

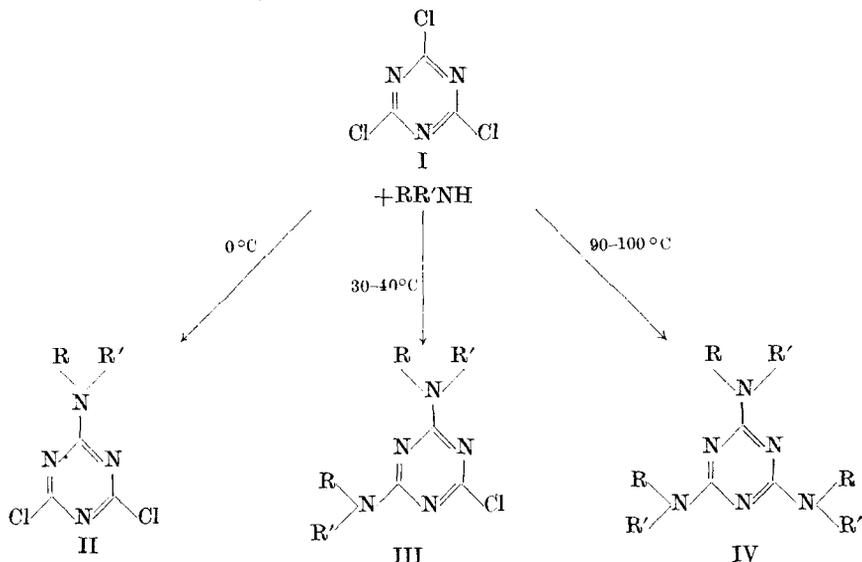
β -Vinoxyäthylamino-1.3.5-triazine. I

VON MANFRED OERTEL

Inhaltsübersicht

Es werden Umsetzungen von Cyanurchlorid mit Aminoäthylvinyläther beschrieben. Die erhaltenen Substanzen werden hydrolysiert und mit Reaktionsprodukten aus Cyanurchlorid und Aminoäthylalkohol verglichen.

Vom Cyanurchlorid sind eine große Anzahl Derivate durch stufenweise Substitution der Choratome möglich¹⁾. Mit primären und sekundären Aminen entstehen Monoalkylamino-dichlor-, Dialkylamino-monochlor- und Trialkylamino-1.3.5-triazine.



Infolge der großen Reaktionsfreudigkeit sind die Monoalkylamino-dichlor-1.3.5-triazine (II) schwerer zugänglich, während die Derivate der Strukturen III und IV glatt erhalten werden^{2) 3)}.

¹⁾ E. M. SMOLIN and L. RAPOPORT, „S-Triazines and Derivatives“, New York 1959.

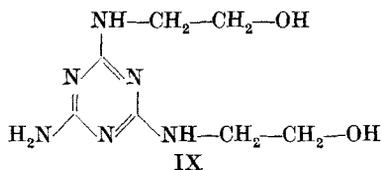
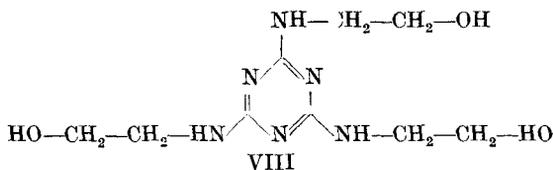
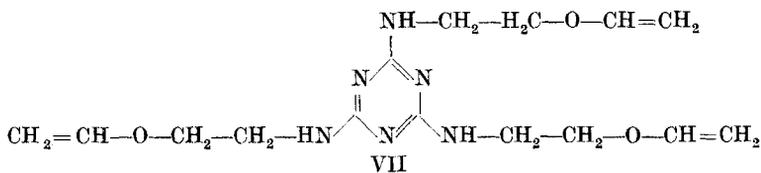
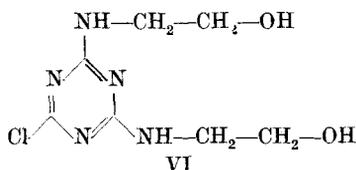
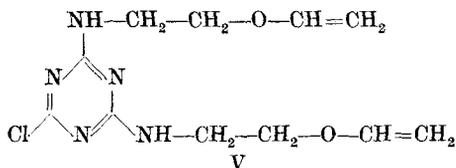
²⁾ J. T. TURSTON, I. R. DUDLEY, D. W. KAISER, I. HECHENBLEIKNER, F. C. SCHAEFER u. D. HOLM-HANSEN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2981 (1951).

³⁾ D. W. KAISER, J. T. THURSTON, J. R. DUDLEY, F. C. SCHAEFER, I. HECHENBLEIKNER u. D. HOLM-HANSEN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2984 (1951).

Setzt man Cyanurchlorid mit Aminoäthylvinyläther um, so entstehen β -Vinoxyäthylamino-1.3.5-triazine in guter Ausbeute.

Ein 2.4-Dichlor-6- $[\beta$ -vinoxyäthylamino-]-1.3.5-triazin konnte noch nicht eindeutig identifiziert werden. (Über diese Untersuchungen wird an späterer Stelle berichtet.)

Das 2-Chlor-4.6-di- $[\beta$ -vinoxyäthylamino-]-1.3.5-triazin (V) spaltet bereits langsam an der Luft, leichter beim Kochen mit chlorwasserstoffhaltigem wäßrigen Dioxan, Acetaldehyd ab und geht in ein 2-Chlor-4.6-di- $[\beta$ -oxyäthylamino-]-1.3.5-triazin (VI) über, das auch direkt aus Cyanurchlorid und Aminoäthylalkohol bei 35° erhalten werden kann. Bei 130° im Bombenrohr läßt sich in VI das Chloratom durch eine Aminogruppe ersetzen, wobei ein 2-Amino-4.6-di- $[\beta$ -oxyäthylamino-]-1.3.5-triazin (IX) entsteht, während Aminoäthylalkohol bereits bei 100 °C zu VIII reagiert.



Das in siedendem Dioxan aus Cyanurchlorid und Aminoäthylvinyläther zugängige 2.4.6-Tri- $[\beta$ -vinoxäthylamino]-1.3.5-triazin (VII) geht bei der Hydrolyse mit verdünnten Mineralsäuren in das von Mitarbeitern der American Cyanamid Co. aus Aminoäthylalkohol und Cyanurchlorid³⁾ bzw. Triphenylcyanurat⁴⁾ erhaltene 2.4.6-Tri $[\beta$ -oxyäthylamino]-1.3.5-triazin (VIII) über.

Die β -Äthylol VI und VII konnten durch Vinylierung mit Acetylen nicht wieder in die Vinoxverbindung überführt werden. Die Triazine V und VII lassen sich mit Methacrylaten, Styrol und Vinylacetat copolymerisieren, wobei Polymerisate mit verbessertem Temperaturverhalten entstehen⁵⁾.

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte sind mit dem Mikro-Heiztisch nach BOETIUS gemessen worden.

1. Aminoäthylvinyläther(6)

330 g Aminoäthylalkohol werden mit 16,6 g Kaliumhydroxyd an einer Kolonne erhitzt, bis die Kolonnenkopftemperatur 170° beträgt und sämtliches Wasser abdestilliert ist. Die Kontaktlösung wird mit 600 ml absolutem Benzol vermischt und in einen 2-l-VA-Autoklav mit magnetischer Rührung gefüllt. Durch mehrmaliges Spülen mit reinem Stickstoff wird der Sauerstoff aus dem Autoklav völlig verdrängt. Anschließend wird auf 120–130° erhitzt und solange Acetylen von 15–18 at aufgepreßt, bis keine Druckabnahme mehr erfolgt. Das Benzol wird unter Normaldruck abdestilliert und der Rückstand schnell im Vakuum übergetrieben. Das Destillat wird unter Normaldruck rektifiziert und zuletzt über Natrium abdestilliert. Kp. 117–119°. Farblose, aminisch riechende Flüssigkeit.

Ausbeute: 145 g (30,8 % d. Theorie).

2. 2-Chlor-4,6-di- $[\beta$ -vinoxäthylamino]-1.3.5-triazin

12 g Aminoäthylvinyläther werden mit 15,6 g Kaliumkarbonat und 50 ml Äther versetzt und unter Rühren zum Sieden gebracht. Anschließend läßt man die Lösung von 9,4 g Cyanurchlorid in 160 ml Äther langsam eintropfen und rührt bei Siedetemperatur noch zwei Stunden. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther und Wasser gründlich gewaschen und aus einem Dioxan-Wassergemisch unter Aktivkohle-Zusatz umkristallisiert.

F. 186°, Ausbeute: 14,0 g (96,2% der Theorie).

$C_{11}H_{16}N_5O_2Cl$ (185,7) ber.: C 45,96% gef.: C 46,1 %
 H 5,63% H 5,85%
 N 24,43% N 24,35%
 Cl 12,40% Cl 12,13%.

3. 2.4.6-Tri- $[\beta$ -vinoxäthylamino]-1.3.5-triazin

18 g Aminoäthylvinyläther und 23,3 g Kaliumkarbonat werden mit 50 ml Dioxan unter Rühren zum Sieden erhitzt und langsam eine Lösung von 9,4 g Cyanurchlorid in

⁴⁾ J. T. THURSTON, F. C. SCHAEFER, J. R. DUDLEY, u. D. HOLM-HANSEN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2994 (1951).

⁵⁾ WP 39c/70843.

50 ml Dioxan zugetropft. Nach einem halbstündigen Kochen wird vom Ungelösten abgesaugt, mit Dioxan gewaschen und die vereinten Filtrate im Vakuum eingengt. Es hinterbleibt ein brauner, öliger Rückstand, der beim Verreiben mit Pentan kristallin erstarrt. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol unter Aktivkohle-Zusatz erhält man ein farbloses Kristallinat. F. 79 °C.

Ausbeute: 11,1 g (62,9% der Theorie).

$C_{15}H_{18}N_6O_3$ (336,4)	ber.:	C 53,55%	gef.:	C 53,81%
		H 7,19%		H 7,10%
		N 24,98%		N 25,12%

4. 2-Chlor-4.6-di- $[\beta$ -oxyäthylamino-]-1.3.5-triazin

a) 10 g Aminoäthylalkohol werden mit 15,6 g Kaliumkarbonat und 50 ml Äther in der Siedehitze mit einer Lösung von 9,4 g Cyanurchlorid in 160 ml Äther tropfenweise versetzt. Nach der Aufarbeitung erhält man aus Wasser umkristallisierbare Nadeln, die bei 180–190° sublimieren und bei F. 201–202° schmelzen.

Ausbeute: 7,1 g (56,6% der Theorie).

b) 5,5 g 2-Chlor-4.6-di- $[\beta$ -vinoxyäthylamino-]-1.3.5-triazin werden in 25 ml Dioxan und 1 ml Wasser gelöst und nach Versetzen mit 5 Tropfen konz. Salzsäure zwei Stunden am Rückfluß gekocht. Die anfangs in Lösung gegangene Substanz scheidet sich bald als Öl aus. Das Lösungsmittel wird im Vakuum eingengt und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. F. 201 °C. Die Substanz zeigt in der Mischung mit der unter 4a) erhaltenen Substanz keine Schmelzpunktsdepression.

Ausbeute: 4,2 g (93,5% der Theorie).

$C_7H_{12}N_5O_2Cl$ (233,7)	ber.:	C 35,98%	gef.:	C 35,69%
		H 5,18%		H 4,96%
		N 29,97%		N 29,81%
		Cl 15,20%		Cl 15,12%

5. 2.4.6-Tri- $[\beta$ -oxyäthylamino-]-1.3.5-triazin

a) 3,5 g 2.4.6-Tri- $[\beta$ -vinoxyäthylamino-]-1.3.5-triazin werden in 25 ml Dioxan und 1 ml Wasser gelöst. Nach Zugabe von 5 Tropfen konz. Salzsäure wird bis zur Beendigung der Acetaldehydentwicklung am Rückfluß erhitzt. Beim Einengen hinterbleibt ein hellgelbes Öl, das nur geringe Kristallisationseignung zeigt. Es wird in Butanol gelöst und eingempft. F. 100 °C.

Ausbeute: 2,2 g (82,1 der Theorie).

$C_9H_{18}N_6O_3$ (258,3)	ber.:	C 41,85%	gef.:	C 41,65%
		H 7,03%		H 6,85%
		N 32,54%		N 32,18%

b) 4,6 g Chlor-4.6-di- $[\beta$ -oxyäthylamino-]-1.3.5-triazin werden in 25 ml Dioxan gelöst, mit 2 g Kaliumkarbonat und 1,5 g Aminoäthylalkohol versetzt und 5 Stunden am Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird abgesaugt und das Filtrat eingengt. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl, das in Butanol gelöst wird und nach dem Animpfen kristallisiert. F. 101 °C.

Ausbeute: 3,9 g (76,7% d. Theorie).

$C_6H_{18}N_6O_3$ (258,3)	ber.:	C 41,85%	gef.:	C 41,71%
		H 7,03%		H 6,90%
		N 32,54%		N 32,23%

c) 5 g Triphenylcyanurat (F. 242 °C) und 2,6 g Aminoäthylalkohol werden 6 Stunden im Ölbad auf 200° erhitzt. Das gebildete Phenol wird im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand aus Butanol umkristallisiert.

F. 100 °C.

Ausbeute: 1,8 g (49,8% der Theorie).

6. 2-Amino-4.6-di-[β -oxyäthylamino-]-1.3.5-triazin

5 g 2-Chlor-4.6.-di-[β -oxyäthylamino-]-1.3.5-triazin werden in 150 ml konz. Ammoniaklösung gelöst und 5 Stunden im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird im Vakuum eingeengt und mehrmals aus Methanol umkristallisiert. F. 159-160°C. Ausbeute: 2,3 g (50,0g% der Theorie)

$C_7H_{14}N_6O_2$ (214,2)	ber.:	C 39,24%	gef.:	C 39,08%
		H 6,59%		H 6,41%
		N 39,23%		N 39,35%

Für die Mitarbeit bei den Experimenten möchte ich Frau HANNELORE NEUMANN und Herrn ALBRECHT HENTZE danken.

Lutherstadt Wittenberg Piesteritz, Abt. Forschung und Entwicklung des VEB Stickstoffwerk Piesteritz.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Juni 1961.