

Heterocyclen, 48. Mitt.:

Synthesen von substituierten 1,3,5-Triazinen und über eine neuartige Synthese substituierter *s*-Triazol[4,3-*a*]1,3,5-triazine

Von

M. Jelenc, J. Kobe, B. Stanovnik und M. Tišler

Aus dem Laboratorium für organische Chemie der Universität Ljubljana

(Eingegangen am 28. September 1966)

Durch stufenweisen Austausch von Chloratomen im 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin wurden verschiedene unsymmetrisch substituierte Derivate des 1,3,5-Triazins synthetisiert. Von einigen Hydrazinotriazinen ausgehend gelang die Synthese von substituierten *s*-Triazol[4,3-*a*]-1,3,5-triazinen.

By a successive replacement of the chlorine atoms in 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine it was possible to synthesize different unsymmetrically substituted derivatives of 1,3,5-triazine. Some hydrazino triazines were used as starting material for the synthesis of substituted *s*-triazolo[4,3-*a*]-1,3,5-triazines.

Wegen der besonders guten Austauschmöglichkeiten der Chloratome in 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin (Cyanurchlorid) wurde diese Verbindung weitgehend als Ausgangssubstanz für verschiedene, meistens symmetrisch substituierte 1,3,5-Triazine benutzt¹. In einer vorgehenden Mitteilung² befaßten wir uns mit der Reaktivität dieser Verbindung gegenüber verschiedenen, Thioamidgruppen enthaltenden, heterocyclischen Verbindungen. In Zusammenhang mit der Synthese verschiedener Polyazaheterocyclen³⁻⁵ schien es uns interessant, einige unsymmetrisch substituierte

¹ E. M. Smolin und L. Rapoport, *s*-Triazines and Derivatives, New York, 1959, S. 53.

² A. Pollak, B. Stanovnik und M. Tišler, *Canad. J. Chem.* **44**, 829 (1966).

³ A. Pollak und M. Tišler, *Tetrahedron* [London] **22**, 2073 (1966).

⁴ B. Stanovnik und M. Tišler, *Tetrahedron Letters* **1966**, 2403.

⁵ B. Stanovnik und M. Tišler, *Tetrahedron* [London], im Druck.

1,3,5-Triazine zu synthetisieren, die als Ausgangssubstanzen für die Bildung kondensierter Systeme dienen können. Andererseits schienen besonders wünschenswert Triazine mit Methoxy- oder Methylthio-Gruppen, da bekanntlich diese Gruppen relativ leicht austauschbar sind⁶⁻⁸.

Als Ausgangssubstanzen dienten uns 2,4-Dichlor-6-methoxy-1,3,5-triazin (**1**) und 2-Chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin, die man aus 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin je nach den Reaktionsbedingungen herstellen kann. Eine entscheidende Rolle spielt dabei die Reaktionstemperatur, da von dieser die Zahl der eingeführten Methoxygruppen abhängt^{9, 10}. Die Überprüfung von verschiedenen Verfahren zur Herstellung von **1** zeigte uns, daß man diese Verbindung mit Vorteil nach einem in einem Patent beschriebenen Verfahren¹¹ herstellen kann. Durch Reaktion mit primären und sekundären Aminen haben wir eines der beiden Chloratome durch eine substituierte Aminogruppe (Methylamino-, *n*-Butylamino-, Dimethylamino-, Piperidino-, Morpholinogruppe) ersetzt (**2**, **5**) und dann das letzte Chloratom weiter ausgetauscht. So wurden Mercapto-¹² und substituierte Mercaptogruppen (**3**) sowie Hydrazinreste (**4**) in den Triazinring eingeführt.

Besonders interessant schien die Bereitung verschiedener substituierter Monohydrazinotriazine, da solche Verbindungen unseres Wissens bisher kaum untersucht waren. 2,4-Dimethoxy-6-hydrazino-1,3,5-triazin wurde zwar schon von *D'Alelio* und *Mallavarapu*¹³ beschrieben, jedoch haben wir gefunden, daß diese Verbindung auch nach einem modifizierten Verfahren gewonnen werden kann. Bei der Umsetzung von 2-Chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin mit Hydrazinhydrat haben wir festgestellt, daß man unter bestimmten Reaktionsbedingungen statt der erwarteten Hydrazin-Verbindung (**6**, R = OCH₃, R₁ = R₂ = H) ein bis-Triazinylhydrazin (**7**) in relativ guter Ausbeute erhalten kann. Endlich sei erwähnt, daß bei den von uns verwendeten, relativ milden Reaktionsbedingungen,

⁶ *H. Bretschneider* und *W. Klötzer*, Mh. Chem. **87**, 120 (1956).

⁷ *J. T. Thurston*, *F. C. Schaefer*, *J. R. Dudley* und *D. Holm-Hansen*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2992 (1951).

⁸ *J. R. Dudley*, *J. T. Thurston*, *F. C. Schaefer*, *C. J. Hull*, *D. Holm-Hansen* und *P. Adams*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2999 (1951).

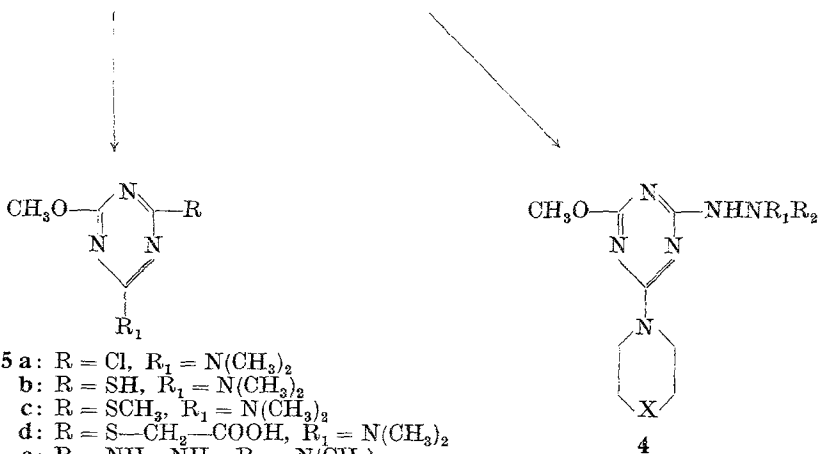
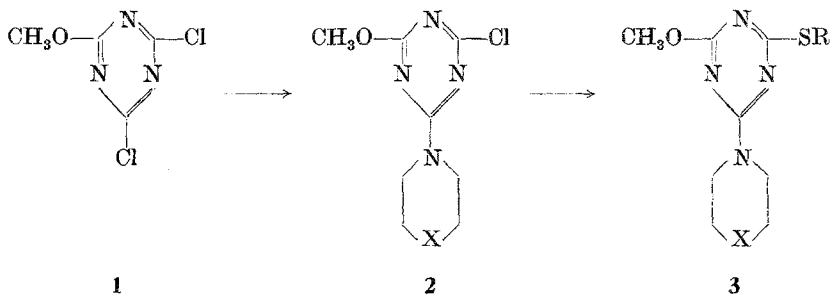
⁹ *J. R. Dudley*, *J. T. Thurston*, *F. C. Schaefer*, *D. Holm-Hansen*, *C. J. Hull* und *P. Adams*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2986 (1951).

¹⁰ *K. Matsu*, *K. Hagiwara* und *A. Hayaki*, Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi **18**, 97 (1960); Chem. Abstr. **54**, 8843 (1960).

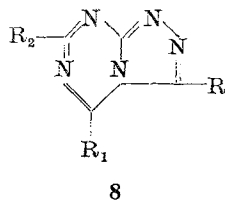
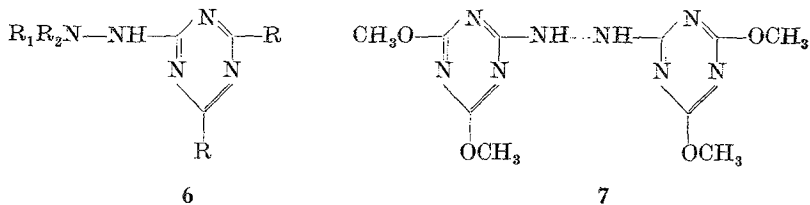
¹¹ Tschech. Pat. 109 264; Chem. Abstr. **60**, 10 700 (1964).

¹² Einfachheitshalber werden alle schwefelhaltigen Triazine als Mercaptotriazine bezeichnet, obwohl sie als cyclische Thioamide betrachtet werden müssen. Untersuchungen über die Struktur solcher Triazine werden in einer späteren Veröffentlichung beschrieben.

¹³ *G. F. D'Alelio* und *L. X. Mallavarapu*, Makromolek. Chemie **37**, 25 (1960).



- 5 a: R = Cl, R₁ = N(CH₃)₂
 b: R = SH, R₁ = N(CH₃)₂
 c: R = SCH₃, R₁ = N(CH₃)₂
 d: R = S-CH₂-COOH, R₁ = N(CH₃)₂
 e: R = NH-NH₂, R₁ = N(CH₃)₂
 f: R = NH-N = CHC₆H₅, R₁ = N(CH₃)₂
 g: R = NH-N = CHCH₃, R₁ = N(CH₃)₂
 h: R = NH-NH-CS-NHC₆H₅, R₁ = N(CH₃)₂
 i: R = NH-NH-CS-NHC₆H₄Cl(p), R₁ = N(CH₃)₂
 j: R = Cl, R₁ = NHC₄H₉(n)
 k: R = Cl, R₁ = NHCH₃



Isomerisationen der Methylgruppen, die bei verschiedenen Methoxy.¹⁴⁻¹⁶ und Methylthio-1,3,5-triazinen¹⁷ beobachtet worden waren, nicht in Betracht kommen.

Weiter wurden Versuche durchgeführt, welche die Bildung von *s*-Triazolo[4,3-*a*]-1,3,5-triazinen (8) ermöglichten. Dieses Ringsystem ist zwar schon bekannt, jedoch wurden die entsprechenden Verbindungen aus Amino-*s*-triazol und Dicyandiamid¹⁸ oder aus Dicyandiamid und Hydrazinhydrat¹⁹ dargestellt. Wir haben einige Benzyliden-Derivate der entsprechenden Hydrazinotriazine (6, R = OCH₃ oder Morpholinorest, R₁=R₂=CHC₆H₅) der oxydierenden Cyclisierung mittels Bleitetraacetat oder Brom unterworfen, wobei die entsprechenden substituierten *s*-Triazolo[4,3-*a*]-1,3,5-triazine (8) erhalten wurden. Dieselbe Reaktion wurde auch mit den analogen Äthyliden-Derivaten durchgeführt, jedoch konnten aus dem Reaktionsgemisch die bicyclischen Verbindungen nicht analysenrein erhalten werden.

Experimenteller Teil

Sämtliche Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroschmelzpunktapparat nach Kofler bestimmt und sind korrigiert. Die UV-Spektren wurden auf einem Beckman Model DU Spektrophotometer aufgenommen.

Ausgangsmaterialien: Die Darstellung von 2-Chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin erfolgte nach dem von Dudley⁹ beschriebenen Verfahren, und auch die Synthese von 2,4-Dichlor-6-methoxy-1,3,5-triazin wurde auf die bereits beschriebene Weise¹¹ durchgeführt.

1. 2-Chlor-6-methoxy-4-morpholino-1,3,5-triazin (2, X = O)

Zu 200 ml Eiswasser wurde unter Rühren eine Lösung von 18 g 2,4-Dichlor-6-methoxy-1,3,5-triazin (1) in möglichst wenig warmem Aceton zuge tropft. Die entstandene Suspension wurde mit einer Kältemischung aus Eis und Salz gekühlt und die Temperatur unter 0° gehalten. Nachher wurden 4,2 g Na₂CO₃ zugefügt und am Ende noch 9 ml Morpholin zuge tropft. Die Temperatur soll 5° nicht überschreiten. Die Suspension wurde noch 1,5—2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Um eine größere Schaumbildung bei der CO₂-Entwicklung zu vermeiden, setzt man in die Suspension vorzugsweise eine kleine Menge von Silicon-Antischaum zu. Zur Reinigung wurde das erhaltene Produkt in 5proz. NaOH gelöst, filtriert und mit 5proz. HCl gefällt und nachher noch aus Äthanol—Wasser (1 : 1) umkristallisiert. Schmp. 111—112°; Ausb. 77% d. Th.

C₈H₁₁ClN₄O₂. Ber. C 41,67, H 4,81, N 24,30.

Gef. C 41,95, H 4,88, N 24,25.

¹⁴ A. Piskala und J. Gut, Coll. Czechosl. Chem. Commun. **29**, 2794 (1964).

¹⁵ F. C. Schaefer, J. R. Dudley und J. T. Thurston, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2996 (1951).

¹⁶ Ref. 1, S. 70.

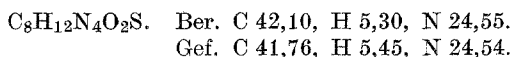
¹⁷ L. Paoloni und M. L. Tosato, J. Chem. Soc. [London] **C 1966**, 909.

¹⁸ US.-Pat. 2 473 797; Chem. Abstr. **43**, 7975 (1949).

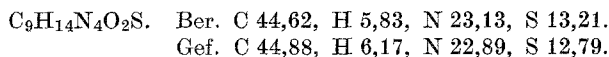
¹⁹ V. A. Titkov und I. D. Pletnev, J. obsch. Khim. **33**, 1355 (1963).

2. *2-Mercapto-6-methoxy-4-morpholino-1,3,5-triazin* (**3**, R = H, X = O)

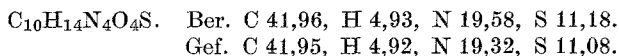
In eine Lösung von 1,1 g KOH in 25 ml Äthanol wurde H₂S bis zur neutralen Reaktion eingeleitet. Die erhaltene Lösung wurde zu 2,3 g **2** (X = O) in einer möglichst geringen Menge heißen Acetons gelöst, zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 Min. auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt, die ausgeschiedenen Salze abfiltriert, in etwas Wasser gelöst und mit HCl angesäuert. Zur Reinigung wurde das ausgefallene Produkt in gesätt. Na₂CO₃-Lösung gelöst und mit Eisessig ausgefällt. Nach Umkristallisieren aus Äthanol wurde die Verbindung analysenrein erhalten. Ausb. 73% d. Th., Schmp. 235 bis 240°; bei ungefähr 190° findet eine Umwandlung statt.

3. *6-Methoxy-2-methylmercapto-4-morpholino-1,3,5-triazin* (**3**, R = CH₃, X = O)

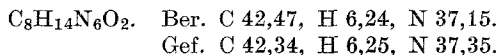
Durch Methylierung des Natriumsalzes der obigen Verbindung **3** (R = H, X = O) mit Methyljodid in der üblichen Weise in 78% Ausb. erhalten. Aus *n*-Hexan umkristallisiert, Schmp. 89—91°.

4. *6-Methoxy-4-morpholino-1,3,5-triazinyl-2-(S-mercaptoessigsäure)* (**3**, R = CH₂COOH, X = O)

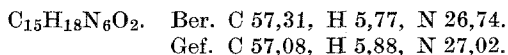
Zu einer Lösung von 2,3 g **2** (X = O) in 5 ml heißem Äthanol wurde eine mit 10proz. NaOH bis zu pH 8 eingestellte Lösung von 1,15 g Thioglykolsäure in 1 ml Wasser zugefügt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade 30 Min. bis zum Sieden erhitzt und die noch heiße Lösung mit HCl bis zu pH 3 angesäuert. Nach Abkühlen wurden die Kristalle abfiltriert und zuerst aus Äthanol und Wasser (1 : 1) und danach aus Äthylacetat und *n*-Hexan (2 : 1) umkristallisiert. Schmp. 163—164°; Ausb. 69% d. Th.

5. *2-Hydrazino-6-methoxy-4-morpholino-1,3,5-triazin* (**4**, R₁ = R₂ = H, X = O)

Zu 12,5 g 80proz. Hydrazinhydrat wurde eine Lösung von 23 g **2** (X = O) in heißem Äthanol zugetropft. Das Gemisch wurde 1,5 Stdn. zum Sieden erhitzt, im Vak. bis zum festen Rückstand eingedampft und mit etwas Wasser versetzt, um das Hydrazinchlorid zu lösen. Nach Abfiltrieren wurde das getrocknete Rohprodukt aus Äthanol und Wasser (1 : 1) umkristallisiert; Schmp. 181—183°, Ausb. 65% d. Th.



Bei der Umsetzung einer äthanol. Lösung der erhaltenen Hydrazino-Verbindung mit Benzaldehyd bildet sich das entsprechende *Benzyliden-Derivat* **4** (R₁ + R₂ = >CHC₆H₅, X = O). Aus Äthylacetat und *n*-Hexan (1 : 1) umkristallisiert, schmilzt diese Verbindung bei 233—235°.



UV-Spektrum (Äthanol): 230 und 306 $m\mu$, ϵ 30 000 bzw. 35 900.

Ähnlich wurde auch die Äthyliden-Verbindung (**4**, $R_1R_2 = =CHCH_3$, $X = O$) bereitet. Nach Umkristallisieren aus Äthylacetat und *n*-Hexan (1 : 1) wurden farblose Kristalle vom Schmp. 194—195° erhalten.

$C_{10}H_{16}N_6O_2$. Ber. C 47,61, H 6,39, N 33,32.
Gef. C 47,93, H 6,72, N 33,62.

6. 2-Chlor-6-methoxy-4-piperidino-1,3,5-triazin (**2**, $X = CH_2$)

Eine aus 18 g **1** und der zum Auflösen erforderlichen Menge heißen Acetons bereitete Lösung wurde unter Rühren in 200 ml Eiswasser eingemischt. Zu der so erhaltenen Suspension ließ man 11 g Piperidin zutropfen, dann wurden 4,3 g Na_2CO_3 zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde bei 10—15° während 2 Stdn. gerührt und das erhaltene Produkt aus Äthanol und Wasser (1 : 1) umkristallisiert; Schmp. 123—124°, Ausb. 71% d. Th.

$C_9H_{13}ClN_4O$. Ber. C 47,26, H 5,73, N 24,50.
Gef. C 47,00, H 6,02, N 24,73.

7. 2-Mercapto-6-methoxy-4-piperidino-1,3,5-triazin (**3**, $R = H$, $X = CH_2$)

a) 2,3 g **2** ($X = CH_2$), 0,8 g Thioharnstoff und 30 ml Äthanol wurden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt; nach Zusatz von 1,2 g gepulverten NaOH wurde das Erhitzen noch 30 Min. fortgesetzt. Nach Abkühlen neutralisierte man mit 4*n*-HCl, der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Kristallisation erfolgte aus Äthanol; die analysenreine Verbindung hatte Schmp. 235—237° (bei 160° findet eine Umwandlung statt). Ausb. 52% d. Th.

$C_9H_{14}N_4OS$. Ber. C 47,78, H 6,24, N 24,77.
Gef. C 47,73, H 6,35, N 24,59.

b) Dieselbe Verbindung erhält man auch folgendermaßen. In eine äthanol. Lösung von KOH (2,2 g in 50 ml) leitet man H_2S ungefähr 30 Min. ein. Die so erhaltene KHS-Lösung wurde zusammen mit einer heißen äthanol. Lösung von 4,6 g **2** ($X = CH_2$) während 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren wurde der Rückstand in 50 ml Wasser gelöst und mit HCl angesäuert. Dabei fiel das Rohprodukt aus, welches nach Auflösen in einer gesätt. Na_2CO_3 -Lösung, Ausfällen mit HCl und Umkristallisieren aus Äthanol rein erhalten wurde. Schmp. 232—235°; der Mischschmp. mit dem nach Verfahren a) hergestellten Produkt zeigte keine Depression. Ausb. 68%.

8. 6-Methoxy-2-methylmercapto-4-piperidino-1,3,5-triazin (**3**, $R = CH_3$, $X = CH_2$)

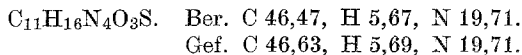
Analog der Verbindung **3** ($R = CH_3$, $X = O$) dargestellt. Aus *n*-Hexan umkristallisiert, Schmp. 156—158°.

$C_{10}H_{16}N_4OS$. Ber. C 49,99, H 6,71, N 23,32.
Gef. C 50,29, H 6,95, N 23,12.

9. 6-Methoxy-4-piperidino-1,3,5-triazinyl-2-(*S*-mercaptoessigsäure) (**3**, $R = CH_2COOH$, $X = CH_2$)

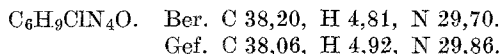
In einer methanol. Natriummethylatlösung (aus 0,1 g Na und 3 ml absol. Methanol) wurden 0,45 g **3** ($R = H$, $X = CH_2$) gelöst, die Lösung zum Sieden gebracht und 0,2 g Chloressigsäure eingetragen. Nach 15 Min. Erhitzen unter

Rückfluß wurde der erhaltene Niederschlag in 15—20 ml Wasser gelöst und das Rohprodukt nach Ansäuern mit HCl bis pH 5—6 ausgefällt. Umkristallisation erfolgte aus Äthylacetat und *n*-Hexan (2 : 1), danach aus Äthanol und Wasser (1 : 1); Schmp. 150—152°. Ausb. 67% d. Th.



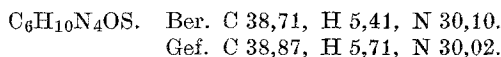
10. *2-Chlor-4-dimethylamino-6-methoxy-1,3,5-triazin (5a)*

Eine mit Eis gekühlte Lösung von 18 g **1** in 100 ml Aceton wurde mit 16,2 g Dimethylamin-Hydrochlorid versetzt; die Temperatur wurde dabei unter 0° gehalten. In das gerührte Reaktionsgemisch wurde eine eisgekühlte wäßrige Lösung von 8 g NaOH langsam zugetropft und nach 1 Stde. das ausgefallene Produkt abfiltriert. Nach Kristallisation aus *n*-Hexan erhält man die reine Verbindung vom Schmp. 155° (Lit.²⁰ gibt Schmp. 155° an). Ausb. 89%.



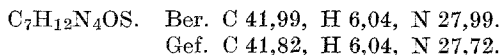
11. *4-Dimethylamino-2-mercapto-6-methoxy-1,3,5-triazin (5b)*

Zu einer Lösung von 3,8 g **5a** in 20 ml Äthanol wurde eine frisch bereitete äthanol. KSH-Lösung (aus 2,2 g KOH in 50 ml Äthanol und H₂S) zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht, das Lösungsmittel im Vak. abdestilliert und der Rückstand in 50 ml Wasser gelöst. Nach Neutralisation mit HCl wurde das rohe Produkt erhalten, welches durch Auflösen in einer gesätt. Na₂CO₃-Lösung und Wiederausfällen mit Eisessig teilweise gereinigt wurde. Endlich wurde noch aus Äthanol umkristallisiert; die analysenreine Verbindung hatte Schmp. 235—240° (bei 185° findet eine Umwandlung statt). Ausb. 82% d. Th.



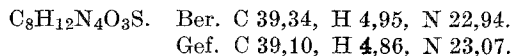
12. *4-Dimethylamino-6-methoxy-2-methylthio-1,3,5-triazin (5c)*

5b wurde wie üblich mit MeJ behandelt und das erhaltene Produkt durch Kristallisation aus *n*-Hexan gereinigt; Schmp. 95—96°. Ausb. 72% d. Th.



13. *4-Dimethylamino-6-methoxy-1,3,5-triazinyl-2-(S-mercaptopessigsäure) (5d)*

a) Analog der Verbindung **3** (R = CH₂COOH, X = O) aus 1,9 g **5a** und 1,15 g Thioglykolsäure dargestellt. Aus Äthanol und Wasser (1 : 1) umkristallisiert, Schmp. 182—184° (sublimiert). Ausb. 68% d. Th.



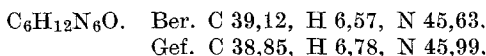
b) In einer methanol. Natriummethylatlösung (aus 0,12 g Na und 3 ml wasserfr. Methanol) wurden 0,47 g **5b** gelöst und die Lösung zum Sieden gebracht. Nach Zusatz von 0,26 g Chloressigsäure wurde das Reaktionsgemisch 15 Min. unter Rückfluß erhitzt, der abgetrennte Niederschlag in 15 ml Wasser

²⁰ W. Klötzer, Mh. Chem. **93**, 1055 (1962).

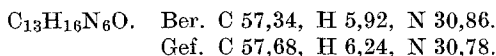
gelöst und die Lösung mit HCl bis zu pH 5—6 angesäuert. Das ausgefallene Produkt wurde durch Umkristallisieren aus Äthanol und Wasser (1:1) gereinigt, Schmp. 182—184° (sublimiert). Ausb. 77% d. Th. Mischschmp. mit der nach dem Verfahren a) hergestellten Verbindung **5d** zeigte keine Depression.

14. *4-Dimethylamino-2-hydrazino-6-methoxy-1,3,5-triazin (5e)*

Eine Lösung von Hydrazinhydrat in 10 ml Äthanol wurde zum Sieden gebracht und eine Lösung von 5,7 g **5a** in 25 ml Äthanol zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1,5 Stdn. zum Sieden erhitzt, die Lösung im Vak. bis zum festen Rückstand eingedampft und das beigemengte Hydrazinchlorid durch Auflösen in 5 ml Eiswasser und Filtration entfernt. Der getrocknete Rückstand wurde aus Äthylacetat und *n*-Hexan (5:1) umkristallisiert. Schmp. 129—130°. Ausb. 73% d. Th.

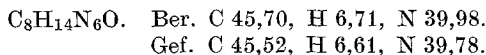


Das *Benzyliden-Derivat* **5f** wurde auf die übliche Weise dargestellt. Schmp. 200—203° (aus Äthanol).



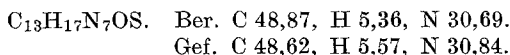
UV-Spektrum (Äthanol): 227 und 304 m μ , ϵ 28 550 und 35 000.

Das *Äthyliden-Derivat* **5g** wurde analog bereitet. Schmp. 169—170° (aus Äthylacetat und *n*-Hexan, 1:1).



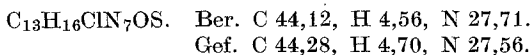
15. *4-Dimethylamino-6-methoxy-2-(4'-phenylthiosemicarbazido)-1,3,5-triazin (5h)*

0,37 g der Verbindung **5e** wurden in 10 ml Äthanol bei 60° gelöst und mit 0,27 g Phenylisothiocyanat versetzt. Nach Stehenlassen und langsamem Abkühlen schieden sich die Kristalle des Produktes ab. Nach Umkristallisation aus Äthanol Schmp. 192°; Ausb. 70% d. Th.



16. *4-Dimethylamino-6-methoxy-2-(4'[p-chlorphenyl]thiosemicarbazido)-1,3,5-triazin (5i)*

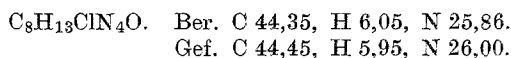
Analog der obigen Verbindung dargestellt. Schmp. 178—180° (aus Äthanol) Ausb. 76% d. Th.



17. *4-Butylamino-2-chlor-6-methoxy-1,3,5-triazin (5j)*

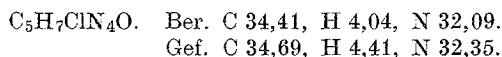
Eine Lösung von 1,8 g **1** in 10 ml Aceton wurde unter Rühren in 20 ml Eiswasser eingerührt und die entstandene Suspension mit einer Kältemischung aus Eis und Salz auf ungefähr 0° gekühlt. In die Suspension wurde dann 0,9 g *n*-Butylamin zugetropft und darauf noch 3,2 ml einer 10proz. NaOH-Lösung

eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde dann innerhalb 2 Stdn. ohne Kühlung gerührt und das ausgeschiedene Produkt abfiltriert. Die Reinigung erfolgte durch Auflösen in 5proz. NaOH, Filtration und Ausfällen mit 5proz. HCl. Für die Analyse wurde die Substanz noch aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 48—50°. Ausb. 1,29 g (56% d. Th.).



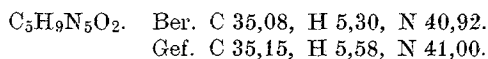
18. *2-Chlor-6-methoxy-4-methylamino-1,3,5-triazin (5k)*

Eine Suspension von **1** wurde auf dieselbe Weise, wie im obigen Verfahren beschrieben, bereitet. Dazu läßt man 1,3 ml einer 25proz. Methylaminlösung zutropfen und fügt dann noch 0,45 g Na_2CO_3 zu. Nach 2 Stdn. Rühren bei Zimmertemp. wurde das Rohprodukt abgetrennt und durch Auflösen in 5proz. NaOH und Ausfällen mit 5proz. HCl gereinigt. Darauf folgte noch Kristallisation aus *n*-Hexan und Benzol (1 : 1), Schmp. 160—162°. Ausb. 0,9 g (52% d. Th.).

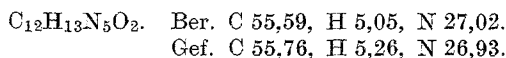


19. *2,4-Dimethoxy-6-hydrazino-1,3,5-triazin (6, R = OCH₃, R₁ = R₂ = H)*

In eine siedende Lösung von 18 g 80proz. Hydrazinhydrat in 200 ml Methanol wurden 19,5 g 2-Chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin portionsweise eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. zum Sieden erhitzt, die Lösung im Vak. eingedampft und aus dem Rückstand das beigemengte Hydrazinchlorid durch Auflösen in einer kleinen Menge kaltem Wasser und Filtration abgetrennt. Das zurückgebliebene Produkt wurde aus Methanol umkristallisiert; Schmp. 146—148° (Lit.¹³ gibt Schmp. 146—148° an). Ausb. 72% d. Th.



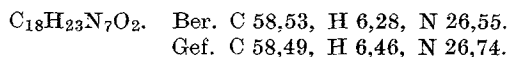
Die entsprechende *Benzyliden-Verbindung* (**6**, R = OCH₃, R₁R₂ = CHC₆H₅) wurde auf die übliche Weise dargestellt. Aus Toluol und N,N-Dimethylformamid (1 : 1) umkristallisiert, Schmp. 230—232° (Lit.¹³ gibt Schmp. 231—232° an).



UV-Spektrum (Äthanol): 300 m μ , ϵ 30 600.

20. *Benzyliden-Derivat von 2,4-Dimorpholino-6-hydrazino-1,3,5-triazin (6, R = morpholino, R₁ + R₂ = >CHC₆H₅)*

Die Verbindung wurde aus 2,4-Dimorpholino-6-hydrazino-1,3,5-triazin²¹ und Benzaldehyd bereitet. Schmp. 222—223° (aus Äthanol und Wasser, 2 : 1).

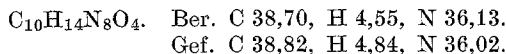


UV-Spektrum (Äthanol): 228 und 308 m μ , ϵ 45 500 bzw. 33 750.

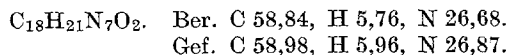
²¹ Französ. Pat. 1 343 927; Chem. Abstr. **60**, 8047 (1964).

21. *N,N'*-bis-[2,4-Dimethoxy-1,3,5-triazinyl-(6)]-hydrazin (7)

Eine heiße filtrierte Lösung von 2,7 g 2-Chlor-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin in 10 ml Aceton wurde mit 2,3 g 80proz. Hydrazinhydrat + 10 ml Wasser versetzt. Die Lösung wurde auf 60—70° während 2 Std. erhitzt und darauf im Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand wurde mit Eis gekühlt und erstarrte bald zu einer kristallinen Masse. Aus Methanol Schmp. 225—228° Ausb. 53% d. Th.

22. 3-Phenyl-5,7-dimorpholino-s-triazolo[4,3-a]-1,3,5-triazin
(8, R = C₆H₅, R₁ = R₂ = Morpholino)

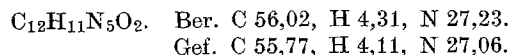
Zu einer Lösung von 0,55 g **6** (R = Morpholino, R₁R₂ = =CHC₆H₅) in 5 ml Eisessig gibt man 0,7 g Pb(OAc)₄ zu und läßt das Reaktionsgemisch 30 Min. bei Zimmertemp. stehen. Nach Zusatz von 20 ml Wasser und Neutralisation mit Na₂CO₃ trennt man das ausgeschiedene Produkt ab und kristallisiert aus Äthylacetat; Schmp. 238—240°. Ausb. 38% d. Th.



UV-Spektrum (Äthanol): 264 m μ , ϵ 29 050.

23. 3-Phenyl-5,7-dimethoxy-s-triazolo[4,3-a]-1,3,5-triazin
(8, R = C₆H₅, R₁ = R₂ = OCH₃)

3,12 g der Verbindung **6** (R = OCH₃, R₁R₂ = =CHC₆H₅) wurden in 12 ml Eisessig gelöst und 3 g wasserfr. NaOAc und 0,68 ml Brom zugegeben. Die Suspension wurde bei Zimmertemp. 30 Min. stehengelassen, bis zum trockenem Rückstand eingedampft und mit einer gesätt. wäbr. Na₂CO₃-Lösung neutralisiert. Das rohe Produkt wurde aus Äthylacetat umkristallisiert; Schmp. 138—140°. Ausb. 27% d. Th.



UV-Spektrum (Äthanol): 250 m μ , ϵ 21 450.