, bis 350° kein Schmp.

*Umsetzung von 6-Hydroxy-2.4-bis-nitramino-*s*-triazin (**3**) in Äthanol*: 2.17 g (0.01 Mol) **3** werden in 10 ccm *Äthanol* 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Erkalten wird der Niederschlag abgesaugt und bei 50° i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.1 g (85%) *Cyanursäure* (**4**), bis 350° kein Schmp.

*2-Hydrazino-pyridin*: 1.4 g (0.01 Mol) *2-Nitramino-pyridin* werden mit 5.0 g (0.1 Mol) *Hydrazinhydrat* 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Unlösliche wird abfiltriert und das Filtrat i. Vak. destilliert. Nach Überdestillieren von *Hydrazinhydrat* gehen 0.21 g (19%) *2-Hydrazino-pyridin* über, Schmp. 44–46° (Lit.<sup>4)</sup>: 46–48°).

*Pikrat*: Schmp. 158–159° (Zers.).

$C_5H_8N_3[C_6H_2N_3O_7]$  (338.2) Ber. C 39.06 H 2.98 N 24.85 Gef. C 39.02 H 3.07 N 24.69  
[131/68]

---