

Elektrochemische Synthesen, IV¹⁾

Die Elektrosynthese von 1,3,5-Triazinen aus Aldehyden

Bernhard F. Becker und Heinz P. Fritz *

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

Eingegangen am 11. August 1975

Die elektrochemische Oxidation von Acetaldehyd in Methanol/Ammoniak liefert 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin (3) in 20% Ausbeute, die von Benzaldehyd jedoch nur 1% des Triphenylderivates 4; aus Formalin konnte kein *s*-Triazin (5) erhalten werden. Mit einem Acetaldehyd/Isobutyraldehyd-Gemisch konnten neben 1, 2 und 3 auch die gemischten Triazine 6–8 erhalten werden. Als Ursache für den unterschiedlichen Erfolg dieser Triazinsynthese wird die Gleichgewichtskonzentration des Aminomethoxy-Aldehydadduktes $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{OCH}_3$ angesehen.

Electrochemical Syntheses, IV¹⁾

The Electrosynthesis of 1,3,5-Triazines from Aldehydes

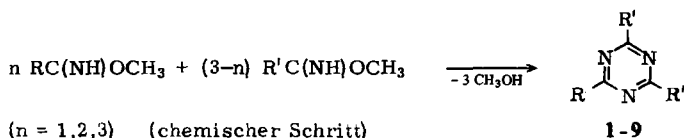
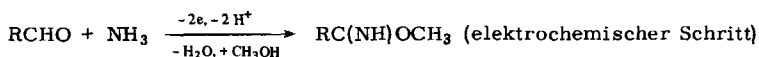
The electrochemical oxidation of acetaldehyde in methanol/ammonia yields 2,4,6-trimethyl-1,3,5-triazine (3) in at least 20% yield, whereas benzaldehyde gives only a 1% yield of the triphenyl derivative 4. No *s*-triazine (5) is obtained from formalin. In addition to the triazines 1–3 the mixed triazines 6–8 are obtained by electrolyzing an acetaldehyde/isobutyraldehyde mixture. The reason for the difference in the yields of the triazines from aldehydes is to be sought in the equilibrium concentration of the precursing amino-methoxy adduct $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{OCH}_3$.

Bei der Untersuchung des elektrochemischen Verhaltens von Isobutyraldehyd wurde beobachtet¹⁾, daß 2,4,6-Triisopropyl- und 2,4-Diisopropyl-1,3,5-triazin (1 und 2) durch anodische Oxidation des Aldehyds in einer ammoniakalischen Methanol-Lösung gebildet werden. Die elektroaktive Spezies ist das Aminomethoxy-Addukt des Aldehyds $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{NH}_2)\text{OCH}_3$. Der anodisch primär gebildete Imidsäure-methylester cyclisiert unter Methanolabspaltung bei den herrschenden Bedingungen spontan zu den 1,3,5-Triazinen.

Es war anzunehmen, daß auch andere Aldehyde zu dieser Umsetzung befähigt sein würden. Insbesondere die Tatsache, daß 2,4-Diisopropyl-1,3,5-triazin (2) bei der Kooxidation von Isobutyraldehyd und Methanol gebildet wurde, ließ vermuten, daß die Elektrooxidation von Aldehydgemischen zur Synthese von 1,3,5-Triazinen mit ungleichen Substituenten führen könnte. In diesem Zusammenhang war ferner zu klären, welchen Einfluß die Aldehydrestgruppe (R) auf die Triazin-Elektrosynthese ausübt.

¹⁾ III. Mittel.: B. F. Becker und H. P. Fritz, Chem. Ber. 108, 3292 (1975).

Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet:



	R	R'		R	R'
1	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₂ CH	6	(CH ₃) ₂ CH	CH ₃
2	H	(CH ₃) ₂ CH	7	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH
3	CH ₃	CH ₃	8	H	CH ₃ , (CH ₃) ₂ CH
4	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	9	H	C ₆ H ₅
5	H	H			

Die Elektrosynthese von symmetrisch substituierten 1,3,5-Triazinen

Um den Anwendungsbereich dieser Triazinsynthese zu prüfen, wurden Acetaldehyd, Benzaldehyd und Formaldehyd eingesetzt. Während sich Acetaldehyd ähnlich gut wie Isobutyraldehyd in das entsprechende Trialkyltriazin **3** überführen ließ (70% Stromausbeute bei 20% Stoffumsatz), war die Ausbeute an 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin (**4**) aus Benzaldehyd unter allen Bedingungen gering (etwa 1% Stoffumsatz nach dem Durchgang von 2 Stromäquivalenten pro mol Aldehyd).

Infolge eines im Vergleich zu den aliphatischen Aldehyden geringen Umsatzes des Benzaldehyds mit Ammoniak entsteht Benzylalkohol kathodisch aus dem freien Aldehyd²⁾. Die gebildete Menge Alkohol ist aber zu gering, um allein das Ausbleiben der Wasserstoffentwicklung durch kathodische Lösungsmittelzerersetzung¹⁾ zu verantworten.

Als weiteres, kathodisch aktives Substrat kommt die Azomethingruppe, z. B. in Hydrobenzamid [C₆H₅CH(N=CHC₆H₅)₂] und in Benzaldimin [C₆H₅CH=NH] in Betracht. Die dabei entstehenden Amine³⁾ sind neben freiem Benzaldehyd nicht beständig und kondensieren⁴⁾. Dementsprechend stellt ein dunkelbraunes Gemisch undefinierter, stickstoffhaltiger Kondensationsstoffe das Hauptelektrolyseprodukt dar. Aus Benzaldimin wird anodisch etwas Benzonitril gebildet^{3, 5)}.

Im Gegensatz zu Isobutyraldehyd ergab Formaldehyd, als Formalin (35 bis 40proz. wäbr. Lösung) dem Methanol/Ammoniak-Elektrolyten zugesetzt, nicht das erhoffte s-Triazin (**5**) bei der Elektrooxidation.

Die Elektrosynthese von 1,3,5-Triazinen mit ungleichen Substituenten

Die Elektrolyse eines Acetaldehyd/Isobutyraldehyd-Gemisches (Molverhältnis 1:2) in ammoniakalischem Methanol ergab ein Gemisch von 2,4,6-Trimethyl- (**3**), 2-Isopropyl-

²⁾ S. Wawzonek und A. Gunderson, J. Electrochem. Soc. **107**, 537 (1960).

³⁾ H. Strain, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 1558 (1927).

⁴⁾ A. Mason und G. Winder, J. Chem. Soc. **65**, 191 (1894).

⁵⁾ W. Brackman und P. J. Smit, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **82**, 757 (1963).

4,6-dimethyl- (6), 2,4-Diisopropyl-6-methyl- (7) und 2,4,6-Triisopropyl-1,3,5-triazin (1) im Molverhältnis 1.5 : 3 : 2 : 1. 6 und 7 wurden zur genaueren Bestimmung mittels präparativer Gaschromatographie isoliert.

Gaschromatographisch und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen wurden weiterhin 2-Isopropyl-4-methyl- (8) und 2,4-Diisopropyl-1,3,5-triazin (2), deren Molverhältnis zu 1 etwa 1 : 2 bzw. 1 : 1 betrug. Ein 2,4-Dimethyl-1,3,5-triazin konnte auf der verwendeten GC-Säule nicht identifiziert werden.

Gemischte Triazine mit sowohl Alkyl- wie Arylsubstituenten konnten durch die Elektrolyse eines Benzaldehyd/Isobutyraldehyd-Gemisches in ammoniakalischem Methanol nicht erzeugt werden. Lediglich das rein trialkyl-substituierte Triazin 1 wurde erhalten.

Mit Formamid als Formylierungsmittel im Sinn der Einführung einer =CH-Gruppe wurde im Benzaldehyd-Elektrolyten kein 2,4-Diphenyl-1,3,5-triazin (9) gebildet, ganz im Gegensatz zur Elektrolyse von Isobutyraldehyd mit Formamid, bei der gute Ausbeuten des Triazins 2 erzielt werden ¹⁾.

Formalin ist im Gegensatz zu Formamid kein geeignetes Formylierungsmittel für die elektrochemische Triazinsynthese, wie Versuche mit Isobutyraldehyd/Formalin-Gemischen zeigten. Nach der Elektrolyse konnte lediglich etwas trialkyl-substituiertes Triazin 1, aber kaum Diisopropyltriazin 2 nachgewiesen werden.

Diskussion

Ursache der unterschiedlichen Elektroaktivität der Aldehyde scheint ihre Neigung zur Bildung der primär erforderlichen Aminomethoxy-Addukte $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{OCH}_3$ ¹⁾ zu sein.

Die allgemeine Reaktivität der eingesetzten Aldehyde nimmt in der Reihenfolge Formaldehyd > Acetaldehyd > Isobutyraldehyd > Benzaldehyd ab ⁶⁾. Die Gleichgewichtskonstante der Diäthylacetal-Bildung hat für Acetaldehyd den Wert 0.0744, für Isobutyraldehyd 0.0355 und für Benzaldehyd 0.00163 ⁷⁾. Benzaldehyd unterscheidet sich hierin deutlich von den aliphatischen Aldehyden. Ähnlich dürften sich die Werte der Gleichgewichtskonstanten der Aldehyde für die Aminomethoxy-Adduktbildung verhalten.

Die größere Aktivität von Acetaldehyd gegenüber der von Isobutyraldehyd spiegelt sich in dem etwa gleich hohen Anteil an Methylsubstituenten im Gesamtriazin des gemischten Aldehydansatzes, obwohl nur die halbe Molmenge Acetaldehyd eingesetzt wurde; die Gleichgewichtskonstante der Diäthylacetalbildung ist beim Acetaldehyd etwa doppelt so groß wie bei Isobutyraldehyd.

Für die oben bereits angezeigte, geringe Neigung des Benzaldehyds, das Aminomethoxy-Addukt zu bilden, gibt es mehrere Hinweise. Indirekte Hinweise sind:

a) Das Fehlen einer deutlich erkennbaren Reaktion mit dem ammoniakalischen Elektrolyten.

b) Die starke Neigung des Benzaldehyds zur Eliminierung von bereits am Carbonylkohlenstoff addierten nucleophilen Gruppen, wie es das Auftreten von Hydrobenzamid und eventuell von Benzaldimin zeigt.

c) Die sehr geringe Triphenyltriazin-Bildung bei der Elektrolyse. Benzimid säuremethylester $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{NH})\text{OCH}_3]$ bzw. Benzamidin $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{NH})\text{NH}_2]$, die bei der

⁶⁾ Organikum, 8. Aufl., S. 363, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968.

⁷⁾ W. Hartung und H. Adkins, J. Amer. Chem. Soc. 49, 2517 (1927).

anodischen Oxidation des Aminomethoxy- bzw. Diamino-Derivats des Aldehyds entstehen sollten, würden zu Triphenyltriazin (4) cyclisieren^{8,9)}.

Die Trimerisierung von Benzimid säure-methylester (hergestellt aus Benzonitril und Methanol durch Einleiten von Chlorwasserstoff und Neutralisieren des isolierten Imidsäure-ester-hydrochlorids) beim Erwärmen wurde eigens verifiziert.

d) Das Ausbleiben der Bildung von Diphenyltriazin (9) bei der Elektrolyse in Gegenwart von Formamid. Sowohl Benzimid säure-methylester wie auch Benzamidin setzen sich bereits bei 30°C mit Formylierungsmitteln wie Formamid und Ameisensäureester zu 9 um¹⁰⁾. Keines der beiden Primär-Oxidationsprodukte wird also im Verlauf der Benzaldehyd-Elektrolyse gebildet.

Ein direkter Hinweis für die geringe Aminomethoxy-Adduktbildung ist aus dem ¹H-NMR-Spektrum der Benzaldehyd/Ammoniak/Methanol-Reaktionslösung zu entnehmen. Ein dem C₆H₅-CH(NH₂)OCH₃-Methinproton eventuell zuzuordnendes Singulett bei δ = 5.0 ppm ist intensitätsschwach (weniger als 5% der Gesamtmethin-H-Intensität). Das bei δ = 5.25 ppm erscheinende Dimethylacetal-Methin-Singulett ist größer (10% der Methin-H-Intensität). Benzaldehyd-dimethylacetal findet sich auch im Destillat des Endelektrolyten wieder. Am stärksten treten die Hydrobenzamid-Methin-H-Signale hervor (CH=N bei δ = 8.7 und N-CH-N bei δ = 6.0 ppm) mit etwa 65% der Gesamtintensität. Freier Benzaldehyd liegt zu etwa 5% vor. Verschiedene Kondensationsstufen zum Hydrobenzamid (CH=N bei δ = 8.55 und X-CH-Y bei δ = 5.5 ppm) machen die Restintensität aus. Benzaldimin ist kaum zu beobachten (CH=N bei δ = 8.3 ppm¹¹⁾).

Formaldehyd scheint im Gegensatz zu Benzaldehyd zu reaktiv zu sein, um s-Triazin (5) bei der Elektrolyse zu geben. Es wird durch Ammoniak schnell in das elektrochemisch inaktive Hexamethylentetramin übergeführt¹²⁾.

Ein weiterer Faktor für das Ausbleiben der s-Triazinbildung kann in der sehr hohen Hydrolyseempfindlichkeit des unsubstituierten 1,3,5-Triazins (5) gegenüber einem alkalischen Medium, wie es der Elektrolyt ist, liegen¹³⁾. Für diese Möglichkeit spricht die Entstehung von etwas Formamid bei der Formalin/Ammoniak-Elektrolyse sowie die Bildung der hydrolyse-beständigen dialkyl-substituierten Triazine 2 und 8 durch die Kooxidation von Methanol und aliphatischen Aldehyden.

Während Triaryl- und gemischte Alkyl-aryl-1,3,5-triazine bislang auf chemischem Weg leichter herzustellen waren als Tri- und Dialkyl-1,3,5-triazine (l. c.⁹⁾, S. 171), bietet die Elektrosynthese aus den Aldehyden gerade zu den letztgenannten Verbindungsgruppen einen bequemen Zugang und damit eine Ergänzung zu den bereits bekannten 1,3,5-Triazin-Synthesen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, und dem Rheinisch-Westfälischen Elektrizitätswerk AG, Essen, für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

⁸⁾ A. Pinner, Ber. Deut. Chem. Ges. 28, 2457 (1895).

⁹⁾ E. Smolin und L. Rapoport in The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Bd. 13, S. 157, Interscience Publ. Inc., New York 1959.

¹⁰⁾ H. Bredereck, F. Effenberger, A. Hofmann und M. Hajek, Angew. Chem. 75, 825 (1963); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 655 (1963).

¹¹⁾ K. Tori, M. Ohtsuru und T. Kubota, Bull. Chem. Soc. Japan 39, 1089 (1966).

¹²⁾ C. K. Mann und K. K. Barnes, Electrochemical Reactions in Non-Aqueous Systems, S. 269, Marcel Dekker, New York 1970.

¹³⁾ C. Grundmann und A. Kreuzberger, J. Amer. Chem. Soc. 76, 5646 (1954).

Experimenteller Teil

Die verwendeten Reagenzien waren alle von der Qualität „zur Synthese“ und wurden nicht weiter gereinigt. Spannungsquelle und Stromkonstanthalter: Philips PE 1512. Graphit-Elektroden: EK 82 der Fa. Sigri, Meitingen, 3,1 cm² Fläche. Platin-Elektroden: „chemisch rein“ der Fa. Degussa, 4 cm² Fläche. Präparativer Gaschromatograph: Hupe und Busch Modell APG 402, 2 m × 20 mm-Säule, 20% Silicongummi SE 30 auf Chromosorb P, 60/80 mesh. Analytischer Gaschromatograph: Perkin-Elmer 116 E, Säule 2 S 10.14 (2 m × 6.35 mm), 15% Siliconöl DC 200 auf Celite 545, 60/100 mesh. IR-Spektren: Beckman IR 10. ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 und EM 360. Alle chemischen Verschiebungen sind auf internes TMS (δ = 0) bezogen. Massenspektrometer: Atlas CH-4.

Die von anderer Seite weitgehend beschriebenen Verbindungen wurden mittels IR-, ¹H-NMR- und Massenspektroskopie identifiziert. Nachstehend wird vor allem die elektrochemische Reaktionsführung beschrieben.

1. *2,4,6-Trimethyl-1,3,5-triazin* (3): In eine Lösung von 1 g LiCl in 20 ml Methanol wurde NH₃ bis zur Sättigung eingeleitet. 10 ml Acetaldehyd (0.18 mol) wurden unter Kühlung zugetropft. Elektrolysiert wurde in einer ungeteilten Zelle bei 20°C an einer Graphit-Anode und einer dazu parallel angeordneten Platin-Kathode. Die Stromdichte betrug 150 mA · cm⁻². Nach dem Durchgang von 0.36 Faraday wurde Li₂CO₃¹⁾ vom hellbraunen Elektrolyten abfiltriert und 3 durch Destillation isoliert. 3 ist an seinem charakteristischen Geruch leicht zu erkennen¹⁴⁾. Der Destillationsvorlauf (55–65°C bei 760 Torr) enthielt neben Methanol und Wasser die Elektrolyse-Nebenprodukte Essigsäure-methylester, Ameisensäure-methylester und Acetonitril, identifiziert durch ihre IR- und ¹H-NMR-Spektren. 3 wurde zusammen mit Wasser bei 30°C/10 Torr abdestilliert. Im Destillationsrest befanden sich noch Paraldehyd, Acetamid und undefinierte Kondensationsprodukte. 3 wurde durch Trocknen seiner Ätherlösung mit Na₂SO₄ von Wasser befreit und bei 50°C Badtemp. i. Ölpumpenvak. sublimiert. Ausb. 5.34 g (24%). Schmp. 57°C (Lit.¹⁵⁾ 59°C). – IR (kapillar zwischen CaF₂-Fenstern): 2940, 2850 (CH), 1560, 1540 (C=N, ss), 1440, 1390 (C–CH₃) cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 2.50 ppm (s).



Das Massenspektrum wies eine höhermolekulare Verunreinigung (196) auf.

Sowohl die Strom- wie die Stoffausbeute, berechnet aus der Intensität des ¹H-NMR-Signals bei δ = 2.50 ppm relativ zu der Gesamt-C–CH₃-Intensität, betrug 30% nach dem Durchgang der theoret. erforderlichen 0.36 F.

2. *2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazin* (4): Zu einer Lösung von 3 g LiCl in 160 ml Methanol gab man 40 ml Benzaldehyd (0.4 mol) zu und sättigte mit NH₃. Elektrolysiert wurde sowohl an Platin wie an Graphit bei 15–30°C. Die Stromdichte betrug 50 mA · cm⁻². Die Lösung färbte sich innerhalb weniger Stunden über gelb nach dunkelbraun. Bis zu 50% des Aldehyds fielen zwischenzeitlich in Form von Hydrobenzamid (Schmp. 102°C, Lit.³⁾ 102°C) als flockiger Niederschlag an. Er löste sich jedoch wieder bis zum Elektrolyseabbruch nach dem Durchgang von 0.8 F. Der Elektrolyt wurde bei Raumtemp./10 Torr bis auf 60 ml eingeengt und das Konzentrat bei 10 Torr bis zu 180°C Badtemp. destilliert. Der Rückstand wurde in Methanol aufgenommen und der unlösliche Anteil bei 180°C Badtemp./0.1 Torr sublimiert. Rohsublimat 3.22 g (1%). 0.5 g der schwach gelben Nadeln wurden in 4 ml Toluol umkristallisiert. Umkrist. Produkt 0.41 g, Schmp. 228–230°C (Lit.³⁾ 231°C). – IR (KBr): 3060, 3040 (CH), 1600, 1590, 1570 (C=C), 1520 (C=N, ss), 1440, 1370, 1300, 1170, 1065, 1025, 840, 740, 680, 640 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆): CH δ = 7.35 ppm (m, 3H), CH 8.95 (m, 2H).

¹⁴⁾ C. Grundmann und G. Weisse, Chem. Ber. **84**, 684 (1951).

¹⁵⁾ T. Cairns, A. Larchar und B. McKusick, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5633 (1952).

Im Elektrolytdestillat befanden sich Benzonitril, Benzaldehyd, Benzaldehyd-dimethylacetal, Benzylalkohol und Benzoesäure-methylester im Verhältnis 1 : 1 : 1 : 0.5 : 0.1. Die Gesamtmenge betrug etwa 20% des eingesetzten Aldehyds. Die Identifizierung erfolgte durch GC-Vergleich mit Standardsubstanzen an Siliconöl bei 174 und 124°C, He-Trägergas mit 2.0 atü.

3. *Versuch zur Elektrosynthese von s-Triazin (5)*: 15 ml Formalin (35–40proz. wäßrige Lösung von Formaldehyd) wurden nach der Zugabe von 1 g LiCl in 35 ml ammoniak-gesättigtem Methanol an Graphit bei 20°C elektrolysiert. Die Stromdichte betrug 100 mA · cm⁻². Nach dem Durchgang von 0.5 F wurden Methanol und Wasser bei Raumtemp./0.1 Torr abdestilliert. Im Rückstand befanden sich 20 g Hexamethylentetramin (70% Ausb., sublimiert oberhalb von 250°C, Lit.¹⁶ 230°C/70 Torr) und ein wenig Formamid, das anhand seines IR- und ¹H-NMR-Spektrums identifiziert wurde (Amid-I 1700 cm⁻¹, CH δ = 8.1 ppm). Keinerlei Hinweis auf **5** konnte im IR- oder ¹H-NMR-Spektrum des Rückstands gefunden werden (sehr starke C=N-Bande bei 1550/1560 cm⁻¹¹⁷); CH δ = 9.25 ppm (CDCl₃), 9.18 (CCl₄)¹⁸).

4. *2-Isopropyl-4,6-dimethyl-1,3,5-triazin (6), 2,4-Diisopropyl-6-methyl-1,3,5-triazin (7) und 2-Isopropyl-4-methyl-1,3,5-triazin (8)*: 5 ml Acetaldehyd (0.09 mol) und 16 ml Isobutyraldehyd (0.18 mol) wurden nacheinander unter Kühlung zu 100 ml ammoniak-gesättigtem Methanol getropft. 2 g LiCl dienten als Leitsalz. Elektrolysiert wurde an Graphit-Elektroden bei 20°C und einer Stromdichte von 40 mA · cm⁻². Die Elektrolyse wurde nach dem Durchgang von 0.5 F beendet und die leichtflüchtigen Bestandteile bei Raumtemp./10 Torr bis auf 20 ml abgezogen. Die Triazine im Konzentrat wurden durch GC getrennt (Siliconöl, 175°C, He-Trägergas mit 2.0 atü). Nachgewiesen wurden die Triazine **1**, **2**, **3**, **6**, **7** und **8** in den ungefähren Molverhältnissen 1 : 1 : 1.5 : 3 : 2 : 0.5 und mit den relativen Retentionszeiten 12.2, 6.5, 2.5, 4.6, 7.8 und 3.6 min, bezogen auf Luft. Die Gesamttriazin-Stromausbeute betrug etwa 40%. Das Haupt-Nebenprodukt war 2-Hydroxy-2-methylpropionaldehyd-dimethylacetal¹⁹.

Die Verbindungen **1** und **2** wurden bereits in l. c.¹⁾ charakterisiert. PGC konnte zur Isolierung der zwei gemischten Triazine **6** und **7** herangezogen werden. Eingesetzt wurde das bei 0.1 Torr von 30–55°C siedende Destillat des Elektrolytkonzentrats. Die Retentionszeiten in min an Silicongummi (150°C, N₂-Trägergas mit 1.0 atü) betragen 5 (**3**), 6 (**8**), 10 (**6**), 15 (**2**), 17 (**7**) und 26 (**1**).

8 konnte nicht vollständig von **3** getrennt werden. Etwa 0.1 g der Verbindungen **6** und **7** wurden aufgefangen.

6 fällt als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 180°C/760 Torr, Schmp. 10–12°C, an. – IR (kapillar zwischen CaF₂-Fenstern): 2980, 2940, 2920, 2880 (CH), 1540 (C=N, ss), 1470, 1460, 1395, 1370, 1360 (C–CH₃, C(CH₃)₂), 1170 cm⁻¹. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 1.30 ppm (d, J = 7 Hz, 6H), CH₂ 2.50 (s, 6H), CH 3.00 (sept., J = 7 Hz, 1H).

C₈H₁₃N₃ (151.1) Ber. C 63.53 H 8.67 N 27.80

Gef. C 63.37 H 8.70 N 27.71 Mol.-Masse 151 (MS)

7 fällt als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 195–200°C/760 Torr an. – IR (kapillar zwischen CaF₂-Fenstern): identisch mit **6**. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 1.30 ppm (d, J = 7 Hz, 12H), CH₂ 2.50 (s, 3H), CH 3.00 (sept., J = 7 Hz, 2H).

C₁₀H₁₇N₃ (179.1) Ber. C 66.99 H 9.56 N 23.45

Gef. C 66.80 H 9.53 N 23.39 Mol.-Masse 179 (MS)

Das stets nur erhaltene Gemisch von **8** mit **3** liefert farblose Kristalle, Schmp. 30–32°C. – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH₃ δ = 1.30 ppm (d, J = 7 Hz, 6H), CH₂ 2.50 (s), CH 3.00 (sept., J = 7 Hz,

¹⁶) Chemiker-Kalender, S. 270, Springer-Verlag, Berlin 1966.

¹⁷) J. Lancaster und N. Colthup, J. Chem. Phys. **22**, 1149 (1954).

¹⁸) T. Batterham, NMR Spectra of Simple Heterocycles, S. 123, Wiley, New York 1973.

¹⁹) B. F. Becker und H. P. Fritz, Z. Naturforsch., im Druck.

1 H), CH 9.00 (s, 1 H) (Lit.¹⁾ 2,4-Diisopropyl-1,3,5-triazin: ¹H-NMR ([D₆]Aceton): CH δ = 9.05 ppm (s); Lit.^{1b)} 2,4-Dimethyl-1,3,5-triazin: ¹H-NMR (CCl₄): CH δ = 8.80 ppm (s), CH₃ 2.54 (s).

5. *Versuch zur Synthese von gemischten Alkyl-aryl-1,3,5-triazinen*: 30 ml Isobutyraldehyd (0.33 mol) und 30 ml Benzaldehyd (0.3 mol) wurden zu 125 ml ammoniak-gesättigtem Methanol gegeben. 4 g LiCl waren als Leitsalz zugegen. Elektrolysiert wurde bei 25–30°C und einer Stromdichte von 50 mA · cm⁻² an Platin-Elektroden bis zum Durchgang von 1.2 F. Im IR-Spektrum des Elektrolytkonzentrats war aber die für 1,3,5-Triazine charakteristische C=N-Bande um 1520–1550 cm⁻¹ nicht zu beobachten. Im Ätherextrakt des Konzentrats war etwas **1** nachzuweisen. Elektrolyt-Zersetzung und Ammoniak-Oxidation waren hauptsächlich für den Stromverbrauch verantwortlich (Gasentwicklung an der Anode).

6. *Versuch zur Synthese von 2,4-Diphenyl-1,3,5-triazin (9)*: 20 ml Benzaldehyd (0.2 mol), 20 ml Formamid (0.4 mol) und 2 g LiCl wurden in 40 ml Methanol mit Ammoniak gesättigt. Elektrolysiert wurde an Graphit-Elektroden bei 20–25°C und einer Stromdichte von 70 mA · cm⁻². Nach dem Durchgang von 0.8 F wurde das Lösungsmittel bei 10 Torr/Raumtemp. abgezogen und das dunkelbraune Konzentrat bei 40–100°C/10 Torr destilliert. Im Destillat befand sich zusätzlich zu den unter 2. beschriebenen Benzaldehydderivaten der Formimidsäure-methylester. Weder im IR-Spektrum des Destillats noch in dem des Rückstands traten Triazin-C=N-Banden um 1520–1550 cm⁻¹ auf. Eventuell entstandenes **9** wäre im Destillationsrückstand enthalten gewesen (Lit.¹⁰) Schmp. 85–87°C). Die Elektrolyse ergab hauptsächlich Lösungsmittelzersetzung und Ammoniak-Oxidation.

7. *Versuch zur Synthese von 2,4-Diisopropyl-1,3,5-triazin (2) mit Formalin*: 50 ml Isobutyraldehyd (0.55 mol), 40 ml Formalin (etwa 0.5 mol Formaldehyd) und 2 g LiCl wurden in 100 ml Methanol mit Ammoniak gesättigt. Elektrolysiert wurde an Platin-Elektroden bei 20°C und einer Stromdichte von 35 mA · cm⁻². Nach dem Durchgang von 0.9 F wurde das Lösungsmittel bei Raumtemp./10 Torr abgezogen. Das Konzentrat wurde bei 0.1 Torr bis auf eine Badtemp. von 150°C erhitzt. Im geringen Destillat (5 ml) befand sich nur wenig **1** und noch weniger der gesuchten Verbindung **2**. Hauptbestandteil des Rückstands war Hexamethylentetramin.