

Über kernsubstituierte 2,4-Diamino-triazine-(1,3,5).

Von

Kurt Rehnelt.

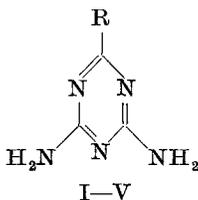
Aus dem Laboratorium des Klebstoffwerkes der Fa. Henkel & Cie. G. m. b. H.,
Düsseldorf.

Mit 1 Abbildung.

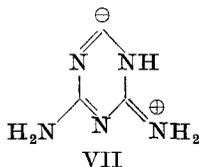
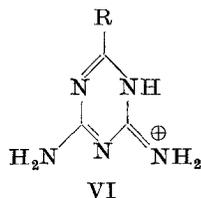
(Eingelangt am 12. Juni 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Juni 1953.)

Es wurden kernsubstituierte 2,4-Diamino-triazine-(1,3,5) hergestellt. Die Substanzen gaben mit Thymolsulfonsäuren und Oxalsäure charakteristisch kristallisierende Salze. Die Unterschiede in den Titrationskurven einiger Triazine erklären sich durch die Annahme spezifischer mesomerer Formen.

Zur Charakteristik der 4,6-Diamino-2-*x*-triazine-(1,3,5) eignen sich wegen ihres guten Kristallisationsvermögens neben den Oxalaten auch die Salze der 2-Brom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzolsulfonsäure-(6) und der 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzolsulfonsäure-(6). Sie fallen aus wäßriger Lösung bei den untersuchten Triazinen (I, II, III, V und IV) in großen Nadeln oder Platten an, welche jedoch besonders im sauren Bereich — ebenso wie die Alkalisalze¹ — thermolabil sind.



- | | |
|-----|--|
| I | R = —H |
| II | R = —CH ₂ · CH ₂ · CH ₃ |
| III | R = —CH ₂ · (CH ₂) ₃ · CH ₃ |
| IV | R = —C ₆ H ₅ |
| V | R = —NH ₂ |



¹ A. Claus und E. Krause, J. prakt. Chem. (2) 43, 344 (1891).

² M. Nencki, Ber. dtsh. chem. Ges. 7, 776, 1584 (1874); 9, 228, 232,

Die über das R-acyl-biguanid² (R = Alkyl- oder Arylrest) dargestellten 1,3,5-Triazine bilden wahrscheinlich in den Salzen mit den Säuren Protonenaddukte der Formel $[(C_3H_4N_5R)H]^+$ (VI) analog dem Melamin³.

Hierher gehören auch die Argentonitrataddukte der Triazine⁴, die in gleicher Schreibweise dann $[(C_3H_4N_5R)Ag]^+ NO_3^-$ und $[(C_3H_4N_5R)Ag_2]^{++}$

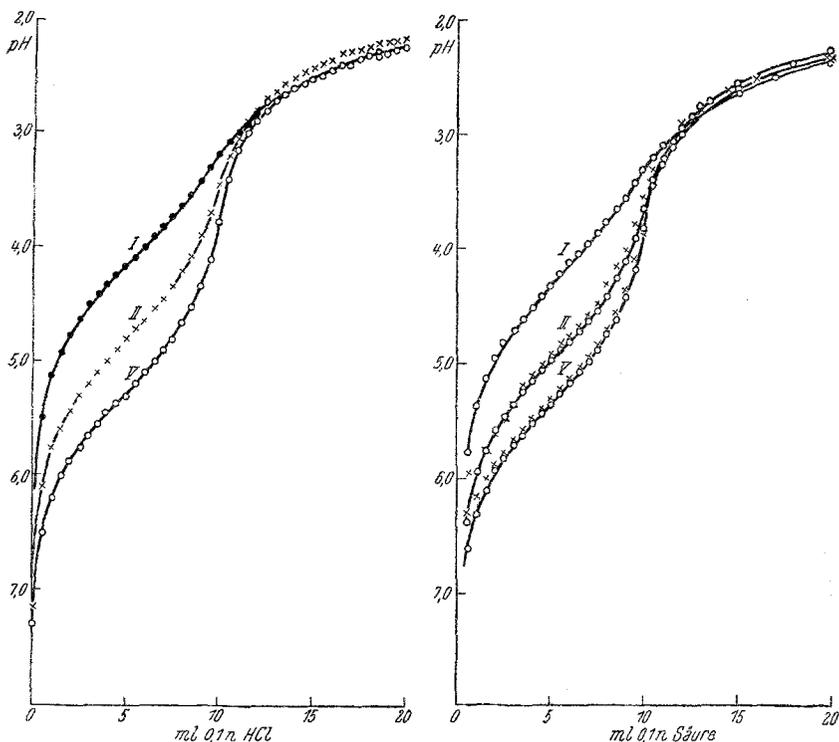


Abb. 1 a.

Abb. 1 b.

0,01 m Lösungen der Triazine I, II und V.

Meßpunkte in Abb. 1 b: o = Thymolsulfonsäure, x = Bromthymolsulfonsäure.

$2 NO_3^-$ zu formulieren sind. Die Addukte mit Phenyltriazin⁵ kann man als Komplexe der Form $[Ag(az)_2]NO_3$ auffassen (az = Triazin).

244 (1876). — E. Bandrowski, *ibid.* 9, 240 (1876). — W. Weith, *ibid.* 9, 458 (1876). — C. Haaf, *J. prakt. Chem.* (2) 43, 75 (1891). — E. Bamberger und W. Dieckmann, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 25, 534 (1892).

³ H. P. Wohnsiedler, *Ind. Eng. Chem.* 44, 2680 (1952). — G. W. Wheland, *Theory of Resonance*, New York (1944).

⁴ C. Zimmermann, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 7, 289 (1874). — J. Liebig, *Ann. Chem.* 10, 23 (1834).

⁵ Ch. Grundmann, H. Ulrich und A. Kreuzberger, *Chem. Ber.* 86, 181 (1953).

Die geringe Basizität des 2,4-Diamino-triazins-(1,3,5) gegenüber II ist möglicherweise auf eine größere Beweglichkeit des am Kern stehenden Protons zurückzuführen, welche zu besonderen ionischen Resonanzformen wie VII führen kann. Eine derartige Wanderung ist bei den alkylierten Produkten nicht anzunehmen, da der Alkylrest hier als geschlossenes Gebilde betrachtet werden muß und nicht die Eintauchfähigkeiten eines Protons besitzt. Die Basizitätsunterschiede werden an Hand nachfolgender Titrationskurven deutlich sichtbar.

Von den Sesquioxalaten⁶ konnten die höheren Glieder der Reihe (Propyl- und Pentyl-derivate) mit 4 Mol Kristallwasser gefaßt werden. Tabelle I gibt eine Zusammenstellung der dargestellten Salze. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nach einmaliger Kristallisation bestimmt worden. Die Stellung der Sulfogruppe wurde durch Oxydation überprüft (vgl. exper. Teil).

Tabelle I.

Base Nr.	o-Bromthymol-p-sulfonate	Schmp. °C	Kristallform
I	$C_3H_5N_5$, $C_{10}H_{13}O_4BrS + 1 H_2O$.	247	Prismen und sechseckige dicke Platten.
II	$C_6H_{11}N_5$, $C_{10}H_{13}O_4BrS + 1/2 H_2O$	206—207	Prismen, rosettenartig gruppiert, auch dicke Platten.
III	$C_8H_{15}N_5$, $C_{10}H_{13}O_4BrS$	214,5—215	Nadeln, zu Büscheln vereinigt.
Oxalate			
I	$3 C_3H_5N_5$, $2 C_2H_2O_4$		Kristalliner Niederschlag.
II	$2 C_6H_{11}N_5$, $3 C_2H_2O_4 + 4 H_2O$..		Rautenförmige Blättchen.
III	$2 C_8H_{15}N_5$, $3 C_2H_2O_4 + 4 H_2O$..	136/153	Rautenförmige Blättchen.
Thymol-p-sulfonat			
IV	$C_9H_9N_5$, $C_{10}H_{14}O_4S$	226—230	Prismen, zu Rosetten vereinigt.

Versuche einer Acylierung des Biguanids und Ringschluß zum entsprechenden Triazin mit Pelargonsäure² und Laurinsäure sowie mit Terephthalsäure schlugen bei 230° fehl. Mit Capronsäure resultierte ein 2-Pentyl-4,6-diamino-triazin-(1,3,5) mit normaler Kette, dessen Schmp.

⁶ A. Ostrogovich, Chem. Zbl. 1905 II, 1358.

nach mehrmaliger Reinigung scharf bei 174° lag. Es kristallisiert in dendritisch verwachsenen Oktaedern. Früher dargestellte Isoderivate zeigten ein ähnliches Verhalten².

Experimenteller Teil.

(Alle Schmelzpunkte im Heizmikroskop.)

1. *4,6-Diamino-2-x-triazine-(1,3,5)*: Die Darstellung erfolgte nach *Nencki*². Zur Reinigung der aus dem salzsauren Auszug der Schmelze mit Natronlauge gefällten Basen wurden diese in die Hydrochloride übergeführt und so aus Äthanol mehrmals umgelöst. Es erwies sich als zweckmäßig, die bei der Acylierung des Biguanids (bei 230°) noch disponiblen Fettsäuren nachträglich mit 1/2 Mol Guanidinkarbonat umzusetzen. Die Reaktionen werden von einer 4,6-Diamino-2-oxy-triazin-(1,3,5)-Bildung stark überlagert (vgl. Ausbeuten). Die für das n-Pentyl-diamino-triazin (III) benützte Capronsäure hatte einen Sdp._{14,3} von 101 bis 103,5°.

Tabelle 2.

Base Nr.	Formel	Ausbeute %	Schmp. °C	Mikroanalysen			Kristallform
				C	H	N	
I ²	C ₃ H ₅ N ₅ (111,11)	zirka 50		ber. 32,43	4,51	63,06	Nadeln
				gef. 32,68	4,34	62,72	
II ²	C ₆ H ₁₁ N ₅ (153,19)	13,2		ber. 47,05	7,18	45,77	rechteckige Blättchen
				gef. 47,22	7,15	45,35	
III	C ₈ H ₁₅ N ₅ (181,25)	11	174	ber. 53,01	8,34	38,64	Oktaeder
				gef. 53,04	8,23	38,39	
IV ⁷	C ₉ H ₉ N ₅ (187,2)	11,5	225	ber. 57,74	4,85	37,41	Prismen
				gef. 57,44	5,00	37,25	

2. *2-Brom-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzolsulfonsäure-(6)-Salze*: Darstellung aus dem Bariumsalz (2c), welches über nachfolgende Zwischenprodukte (2a, 2b) erhalten wurde:

2a. *Barium-thymol-p-sulfonat*: Sulfonierung bei 90°. Prismen und Platten.

C₂₀H₂₆O₈S₂Ba + 4 H₂O (667,95). Ber. C 35,96, H 5,13, S 9,60, Ba 20,56.
Gef. C 35,95, H 5,05, S 9,30, Ba 20,64.

2b. *Kalium-o-bromthymol-p-sulfonat*⁸. Aus Kaliumacetatlösung lange, farblose Nadeln.

C₁₀H₁₂O₄BrSK + 1 1/2 H₂O (374,30). Ber. C 32,09, H 4,04, Br 21,35, K 10,45.
Gef. C 32,49, H 4,39, Br 20,85, K 10,63.

2c. *Barium-o-bromthymol-p-sulfonat*¹. Aus 2a in 74%iger Ausbeute. Lange, seidig glänzende Nadeln.

⁷ A. Ostrogovich, Chem. Zbl. 1911 II, 1120. — K. Rackmann, Ann. Chem. 376, 181 (1910).

⁸ A. Engelhardt und P. Latschinow, Chem. Zbl. 1871, 547.

Tabelle 3.

Base Nr.	Bromthymolsulfonate	Mikroanalysen					
		C	H	O	N	Br	S
I	C ₁₃ H ₂₀ O ₅ N ₅ BrS (438,31)	ber. 35,62	4,60		15,98		
		gef. 36,01	4,63		15,35		
II	C ₃₂ H ₅₀ O ₉ N ₁₀ Br ₂ S ₂ (942,76)	ber. 40,77	5,35		14,86	16,95	6,80
		gef. 40,87	5,37		14,53	16,43	6,84
III	C ₁₈ H ₂₈ O ₄ N ₅ BrS (490,42)	ber. 44,08	5,75		14,28	16,30	6,54
		gef. 44,37	5,90		14,15	16,70	6,87
V	C ₁₃ H ₂₃ O ₆ N ₆ BrS (471,35)	ber.		20,37		16,96	6,80
		gef.		20,05		16,62	6,96
	Oxalate					Oxalsäure (gravimetrisch)	
I	C ₁₃ H ₁₉ O ₈ N ₁₅ (513,41)	ber.				35,07	
		gef.				35,06	
II	C ₁₈ H ₃₆ O ₁₆ N ₁₀ (648,54)	ber. 33,34	5,59	39,47	21,60		
		gef. 33,19	5,21	39,15	21,76		
III	C ₂₂ H ₄₄ O ₁₆ N ₁₀ (704,65)	ber. 37,50	6,29		19,88		
		gef. 38,26	6,17		19,81		
	Thymolsulfonat					S	
IV	C ₁₉ H ₂₃ O ₄ N ₅ S (417,47)	ber. 54,66	5,55		16,78	7,68	
		gef. 54,33	5,54		16,54	7,75	

C₂₀H₂₄O₈Br₂S₂Ba (753,71). Ber. C 31,87, H 3,21, Br 21,21, Ba 18,22.
Gef. C 31,26, H 3,45, Br 21,31, Ba 17,76.

Durch Oxydation der Salze mit Chrom(VI)-oxyd resultierte 3-Brom-2-methyl-5-isopropyl-benzochinon-(1,4)¹. Dünne, dottergelbe Blättchen, Schmp. 46° (Kapillare) oder orangefarbene Prismen aus Ligroin⁹.
C₁₀H₁₁O₂Br (243,11).

Ber. C 49,40, H 4,56, O 13,16, Br 32,87.
Gef. C 49,13, 49,36, H 4,86, 4,74, O 13,10, 13,38, Br 33,18.

3. *Sesquioxalate*: Sie werden in überschüssiger Oxalsäure erhalten. Die Beleganalysen gibt Tabelle 3.

4. *3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzolsulfonat-(6) von IV*: Aus 2a mit dem Sulfat von IV.

4a. *Sulfat des 2-Phenyl-4,6-diamino-triazins-(1,3,5)*. Bildet aus verd. Schwefelsäure strahlig angeordnete Säulen.
2 C₉H₅N₅, H₂SO₄ + 3 H₂O (526,53).

Ber. C 41,06, H 4,98, N 26,61, S 6,09, H₂O 10,27.
Gef. C 41,23, H 4,94, N 26,61, S 6,12, H₂O 10,31.

⁹ F. Kehrman, Ber. dtsch. chem. Ges. 22, 3264 (1889). — F. Kehrman und O. Krüger, Ann. Chem. 310, 100 (1900).