

Karl Bredereck und Reinhard Richter

Reaktionen mit Cyanamiden, II¹⁾

Über Reaktionen mit Dialkyl-[trichlor-dialkylamino-diaza-pentadienyliden]-ammoniumchloriden

Aus dem Institut für Textilchemie und dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

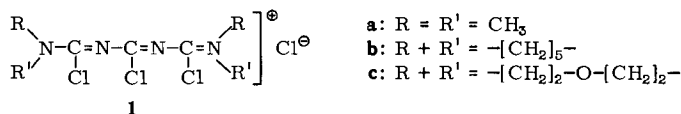
(Eingegangen am 19. Februar 1966)

■

Die aus Dialkylcyanamiden und Phosgen entstehenden Dialkyl-[trichlor-dialkylamino-2.4-diaza-pentadienyliden]-ammoniumchloride (**1**) reagieren leicht mit CH-aktiven Verbindungen. Mit Wasser entstehen *N,N*-Bis-carbamoyl-harnstoffe (**3**), mit Ammoniak 1.3.5-Triazin-derivate (**7, 8**) und mit Alkoholen und Ammoniak 2.4-Bis-dialkylamino-6-alkoxy-1.3.5-triazine (**6**).

■

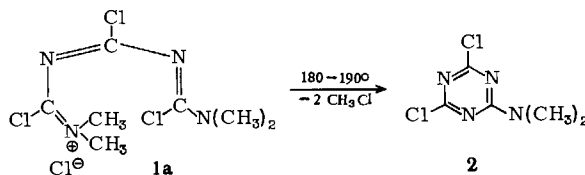
In der vorstehenden Mitteilung¹⁾ beschreiben wir die Umsetzung von Dialkylcyanamiden mit Phosgen. Die erhaltenen, teils öligen, teils kristallinen Dialkyl-[trichlor-dialkylamino-2.4-diaza-pentadienyliden]-ammoniumchloride (**1**) bilden sich auch bei der Umsetzung von Dialkylcyanamiden mit Oxalylchlorid. Sie sind sehr reaktionsfähig und reagieren leicht mit CH-aktiven Verbindungen wie Wasser, Alkoholen und Aminen.



Durch die im folgenden beschriebenen Umsetzungen wird auch die Konstitution der Verbindungen **1** sichergestellt.

A. Thermische Umwandlung des Dimethyl-[trichlor-dimethylamino-2.4-diaza-pentadienyliden]-ammoniumchlorids **1a**

Beim Erhitzen auf 180–190° (Schmelze) zersetzt sich **1a** unter Entwicklung von 2 Mol Methylchlorid. Demnach war eine Entalkylierung einer Dimethylamino-Gruppe von **1a** denkbar, die unter Ringschluß zur Bildung von 2.4-Dichlor-6-dimethylamino-



¹⁾ I. Mitteil.: K. Bredereck und R. Richter, Chem. Ber. **99**, 2454 (1966), vorstehend.

1.3.5-triazin (**2**) führen mußte. Die Analyse des zurückbleibenden, nahezu farblosen Reaktionsproduktes (Ausb. 80%) bestätigte diese Annahme. Diese Reaktion bestätigt die angenommene Struktur von **1a**.

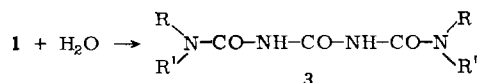
Bei der Zersetzung von **1b** und **1c** konnten erwartungsgemäß keine definierten Verbindungen isoliert werden. Die Reaktionsrückstände sind jeweils schwarze, zähe Produkte.

Auch beim Erhitzen des öligen Umsetzungsproduktes aus Dimethylcyanamid und Oxalylchlorid — von dem wir annehmen, daß es **1a** enthält¹⁾ — auf 180–190° erhielten wir **2** mit 35% Ausbeute. Wir betrachten dies als einen Beweis, daß das ölige Ausgangsprodukt tatsächlich **1a** enthielt.

B. Solvolyse der Dialkyl-[trichlor-dialkylamino-2.4-diaza-pentadienyliden]-ammoniumchloride **1**

Umsetzungen mit Wasser

Trägt man **1** in Wasser ein, so findet eine heftige Reaktion statt. Nach der Aufarbeitung erhält man nur hygroskopische Salzgemische. Wesentlich einheitlicher verläuft die Hydrolyse, wenn man die Verbindungen **1** einige Tage in einem offenen Gefäß an der Luft stehen läßt. Nach anfänglicher Verflüssigung werden die entstehenden Reaktionsprodukte unter Bildung der entsprechenden *N,N'*-Bis-carbamoyl-harnstoffe (**3**) allmählich fest. Diese glatte und übersichtliche Hydrolyse kann als weiterer Beweis für die Struktur **1** angesehen werden, insbesondere auch für die Verbindungen **1b** und **1c**, die analytisch schlecht zu erfassen sind (Tab. 1).



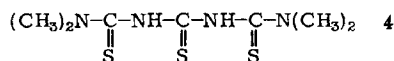
Tab. 1. *N,N'*-Bis-carbamoyl-harnstoffe (**3**) aus Dialkyl-[trichlor-dialkylamino-2.4-diaza-pentadienyliden]-ammoniumchloriden **1**

RR'N—CO—NH—CO—NH—CO—NRR'	Ausb. %	Schmp.
3a R = R' = CH ₃	82	142°
3b R+R' = —[CH ₂] ₅ —	64	162—164°
3c R+R' = —[CH ₂] ₂ —O—[CH ₂] ₂ —	62	184°

Umsetzung mit Schwefelwasserstoff

Gegenüber Schwefelwasserstoff sind die Verbindungen **1** wesentlich stabiler als gegen Wasser. Leitet man z. B. in eine Lösung von **1a** in Methylenechlorid trockenen Schwefelwasserstoff ein und läßt die Mischung mehrere Tage bei Raumtemperatur stehen, so bleibt nach Abdestillieren des Lösungsmittels **1a** unverändert zurück.

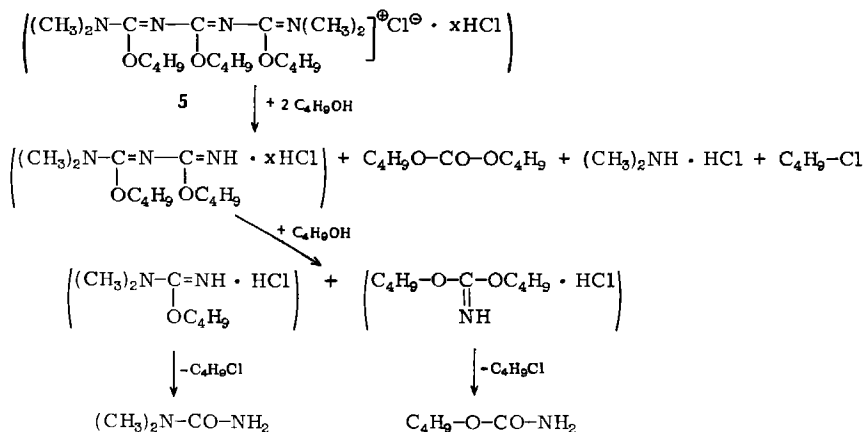
Dagegen reagiert **1a** mit Natriumsulfid oder Natriumhydrogensulfid in wässriger Lösung schon bei Raumtemperatur. Hierbei fällt 1.1.7.7-Tetramethyl-trithiotriuret (**4**) als in Wasser schwerlösliche Verbindung aus.



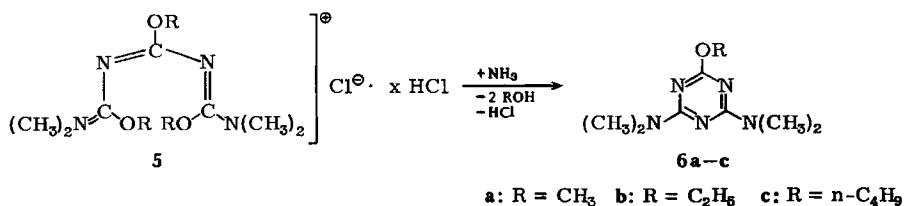
Umsetzungen mit Alkoholen

Bei der Umsetzung von **1a** mit überschüssigem n-Butanol bei 80° erhielten wir Butylchlorid sowie Kohlensäure-dibutylester, *N,N*-Dimethyl-harnstoff und Dimethylamin-hydrochlorid.

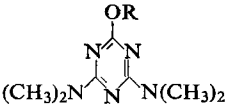
Unter der Annahme, daß bei dieser Umsetzung zunächst ein Austausch der 3 Cl-Atome durch die Butyloxygruppe unter Bildung von **5** erfolgt, ist mit überschüssigem n-Butanol in der Wärme die Bildung der erhaltenen Abbauprodukte wie folgt denkbar:



Um das Primärprodukt **5** zu isolieren, setzten wir 1 Mol **1a** mit 3 Mol absol. n-Butanol bei 0° in absol. Äther um und erhielten ein in Äther unlösliches, öliges Reaktionsprodukt, das zwar nicht zufriedenstellend gereinigt werden konnte, sich jedoch schon bei Raumtemperatur mit wäßrigem Ammoniak glatt zum 2,4-Bis-dimethylamino-6-butyloxy-1,3,5-triazin (**6c**) umsetzen ließ. Auf diese Weise lassen sich aus **1** mit Alkoholen und Ammoniak in einer Eintopfsynthese verschiedene 2,4-Bis-dialkylamino-6-alkoxy-1,3,5-triazine (**6**) darstellen (Tab. 2).



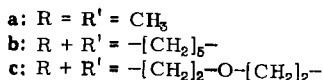
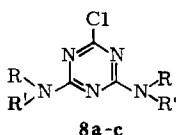
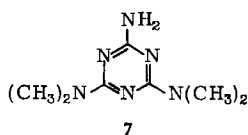
Tab. 2. 2,4-Bis-dialkylamino-6-alkoxy-1,3,5-triazine (**6**) aus den Dialkyl-[trichlor-dialkylamino-2,4-diaza-pentadienyliden]-ammoniumchloriden **1**

	% Ausb.	Schmp. bzw. Sdp.
6a R = CH ₃	65	Schmp. 89°
6b R = C ₂ H ₅	42	Schmp. 81—82°
6c R = n-C ₄ H ₉	44	Sdp. 0,03 125—128°

C. Aminolyse der Dialkyl-[trichlor-dialkylamino-2.4-diaza-pentadienyliden]-ammoniumchloride **1**

Umsetzungen mit Ammoniak

Die Salze **1** reagieren heftig mit wäßrigem Ammoniak. Trägt man die Salze in eiskühlte, wäßrige Ammoniaklösung ein, so fallen sofort feste oder ölige, nach kurzer Zeit kristallin erstarrende Produkte aus. Aus **1a** erhielten wir 2-Amino-4.6-bis-dimethylamino-1.3.5-triazin (**7**).



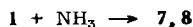
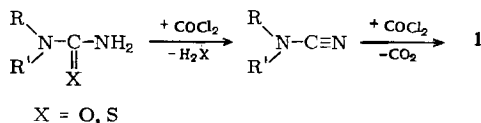
1b und **1c** reagieren dagegen mit wäßrigem Ammoniak zu den Chlortriazinderivaten **8b** und **8c**. Die Bildung von **7** verläuft sicherlich nicht intermediär über 2-Chlor-4.6-bis-dimethylamino-1.3.5-triazin (**8a**), da unter den angewandten milden Bedingungen (0–20°) das Chlor nicht mehr durch eine Aminogruppe ausgetauscht wird. Vielmehr muß man annehmen, daß in diesem Fall der Chloraustausch vor dem Ringschluß zum Triazinderivat stattfindet.

8a erhielten wir nach langsamem Einleiten von Ammoniak unter Eiskühlung in eine Lösung von **1a** in Chloroform.

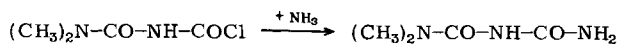
Auch bei der Umsetzung der Reaktionsprodukte aus Dialkylcyanamiden und Oxalylchlorid mit Ammoniak erhielten wir die oben beschriebenen Triazinderivate **7** und **8**. Auch diese Umsetzungen sind als Beweis für die Struktur **1** der Produkte aus Dialkylcyanamid und Oxalylchlorid¹⁾ zu betrachten.

In Ergänzung zu der glatten Bildung der beschriebenen Triazinderivate aus **1** und Ammoniak untersuchten wir, ob die Triazine **7** und **8** nicht auch direkt aus *N,N*-Dialkyl-harnstoffen in einem Eintopfverfahren durch Umsetzung mit Phosgen und Aufarbeitung mit Ammoniak gewonnen werden können.

Die erste Stufe dieser Synthese mußte ausgehend von Dialkylharnstoffen unter Wasserabspaltung intermediär zu Dialkylcyanamiden führen, die mit Phosgen sofort weiter zu den Verbindungen **1** reagieren sollten, aus denen nach Aufarbeitung mit Ammoniak **7** bzw. **8** entsteht.



Wir leiteten zunächst in eine acetonische Lösung von Dimethylharnstoff in der Siedehitze in Gegenwart von Kaliumcarbonat Phosgen ein. Es resultierte ein Öl, das mit Ammoniak zu 1.1-Dimethyl-biuret (**10**) reagierte. Die Reaktion war nicht wie erhofft verlaufen. Bei dem Öl handelte es sich vermutlich um *N,N*-Dimethyl-allophansäurechlorid (**9**).



9

10

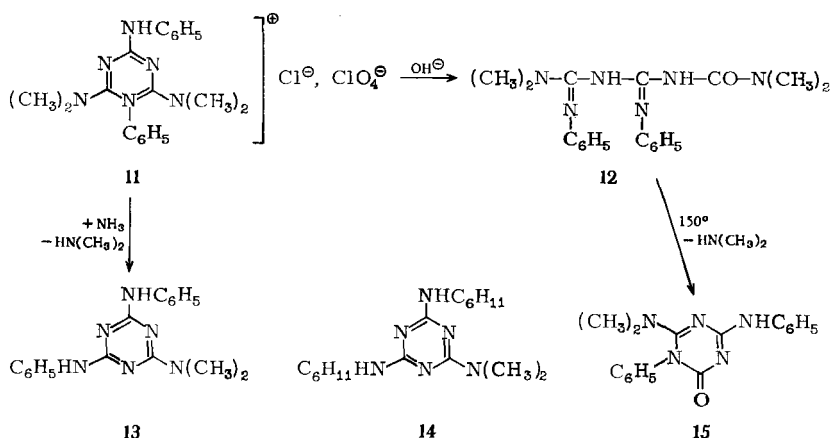
Dagegen erhielten wir bei der Umsetzung von *N,N*-Dialkyl-harnstoffen mit Phosgen in Chloroformlösung in Gegenwart von Triäthylamin und anschließender Aufarbeitung mit Ammoniak tatsächlich **7** bzw. **8**. Eine Isolierung der intermediär entstandenen salzartigen Verbindungen **1** gelang nicht, da eine quantitative Abtrennung des gleichzeitig entstandenen Triäthylaminhydrochlorids schwierig ist. Daß *N,N*-Dialkylthioharnstoffe analog reagieren können, zeigte die Umsetzung von *N,N*-Dimethylthioharnstoff zu 2-Amino-4,6-bis-dimethylamino-1,3,5-triazin (**7**).

Umsetzungen mit primären Aminen

Aus **1a** in Methylenchlorid erhält man mit Anilin in guter Ausbeute eine salzartige Verbindung, die in ein Perchlorat übergeführt werden konnte. Aufgrund der Elementaranalyse und weiterer Umsetzungen nehmen wir dafür die Struktur eines 2,6-Bisdimethylamino-4-anilino-1-phenyl-1,3,5-triazinium-Salzes (**11**) an.

11 läßt sich mit verdünnter Natronlauge schon bei Raumtemperatur unter Ringöffnung zu einer Verbindung hydrolysieren, für die wir aufgrund der analytischen Daten die Struktur **12** annehmen.

Beim Erhitzen von **12** über den Schmelzpunkt entsteht unter Dimethylaminabspaltung eine Verbindung, der wir aufgrund der Analysenergebnisse die Struktur **15** zuordnen.



Durch Umsetzung mit wäßrigem Ammoniak läßt sich **11** offensichtlich unter primärer Ringöffnung und anschließender Abspaltung von Dimethylamin in das Triazin-derivat **13** überführen, das wir zur Sicherung der Struktur auch auf dem klassischen Weg in 2 Stufen aus Cyanurchlorid, Anilin und Dimethylamin herstellten.

13 erhält man auch ohne Isolierung von **11** direkt aus **1a**, Anilin und Ammoniak. Auf dieselbe Weise wurde aus **1a** mit Cyclohexylamin und Ammoniak **14** erhalten.

Beschreibung der Versuche

A. Thermische Umwandlung von Dimethyl-[1.3.5-trichlor-5-dimethylamino-2.4-diaza-pentadien-(2.4)-yliden]-ammoniumchlorid (1a)

2.4-Dichlor-6-dimethylamino-1.3.5-triazin (2)

a) 29.4 g (0.1 Mol) **1a**, hergestellt aus Dimethylcyanamid und Phosgen nach l. c.¹⁾, werden unter Feuchtigkeitsausschluß auf 180–190° bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt. Das entweichende Gas wird in einer Kühlfalle aufgefangen (Ausb. 9 g, 90%) und gaschromatographisch als *Methylchlorid* identifiziert. Nach dem Abkühlen erstarrt der Rückstand kristallin. Ausb. 15.5 g (80%), Schmp. 120°, aus Methanol/Wasser Schmp. 122° (Lit.²⁾: 122–123°).

$C_5H_6Cl_2N_4$ (193.0) Ber. C 31.11 H 3.13 Cl 36.74 N 29.03
Gef. C 31.15 H 3.09 Cl 36.87 N 29.03

b) Zu der Lösung von 7.0 g (0.1 Mol) *Dimethylcyanamid* in 20 ccm absol. Benzol wird unter Kühlen 6.8 g (0.05 Mol) *Oxalylchlorid* gegeben (heftige Reaktion). Mit dem Abklingen der Gasentwicklung bilden sich 2 Schichten. Nach 4 Std. wird das überstehende Lösungsmittel abgossen, der ölige Rückstand mit absol. Benzol gewaschen, i. Vak. vom Benzol befreit und wie unter a) bei 180–190° zersetzt. Ausb. 1.7 g (35%) **2**, Schmp. und Misch-Schmp. 120°.

B. Solvolyse der Dialkyl-[trichlor-dialkylamino-2.4-diaza-pentadienyliden]-ammoniumchloride 1

Umsetzungen mit Wasser

1. *N,N'*-Bis-dimethylcarbamoyl-harnstoff (**3a**): 6.0 g (0.02 Mol) **1a** werden an der Luft in einer flachen Schale 2–3 Tage aufbewahrt. Das nach anfänglicher Verflüssigung erstarrende Reaktionsprodukt gibt aus wenig Acetonitril 3.5 g (82%) **3a**, farblose Kristalle vom Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 142° (Lit.³⁾: 139–140°).

2. *N,N'*-Bis-pentamethylencarbamoyl-harnstoff (**3b**): Aus 5.5 g (15 mMol) **1b** — dargestellt aus *N*-Cyan-piperidin und Phosgen nach l. c.¹⁾ — werden nach B. 1. nach Umkristallisation aus Acetonitril 2.7 g (64%) **3b**, Schmp. 162–164°, erhalten.

$C_{13}H_{22}N_4O_3$ (282.3) Ber. C 55.30 H 7.85 N 19.85 Gef. C 54.77 H 7.76 N 19.61

3. *N,N'*-Bis-[3-oxa-pentamethylencarbamoyl]-harnstoff (**3c**): Aus 5.5 g (15 mMol) **1c** — dargestellt aus *N*-Cyan-morpholin und Phosgen nach l. c.¹⁾ — werden 2.6 g (62%) **3c** vom Schmp. 182° erhalten; Schmp. 184° (aus Acetonitril).

$C_{11}H_{18}N_4O_5$ (286.3) Ber. C 46.15 H 6.34 N 19.57 Gef. C 45.75 H 6.58 N 19.31

Umsetzungen mit Schwefelwasserstoff

N,N'-Bis-dimethylthiocarbamoyl-thioharnstoff (1.1.7.7-Tetramethyl-trithiotriuret) (**4**): 2.0 g (6 mMol) **1a** werden unter Rühren und Kühlen in 15 ccm konz. wäßr. *Natriumsulfid*-Lösung eingetragen. Ein feinkristalliner Niederschlag fällt aus. Ausb. 0.4 g, Schmp. 215°. Aus Dimethylformamid/Wasser Schmp. 226°, farblose Nadeln mit gelbem Schimmer.

$C_7H_{14}N_4S_3$ (250.2) Ber. C 33.60 H 5.64 N 22.39 S 38.37
Gef. C 33.63 H 5.65 N 22.61 S 38.20

²⁾ W. Pearlman und C. Banks, J. Amer. chem. Soc. 70, 3726 (1948).

³⁾ J. Th. Bornwater, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19, 1408 (1911), C. 1911 II, 441.

Umsetzungen mit Alkoholen

1. *Solvolyse von 1a mit n-Butanol*: 23 g (78 mMol) **1a** werden mit 60 ccm *n-Butanol* 2 Stdn. auf 80° erwärmt und anschließend über eine kurze Kolonne bis zum Sdp. 80° destilliert. Das stark mit Chlorwasserstoff verunreinigte Destillat wird mit wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt und anschließend ausgeäthert. Nach vorsichtigem Abdestillieren des Äthers gehen 13.0 g *Butylchlorid* über, Sdp. 77—78°.

Der bei der Destillation bis 80° erhaltene Rückstand wird mit absol. Äther versetzt, der ausfallende kristalline Niederschlag abgesaugt und im Exsikkator getrocknet (Ausb. 7 g). Bei der Sublimation i. Vak. (110—120°) erhält man *N,N-Dimethyl-harnstoff*, Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 179—181°.

Zurück bleibt *Dimethylamin-hydrochlorid* vom Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 165°.

Das vorstehend erhaltene äther. Filtrat wird nach Entfernen des Äthers i. Vak. destilliert. Bei Sdp.₁₁ 85—90° gehen ca. 6 g *Kohlensäure-dibutylester* über, n_D^{20} 1.4140, und bei Sdp.₁₂ 95 bis 105° 2 g gelbliches Öl, das erstarrt. Schmp. 45° (vermutlich *Carbamidsäure-butylester* (Beilstein: Schmp. 51—52°)).

2. *2,4-Bis-dimethylamino-6-methoxy-1,3,5-triazin (6a)*: 5.3 g (18 mMol) **1a** werden in 30 ccm absol. Äther suspendiert, bei 0° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit 2.2 ccm absol. *Methanol* (54 mMol) versetzt, anschließend 1/2 Stde. bei 0° und 1/2 Stde. bei Raumtemperatur weitergerührt. Es entsteht eine in Äther unlösliche Schicht, von der der Äther abgegossen wird. Das Öl wird in wenig Eiswasser gelöst und sofort in eiskaltes wäbr. *Ammoniak* gegeben. Dabei fällt ein Niederschlag aus. Man erwärmt ca. 10 Min. auf 80—90°, kühlt anschließend und saugt ab. Ausb. 2.3 g (65%), Schmp. 86°, aus *Methanol/Wasser* Schmp. 89°.

$C_8H_{15}N_5O$ (197.2) Ber. C 48.72 H 7.67 N 35.51 Gef. C 48.71 H 7.46 N 35.49

3. *2,4-Bis-dimethylamino-6-äthoxy-1,3,5-triazin (6b)*: 21.0 g (71.5 mMol) **1a** werden mit 9.9 g (215 mMol) absol. *Äthanol* sowie mit *Ammoniak*-Lösung wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 6.3 g (42%), Schmp. 77—79°, aus *Äthanol/Wasser* Schmp. 81—82°.

$C_9H_{17}N_5O$ (211.3) Ber. C 51.16 H 8.10 N 31.15 Gef. C 51.08 H 7.96 N 32.97

4. *2,4-Bis-dimethylamino-6-butyloxy-1,3,5-triazin (6c)*: 20 g (68 mMol) **1a** werden mit 15 g (0.20 Mol) *n-Butanol* sowie mit *Ammoniak*-Lösung wie vorstehend umgesetzt und aufgearbeitet. Die ammoniakalische Reaktionsmischung wird mit Äther ausgeschüttelt und der Ätherextrakt destilliert. Ausb. 7.1 g (44%), Sdp._{0.03} 125—128°, n_D^{20} 1.5158.

$C_{11}H_{21}N_5O$ (239.2) Ber. C 55.25 H 8.83 N 29.30 Gef. C 55.48 H 8.97 N 28.11

Pikrat: Schmp. 124° (aus *Methanol/Wasser*).

C. Aminolyse von 1*Umsetzungen mit Ammoniak*1. *2-Amino-4,6-bis-dimethylamino-1,3,5-triazin (7)*

a) 2.0 g (6 mMol) **1a** werden portionsweise in 20 ccm eisgekühltes konz. wäbr. *Ammoniak* eingetragen. Es fällt sofort ein farbloser kristalliner Niederschlag aus. Ausb. 0.6 g (48%), Schmp. 225—230° (Lit.⁴⁾: 222°), aus *Methanol/Wasser* Schmp. 230°.

$C_7H_{14}N_6$ (182.2) Ber. C 46.13 H 7.74 N 46.12 Gef. C 46.32 H 8.10 N 46.27

Pikrat: Schmp. 188—190° (aus *Acetonitril*).

⁴⁾ W. Zerweck und K. Keller, Amer. Pat. 222 811 (1941), C. A. 35, 2531 (1941).

b) 7.0 g (0.1 Mol) *Dimethylcyanamid* werden mit 6.8 g (0.05 Mol) *Oxalylchlorid* in 20 ccm Benzol nach A. b) umgesetzt. Das ölige Reaktionsprodukt wird in 50 ccm eisgekühltes wäbr. *Ammoniak* eingetragen. Ausb. 1.3 g, aus Methanol/Wasser 0.9 g (20%), Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung 228—230°.

c) Zu der Mischung von 8.8 g (0.1 Mol) *N,N-Dimethyl-harnstoff* und 20.0 g (0.2 Mol) *Triäthylamin* in 50 ccm Chloroform läßt man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 20.0 g (0.2 Mol) *Phosgen* in 100 ccm Chloroform tropfen (Raumtemperatur). Nach Stehenlassen über Nacht wird abdestilliert (zum Schluß i. Vak.) und der Rückstand mit 100 ccm eisgekühltem konz. wäbr. *Ammoniak* behandelt. Ein kristalliner Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser und wenig eisgekühltem Chloroform gewaschen. Ausb. 2.0 g (22%) 7, Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung 230°.

Das Filtrat wird i. Vak. vom Chloroform befreit, wobei ein wasserunlösliches gelbes Öl zurückbleibt, das teilweise kristallin erstarrt. Es wird abgesaugt, auf einem Tonteller abgepreßt und an der Luft getrocknet. Ausb. 1.5 g (15%) *2-Chlor-4.6-bis-dimethylamino-1.3.5-triazin (8a)*, Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 65°.

d) 5.2 g (0.05 Mol) *N,N-Dimethyl-thioharnstoff* werden mit *Phosgen* in Gegenwart von *Triäthylamin* nach c) umgesetzt. Das Umsetzungsprodukt wird in 50 ccm konz. wäbr. *Ammoniak* eingetragen und der ausgefallene kristalline Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.4 g (9%). Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung 228°.

2. *1.1-Dimethyl-biuret (10)*: In eine Suspension von 8.8 g (0.1 Mol) *N,N-Dimethyl-harnstoff* und 28 g (0.2 Mol) *Kaliumcarbonat* in 100 ccm Aceton wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß in der Siedehitze *Phosgen* geleitet (1 Stde.). Das Filtrat wird i. Vak. eingengt, der ölige Rückstand mit 50 ccm konz. wäbr. *Ammoniak* versetzt und nach Einengen i. Vak. ein kristalliner Niederschlag abgesaugt. Ausb. 6.5 g (49%), Schmp. und Misch-Schmp. mit authent. Material 178° (Lit.⁵⁾: 178°).

3. *2-Chlor-4.6-bis-dimethylamino-1.3.5-triazin (8a)*: In eine Lösung von 9.0 g (0.03 Mol) **1a** in 100 ccm Chloroform wird unter Eiskühlung 30 Min. *Ammoniak* in mäßigem Strom eingeleitet, anschließend unter weiterem Einleiten von *Ammoniak* 15 Min. auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, das Chloroform i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit wäbr. *Ammoniak* versetzt und abgesaugt. Ausb. 4.7 g (76%) **8a**, farbloses, kristallines, chromatographisch (Papier 2043 b G1 der Fa. Schleicher & Schüll, Laufmittel *n*-Butanol/5*n* Essigsäure (2:1)) einheitliches Pulver. Schmp. 60—65°, aus Methanol/Wasser Schmp. 70° (Lit.²⁾: 66—68°).

$C_7H_{12}ClN_5$ (201.6) Ber. C 41.52 H 6.19 Cl 17.50 N 34.59

Gef. C 41.62 H 6.21 Cl 18.12 N 34.36

4. *2-Chlor-4.6-dipiperidino-1.3.5-triazin (8b)*

a) 2.5 g (6.7 mMol) **1b** werden portionsweise in 15 ccm eisgekühltes wäbr. *Ammoniak* gegeben. Es fällt ein Öl aus, das allmählich fest wird. Ausb. 0.8 g, Schmp. 110°, aus Äthanol/Wasser 0.6 g (31%), Schmp. 115° (Lit.²⁾: 117—119°).

$C_{13}H_{20}ClN_5$ (281.8) Ber. C 55.40 H 7.16 Cl 12.59 N 24.84

Gef. C 55.43 H 7.19 Cl 12.04 N 24.74

b) 11.0 g (0.10 Mol) *N-Cyan-piperidin* werden mit 6.5 g (0.05 Mol) *Oxalylchlorid* in 50 ccm absol. Benzol nach A. b) umgesetzt. Das ölige Reaktionsprodukt wird mit 50 ccm konz. wäbr. *Ammoniak* behandelt, das entstehende Öl, das beim Anreiben mit wenig Methanol kristallin

⁵⁾ D. A. Dunning und W. J. Close, J. Amer. chem. Soc. 75, 3615 (1953).

erstarrt, abgesaugt und mit Methanol/Wasser gewaschen. Rohausb. 2.7 g, Schmp. 100–105°. Aus Methanol/Wasser Ausb. 1.9 g (27%), Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung 112–114°.

c) 12.8 g (0.1 Mol) *N*-Carbamoyl-piperidin werden mit 20.0 g (0.2 Mol) *Triäthylamin* und 20.0 g (0.2 Mol) *Phosgen* in Chloroform nach C. 1. c) umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird mit konz. wäbr. *Ammoniak* behandelt. Rohausb. 5.5 g, Schmp. 100–105°. Aus Methanol/Wasser 3.0 g (21%), Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung 114–115°.

5. *2-Chlor-4,6-dimorpholino-1,3,5-triazin* (8c): Aus 2.0 g (5.3 mMol) **1c** und 10 ccm konz. wäbr. *Ammoniak* werden 0.5 g (33%) **8c**, Schmp. 174–175° (aus Äthanol/Wasser) (Lit.³⁾: 172–174°, erhalten.

$C_{11}H_{16}ClN_5O_2$ (285.7) Ber. Cl 12.41 N 24.52 Gef. Cl 12.52 N 24.90

Umsetzung mit primären Aminen

1. *2,6-Bis-dimethylamino-4-anilino-1-phenyl-1,3,5-triaziniumchlorid* (**11**): Zu 4.7 g (16 mMol) **1a** in 20 ccm Methylenchlorid läßt man unter Rühren und Kühlen 7.5 g (0.08 Mol) *Anilin* in 10 ccm Methylenchlorid tropfen, saugt nach ca. 15 Min. vom ausgefallenen Anilinhydrochlorid ab, engt das Filtrat i. Vak. ein, saugt den kristallinen Niederschlag ab, wäscht mit wenig eiskaltem Methylenchlorid und trocknet. Ausb. 4.7 g (67%) farblose Blättchen, Schmp. 215°.

Perchlorat: Schmp. 270–275° (aus Methanol).

$C_{19}H_{23}N_4ClO_4$ (434.9) Ber. C 52.48 H 5.33 N 19.33 Gef. C 52.43 H 5.61 N 19.22

2. *1-Dimethylcarbamoyl-5,5-dimethyl-2,4-diphenyl-biguanid* (**12**): Zu 4.0 g (13 mMol) **1a** in 20 ccm Chloroform läßt man 4.5 g (0.05 Mol) *Anilin* und 4.0 g *Triäthylamin* tropfen, kocht anschließend noch 10 Min. unter Rückfluß, destilliert das Chloroform i. Vak. ab, versetzt den Rückstand mit 50 ccm 2*n* NaOH, kocht noch ca. 10 Min., läßt das entstandene Öl abkühlen und kristallisieren, saugt den Niederschlag ab und kristallisiert aus Methanol/Wasser um. Ausb. 3.9 g (81%), farblose Tafeln, Schmp. 126°.

$C_{19}H_{24}N_6O$ (352.4) Ber. C 64.75 H 6.86 N 23.85 Gef. C 64.83 H 7.12 N 23.95

3. *6-Dimethylamino-4-anilino-2-oxo-1-phenyl-1,2-dihydro-1,3,5-triazin* (**15**): 1.5 g (4.3 mMol) **12** werden im Reagenzglas auf 150° erhitzt, bis die Gasentwicklung (Dimethylamin) aufhört. Ausb. 1.3 g fester Rückstand, aus Dimethylformamid/Wasser 0.9 g (69%), Schmp. 265–267°.

$C_{17}H_{17}N_5O$ (307.3) Ber. C 66.42 H 5.57 N 22.78 Gef. C 66.55 H 5.53 N 22.54

4. *2-Dimethylamino-4,6-dianilino-1,3,5-triazin* (**13**)

a) Zu 6.0 g (0.02 Mol) **1a** in 30 ccm Methylenchlorid läßt man unter Rühren und Kühlen 3.7 g (0.04 Mol) *Anilin* und 6.0 g *Triäthylamin* in 20 ccm Methylenchlorid tropfen, entfernt anschließend das Lösungsmittel i. Vak., nimmt den Rückstand in 100 ccm wäbr. *Ammoniak* auf, kocht ca. 10 Min., trennt das entstandene Öl ab und versetzt mit 30 ccm Methanol. Nach einiger Zeit kristallisiert das Öl. Ausb. 3.9 g (64%), Schmp. 139°, chromatographisch (Papier 2043 b Gl der Fa. Schleicher & Schüll, Laufmittel *n*-Butanol/5*n* Essigsäure (2:1)) einheitlich, aus Methanol/Wasser Schmp. 142–143°.

$C_{17}H_{18}N_6$ (308.4) Ber. C 66.64 H 5.92 N 27.43 Gef. C 66.52 H 6.15 N 26.87

Pikrat: Schmp. 249° (aus Methanol).

b) 10.0 g (0.03 Mol) 2-Chlor-4.6-dianilino-1.3.5-triazin⁶⁾ werden mit 10 ccm 20-proz. Dimethylamin-Lösung 4 Stdn. im Schüttelautoklaven bei 105–110° umgesetzt. Das feste Reaktionsprodukt wird aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 7.0 g (68%), Schmp. und Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung 140°.

5. 2-Dimethylamino-4.6-bis-cyclohexylamino-1.3.5-triazin (**14**): 6.0 g (0.02 Mol) **1a** werden mit 4.0 g (0.04 Mol) Cyclohexylamin und 6.0 g Triäthylamin, wie vorstehend unter a) beschrieben, umgesetzt. Der Rückstand wird mit 40 ccm Ammoniak versetzt, kurz aufgeköcht und das entstandene Öl mit etwas Methanol bis zur Kristallisation stehengelassen. Ausb. 1.1 g (17%), Schmp. 204°, aus Dimethylformamid/Wasser Schmp. 204–205°.

C₁₇H₃₀N₆ (318.2) Ber. C 64.11 H 9.50 N 26.39 Gef. C 64.11 H 9.73 N 26.66

⁶⁾ J. Thurston, J. Dudley, D. Kaiser, I. Heckenbleikner, F. Schaefer und D. Holm-Hansen, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2981 (1951).

[73/66]