

- [6] *A. Jacot-Guillarmod, R. Tabacchi & J. Porret*, *Helv.* **53**, 1491 (1970).  
 [7] *R. Tabacchi, K. S. Boustany & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* **53**, 1971 (1970).  
 [8] *U. Giannini & U. Zucchini*, *Chem. Commun.* 940 (1968); *U. Zucchini, E. Albizzati & U. Giannini*, *J. Organomet. Chem.* **26**, 357 (1971).  
 [9] *R. Tabacchi & A. Jacot-Guillarmod*, *Chimia* **25**, 326 (1971).  
 [10] *D. F. Herman & W. K. Nelson*, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3877, 3882 (1953).  
 [11] *A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* **40**, 1639 (1957); *S. Siegel & W. Young*, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 3237 (1951).  
 [12] *H. Gilman & J. E. Kirby*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 352 (1932); *P. R. Dustin & J. R. Johnson*, *ibid.* **54**, 655 (1932).  
 [13] *H. Gilman, E. A. Zollner & J. B. Dickey*, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 1576 (1926).  
 [14] *G. J. Dubsy & A. Jacot-Guillarmod*, *Helv.* **52**, 1735 (1969).  
 [15] *P. R. Austin & J. R. Johnson*, *J. Amer. chem. Soc.* **54**, 647 (1932).

### 153. Die Synthese von asymmetrisch substituierten o-Hydroxyphenyl-s-triazinen

von **H. Brunetti\*** und **C. E. Lüthi\*\***

Forschungslaboratorien der Divisionen Kunststoffe und Additive\* bzw. Farbstoffe\*\*  
der CIBA-GEIGY AG, Basel

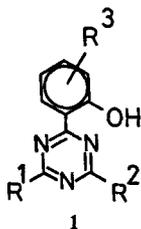
Herrn Prof. Dr. *Erich Ziegler*, Universität Graz, zum 60. Geburtstag gewidmet

(15. III. 72)

*Summary.* Mono- and bis-(2-hydroxyphenyl)-s-triazines **4**, **14**, **18**, **22**, **28**, **29** can be prepared by a) reaction of salicylic acid esters **2** with amidines **3**; b) reaction of 4*H*-1,3-benzoxazin-4-ones **10** with amidines **3**; and c) *Friedel-Crafts*-reaction of chloro-*s*-triazines **26**, **27** with resorcinol **24**.

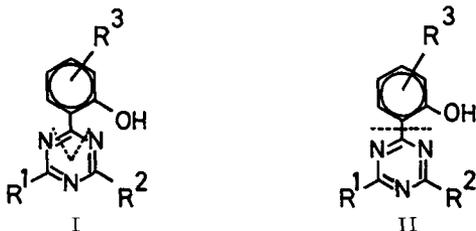
In case b) the path of reaction is determined by the character of substituent R<sup>4</sup> in **10**. Scope and limitations of these reactions and accessibility of starting materials are discussed.

**Einleitung.** – *o*-Hydroxyphenyl-*s*-triazine **1** zeigen breite und intensive Absorptionsbanden bei 300–400 nm und eignen sich deshalb als Lichtschutzmittel für technische Hochpolymere [1] [2].

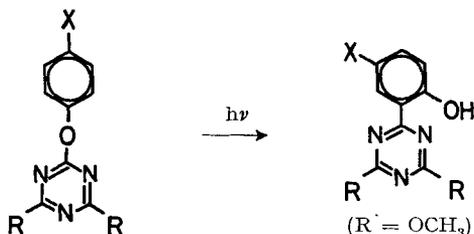


Durch geeignete Wahl der Substituenten R<sup>1</sup>–R<sup>3</sup> lassen sich polymerlösliche Verbindungen mit günstigem UV.-Spektrum und hohen Lichtechtheiten erhalten. Von besonderem Interesse sind dabei asymmetrische Strukturen mit einem oder zwei *o*-Hydroxyphenylresten, für deren Synthese vor allem zwei Methoden in Frage kommen:

- I. Der Aufbau des Triazinringes unter Verwendung von Salicylsäurederivaten.  
 II. Die *Friedel-Crafts*-Reaktion von Chlortriazinien mit geeigneten Phenolen.



III. Asymmetrische *o*-Hydroxyphenyl-*s*-triazine lassen sich auch durch Photo-*Fries*-Umlagerung von Phenoxy-*s*-triazinen erhalten [3]:

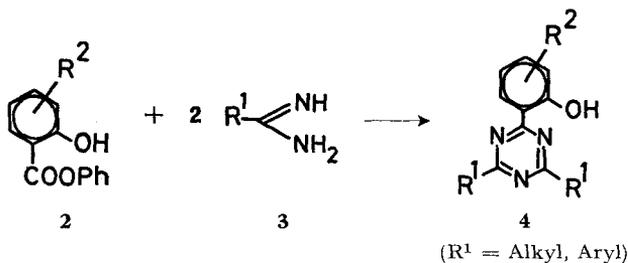


Der hier gegebene Überblick über die zum Teil komplementären Methoden I und II beschränkt sich auf die primäre Synthese von **1**; nicht berücksichtigt sind nachträgliche Abwandlungen von **1**, die u. a. in den Patentanmeldungen über dieses Gebiet beschrieben sind [5] [10] [18] [21] [34].

**I. Aufbau des Triazinringes unter Verwendung von Salicylsäurederivaten.** – Die aus der älteren Literatur bekannte Trimerisierung von Salicylsäureamiden [4] (vgl. [5]) und -nitrilen [6] führt zu symmetrischen Tris-(2-hydroxyphenyl)-*s*-triazinen, die wegen ihrer gelben Eigenfarbe und Schwerlöslichkeit nicht als Lichtschutzmittel für farblose Polymere geeignet sind.

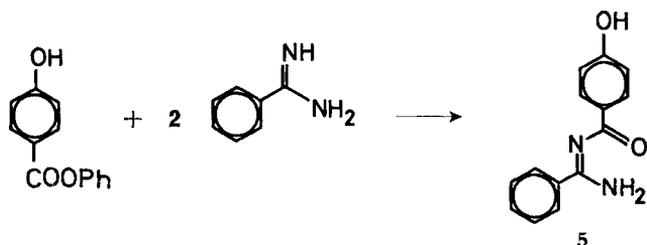
Dagegen hat bereits *Pinner* [7] aus Salicylsäureäthylester und Benzamidin das 2,4-Diphenyl-6-(2-hydroxyphenyl)-*s*-triazin erhalten (vgl. [8]).

Die Synthese, die allerdings nur mittelmässige Ausbeuten ergibt, liess sich bei Verwendung von Salicylsäurephenylestern auch mit aliphatischen Amidinen durchführen:

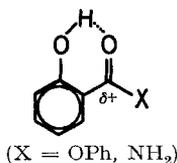


Sie versagt bei Verwendung von Isoharnstoffen, Isothioharnstoffen und Guanidinen (R<sup>1</sup> = OR, SR, NRR') als Amidinkomponente **3**. Ausserdem ist sie auf *o*-

Hydroxybenzoesäureester beschränkt: Schon mit *p*-Hydroxybenzoesäurephenylester bleibt sie auf der Zwischenstufe **5** stehen:



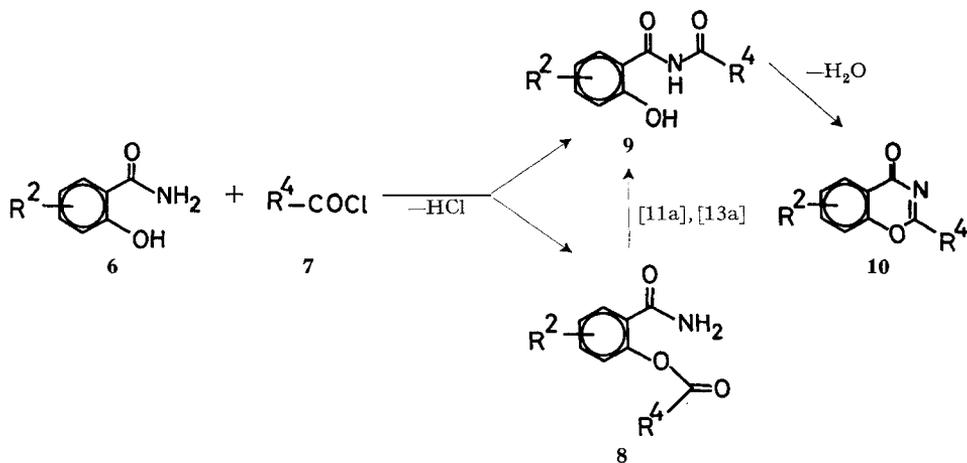
Dies deckt sich mit dem Befund von *Ried* [9], der aus Salicylsäureamiden und Iminoestern Triazine **4** erhielt, während andere Benzamide die Reaktion nicht eingingen. Er führt die spezifische Reaktivität des Salicylsäureamids auf die durch den Wasserstoffbrückeneffekt erhöhte Elektrophilie des Acylrestes zurück.



Eine Auswahl auf diesem Weg hergestellter Verbindungen **4** findet sich im experimentellen Teil (vgl. auch [5], [10]).

Als wesentlich ausbaufähiger hat sich die erstmals von *Titherley* [8] beschriebene Umsetzung von 2-substituierten 4*H*-1,3-Benzoxazin-4-onen mit Amidinen erwiesen.

**Synthese der 4*H*-1,3-Benzoxazin-4-one **10**.** – 2-Alkyl- bzw. 2-Aryl-4*H*-1,3-benzoxazin-4-one sind durch sauer katalysierten Ringschluss aus *O*- bzw. *N*-Acylsalicylamiden zugänglich [11] [12] [13]:

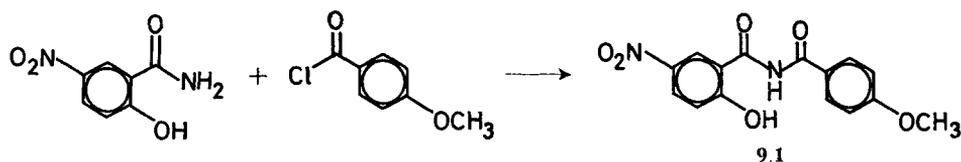


*Ziegler & Mitarb.* [14] beschreiben die verwandte Synthese von **10** aus Salicylsäurechlorid und Thiobenzamiden.

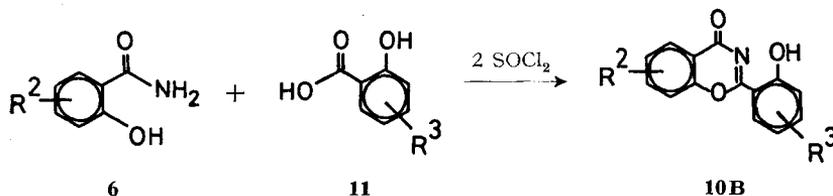
Vereinfacht lässt sich die Synthese als Eintopfreaktion durchführen, indem **6** und **7** in siedenden aromatischen Lösungsmitteln umgesetzt werden. Der bei der Acylierung von **6** freiwerdende Chlorwasserstoff katalysiert zugleich den Ringschluss zu **10**; das Reaktionswasser wird durch azeotrope Destillation entfernt. Mit Arylcarbonsäurechloriden (**7**,  $R^4 = \text{Aryl}$ ) erzielt man üblicherweise Ausbeuten von 70–80% an **10** [15].

Der Ringschluss  $9 \rightarrow 10$  wird durch den nucleophilen Angriff des Sauerstoffs der phenolischen Hydroxylgruppe auf den Acylrest  $R^4-C=O$  eingeleitet. Verwendet man dementsprechend als **7** stark elektrophile Säurechloride wie *p*-Nitrobenzoylchlorid oder Salicylsäurechlorid, so steigt die Ausbeute der Reaktion auf ca. 90%.

Umgekehrt ist im folgenden Fall die Nucleophilie des phenolischen Sauerstoffs so stark erniedrigt, dass die Reaktion auf der Imid-Stufe stehenbleibt und kein Ringschluss beobachtet wird:

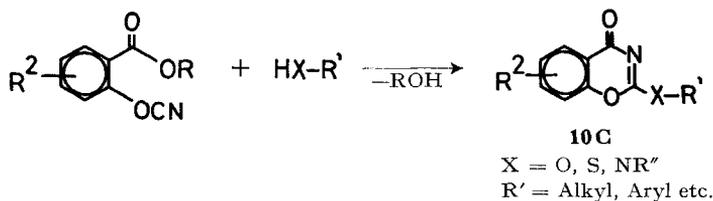


In einer zusätzlichen Vereinfachung kann anstelle des Säurechlorids **7** die freie Säure **11** eingesetzt und das Säurechlorid *in situ* generiert werden. Ein weiteres Mol Thionylchlorid dient als wasserbindendes Agens. Nach dieser Variante sind vor allem 2-(2-Hydroxyphenyl)-4*H*-1,3-benzoxazin-4-one **10B**, Zwischenprodukte für die Synthese von Bis-(*o*-hydroxyphenyl)-*s*-triazinen **14B**, in Ausbeuten bis 90% zugänglich [16]:

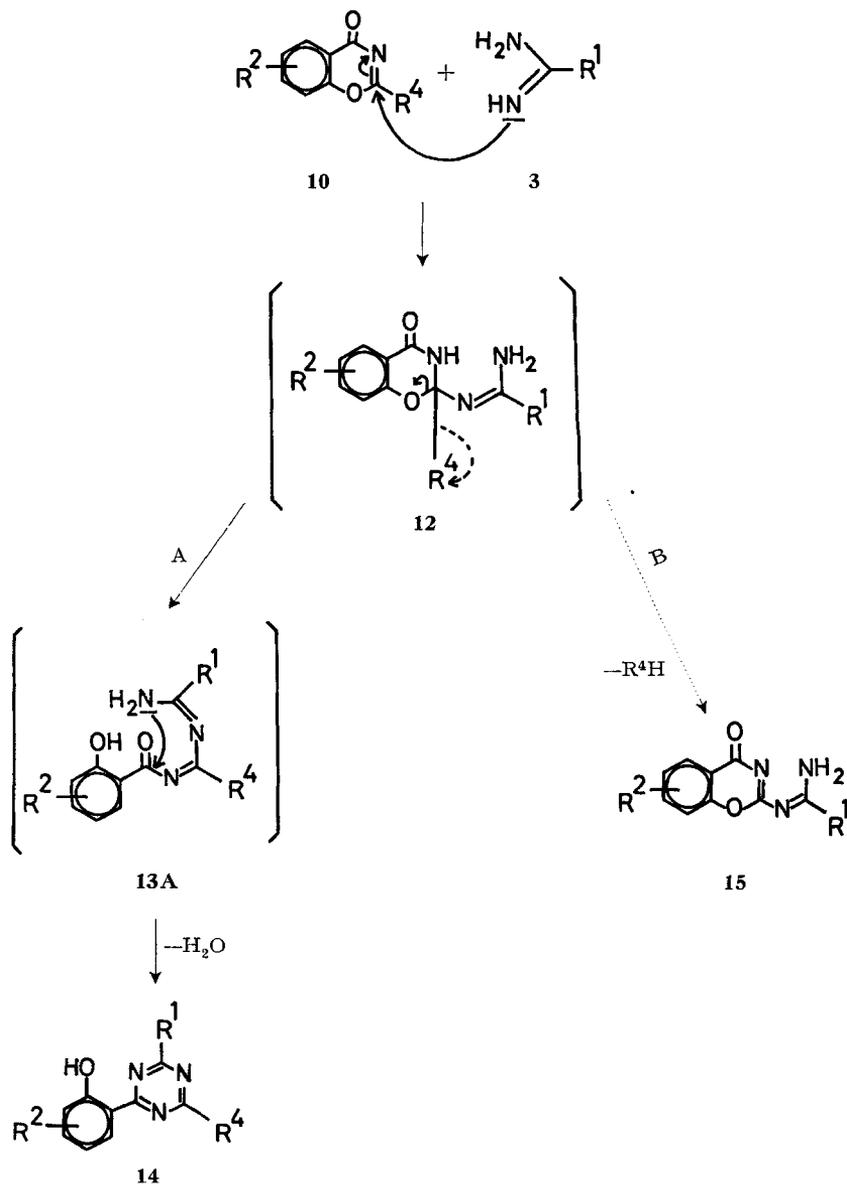


Die Umsetzung führt zu Gemischen zweier Isomere von **10B**, wenn  $R^2$  und  $R^3$  voneinander verschieden sind oder in verschiedener Stellung zu den phenolischen Hydroxylgruppen stehen. Beide Isomere geben jedoch bei der nachfolgenden Umsetzung mit einem Amidin dasselbe *s*-Triazin, weshalb sich für die Triazinsynthese eine Trennung des Isomerengemisches erübrigt.

4*H*-1,3-Benzoxazin-4-one **10C**, in denen  $R'$  über ein Heteroatom (O, S, N) an den Oxazinring gebunden ist, werden in guten Ausbeuten aus 2-Cyanato-benzoesäureestern erhalten [17b]:



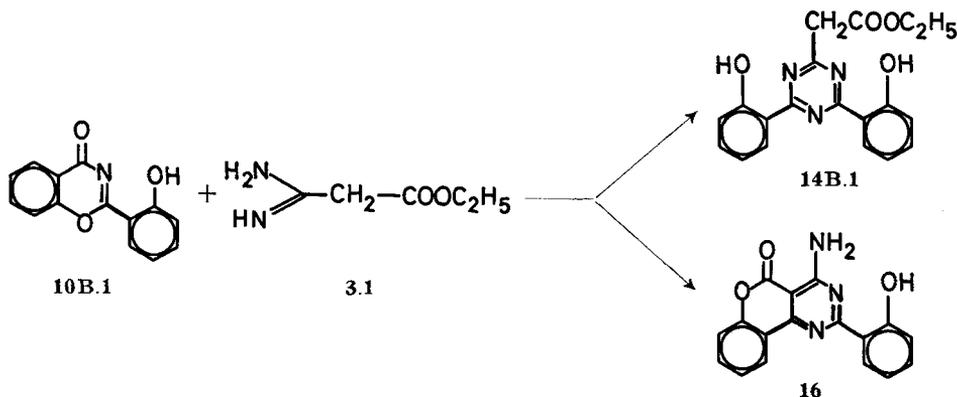
Umsetzung von 4*H*-1,3-Benzoxazin-4-onen mit Amidinen. – Der Reaktionsverlauf ist abhängig vom Charakter des Substituenten R<sup>4</sup> in **10**:



Aus dem Verhalten von **10** bei der Ammonolyse [8a] kann geschlossen werden, dass der primäre nucleophile Angriff des Amidin-Stickstoffatoms auf die 2-Stellung des Benzoxazinons erfolgt. Das als **12** formulierbare erste Zwischenprodukt kann auf zwei verschiedene Arten weiterreagieren.

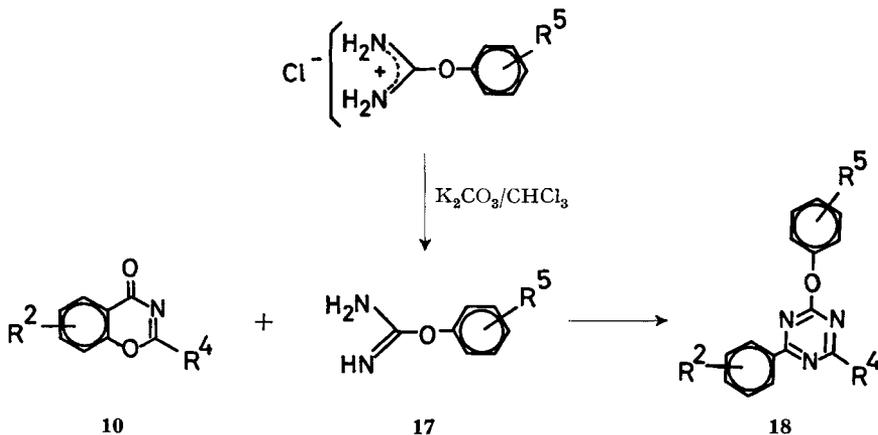
*Fall A:* Ist  $R^4$  in **12** keine gute nucleofuge Gruppe (Alkyl, Aryl, Dialkylamino) so wird beim nucleophilen Angriff von **3** der Oxazinring geöffnet. Das vermutliche Zwischenprodukt **13A** wird nicht gefasst, sondern geht neuerlichen Ringschluss zum Triazin **14** ein.

Stellt **3** ein ambidenten Nucleophil wie **3.1** dar, so wird neben dem Triazin **14B.1** das 4-Amino-2-(2-hydroxyphenyl)-5-oxo-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidin **16** gebildet:

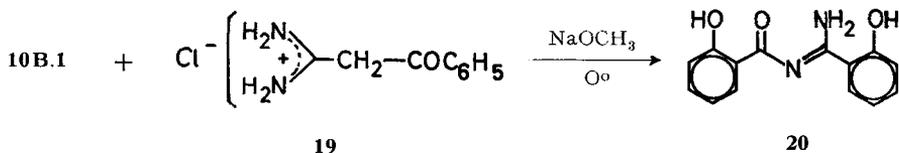


Man führt die Umsetzungen in niederen Alkoholen bei Raumtemperatur durch, wobei die Amidinkomponente **3** als Salz gemeinsam mit **10** vorgelegt und durch Zutropfen eines Äquivalents Base freigesetzt wird. Die Reaktion ist in kurzer Zeit beendet und ergibt im allgemeinen gute Ausbeuten. Als Amidinkomponente **3** können neben aliphatischen und aromatischen Carbonsäureamidinen auch Isoharnstoffe, Isothioharnstoffe und Guanidine eingesetzt werden. Beispiele finden sich in den Patentschriften [18] sowie im experimentellen Teil.

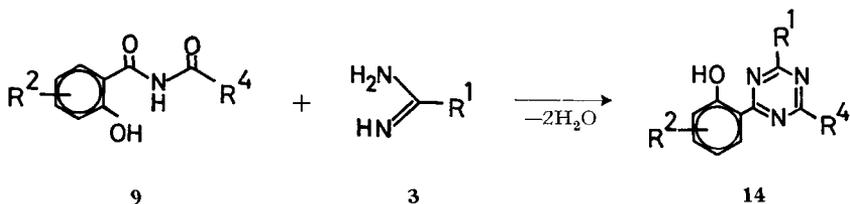
Diese Umsetzung kann auch mit thermisch instabilen Amidinen durchgeführt werden. So erhielten wir aus den als in freier Form nicht isolierbar [19] beschriebenen O-Arylisoharnstoffen **17** (nach vorsichtiger Freisetzung aus ihren Hydrochloriden) mit **10** die *s*-Triazine **18**:



Dagegen wurde mit  $\alpha$ -Benzoyl-acetamidin-hydrochlorid **19** kein *s*-Triazin erhalten. Das freie Amidin zerfällt auch bei vorsichtigem Arbeiten zu  $\alpha$ -Benzoyl-acetonitril und Ammoniak, und man isoliert das aus **10B.1** und Ammoniak gebildete Ringöffnungsprodukt **20** (vgl. [8a]):

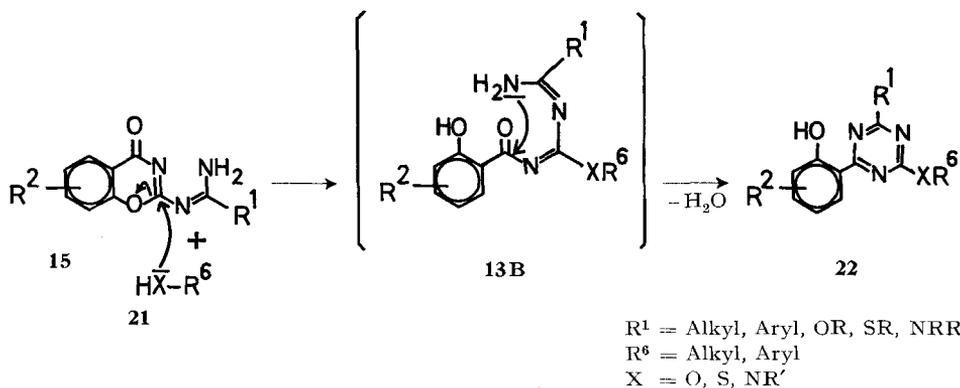


Setzt man anstelle der 4*H*-1,3-Benzoxazin-4-one **10** deren Vorprodukte, die *N*-Acyl-salicylamide **9**, mit Amidinen **3** um, so erhält man ebenfalls *s*-Triazine **14**, allerdings in geringerer Ausbeute:

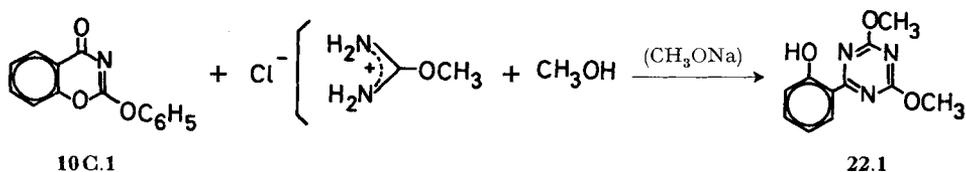


*Fall B:* Ist  $R^4$  in **10** eine gute nucleofuge Gruppe (z.B. Aryloxy, Alkylmercapto), so werden bei der Umsetzung mit Amidinen **3** die stabilen, hochschmelzenden Verbindungen **15** erhalten, von denen ein Vertreter bereits von *Grigat & Pütter* [17a] beschrieben wurde.

Wir haben gefunden, dass durch Einwirkung der Nucleophilen **21** auf die 2-Amidino-4*H*-1,3-benzoxazinone **15** der Oxazinring geöffnet werden kann. Die in Analogie zu **13A** als **13B** formulierbaren Zwischenprodukte werden ebenfalls nicht gefasst, sondern bilden unter Wasseraustritt die *s*-Triazine **22**:



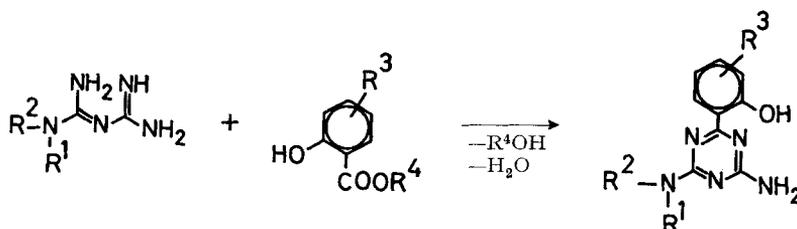
Sowohl die Herstellung von **15** wie auch die nachfolgende Umsetzung zu **22** ergeben meist gute Ausbeuten. Beide Reaktionsschritte lassen sich auch in einem durchführen, wobei im folgende Beispiel **21** als Lösungsmittel dient:



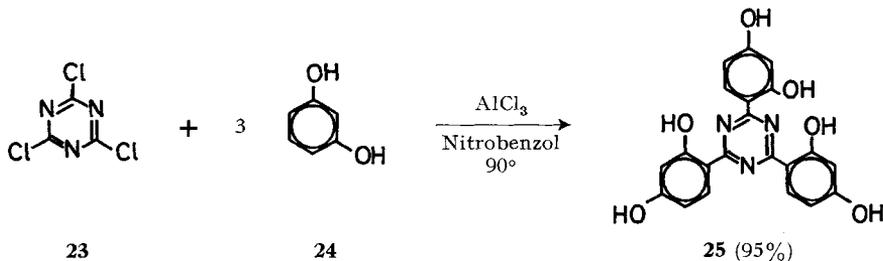
Die Ausbeute der bei Katalyse mit Natriummethylat in wenigen Minuten beendeten Reaktion ist praktisch quantitativ.

Dieses neuartige Syntheseprinzip ermöglicht auch die Herstellung von sonst nur schwierig zugänglichen asymmetrischen *o*-Hydroxyphenyl-*s*-triazinen.

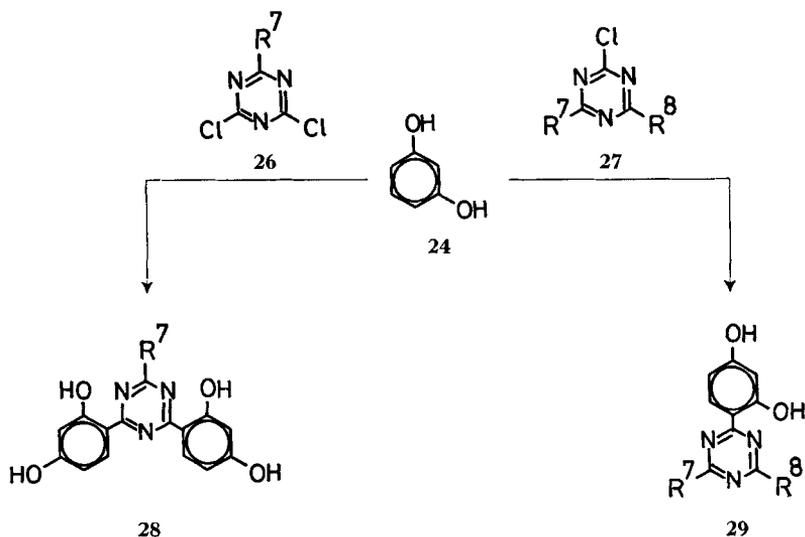
Als weitere ringsynthetische Methode, die zu 2,4-Di-amino-6-(2-hydroxyphenyl)-*s*-triazinen führt, ist die Umsetzung von Biguaniden mit Salicylsäureestern zu erwähnen [20]:



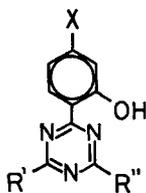
**II. Friedel-Crafts-Reaktion von Chlortriazininen mit Resorcin.** – Die Umsetzung von Chlortriazininen mit einwertigen Phenolen in Gegenwart von Aluminiumchlorid führt häufig zunächst zu Phenoxy-*s*-triazinen, die sich unter den Reaktionsbedingungen teilweise im Sinne einer *Fries*'schen Verschiebung zu *o*-Hydroxyphenyl-*s*-triazinen umlagern (vgl. auch [3]). Wird dagegen als Phenolkomponente Resorcin eingesetzt, so isoliert man direkt das Kernsubstitutionsprodukt. Ein entsprechendes Phenoxyderivat konnten wir in keinem Falle fassen [5] [21]:



Die *Friedel-Crafts*-Reaktion von **24** mit Mono- und Dichlor-*s*-triazinen eröffnet damit einen wichtigen Zugang zu asymmetrischen *o*-Hydroxyphenyl-*s*-triazinen:

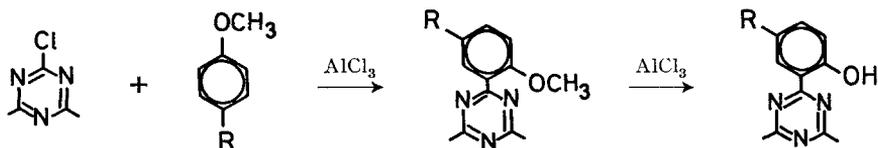


Attraktiv sind die guten Ausbeuten sowie die Möglichkeit, die 4-ständige Hydroxylgruppe in Resorcylic-*s*-triazinen selektiv durch Veresterung oder Verätherung abzuwandeln, wobei die wasserstoffverbrückte 2-ständige Hydroxylgruppe bei geeigneter Reaktionsführung unverändert bleibt. Schliesslich ist in Verbindungen des Typs



mit  $X = \text{OAlkyl}$  die langwellige UV.-Bande (im Vergleich zu Verbindungen mit  $X = \text{H}$ ) bei erhöhter Extinktion hypsochrom verschoben und zeigt steilen Bandenabfall unterhalb 400 nm, sodass oberhalb 400 nm praktisch keine Absorption vorhanden ist. Die Verbindungen sind deshalb trotz guter Abdeckung des natürlichen UV.-Bereichs praktisch nicht gefärbt, was bei einer Verwendung als Kunststoff-Lichtschutzmittel erwünscht ist.

Setzt man anstelle von Phenolen *p*-substituierte Phenoläther mit Chlortriazinen um, so erhält man *o*-Methoxyphenyl-*s*-triazine, die unter den Reaktionsbedingungen mehr oder weniger vollständig zu *o*-Hydroxyphenyl-*s*-triazinen entmethyliert werden:



So erhielten *Hardy et al.* [5] aus 4-Methylanisol und **23** das 2,4,6-Tris-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-*s*-triazin. Mit 1,3-Dimethoxybenzol konnten die gleichen Autoren neben dem sym. 2,4,6-Tris-(2,4-dimethoxyphenyl)-*s*-triazin das teilweise entmethylierte 2,4-Bis-(2-hydroxy-4-methoxyphenyl)-6-(2,4-dimethoxyphenyl)-*s*-triazin isolieren.

Schlüsselprodukte der Umsetzung sind die Mono- und Dichlortriazine, auf deren Zugänglichkeit etwas ausführlicher eingegangen werden soll.

*Synthese der Mono- und Dichlor-s-triazine 26 und 27*

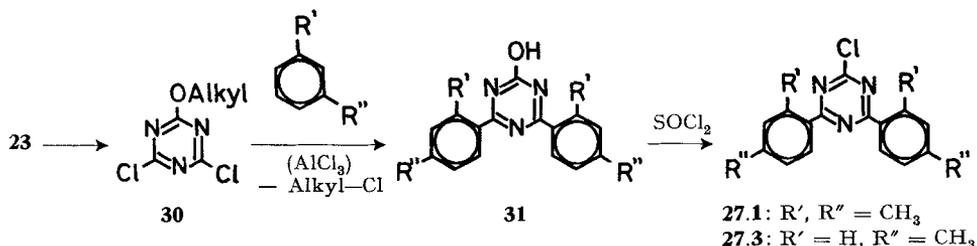
Die gut untersuchte Umsetzung von **23** mit primären und sekundären Aminen [22], Alkoholen [23], Phenolen [24] und Mercaptanen [23a] (vgl. auch [25] [26]) führt zu den Chlortriazinen **26** und **27** mit heteroatomverknüpften Resten R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup>.

Vor allem mit Aminen lassen sich die Chloratome von **23** ausgeprägt stufenweise ersetzen, weil jeder eintretende Substituent die elektrophile Reaktivität der Ring-C-Atome erniedrigt und damit die nucleophile Verdrängung der restlichen Chloratome erschwert.

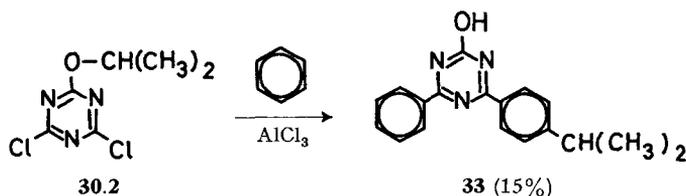
Weniger selektiv gelingt die stufenweise Substitution der Chloratome in **23** durch Alkyl- bzw. Arylreste, welche die Reaktivität der am Triazinring verbleibenden Chloratome nicht so ausgeprägt beeinflussen. So liefert die Umsetzung von *Grignard*-Verbindungen mit **23** neben **26** stets auch **27** [27] [28]. Ebensovienig selektiv verläuft die *Friedel-Crafts*-Reaktion von **23** mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Es entstehen schwer trennbare Gemische von **26**, **27** und den entsprechenden Triaryl-*s*-triazinen. Nur mit *m*-Xylol liessen sich je nach Reaktionsführung **26.1** und **27.1** (R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> = 2,4-Dimethylphenyl) in brauchbaren Ausbeuten isolieren (vgl. [29a]).

Eine bessere Selektivität wurde mit dem reaktionsträgen Chlorbenzol beobachtet, bei welchem 77% an **26.2** (R<sup>7</sup> = *p*-Chlorphenyl) erhalten werden konnten (vgl. [29b]). Bei Erhöhung der Katalysatormenge bildete sich auch wenig Disubstitutionsprodukt **27.2**.

Diaryl-chlortriazine sind aus **23** auf folgendem Umweg zugänglich (vgl. [30]):

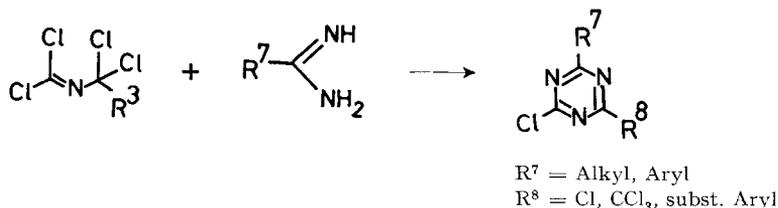


Verwendet man bei dieser Umsetzung Benzol (R', R'' = H) als Reaktionspartner von **30**, so erfolgt gerne eine teilweise Kernalkylierung von **31** durch das aus **30** abgespaltene Alkylhalogenid. Im folgenden Fall wurde das entsprechende Umalkylierungsprodukt isoliert:



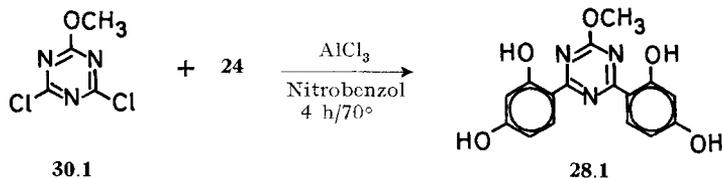
Zur Überführung von Hydroxytriazinen in Chlortriazine siehe auch [31]. Die Herstellung von **26** ( $R^7 = \text{Aryl}$ ) durch Chlorierung von 2-Aryl-4,6-alkylmercapto-s-triazinen beschreiben *Eilingsfeld & Scheuermann* [32].

Einen eleganten ringsynthetischen Zugang zu **26** und **27** ( $R^7, R^8 = \text{Alkyl}$  oder Aryl) eröffnet die von *Schmelzer & Degener* [33] gefundene Umsetzung von Amidinen mit Tetrachlor-2-azapropenen:



**Umsetzung von 26 und 27 mit Resorcin.** – Die Reaktion lässt sich meist unter milden Bedingungen durchführen. Als günstiges Lösungsmittel hat sich Nitrobenzol erwiesen, in dem Resorcin gut löslich ist. Reaktionstemperatur (10–90°), Reaktionsdauer (4–50 h) und Aluminiumchloridmenge (0,9–2,1 Mol pro Mol reaktives Chlor) sind unkritisch. Die Ausbeuten leicht optimalisierter Ansätze liegen meist bei 80–95%.

Auffallend ist, dass auch heteroatomverknüpfte Substituenten am Triazinring bei diesen Umsetzungen weitgehend unverändert bleiben. So wird im folgenden Fall das



Methoxytriazin **28.1** in ca. 95proz. Ausbeute erhalten, obwohl unter den angewendeten Reaktionsbedingungen üblicherweise eine Entmethylierung zum Hydroxytriazin zu erwarten wäre (vgl. **30** → **31**). Dieser stabilisierende Einfluss der Resorcylreste unter *Lewis*-sauren Bedingungen wurde auch in zahlreichen anderen Fällen beobachtet. Unter alkalischen Bedingungen lässt sich dagegen die Methoxygruppe in **28.1** ohne weiteres unter Bildung von 2-Hydroxy-4,6-bis-(2,4-dihydroxyphenyl)-s-triazin **28.9** nucleophil verdrängen.

Beispiele für die Umsetzung von Resorcin mit Chlortriazinen finden sich in den Patentschriften [34] sowie in den Tab. 10 und 11 des experimentellen Teils.

### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen:* Smp. (unkorr.) auf *Kofler*bank oder *Tottoli*-Schmelzpunktsapparat. – IR.-Spektr.:  $\lambda_{\text{max}}$  in  $\mu$ . – NMR.-Spektr. bei 60 bzw. 100 MHz;  $\delta$  in ppm, relativ zu Tetramethylsilan als internem Standard = 0; *s* (Singulett), *d* (Dublett), *m* (Multipllett), *J* (Kopplungskonstante in Hz). – UV.-Spektr. in  $\text{CHCl}_3$ , wenn nicht anders angegeben; längstwellige Bande in nm ( $\log \epsilon$ ). – Massenspektr. (MS.): Angabe der Pike in *m/e* (%). – Mol.-Gew.-Bestimmungen, dampfdruckosmometrisch. Lösungsmittel (Tabellen): Ac = Aceton, AcOH = Eisessig, Cl-Bz =

Chlorbenzol, Chlf. = Chloroform, Cyhex = Cyclohexan, DiCl-Bz = *o*-Dichlorbenzol, DMF = Dimethylformamid, Diox = Dioxan, Et = Äthanol, Hex = Hexan, Isopr = Isopropylalkohol, Lg = Ligroin, Me = Methanol, MEK = Methyläthylketon, MCS = Äthylenglycolmonomethyläther (Methylcellosolve), PÄ = Petroläther, To = Toluol.

1. *2,4-Dialkyl- bzw. 2,4-Diaryl-6-(2-hydroxyphenyl)-s-triazine (4) aus 2-Hydroxybenzoesäurephenylestern (2) und Carbonsäureamidinen (3)*

1.1. *2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-diphenyl-s-triazin (4.1)*. – In eine Lösung von 23,8 g (0,44 Mol) Natriummethylat in 500 ml absolutem Äthanol werden unter Rühren 68,8 g (0,44 Mol) Benzamidin-hydrochlorid eingetragen. Nach 15 Min. wird vom ausgefallenen Natriumchlorid abfiltriert. Das Filtrat wird mit 46 g (0,2 Mol) 2,4-Dihydroxybenzoesäure-phenylester versetzt und 12 Std. auf Rückfluss erhitzt. Man kühlt, saugt ab und kristallisiert aus Chlorbenzol um.

Ausbeute 35,5 g (52%) **4.1**, Smp. 269–270°. ([ $\eta$ ]: 275–275,5°).

C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (341,35) Ber. C 73,89 H 4,40 N 12,31% Gef. C 73,81 H 4,46 N 12,35%

UV.: 340 (4,28). In gleicher Weise wurden die in Tab. 1 angegebenen Verbindungen erhalten.

1.2. *N-(4-Hydroxybenzoyl)-benzamidin (5)*. – 4,6 g (0,2 Mol) Na-Metall werden in 200 ml Äthanol gelöst. In die Lösung werden 31,3 g (0,2 Mol) Benzamidin-hydrochlorid eingetragen. Nach 20 Min. Rühren wird vom ausgefallenen Natriumchlorid abgesaugt. Das Filtrat wird mit 21,4 g (0,1 Mol) 4-Hydroxybenzoesäurephenylester versetzt und 12 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen und vorsichtigen Versetzen mit Wasser kristallisieren 10 g (42%) **5**, weisse Kristalle, Smp. 215° nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (240,24) Ber. C 70,00 H 5,03 N 11,66% Gef. C 69,83 H 5,05 N 11,81%

Mol.-Gew. (in Aceton): 234.

2. *2-Aryl-4H-1,3-benzoxazin-4-one (10A, 10B)*

2.1. Aus Salicylsäureamidinen (**6**) und Arylcarbonsäurechloriden (**7**, R<sup>4</sup> = Aryl) (Methode I).

a) *2-(4'-Methoxyphenyl)-4H-1,3-benzoxazin-4-on (10A.1)*. – In einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Wasserabscheider werden 68,5 g (0,5 Mol) Salicylsäureamid und 5 ml Pyridin in 100 ml Xylol unter Rückfluss gelöst. Innerhalb von 2,5 Std. tropft man zur Lösung unter gutem Rühren 89,5 g (0,525 Mol) 4-Methoxybenzoylchlorid, wobei nach 1,5 Std. nochmals 5 ml Pyridin zugegeben werden. Nach weiteren 5 Std. haben sich 19–21 ml Pyridin/Wasser im Wasserabscheider abgetrennt. Die heisse Reaktionslösung wird unter Rühren auf 700 ml 2-Propanol gegossen. Nach dem Abkühlen saugt man den weissen Niederschlag ab und erhält nach Waschen mit 2-Propanol und Trocknen 100–103 g **10A.1** (79–81,5%) als weisse Kristalle vom Smp. 170–173°. Nach Umkristallisieren aus Methylcellosolve stieg der Smp. auf 174–175°.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (253,25) Ber. C 71,14 H 4,37 O 18,96% Gef. C 71,15 H 4,30 O 18,91%

IR. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 5,95; 6,23; 6,42.

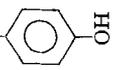
b) *2-(4'-Nitrophenyl)-4H-1,3-benzoxazin-4-on (10A.2)*. – 68,5 g (0,5 Mol) Salicylsäureamid und 5 ml Pyridin werden in 50 ml Xylol unter Rückfluss gelöst. Zur Lösung tropft man innerhalb von 4 Std. aus einem beheizten Tropftrichter eine 60°-warme Lösung von 102 g (0,55 Mol) 4-Nitrobenzoylchlorid. Noch während des Zutropfens beginnt das Produkt auszukristallisieren. Nach weiteren 6 Std. Rückfluss haben sich 22 ml schwerere Phase im Wasserabscheider gesammelt. Man saugt heiss ab, wäscht mit Toluol und trocknet. Ausbeute 119,5 g (89,5%) **10A.2**, schwach gelbliche Kristalle vom Smp. 267–268°. Eine aus Dimethylformamid umkristallisierte Probe schmolz bei 268°.

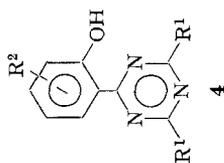
C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (268,22) Ber. C 62,69 H 3,01 O 23,86% Gef. C 62,43 H 2,95 O 23,62%

IR. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 5,9; 6,14; 6,36; 6,51/7,41.

c) *2-(2'-Hydroxyphenyl)-4H-1,3-benzoxazin-4-on (10B.1)*. – Analog **10A.1** aus 137 g (1,0 Mol) Salicylsäureamid und 164 g (1,05 Mol) Salicylsäurechlorid in 200 ml Xylol + 20 ml Pyridin (Zutropfzeit 5 Std., Gesamtreaktionsdauer 20 Std., abgeschiedene schwerere Phase 40 ml). Das Xylol wurde abdestilliert und der Rückstand mit Methanol digeriert, abgesaugt und getrocknet. Aus-

Tabelle 1

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Umkrist. aus	Ausbeute (%)	Smp. (°C)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalysen:			λ <sub>max</sub> nm	log ε	
							C	H	N			Ber. (%) Gef. (%)
4.2	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ( <i>m</i> )	H	Et	33	53	C <sub>20</sub> H <sub>47</sub> N <sub>3</sub> O (453,69)	76,77 76,95	10,44 10,25	9,26 9,37	340	3,84	
4.3	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> ( <i>m</i> )	4-OH	Me/H <sub>2</sub> O	32	77	C <sub>20</sub> H <sub>47</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (469,69)	74,15 74,18	10,09 10,10	8,95 8,86	332	4,18	
4.4		4-OCH <sub>3</sub>	Et	41	128	C <sub>22</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (367,48)	71,90 72,08	7,95 8,15	11,41 11,63	332	4,24	
4.5	CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Et	37	113	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O (353,40)	78,16 78,20	5,42 5,73	11,89 11,93	341	3,89	
4.6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5-CH <sub>3</sub>	MCS	41,5	204	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O (339,38)	77,85 78,05	5,05 5,02	12,38 12,40	360	3,89	
4.7		H	MCS	37	> 350	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (357,35)			11,76 11,85	13,43 13,65		
4.8		4-OH	MCS	47	322-4	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>2</sub> (343,33)			20,40 20,24	9,32 9,43	345	4,31



beute 215,5 g (90,3%) **10B.1**, hellgelbe Kristalle, Smp. 199–200°. (Nach Umkristallisieren aus Methylcellosolve Smp. 203–204°).

$C_{14}H_9NO_3$  (239,22) Ber. C 70,28 H 3,77 N 5,86% Gef. C 70,19 H 3,74 N 5,91%

UV.: 346 (3,94). – IR. ( $CH_2Cl_2$ ): 3,1–4,0 (breit); 5,90; 6,15; 6,45.

## 2.2. Aus Salicylsäureamiden (6) und Arylcarbonsäuren (11) (Methode II).

a) 2-(2'-Hydroxyphenyl)-4H-1,3-benzoxazin-4-on (**10B.1**). – 83 g (0,6 Mol) Salicylsäure, 68,5 g (0,5 Mol) Salicylsäureamid und 5 ml Pyridin werden in 100 ml Xylol zum Rückfluss erhitzt. Unter kräftigem Rühren lässt man innert 4 Std. 79 ml (1,1 Mol) Thionylchlorid zutropfen, wobei eine heftige Entwicklung von  $SO_2$ - und HCl-Gas erfolgt. Gegen Ende des Zutropfens beginnt das Produkt zu kristallisieren. Man rührt 30 Min. nach, destilliert das Xylol i.V. ab und verrührt den Rückstand mit 200 ml Methanol und 5 ml Eisessig. Nach Absaugen und Trocknen erhält man 98–106,5 g (82–89%) **10B.1** vom Smp. 200–201°.

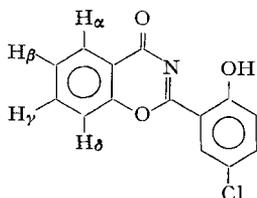
b) Nach gleichem Verfahren wurde aus Salicylsäureamid und 4-Nitrobenzoesäure 2-(4'-Nitrophenyl)-4H-1,3-benzoxazin-4-on (**10A.2**) in 64proz. Ausbeute erhalten.

c) 2-(5-Chlor-2-hydroxyphenyl)-4H-1,3-benzoxazin-4-on (**10B.2**). – 17,2 g (0,1 Mol) 5-Chlor-salicylamid, 16,5 g (0,12 Mol) Salicylsäure und 1 ml Pyridin werden in 30 ml Chlorbenzol unter Rückfluss gelöst. Innert 90 Min. werden unter Rühren 16 ml (0,22 Mol)  $SOCl_2$  zugetropft. Nach 5 Std. wird das Chlorbenzol abdestilliert und der Rückstand mit Methanol behandelt, abgesaugt und getrocknet. 11,3 g Rohprodukt, Smp. 195–198°. (Enthält gemäss Trennung über DC. und UV.-spektroskopische Bestimmung 40% **10B.2** und 39% **10B.3**). Umkristallisation aus Methylcellosolve, Eisessig und Methyläthylketon (zweimal) ergab **10B.2**, hellgelbe Kristalle, Smp. 241°.  $C_{14}H_8ClNO_3$  (273,67) Ber. C 61,45 H 2,95 Cl 12,96% Gef. C 61,18 H 2,78 Cl 13,27%

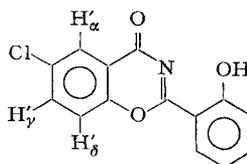
d) 6-Chlor-2-(2-hydroxyphenyl)-4H-1,3-benzoxazin-4-on (**10B.3**). – 13,7 g (0,1 Mol) Salicylamid und 20,6 g (0,12 Mol) 5-Chlor-salicylsäure wurden mit 16 ml (0,22 Mol)  $SOCl_2$  wie bei **10B.2** umgesetzt und aufgearbeitet. 22,5 g Rohprodukt, Smp. 180–183°. (Enthält gemäss Trennung über DC. und UV.-spektroskopische Bestimmung 31% **10B.2** und 55% **10B.3**). Umkristallisation aus Methylcellosolve, Methyläthylketon (zweimal), Pyridin und zuletzt Methylcellosolve ergab **10B.3**, schwachgelbe Kristalle, Smp. 234°.

$C_{14}H_8ClNO_3$  (273,67) Ber. Cl 12,96 N 5,13% Gef. Cl 13,07 N 5,19%

Zuordnung von **10B.2** und **10B.3** (NMR.):



**10B.2**



**10B.3**

**10B.2:**  $2d/8,25$  ( $H_\alpha$ ),  $m/ca.$  7,15 ( $H_\beta$ );  $m/7,70$  ( $H_\gamma$ );  $m/ca.$  7,15 ( $H_\delta$ );  $J_{\alpha\beta} = 8,5$ ;  $J_{\alpha\gamma} = 2,0$ .

**10B.3:**  $d/8,26$  ( $H'_\alpha$ );  $2d/7,70$  ( $H'_\gamma$ );  $d/7,15$  ( $H'_\delta$ );  $J_{\alpha\gamma} = 2,7$ ;  $J_{\gamma\delta} = 9,0$ .

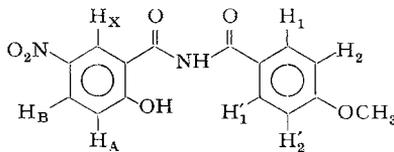
Nach Methode I und II liessen sich auch die übrigen zur Synthese von **14A** und **14B** verwendeten 2-Aryl-4H-1,3-benzoxazin-4-one in ähnlichen Ausbeuten herstellen (vgl. [10]).

3. N-(4-methoxy-benzoyl)-5-nitro-salicylsäureamid (**9.1**). – 18,2 g (0,1 Mol) 5-Nitro-salicylamid, 18 g (0,105 Mol) 4-Methoxy-benzoylchlorid, 2 ml Pyridin und 50 ml Xylol werden analog zur Herstellung von **9** umgesetzt. Nach 8 Std. haben sich 2,7 ml schwerere Phase abgeschieden. Aufarbeitung analog **10B.1**. Man erhält 27,6 g (93%) **9.1**, hellgelbe Kristalle, Smp. 230–235° (Tottoli).

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Dimethylformamid schmilzt eine Analysenprobe bei 236–238° (Tottoli).

$C_{15}H_{12}N_2O_6$  (316,26) Ber. C 56,96 H 3,82 O 30,35% C 57,18 H 3,85 O 30,03%

NMR. (DMSO- $d_6$ ):



$s/3,90/3$  H (OCH<sub>3</sub>),  $d/7,10/2$  H (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>'),  $d/7,15/1$  H (H<sub>A</sub>),  $d/7,95/2$  H (H<sub>1</sub>, H<sub>1</sub>'),  $2d/8,25/1$  H (H<sub>B</sub>),  $d/8,57/1$  H (H<sub>X</sub>),  $J_{AB} = 9,0$ ,  $J_{BX} = 3,0$ ,  $J_{12} = 9,0$ .

4. *s*-Triazine **14** aus 4H-1,3-Benzoxazin-4-onen (**10**, R<sup>4</sup> = Alkyl, Aryl) und Amidinen (**3**, R<sup>1</sup> = Alkyl, Aryl, OR, SR, NRR')

*Allgemeine Methode:* 1 Mol **10** und 1,1 Mol **3**-Hydrochlorid (bzw. Hydrobromid, Sulfat, Nitrat usw.) werden in Methanol gelöst oder suspendiert. Unter Rühren tropft man eine methanolische Lösung von 1,1 Mol Natriummethylat zu, wobei in den meisten Fällen das Produkt auskristallisiert. Um das Reaktionsgemisch rührbar zu erhalten, kann weiteres Methanol zugegeben werden. Nach dem Zutropfen erwärmt man kurz auf Rückfluss, kühlt, saugt das Triazin **14** ab, wäscht zur Entfernung des Natriumchlorids mit Wasser und dann mit Methanol nach und kristallisiert um.

Die folgenden Tab. 2 und 3 geben typische Beispiele für Triazine, die nach diesem Verfahren erhalten wurden.

Die verwendeten Amidine **3** wurden nach bekannten Methoden hergestellt: R<sup>1</sup> = Alkyl, Aryl [35a], R<sup>1</sup> = OR [35b, c], R<sup>1</sup> = SR [35d], R<sup>1</sup> = NRR' [35e, f].

5. *s*-Triazine **18** aus 4H-1,3-Benzoxazin-4-onen **10** und *O*-Phenylisoharnstoffen **17**.

5.1. Herstellung des freien *O*-Phenyl-isoharnstoffs (**17.1**): 8,65 g (0,05 Mol) *O*-Phenylisoharnstoff-hydrochlorid [19] werden auf einmal zu einem heftig gerührten Gemisch von 30 ml Methylenchlorid und einer Lösung von 8 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 20 ml Wasser zugegeben. Die Innentemperatur sinkt dabei von 24° auf 17°. Nach 5 Min. Rühren siphoniert man die Methylenchlorid-Phase ab und extrahiert die wässrige Phase noch zweimal in gleicher Weise mit je 30 ml Methylenchlorid. Die vereinigten Extrakte werden während 1 Std. im Kühlschrank über Molekularsieb getrocknet, filtriert und vorsichtig im Vakuum eingedampft. Rückstand 6,1 g (90%) farblose grobe Kristalle von **17.1**, Smp. ca. 50°. Die Verbindung ist sehr zersetzlich und zerfällt oberhalb ihres Smp. in wenigen Sek. zu Phenol und Cyanamid. Eine vorsichtig aus CCl<sub>4</sub> umkristallisierte und scharf abgesaugte Probe (Smp. 60–62°) gab folgende Analysenwerte:

$C_7H_8N_2O$  (136,15) Ber. C 61,75 H 5,92 N 20,58%  
Gef. „, 60,77 „, 6,01 „, 20,63 Cl 0,4% (Spur CCl<sub>4</sub>)

5.2. 2,4-Bis-(2-hydroxyphenyl)-6-phenoxy-*s*-triazin (**18.1**). – 6,1 g (0,045 Mol) **17.1** wurden mit einer siedenden Lösung von 10,8 g (0,045 Mol) **10B.1** in 100 ml Dioxan übergossen. Man erhält eine kirschrote Lösung, die nach 10 Min. mit Eisessig angesäuert wird. Bei vorsichtiger Wasserzugabe kristallisieren 9,9 g (62%) **18.1**, Smp. 206°, hellgelbe Kristalle.

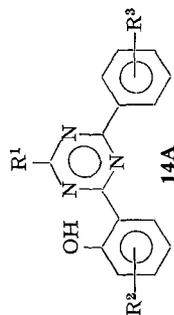
$C_{21}H_{15}N_3O_3$  (357,35) Ber. C 70,58 H 4,23 O 13,43% Gef. C 70,36 H 4,27 O 13,42%

UV.: 352 (4,26).

In analoger Weise wurden die in Tab. 4 angeführten Verbindungen erhalten.

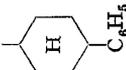
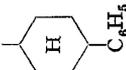
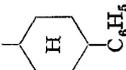
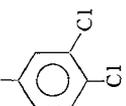
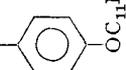
6. 2,4-Bis-(2-hydroxyphenyl)-6-phenyl-*s*-triazin (**14B.8**) aus Disalicylimid. – 1,95 g (0,013 Mol) Benzamidin-hydrochlorid werden in eine Lösung von 0,7 g (0,013 Mol) Natriummethylat in 20 ml abs. Äthanol eingetragen. Nach kurzem Stehenlassen filtriert man vom ausgefallenen Natrium-

Tabelle 2



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Um- krist. aus	Aus- beute (%)	Smp. (°C)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalysen: Ber. (%) Gef. (%)					λ <sub>max</sub> (nm)	log ε	
								C	H	Cl	N	O			S
14A.1	CH <sub>3</sub>	H	4-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MCS	87	171	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O (306,36)	70,56 70,72	5,92 5,89		18,29 18,00		380	4,71	
14A.2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-NO <sub>2</sub>	MCS	83	181	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (322,31)	63,35 63,44	4,38 4,50		17,38 17,49		340	3,93	
14A.3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Cyclo- hexyl	4-OCH <sub>3</sub>	Lg	95	142	C <sub>24</sub> H <sub>27</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (389,48)	74,01 74,25	6,99 7,15		10,79 10,71		347	3,93	
14A.4	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> (n)	3-CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	Isopr. (2×)	58	63	C <sub>39</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (447,60)	75,13 75,25	8,33 8,66		9,39 9,24		297	4,47	
14A.5	CH <sub>2</sub> Cl	H	4-OCH <sub>3</sub>	Hex (2×)	70	119	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (327,76)			10,81 11,00	12,92 12,95		315	4,45	
14A.6		4,5-di-CH <sub>3</sub>	H	Lg	81,5	186	C <sub>33</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O (359,45)	76,85 76,54	7,01 6,92				352	3,96	
14A.7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	Lg	65	174	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (369,41)	74,78 74,64	5,18 5,05				302	4,53	
14A.8	OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (n)	5-Cl	H	Hex	60	99	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (355,81)	64,14 64,04	5,09 4,95		11,81 11,66		353	3,85	
14A.9	OC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> (n)	H	4-OCH <sub>3</sub>	H <sub>ex</sub>	66	69-70	C <sub>38</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (463,60)	72,54 72,56	8,04 7,85			9,06 9,05	311	4,44	
14A.10	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>	MCS	68	111	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (339,34)	63,71 63,67	5,05 4,97				9,43 9,51	308	4,48
14A.11	SC <sub>4</sub> H <sub>17</sub> (n)	5-CH <sub>3</sub>	H	PÄ	69	64	C <sub>24</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> OS (407,56)	70,70 70,79	7,17 7,32				7,86 8,07	357	3,86
14A.12	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	2,4-di-Cl	Lg	59	144	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O (361,22)			19,62 19,40	15,51 15,74		333	3,92	
14A.13	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	H	Et	79	127	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (322,36)	67,06 66,75	5,63 5,65		17,38 17,35		333	4,22	

Tabelle 3

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Um- krist. aus	Aus- beute (%)	Smp. (°C)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalysen: Ber. (%)					λ <sub>max</sub> (nm)	log ε
								C	H	N	O	S		
<b>14B.2</b>	CH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub> H <sub>17</sub> ( <i>m</i> )	4-OCH <sub>3</sub>	MEK	67	99	C <sub>25</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (437,52)	68,63	7,14	9,61		352	4,60	
<b>14B.3</b>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-CH <sub>3</sub>	3-CH <sub>3</sub>	Lg	80,5	150	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (321,87)	71,07	5,96	13,08		357	4,14	
<b>14B.4</b>	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> ( <i>m</i> )	H	H	To	80	94	C <sub>32</sub> H <sub>45</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (503,70)	76,30	9,01			348	4,22	
<b>14B.5</b>		H	H	Lg	79	257	C <sub>37</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (423,49)	76,57	5,95	9,92		350	4,20	
<b>14B.6</b>		H	H	Isopr.	78	87	C <sub>25</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (421,5)			9,97	11,39	350	4,21	
<b>14B.7</b>		H	H	Isopr.	62	66	C <sub>35</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (437,5)			10,21	11,10	355	4,19	
<b>14B.8</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	MCS	96	270	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (341,35)	73,89	4,41	12,32	7,32	355	4,22	
<b>14B.9</b>		H	H	MCS	62	226	C <sub>21</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (410,24)	61,50	3,20			360	4,21	
<b>14B.10</b>		H	H	Lg	76	160	C <sub>32</sub> H <sub>37</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (511,64)	75,12	7,29	8,21		329	4,54	

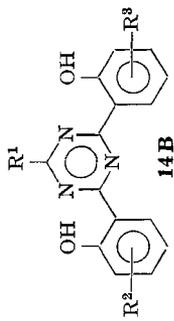


Tabelle 3 (Fortsetzung)

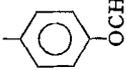
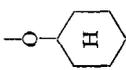
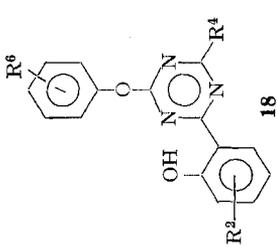
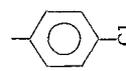
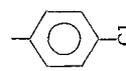
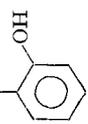
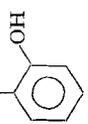
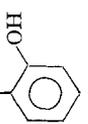
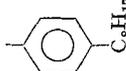
Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Um- krist. aus	Aus- beute (%)	Smp. (°C)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalysen:				λ <sub>max</sub> (nm)	log ε
								C	H	N	O		
								Ber. (%)				Gef. (%)	
14B.11		4-OCH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	Lg	78	229	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (431,43)	66,81	4,91		18,54	338	4,72
14B.12		H	H	MCS	85	277	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (342,34)	70,16	4,12	16,37	18,23	360	4,22
14B.13		4-OCH <sub>3</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	MCS	87,5	228	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (402,40)	65,66	4,51	13,92	14,03	357	4,56
14B.14		H	H	MCS	68	218	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (331,32)	68,87	3,96	12,68		352	4,28
14B.15	OCH <sub>3</sub>	H	H	MEK	81	158	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (295,29)	65,08	4,44	14,23		350	4,17
14B.16	OCH <sub>3</sub>	4-OH	H	AcOH	39	224	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (311,29)	61,73	4,21	13,50		347	4,37
14B.17		4-OH	H	MCS	82,5	157	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (363,40)	69,40	5,83			348	4,19
14B.18	OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	4-OH	H	MCS	78,2	154	C <sub>18</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (339,34)	63,71	5,05			350	4,20
14B.19	SH	4-OH	H	Cl-Bz	52	240	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S (297,32)	60,59	3,73	14,13	10,78	360	4,17
14B.20	NH <sub>2</sub>	H	H	MCS	83	290	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (280,27)	64,27	4,31	19,99	10,79	337	4,18
14B.21	NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5-Cl	2,4-Di-CH <sub>3</sub>	Lg	78	170	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> ClN <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (370,83)	61,51	5,17	15,13		356	4,08
14B.22	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-OCH <sub>3</sub>	2,4-Di-CH <sub>3</sub>	MCS	71	252	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (414,45)	61,35	5,35	15,15	13,52	338	4,39
								13,52				11,58	
								13,52				11,65	

Tabelle 4


  
**18**

Nr.	R <sup>4</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>5</sup>	Um- krist. aus	Aus- beute (%)	Smp. (°C)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalysen: Ber. (%)					λ <sub>max</sub> (nm)	log ε	Smp. des freien O-Phenyl- iso-harnstoffs
								C	H	Cl	N	O			
<b>18.2</b>		H	H	L-g		132	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (341,35)	73,89 73,79	4,43 4,56			9,37 9,59	344	4,19	60–62°
<b>18.3</b>		4-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> (t)	MCS	76	153– 154	C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (475,96)	68,13 68,41	5,46 5,49	7,45 7,48	8,83 8,85	10,13 10,12	345	4,27	ca. 100°
<b>18.4</b>		H	3-CH <sub>3</sub>	MEK	70	182	C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (371,38)	71,15 71,08	4,61 4,70			11,32 11,35	354	4,19	ca. 106°
<b>18.5</b>		H	2-Cl	MEK	64	212	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> ClN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (391,80)	64,36 64,27	3,60 3,62	9,05 8,85			355	4,18	ca. 90°
<b>18.6</b>		H		MEK	29	183	C <sub>39</sub> H <sub>31</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (469,56)	74,17 74,16	6,65 6,52				353	4,19	ca. 95°

chlorid ab, gibt zum Filtrat 3,3 g (0,014 Mol) Disalicylimid [6] und erwärmt 4 Std. auf Rückfluss. Nach Kühlen, Absaugen und Umkristallisieren aus Methylcellosolve erhält man 2,15 g (48%) **14B.8**, F. 269–270°, keine Smp.-Depression mit einem aus **10B.1** und Benzamidin erhaltenen Produkt (vgl. Tab. 3).

7. *2-Äthyl-4-(2-hydroxyphenyl)-6-phenyl-s-triazin (14A.14)*. – 2,2 g (0,0125 Mol) 2-Äthyl-4-*H*-1,3-benzoxazin-4-on (**10.1**) [13] und 2 g (0,0125 Mol) Benzamidin-hydrochlorid werden in einer Lösung von 0,7 g (0,0125 Mol) Natriummethylat in 20 ml abs. Äthanol 12 Std. auf Rückfluss erhitzt. Nach Kühlen, Absaugen und Umkristallisieren aus Methanol erhält man 2,1 g (60%) **14A.14**, Smp. 86–87°.

$C_{17}H_{15}N_3O$  (277,31) Ber. C 73,65 H 5,44 N 15,15% Gef. C 73,82 H 5,39 N 15,02%  
UV.: 340 (3,92).

8. *8-Äthoxycarbonylmethyl-4,6-bis-(2-hydroxyphenyl)-s-triazin (14B.1) und 4-Amino-2-(2-hydroxyphenyl)-5-oxo-5H-chromeno[4,3-d]pyrimidin (16)*. – Zu einer Lösung von 23,9 g (0,10 Mol) **10B.1** und 18,3 g (0,11 Mol) **3.1**-Hydrochlorid in 100 ml abs. Äthanol wird innert 2 Std. eine Lösung von 6 g (0,11 Mol) Natriummethylat in 50 ml Methanol zugetropft. Man erwärmt 2 Std. auf Rückfluss, kühlt, saugt ab, wäscht mit Wasser chloridionenfrei und trocknet. Rohprodukt 20,4 g, Smp. 200–210°.

Das Rohprodukt wird aus Methyläthylketon und zweimal aus Methylcellosolve umkristallisiert und ergibt 7 g (23%) **16**, Smp. 266°.

$C_{17}H_{11}N_3O_3$  (305,28) Ber. C 66,88 H 3,63 N 13,77% Gef. C 66,74 H 3,51 N 13,74%  
Mol.-Gew. (in Dioxan) 292. IR. (Nujol): 2,87/2,97; 5,85; 6,04; 6,13/6,18; 6,35/6,43; 6,60. – UV. (CH<sub>3</sub>OH): 263 (4,55), 344 (4,12). – NMR. (CDCl<sub>3</sub>): M/8,6–6,7.

Aus dem Filtrat der MEK-Umkristallisation des Rohproduktes kristallisieren beim Einengen 9 g (25,5%) **14B.1**, Smp. 145–146° nach zweimaliger Umkristallisation aus Ligroin.

$C_{19}H_{17}N_3O_4$  (351,35) Ber. C 64,95 H 4,69% Gef. C 64,95 H 4,88%

UV.: 355 (4,20).

9. *N-(2-Hydroxybenzoyl)-2-hydroxybenzamidin (20)*. – Zu einer Suspension von 4 g (0,017 Mol) **10B.1** und 4 g (0,02 Mol) **19** in 20 ml Methanol wird bei –50° eine Lösung von 1,1 g (0,02 Mol) Natriummethylat in 10 ml Methanol zugetropft. Man lässt die Temperatur unter Rühren langsam auf Raumtemperatur ansteigen, wobei das Reaktionsgemisch sich bei 15° gelb zu färben beginnt. Nach kurzem Rühren bei 20° wird filtriert, mit Eisessig angesäuert und der gelbe kristalline Niederschlag abfiltriert. Ausbeute 3,5 g (80%) **20**, gelbe Kristalle nach Umkristallisation aus Methyläthylketon.

$C_{14}H_{21}N_2O_3$  (256,25) Ber. C 65,62 H 4,72 N 10,93% Gef. C 65,70 H 4,67 N 11,06%

Das Produkt ist identisch (Misch-Smp.) mit einer Probe von **20**, die durch Sättigen einer methanolischen Lösung von **10B.1** mit Ammoniak, Eindampfen und Umkristallisieren aus Äthanol erhalten wurde.

MS.: 256 (*M*<sup>+</sup>, 8), 239 (46), 136 (12), 121 (40), 120 (100), 92 (79), 63 (49), 39 (79).

10. *2-Diäthylamino-4-(2-hydroxyphenyl)-6-phenyl-s-triazin (14A.14)*. – 4,3 g (0,0275 Mol) Benzamidin-hydrochlorid werden in eine gerührte methanolische Lösung von 1,5 g (0,028 Mol) Natriummethylat eingetragen. Nach 15 Min. filtriert man und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Der Rückstand wird mit 5,4 g (0,025 Mol) 2-Diäthylamino-4-*H*-1,3-benzoxazin-4-on (**10C.3**) [17c] und 5 ml Dimethylformamid versetzt und 1 Std. auf 80° erwärmt. Man kühlt, saugt ab und erhält 4 g (50%) **14A.14**, Smp. 126° nach Umkristallisation aus Methanol.

$C_{19}H_{20}N_4O$  (320,38) Ber. C 71,22 H 6,29 N 17,49% Gef. C 71,25 H 6,33 N 17,48%

UV.: 331 (3,95).

11. *2-Benzamidino-4H-1,3-benzoxazin-4-on (15.1)*. – *Methode A*: 7,7 g (0,05 Mol) Benzamidin-hydrochlorid werden in eine gerührte methanolische Lösung von 2,7 g (0,05 Mol) Natriummethylat eingetragen. Nach 15 Min. Rühren filtriert man und dampft das Filtrat im Vakuum ein. Der Rückstand wird in 50 ml Aceton gelöst und zu einer gerührten Suspension von 12 g (0,05 Mol) 2-Phen-





oxy-4-*H*-1,3-benzoxazin-4-on (**10C.1**) [17c] in 100 ml Aceton zugetropft. Nach 1 Std. Nachrühren wird abgesaugt, mit Aceton gewaschen und getrocknet.

Ausbeute 12,6 g (95,4%) **15.1**, weisse Kristalle, Smp. 252–254° (Zers.).

$C_{15}H_{11}N_3O_2$  (265,26) Ber. C 67,91 H 4,18 N 15,84% Gef. C 67,64 H 4,22 N 15,85%

*Methode B*: 6 g (0,025 Mol) **10.2** und 4,7 g (0,03 Mol) Benzamidin-hydrochlorid werden in 50 ml Aceton suspendiert. Bei Rückfluss tropft man 3,5 g (0,035 Mol) Triäthylamin zu, wobei sich die Suspension verdickt. Nach 30 Min. wird abgesaugt, mit Wasser und dann mit Aceton gewaschen und getrocknet. Ausbeute 6,4 g (96,5%) **15.1**, Smp. 253–254° (Zers.).

*Methode C*: Wie B, wobei aber statt **10.2** 8,6 g (0,025 Mol) 2-Dodecylthio-4-*H*-1,3-benzoxazin-4-on (**10C.2**) [17c] eingesetzt werden. Ausbeute an **15.1** 5 g (75,5%), Smp. 253–254°.

Nach den beiden Methoden A und B wurden auch die in Tab. 5 angeführten Verbindungen erhalten.

12. 2,4-Dimethoxy-6-(2-hydroxyphenyl)-*s*-triazin (**22.1**). – a) Aus 2-(2-Methyl-isooureido)-4-*H*-1,3-benzoxazin-4-on (**15.5**): 4,4 g (0,02 Mol) **15.5** werden in 50 ml Methanol suspendiert. Nach Zugabe von 1,1 g (0,02 Mol) Natriummethylat wird 10 Min. auf Rückfluss erwärmt, wobei rasch eine hellgelbe Lösung entsteht. Nach Kühlen und Absaugen erhält man 5 g (95%) **22.1**, Smp. 114°.

$C_{11}H_{11}N_3O_3$  (233,22) Ber. C 56,65 H 4,75 N 18,02% Gef. C 56,55 H 4,91 N 18,15%

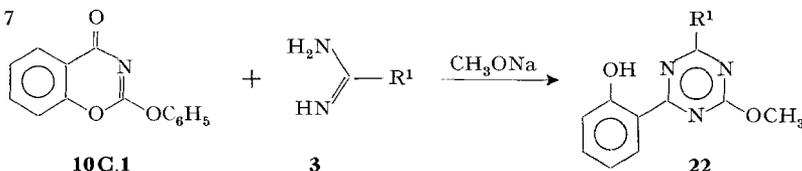
UV.: 333 (3,86).

Auf gleiche Art wurden die in Tab. 6 angeführten Verbindungen erhalten.

b) Aus 2-Phenoxy-4-*H*-1,3-benzoxazin-4-on (**10.2**) und 2-Methyl-isoharnstoff: 12 g (0,05 Mol) **10.2** und 6,6 g 2-Methyl-isoharnstoff-hydrochlorid werden in 50 ml Methanol warm gelöst. Innert 15 Min. tropft man eine Lösung von 3,8 g (0,07 Mol) Natriummethylat in 30 ml Methanol zu. Man erwärmt noch 5 Min. auf Rückfluss, kühlt im Eisbad und saugt ab. Ausbeute 10,9 g (93,6%) **22.1**, Smp. 116°. Aus dem Filtrat kristallisieren noch 0,7 g (6%) etwas verunreinigtes **22.1** vom Smp. 110°.

Nach dieser Methode wurden auch die Verbindungen aus Tab. 7 hergestellt.

Tabelle 7



Nr.	R <sup>1</sup>	Umkrist. aus	Ausbeute (%)	Smp. (°C)	Summenformel (Mol.-Gew.)	N Ber. % Gef. %	λ <sub>max</sub> (nm)	log ε
<b>22.2</b>	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> ( <i>n</i> )	–	92,3	51–52	vgl. Tab. 7			
<b>22.7</b>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	PÄ	84,5	60	C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> (247,25)	17,00 17,15	332	3,85

13. 2-Hydroxy-4-(2-hydroxyphenyl)-6-phenyl-*s*-triazin (**22.8**). – 2,65 g (0,01 Mol) **15.1** werden in 30 ml 1 N NaOH suspendiert und auf Rückfluss erwärmt, wobei Lösung eintritt. Nach 5 Min. wird gekühlt, mit Eisessig angesäuert und abgesaugt.

Ausbeute: 1,7 g (64,2%) **22.8**, Smp. 300° (*Tottoli*) nach Umkristallisation aus Methylcellosolve.

$C_{15}H_{11}N_3O_2$  (265,27) Ber. C 67,92 H 4,18% Gef. C 68,26 H 4,29%

Mikrotitration mit 0,1 N Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) in Dimethylacetamid ergab 1 Potentialsprung, Äquivalentgewicht 265.

14. 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-octylamino-6-phenyl-s-triazin (**22.9**). – 5 g (0,019 Mol) **15.1** und 5 g (0,04 Mol) *n*-Octylamin werden in 5 ml Dimethylformamid 5 Min. auf 120° erwärmt. Die Lösung wird gekühlt, mit Eisessig angesäuert und mit Wasser versetzt. Man dekantiert vom gelblichen öligen Rückstand, übergiesst ihn mit Methanol und impft an. Ausbeute 2,5 g (66,5%) **22.9**, Smp. 80–81° nach Umkristallisation aus Methanol.

$C_{23}H_{28}N_4O$  (376,49) Ber. C 73,37 H 7,50 N 14,88% Gef. C 73,05 H 7,60 N 14,85%

UV.: 333 (3,89).

In gleicher Weise wurden die Verbindungen aus Tab. 8 erhalten, wobei die Alkohole und Mercaptane in Form der Natriumsalze eingesetzt wurden.

#### 15. Umsetzung von Cyanurchlorid (**23**) mit aromatischen Kohlenwasserstoffen

15.1. 2,4-Dichlor-6-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin (**26.1**). – In eine gerührte Suspension von 185 g (1,0 Mol) **23** in 800 ml *m*-Xylol werden bei 40° 147 g (1,1 Mol)  $AlCl_3$  portionenweise eingetragen. Sobald nach ca. 5stdg. Rühren eine leichte Chlorwasserstoffabspaltung einsetzt, werden unter Kühlung bei 40–45° möglichst rasch 50 ml Dimethylformamid zugetropft. Nach weiteren 18 Std. bei 40° wird auf salzsaures Eis/Wasser-Gemisch ausgetragen und das Xylol mit Wasserdampf angetrieben. Ausbeute 163 g Rohprodukt, Smp. 123–133° mit einem Gehalt von ca. 91% **26.1**, ca. 7% **27.1** und < 2% *Tris*-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin (semiquantitative Auswertung der IR.-Banden bei 11,77 für **26.1** und 9,44 bzw. 9,66 für **27.1** und die Triarylverbindung). Zweimalige Sublimation bei 115–120°/10<sup>-3</sup>–10<sup>-4</sup> Torr ergibt 112 g (44%) **26.1**, Smp. 139–141° ([29]: 135–136°).

$C_{11}H_9Cl_2N_3$  (254,11) Ber. C 51,99 H 3,57 N 16,54% Gef. C 51,79 H 3,81 N 16,61%

15.2. 2-Chlor-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin (**27.1**). – In eine gerührte Suspension von 185 g (1,0 Mol) **23** in einem Gemisch von 600 ml *m*-Xylol und 400 ml Schwefelkohlenstoff werden bei 40–45° 153 g (1,15 Mol)  $AlCl_3$  portionenweise eingetragen. Durch den Schwefelkohlenstoffzusatz bleibt das Reaktionsgemisch gut rührbar und die exotherme Reaktion wird hinausgezögert. Nach 22 Std. wird wie oben isoliert. Ausbeute 301 g Rohprodukt mit einem Gehalt von 3% **26.1**, 74% **27.1** und 23% *Tris*-(2,4-dimethylphenyl)-s-triazin. Zweimalige Umkristallisation aus Cyclohexan ergibt 196 g (61%) **27.1**, Smp. 136–138° ([29]: 132–133°).

$C_{19}H_{18}ClN_3$  (323,81) Ber. C 70,47 H 5,60 N 12,98% Gef. C 70,67 H 5,69 N 13,12%

15.3. 2-(4-Chlorphenyl)-4,6-dichlor-s-triazin (**26.2**). – In eine gerührte Suspension von 555 g (3,0 Mol) **23** in 6 l Chlorbenzol werden bei 40–50° portionenweise 386 g (2,9 Mol)  $AlCl_3$  eingetragen. Man erwärmt langsam auf Rückfluss und hält dort während 50 Std. Nach Austragen auf Eis/Wasser und Wasserdampfdestillation wird das getrocknete Rohprodukt destilliert. Ausbeute 575–600 g (74–77%) **26.2**, Sdp.<sub>20</sub> 208–214°, Smp. 153–155° ([34]: 148–149°).

$C_9H_4Cl_3N_3$  (260,51) Ber. C 41,45 H 1,54 N 16,21% Gef. C 41,28 H 1,62 N 16,27%

15.4. 2-Chlor-4,6-(4-chlorphenyl)-s-triazin (**27.2**). – Analoge Umsetzung von 185 g (1,0 Mol) **23** mit 233 g (1,75 Mol)  $AlCl_3$  in 800 ml Chlorbenzol während 62 Std. ergibt 219 g Rohprodukt, aus dem durch Destillation 145 g (56%) **26.2** abgetrennt werden. Der Rückstand (Smp. 202–208°) wird zweimal aus Dioxan/Wasser umkristallisiert und ergibt 51 g (15%) **27.2**, Smp. 212–213°.

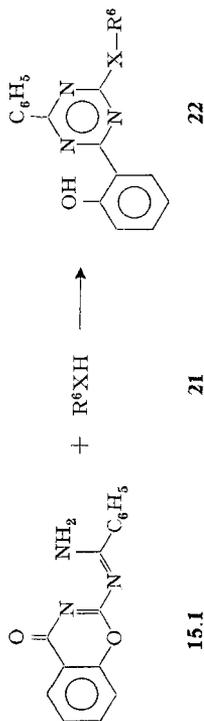
$C_{15}H_8Cl_3N_3$  (336,60) Ber. C 53,52 H 2,39 N 12,48% Gef. C 53,40 H 2,48 N 12,41%

#### 16. Diarylchlortriazine aus Alkoxydichlortriazinen (**30**)

16.1. 2-Hydroxy-4,6-bis-(4-methylphenyl)-s-triazin (**31.1**) und 2,4-Bis-(2,4-dimethylphenyl)-6-hydroxy-s-triazin (**31.2**). – Zu einer gerührten Suspension von 256 g (1,92 Mol)  $AlCl_3$  in 700 ml Toluol wird bei 50–55° eine warme Lösung von 180 g (1,0 Mol) **30.1** in 800 ml Toluol zugetropft. Nach 20 Std. bei 50–55° wird auf Eis/Wasser ausgetragen und wasserdampfdestilliert. Ausbeute 249,2 g (90%) rohes **31.1**, Smp. 311–323°. Nach zweimaliger Umkristallisation aus Butyrolacton bleiben 183 g (66%) **31.1**, Smp. 337–338°.

$C_{17}H_{15}N_3O$  (277,31) Ber. C 73,63 H 5,45 N 15,15% Gef. C 73,48 H 5,56 N 14,95%

Tabelle 8



15.1

21

22

Nr.	X	R <sup>6</sup>	Umkrist. aus	Ausbeute (%)	Smp. (°C)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalysen: Ber. %				λ <sub>max</sub> (nm)	log ε	
							C	H	N	O			Gef. %
22.10 <sup>a)</sup>	N-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	Me	50	127								
22.11	NH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	To	b)	210	C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O (340,37)	74,10 74,05	4,74 4,69	16,46 16,33		332	3,90	
22.12 <sup>c)</sup>	S	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ( <i>nt</i> )	Me	86,5	60-61	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> OS (337,37)			12,46 12,41	4,75 4,93	9,51 9,50	343	3,90
22.13	S	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Lg	b)	159	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> OS (357,35)	70,58 70,27	4,23 4,30	11,76 11,83		346	3,97	
22.14	O	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Me	83,4	74	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (321,37)			13,08 13,08	9,96 9,62	341	3,86	

<sup>a)</sup> Identisch (IR.) mit **14A.14** sowie mit einem aus 2-Phenyl-4*H*-1,3-benzoxazin-4-on und 1,1-Diäthylguanidin hergestelltem Produkt.

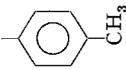
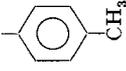
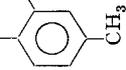
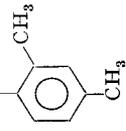
<sup>b)</sup> Isoliert durch Säulenchromatographie auf Kieselgel (Toluol).

<sup>c)</sup> Identisch (IR.) mit einem aus 2-Phenyl-4*H*-1,3-benzoxazin-4-on und 2-Butylisothioharnstoff hergestelltem Produkt.





Tabelle 10 (Fortsetzung)

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Um- krist. aus	Aus- beute (%)	Smp. (°C)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Elementaranalysen:				Her- stellung von <b>27</b>	
								Ber. (%)					
								C	H	N	(nm)		
<b>29.4</b>	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1,5	36	60	73	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (405,35)	62,20	3,73	10,36	345	4,35	c)
<b>29.5</b>	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHC <sub>6</sub> H <sub>17</sub> ( <i>η</i> )	1,1,1,3	16	50	89	C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S (424,49)	65,07	6,65	13,20	327	4,31	u)
<b>29.6</b>			1,1	21	35	95	C <sub>23</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (369,41)	74,78	5,18	11,38	340	4,37	analog <b>27.1</b>
<b>29.7</b>			1,1	4	110	98	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (397,46)	75,54	5,83	10,57	339	4,38	<b>27.1</b>

a) Smp. 96-98°, aus 2,4-Dichlor-6-(2-methylphenoxy)-s-triazin (analog [23a], Smp. 91-93°) und *o*-Thiokresol in Aceton, Säureacceptor 1N NaOH, pH ≤ 6,5, Temp. -10 bis + 5°.

b) Smp. 123-126°, aus **26.2** und Methanol in Dioxan/H<sub>2</sub>O, Säureacceptor 1N NaOH, pH ≤ 7, Temp. 40°.

c) Smp. 99°, aus **23** und Thiophenol in Aceton, Säureacceptor 1N NaOH, pH ≤ 6,5, Temp. ≤ 25°.

d) Smp. 72-73°, aus 2,4-Dichlor-6-phenylthio-s-triazin [23a] und *n*-Octylamin in Aceton, Säureacceptor 1N NaOH, pH ≤ 6,5, Temp. 30-35°.

Mit *m*-Xylol anstelle von Toluol als Lösungsmittel erhält man in analoger Weise (70–75°/6 Std.) 201 g (62%) **31.2**, Smp. 221–223°. (Umkristallisiert aus Toluol und Butyrolacton/Wasser.)  
 $C_{10}H_{19}N_3O$  (305,36) Ber. C 74,73 H 6,27 N 13,76% Gef. C 74,45 H 6,36 N 13,96%

16.2. *2-Hydroxy-4-(4-isopropylphenyl)-6-phenyl-s-triazin (33)*. – In eine gerührte Suspension von 208 g (1,0 Mol) **30.2** werden bei Raumtemperatur 412 g (3,1 Mol)  $AlCl_3$  portionenweise eingetragen. Man verrührt 2 Std. bei Raumtemperatur, 2 Std. bei 55–60° und 20 Std. unter Rückfluss. Nach Austragen auf Eis/Wasser und Wasserdampfdestillation wird zweimal aus Toluol und zweimal aus Methylcellosolve umkristallisiert. Ausbeute 44 g (15%) **33**, Smp. 224–226°.

$C_{18}H_{17}N_3O$  (291,34) Ber. C 74,20 H 5,88 N 14,42% Gef. C 74,29 H 5,90 N 14,13%

NMR. (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ /2,26/6H (2 $CH_3$ );  $\delta$ /3,0/1H (CH);  $\delta$ /7,5/2H (3,5-H);  $\delta$ /8,45/2H (2,6-H) (4-*iso*-Propylphenylrest).

16.3. *2-Chlor-4,6-bis-(4-methylphenyl)-s-triazin (26.3)*. – 153 g (0,5 Mol) **31.1**, 300 ml Thionylchlorid und 1,2 ml Dimethylformamid werden unter Rückfluss erwärmt, bis praktisch vollständige Lösung eingetreten ist (ca. 1 Std.). Nach weiteren 30 Min. wird die Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand zweimal aus Hexan/Toluol umkristallisiert. Ausbeute 106 g (72%) **26.3**, Smp. 206–207°.

$C_{17}H_{14}ClN_3$  (295,76) Ber. C 69,03 H 4,76 N 14,21% Gef. C 69,27 H 4,81 N 14,27%

Analog erhält man aus **31.2** in 87proz. Ausbeute **27.1**, Smp. 136–137° (zweimal aus Cyclohexan umkristallisiert).

#### 17. Herstellung der *s*-Triazine **28** und **29** aus **26** bzw. **27** und Resorcin (**24**)

*Allgemeine Methode:* In eine gerührte Suspension von **24** (1,1 Mol pro Mol reaktives Chlor in Chlortriazin) und dem Chlortriazin in Nitrobenzol wird bei 5–10° portionenweise das  $AlCl_3$  eingetragen. Man rührt 2–3 Std. bei 20–25° und dann während der angegebenen Zeit bei der angegebenen Reaktionstemperatur, wonach die HCl-Abspaltung weitgehend abgeklungen ist. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis/Wasser ausgetragen, das Nitrobenzol durch Wasserdampfdestillation entfernt und der Rückstand umkristallisiert.

Die hergestellten Verbindungen sind in den Tab. 9 und 10 zusammengefasst.

Herrn Dr. H. J. Heller danken wir für die Förderung dieser Arbeit sowie für interessante und anregende Diskussionen.

Zu Dank verpflichtet sind wir auch unserem Mikroanalytischen Laboratorium (Leitung Dr. H. Wagner) für die Ausführung der Mikroanalysen sowie den Herren K. O. Alt und Dr. H. Sauter für die Aufnahme und Interpretation von Spektren.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. J. Heller, Eur. Polym. J. (Supplement) 1969, 105.
- [2] M. Karvaš, C. Goraliková & J. Durmis, Chem. promysl [8] 20, 378 (1970).
- [3] H. Shizuka, T. Kanai, T. Morita, Y. Ohto & K. Matsui, Tetrahedron [17] 27, 4021 (1971).
- [4] H. Limpricht, Ann. 98, 256 (1856).
- [5] W. B. Hardy, J. P. Milionis & F. G. Pinto, US 3,118,887 (6. 3. 1961), American Cyanamid.
- [6] Cousin Volmar, C.r. hebd. Séances Acad. Sci. 158, 951 (1914); Bull. Soc. chim. France [4] 15, 416 (1914).
- [7] A. Pinner, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 2934 (1890).
- [8] a) A. W. Titherley & E. C. Hughes, J. chem. Soc. 99, 1493 (1911); b) E. C. Hughes & A. W. Titherley, *ibid.* 101, 219 (1912).
- [9] W. Ried & W. Stephan, Chem. Ber. 96, 1213 (1963).
- [10] H. Brunetti, J. J. Peterli & H. J. Heller, DBP 1,240,083; DBP 1,240,084 (24. 1. 1963), CIBA-GEIGY.
- [11] a) A. W. Titherley, J. chem. Soc. 97, 200 (1910); b) A. W. Titherley & E. C. Hughes, *ibid.* 97, 1368 (1910); c) E. C. Hughes & A. W. Titherley, *ibid.* 99, 23 (1911).
- [12] a) A. Mustafa, W. Asker, M. Kamel, A. F. A. Shalaby & A. E. A. A. Hassan, J. Amer. Chem. Soc. 77, 1612 (1955); b) A. Mustafa & A. E. A. A. Hassan, *ibid.* 79, 3846 (1957).

- [13] a) *T. Hanada*, Bull. Chem. Soc. Japan *31*, 1024 (1958); b) *T. Irie, E. Kurosawa & T. Hanada*, Nippon Kagaku Zasshi *79*, 1401 (1958); C.A. *54*, 5657 b (1960).
- [14] *G. Kollenz, Th. Kappe & E. Ziegler*, Mh. Chem. *99*, 2167 (1968).
- [15] *H. Brunetti*, US. 3,544,566 (27. 2. 1967), CIBA-GEIGY.
- [16] *H. Brunetti*, US. 3,544,567 (27. 2. 1967), CIBA-GEIGY.
- [17] a) *E. Grigat & R. Pütter*, Chem. Ber. *98*, 1168 (1965); b) *E. Grigat & R. Pütter*, Angew. Chem. [5] *79*, 219 (1967); c) *E. Grigat & R. Pütter*, Chem. Ber. *97*, 3036 (1964).
- [18] *H. Brunetti, J. J. Peterli & H. J. Heller*, DBP 1,240,862; DBP 1,241,451; DBP 1,241,452 (24. 1. 1963), CIBA-GEIGY.
- [19] *M. Battegay & H. Silbermann*, C.r. hebdom. Séances Acad. Sci. *194*, 988 (1932); Chem. Zbl. *1932*, I, 2832.
- [20] a) *J. T. Thurston*, US 2,386,517 (30. 8. 1941), American Cyanamid; b) *S. L. Shapiro & L. Freedman*, US 3,119,823 (10. 9. 1962), US Vitamin & Pharmaceutical Corp. c) *S. I. Burmistrov & Zh. A. Fedorin*, USSR 162,150 (3. 6. 1963); Chem. Abstr. *61*, 8325 b.
- [21] *M. Dünnenberger, H. Biland & C. E. Lüthi*, Belg. 643,432 (30. 10. 1962) CIBA-GEIGY.
- [22] *J. T. Thurston, J. R. Dudley, D. W. Kaiser, I. Hechenbleikner, F. C. Schaefer & D. Holm-Hansen*, J. Amer. chem. Soc. [7] *73*, 2981 (1951).
- [23] a) *H. Koopman, J. H. Uhlenbroek, H. H. Haeck, J. Daams & M. J. Koopmans*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas *78*, 967 (1959); b) *J. R. Dudley, J. T. Thurston, F. C. Schaefer, D. Holm-Hansen, C. J. Hull & P. Adams*, J. Amer. Chem. Soc. [7] *73*, 2986 (1951).
- [24] *F. C. Schaefer, J. T. Thurston & J. R. Dudley*, J. Amer. Chem. Soc. [7] *73*, 2990 (1951).
- [25] *E. M. Smolin & L. Rapoport*, s-Triazines and Derivatives; Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 13, Interscience Publishers Inc., New York (1959).
- [26] *V. I. Mur*, Russ. Chem. Reviews [2] *33*, 92 (1964).
- [27] *R. Hirt, N. Nidecker & R. Burchtold*, Helv. [5] *33*, 1365 (1950).
- [28] *C. Grundmann, H. Ulrich & A. Kretzberger*, Chem. Ber. [2] *86*, 181 (1953).
- [29] a) *E. Mörgeli*, DAS 1,169,947 (24. 12. 58), CIBA-GEIGY; b) *M. Dünnenberger, H. Biland & C. E. Lüthi*, US 3,394,134 (21. 12. 1964), CIBA-GEIGY.
- [30] *T. Ishikawa, T. Ishii, S. Kanai, T. Moriwaki & Y. Kogure*, Yuki Gosei Kagaku, Kyokai-shi *24*, 406 (1966) CA *65*, 2261 (1966).
- [31] a) *A. W. Joyce & W. P. Munro*, US 2,691,018 (10. 7. 1951), American Cyanamid; b) *W. P. Munro, W. B. Hardy & A. W. Joyce*, US 2,691,019 (10. 4. 1953), American Cyanamid; c) *H. Weidinger & G. Wellenreuther*, Brit. 927,974 (26. 11. 1960), BASF; d) *E. Mörgeli*, FR 1,310,810 (19. 3. 1965), CIBA-GEIGY.
- [32] *H. Eilingsfeld & H. Scheuermann*, Chem. Ber. *100*, 1874 (1967).
- [33] *H. Schmelzer & E. Degener*, DBP 1,178,437 (22. 12. 1962), Bayer.
- [34] a) *M. Dünnenberger, H. R. Biland & C. E. Lüthi*, Belg. 642,767 (25. 1. 1963); Belg. 643,898 (18. 2. 1963); Belg. 679,733 (20. 4. 1965); Belg. 650,932 (26. 7. 1963); Belg. 663,345 (4. 5. 1964), CIBA-GEIGY; b) *C. E. Lüthi & M. Dünnenberger*, FR 1,444,695 (14. 1. 1964), CIBA-GEIGY; c) *M. Schellenbaum, C. E. Lüthi & M. Dünnenberger*, Neth. 6,509,263 (17. 7. 1964), CIBA-GEIGY; d) *M. Dünnenberger, H. Biland, C. E. Lüthi & M. Schellenbaum*, Belg. 661,225 (18. 3. 1964), CIBA-GEIGY; e) *M. Dünnenberger & C. E. Lüthi*, FR 1,466,836 (19. 2. 1965), CIBA-GEIGY.
- [35] a) Org. Synth. Coll. Vol. I, 5; b) Org. Synth. Coll. Vol. IV, 645; c) *S. Basterfield, F. B. S. Rodman & J. W. Tomecko*, Can. J. Res. *17B*, 390 (1949); d) *J. D. Brooks, P. T. Charlton, P. E. Macey, D. A. Peak & W. F. Short*, J. Chem. Soc. *1950*, 452; e) *C. E. Braun, T. D. Erit & G. C. Crooks*, J. org. Chemistry *3*, 149 (1939); f) *E. A. Werner & J. Bell*, J. chem. Soc. *121*, 1790 (1922).