

THE REVIEW OF PHYSICAL CHEMISTRY OF JAPAN, VOL. 37, NO. 1, 1967

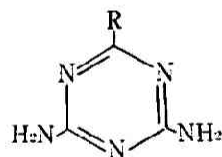
PHYSIKOCHEMISCHE UNTERSUCHUNG ÜBER DIE 6-SUBSTITUIERTEN 2, 4-DIAMINO-1, 3, 5-TRIAZINE

VON GORO MORIMOTO

Es wurde die Substituenteneffekte auf UV-, IR-Spektrum und Dissoziationskonstant von 6-substituierten 2, 4-Diamino-1, 3, 5-triazinen untersucht. (1) Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorption im Bereich von 2300-2600 Å zeigte durch die 6-Substituenteneffekte eine hypsochromische Verschiebung. Die Wellenzahldifferenz $\Delta\nu$ stand dabei in Proportion mit dem Resonanzparameter von Taft σ_R^* . Die Ursache dieser Verschiebung beruht möglicherweise auf der Veränderung von C_{2v} nach D_{3h} -Molekularsymmetrie. (2) Unter Annahme, daß eine Protonierung an 3-Stellung (para- zum 6-Substituent) eintreten solle, wurde kein regelmäßiges Verhältnis zwischen den σ_p -Wert und pK_a bei diesen Triazinderivaten, insbesondere bei Alkoxyderivaten beobachtet. Andererseits wurde eine regelmäßige Beziehung zwischen den σ_m -Wert und pK_a bei ortho-substituierten Pyridinen, sowie bei 6-Alkoxy-2,4-diamino-1,3,5-triazinen gefunden. Aus diesen Gründen wurde vorausgesetzt, daß eine Protonierung dabei an 1-Stellung (ortho- zum 6-Substituent) auftreten sollte. (3) Die charakteristischen IR-Banden gegen bei 780 und 1700 cm^{-1} in den Salzen konnten den γ -Schwingung des Triazinrings bzw. $C=N^+$ -Valenzschwingung zugeordnet werden. Die erste wurde von den 6-Substituenteneffekten nicht beeinflusst. Die letztere zeigte eine regelmäßige Abhängigkeit von Hammett σ_p , jedoch nicht von dem aus Bindungsordnung vorausgesetzten Ergebnis. Dies beruht möglicherweise auf einer Wasserstoffbindung zwischen Proton am Stickstoff und Anion.

Das 2, 4-Diamino-1, 3, 5-triazin und seine 6-substituierten Derivate sind bereits oft physikochemisch untersucht worden¹⁾⁻³⁾.

In dieser Mitteilung werden die Substituenteneffekte an C-6 von 2, 4-Diamino-1, 3, 5-triazin auf die UV-, IR-Spektren sowie auf die Dissoziationskonstant berichtet.



Experiment

Substanz

Nach der bekannten Methode hergestellt.

(Received February 3, 1967)

- 1) R. C. Hirt und R. G. Schmitt, *Spectrochim Acta*, **12**, 127 (1958); R. C. Hirt, F. Halverson und F. F. King *ibenda*, **13**, 962 (1959); R. C. Hirt, R. G. Schmitt, H. L. Straus und J. G. Koren, *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 610 (1961)
- 2) A. I. Finkel'stein und E. N. Boitsov, *Optics and Spectroscopy*, **7**, 207 (1959), *ibid.*, **9**, 26 (1960), *ibid.*, **13**, 191 (1962)
- 3) W. M. Padgett und W. F. Hammer, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 803 (1958)

Messung

UV-Spektrum wurde mit einem Shimadzu UV-Registriertphotometer (SV-50A) im Wasser, IR-Spektrum mit einem Hitachi IR-Registriertphotometer nach KBr- und Nujol-Technik gemessen. pK_a -Wert wurde mit einem Yanagimoto pH-Meter (42-A) bei $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ isothermisch gemessen.

Berechnung nach MO-Näherung von Hückel

In der Berechnung wurden nach $\alpha_x = \alpha + \delta_x \beta$ und $\beta_{xx} = k_{xx} \beta_{cc}$ folgende Heteroatom-Parameter verwendet (in β -Einheiten): $\delta_N = 0.6$ für Ringstickstoff, $\delta_N = 1.0$ für protonierte Ringstickstoff sowie für Stickstoff an Ring. $\delta_N = 0.1 \times (\text{Zahl des benachbarten Stickstoffs})$ und $k_{CN} = 1.0$.

Ergebnisse und Diskussionen**UV-Spektrum**

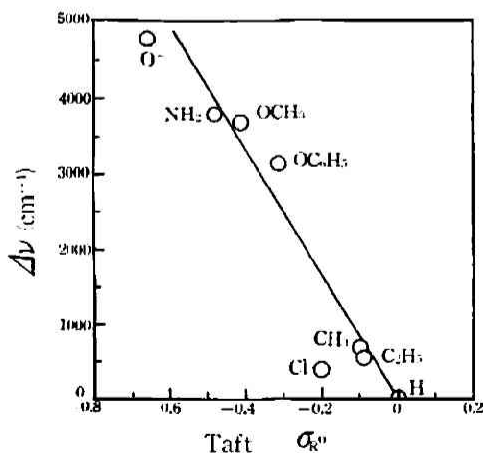
Die Absorptionsmaximum und -intensität im Bereich von 2300 bis 2600 Å sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Aus den Literaturen¹⁾²⁾⁴⁾ geht hervor, daß das Maximum zwischen 2300 und 2600 Å $\pi \rightarrow \pi^*$ -Über-

Tabelle 1 Absorptionsmaximum und -intensität von 2,4-Diamino-1,3,5-triazinderivaten (in Wasser)

R ^{a)}	$\lambda \text{ max } (\text{\AA})$	$\epsilon \times 10^{-3}$	R ^{a)}	$\lambda \text{ max } (\text{\AA})$	$\epsilon \times 10^{-3}$
H	2585	3.87	Cl	2560	3.26
CH ₃	2540	3.76	NH ₂	{ 2355 ^{b)}	2.64
C ₂ H ₅	2550	3.77		{ 2360 ^{c)}	10.80
OCH ₃	2360 ^{b)}	2.16	OH	{ 2300	11.10
OC ₂ H ₅	2360 ^{b)}	2.50		{ 2300 ^{b)d)}	4.13
OC ₆ H ₅	2390 ^{b)}	3.13			

a) Substituent; b) Schulter; c) in N/10 HCl-Lösung; d) in N/10 NaOH-Lösung

Abb. 1 Zusammenhang zwischen der Wellenzahldifferenz $\Delta\nu$ und dem Resonanzparameter von Taft σ_R^0

4) M. J. S. Dewar und L. Paoloni, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 261 (1957)

gang zugeordnet werden kann. Das Maximum der 6-substituierten Derivate tritt nach Substituenteneffekte hypsochromischer als dasjenige von 2,4-Diamino-1,3,5-triazin auf. Von den Substituenteneffekten auf das UV-Spektrum ist Resonanzeffekt bekanntlich endgültig größer als Induktiveffekt. Bei diesen Verbindungen wurde gefunden, daß die Beziehung zwischen dem σ_R° von Taft⁵⁾ als Resonanzeffekt und der auf 2,4-Diamino-1,3,5-triazin bezogenen Wellenzahldifferenz $\Delta\nu$ fast linear ist (Abb. 1).

Es ist im allgemeinen bekannt, daß das UV-Maximum der aromatischen Verbindung durch Substituenteneffekte bathochromisch verschoben ist. Was für eine Ursache zur oben geschilderten hypsochromischen Verschiebung bei 6-substituierten Derivaten zu ermitteln, wurde das π -Energieniveau von 1,3,5-Triazin und von seinen Mono-, Di- und Triaminoderivaten nach MO-Näherung von Hückel berechnet (Abb. 2), und die Energiedifferenz ΔE zwischen den höchst besetzten und niedrigst unbesetzten π -Niveaus mit der beobachteten Übergangsenergie (Tabelle 2) verglichen. Daraus geht hervor, daß die beiden Tendenzen qualitativ übereinstimmt sind, und daß zur qualitativen Ermittlung der Übergangs-

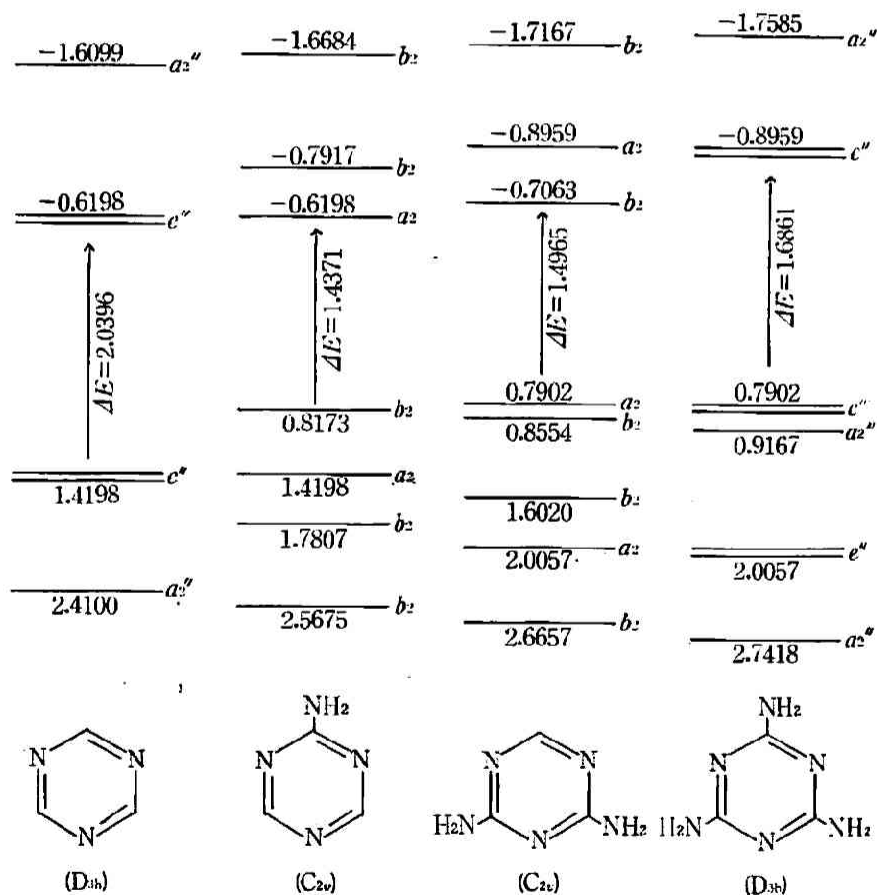


Abb. 2 π -Energieniveau von 1,3,5-Triazin und seinen Aminoderivaten (in β -Einheiten)

5) R. W. Taft, E. Price, I. R. Fox, I. C. Lewis, K. K. Andersen und G. T. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3146 (1963)

Tabelle 2 Absorptionsmaximum von 1, 3, 5-Triazin und seinen Aminoderivaten (cm^{-1})

1, 3, 5-Triazin	Monoamino-	Diamino-	Triamino-
45000 ⁶⁾	38400 ⁶⁾	38700	42500

energie ΔE verwendbar ist⁷⁾.

Durch Einführung einer Aminogruppe ins Diamino-1, 3, 5-triazin stieg das niedrigst unbesetzte π -Niveau, jedoch das höchst besetzte π -Niveau blieb, daher die Differenz ΔE sich vergrößerte. Diese Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Ergebnisse wurde ebenfalls bei der gleichartigen Reihe von Aminobenzolen beobachtet. Aus dieser Tatsache könnte man daher schließen, daß die hypsochromische Verschiebung durch Einführung von 6-Substituenten ins Diamino-1, 3, 5-triazin nicht auf den Ringstickstoffen, sondern auf der Veränderung von C_{2v} -nach D_{3h} -Molekularsymmetrie beruht.

Dissoziationskonstant

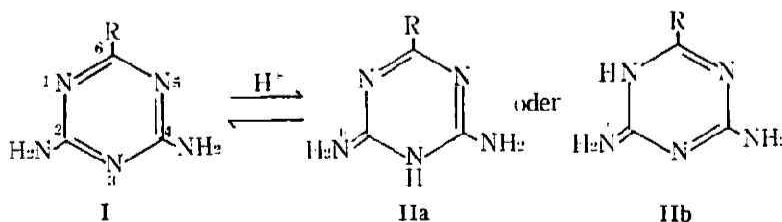
Das 2,4-Diamino-1, 3, 5-triazin und seine 6-substituierten Derivate erweisen sich als schwach basisch (Tabelle 3).

Tabelle 3 pK_a -Wert und Substituentenkonstant von Hammett

Substituent	pK_a	Substituentenkonstant von Hammett	
		σ_m	σ_p
OC_6H_5	3.70 ^{a)}	0.252 ⁸⁾	-0.320 ⁸⁾
OC_2H_5	4.20	0.150	-0.250
OCH_3	4.15	0.115	-0.268
H	4.50	0.000	0.000
C_2H_5	5.14		-0.151
CH_3	5.00		-0.170
NH_2	5.35	-0.161	-0.660

a) mittels der UV-Methode

Das 6-substituierte 2,4-Diamino-1, 3, 5-triazin (I) nimmt bei Protonierung vermutlich entweder die Form IIa oder IIb je nach dem Substituent.



6) R. C. Hirt und D. J. Salley, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1181 (1953)

7) Vgl. H. H. Jaffe und M. Orchin, "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", S. 366 John Wiley & Son, New York (1962)

8) H. C. Brown und D. H. McDaniel, *J. Org. Chem.*, **23**, 420 (1958)

Zur Entscheidung, an welchem Stickstoff von 3-(IIa) und 1-Stellungen (IIb) im 2,4-Diamino-1, 3, 5-triazin eine Protonierung eintritt, wurde die gesamte π -Elektronenenergie (E) nach MO-Näherung von Hückel berechnet. Die erhaltenen E -Werte erwiesen sich $10\alpha + 16.3894\beta$ (1-Stellung) und $10\alpha + 16.4062\beta$ (3-Stellung). Damit wurde ermittelt, daß eine Protonierung bevorzugt an 3- als an 1-Stellung eintritt. Dieses Ergebnis wurde ferner nach dem NMR-Spektrum seines Salzes bestätigt. Unter einer Annahme, daß bei den 6-substituierten Derivaten eine Protonierung an 3-Stellung eintreten sollte, wurde ein Zusammenhang zwischen pK_a -Wert und σ_p von Hammett untersucht. Wie Tabelle 3 zeigt, war keine Regelmäßigkeit ersichtlich, insbesondere bei 6-Alkoxyderivaten eine Anomalie.

Andererseits zeigte der pK_a -Wert der ortho-substituierten Pyridine eine regelmäßige Abhängigkeit nicht von σ_p , sondern von σ_m unterschiedlich von demjenigen bei den para-substituierten Derivaten

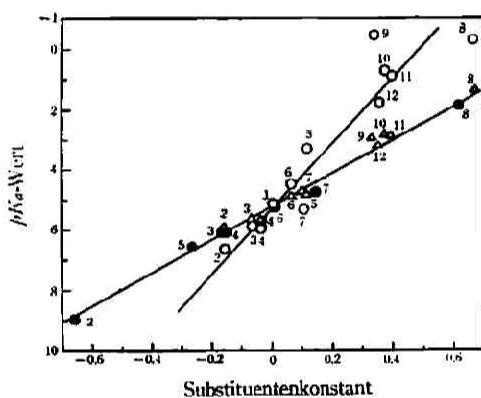


Abb. 3 pK_a -Wert und Hammett Substituentenkonstante von mono-substituierten Pyridinen^{9)~12)}

(○ : ortho—, △ : meta—, ● : para Substituenten)

1 : H, 2 : NH₂, 3 : CH₃, 4 : C₂H₅, 5 : OCH₃, 6 : C₆H₅, 7 : COO⁻, 8 : CN, 9 : F, 10 : Cl, 11 : Br, 12 : I

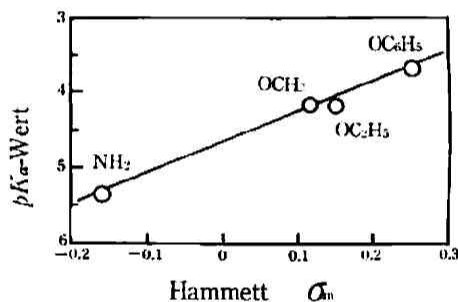


Abb. 4 pK_a -Wert und Hammett σ_m von 6-substituierten 2,4-Diamino-1, 3, 5-triazinen

(Abb. 3). Damit ist verständlich, daß dabei Induktiveffekt hervorragend größer als Resonanzeffekt ist. Dieses Ergebnis wurde von einer Ansicht von Brown¹¹⁾ erlaubt, daß der Substituenteneffekt bei ortho-substituierten Pyridinen sehr ähnlich mit Polareffekt bei aliphatischen Verbindungen ist. Aus Abb. 3 wurden die Reaktionskonstante $\rho=10.85$ und Korrelationskoeffizient $r=0.958$ berechnet.

Die Anomalie von 6-Alkoxy-2, 4-diamino-1, 3, 5-triazinen beruht daher vielleicht auf Protonierung an 1-Stellung und aus Abb. 4 ist ein Zusammenhang zwischen pK_a -Wert und σ_m ersichtlich. Der aus Abb. 4 erhaltene ρ -Wert 3.83 war etwa 1/2.8 von demjenigen der substituierten Pyridine und dieser

9) E. Imoto, Y. Otsuji, T. Hirai, H. Inoue, R. Motoyama und H. Kakiuchi, *Nippon Kagaku Zasshi* (J. Chem. Soc. Japan, Pure chem. Sect.), **77**, 804 (1956), *ibid.*, **80**, 1021, 1293 (1959)

10) H. H. Jaffe und G. O. Doak, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4441 (1955)

11) D. H. McDaniel und H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3756 (1955)

12) S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1247, 1253

Unterschied beruht auf beiden Molekularstrukturen.

IR-Spektrum

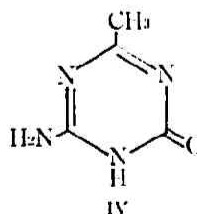
Das 2,4-Diamino-1,3,5-triazin und seine 6-substituierten Derivate zeigten in den Salzen die charakteristischen Banden gegen bei 780 und 1700 cm^{-1} (Tabelle 4).

Tabelle 4 IR-Banden von 2,4-Diamino-1,3,5-triazinderivaten (cm^{-1})

Substituent	C=N ⁺ -Valenzschwingung	C=O-Valenzschwingung	γ -Schwingung des Rings
H	1680 (HCl)		789 (HCl), 808 (Frei)
C ₆ H ₅	1675 (HCl)		775 (HCl), 818 (Frei)
CH ₃	1690 (HCl)		792 (HCl), 815 (Frei)
OCH ₃	1700 (Pikrat)		787 (Pikrat), 810 (Frei)
OC ₂ H ₅	1700 (Pikrat)		787 (Pikrat), 818 (Frei)
NH ₂	1720 (HCl)		774 (HCl), 815 (Frei)
OH (III)		1718 (Frei)	795 (Frei)
2-Amino-4-oxo-6-methyl-1,3,5-triazin (IV)		1674 (Frei)	797 (Frei)

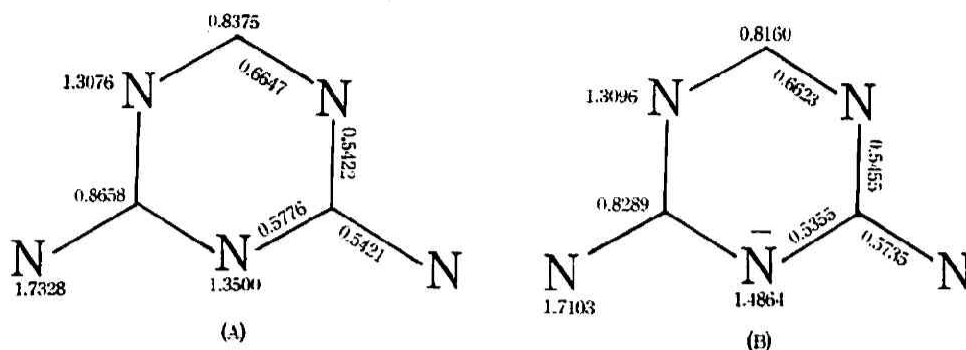
Das erste erwies sich eine γ -Schwingung (out-of-plane bending vibration) des Rings. Aus Tabelle 4 ist ersehen, daß dieses Bande bei Salz etwa kürzerwellig als bei freiem Zustand auftritt, und von den 6-Substituenteneffekten kaum ausgeübt wurde. Es ist bereits angenommen, daß diese kurzweilige Verschiebung auf Verminderung der Bindungsordnung vom Triazinring beruht¹³⁾. Dies wurde von den nach MO-Näherung von Hückel erhaltenen Ergebnisse bestätigt (Abb. 5).

Das letzter war der C=N⁺-Valenzschwingung zugeschrieben und stand in Proportion mit σ_p von Hammett (Abb. 6). Diese Beziehung stimmte nicht mit der aus Bindungsordnung der Seitenkette von Salzen Voraussetzung, sowie mit dem nach ω -Technik von Streitwieser¹⁴⁾ berechneten Ergebnis überein. Ferner bei den Substanzen III und IV, in denen anstatt einer C=N⁺-Gruppierung von 6-Amino- bzw. 6-Methyl-Derivat eine C=O-Gruppierung ersetzt ist, tritt die C=O-Valenzschwingung von III länger-

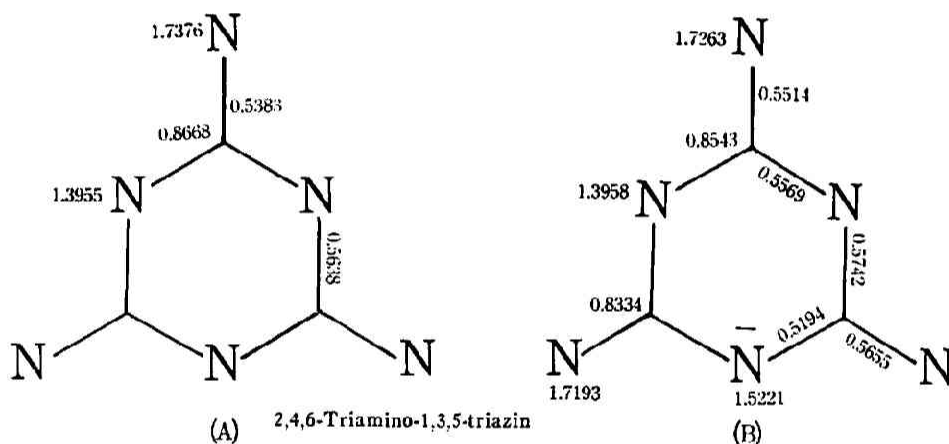
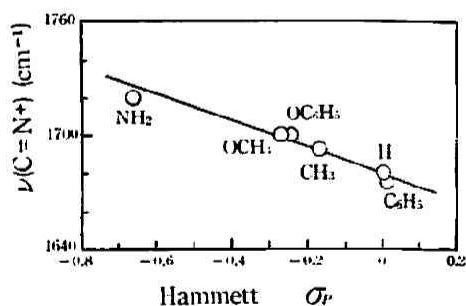


13) M. Takimoto, *Nippon Kagaku Zasshi J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.* **85**, 168 (1964).

14) A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 4123 (1960)



2,4-Diamino-1, 3, 5-triazin

Abb. 5 MO-Molekulardiagramm von 2,4-Diamino- und 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin
(A) freie Form, (B) ionisierte Form; $\bar{N}$ = protonierter StickstoffAbb. 6 $C=N^+$ -Valenzschwingung (cm^{-1}) und Hammett σ_p

wellig als die von IV auf. Diese Tendenz stimmte mit dem oben geschriebenen Ergebnis von $C=N^+$ -Valenzschwingung überein. Als die Gründe dieses Widerspruchs sind die Einflüsse anderer Effekte außer der Bindungsordnung nach MO-Näherung, insbesondere eine intermolekulare Wasserstoffbindung denkbar¹⁵⁾. Die Elektronendichte der Stickstoffe von 2,4,6-Triamino-1,3,5-triazin ist größer als die-

15) Vgl. S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1957, 4873

jenige von 2,4-Diamino-1,3,5-triazin (Abb. 5). Dies deutete darauf hin, daß beim Diaminoderivat die Wasserstoffbindung zwischen dem an Stickstoff angelagerten Proton und Anion stärker als diejenige von Triaminoderivat, gleicherweise die Bindung von $\text{NH}\cdots\text{O}=\text{C}$ in IV stärker als diejenige in III ist. Diese Bindung stellt ein Grund des oben geschriebenen Widerspruchs dar. Eine regelmäßige Beziehung zwischen $\text{C}=\text{N}^+$ -Valenzschwingung und Hammett σ_p beruht möglicherweise auf beiden Resonanz- und Induktiveffekten von 6-Substituenten.

Für die Anregung und wertvolle Diskussion dieser Arbeit danke ich herzlich Herren Professor Dr. J. Osugi, Professor Dr. J. Furukawa und Assistantprofessor Dr. T. Fueno. Diese Arbeit ist von der Nippon Synthetic Chemical Industry unterstützt worden.

*The Nippon Synthetic Chemical Ind. Co. Ltd.,
Osaka, Japan*