

75. Cycloaddition von Heterocumulenen an C=N-Bindungssysteme

1. Mitteilung

Perhydro-*s*-triazindione und Perhydro-*s*-triazinyl-harnstoffe aus N,N,N'-trisubstituierten Formamidinen und Isocyanaten

von Karl Seckinger

Agrochemische Forschungslaboratorien, Sandoz AG, Basel

(3. I. 73)

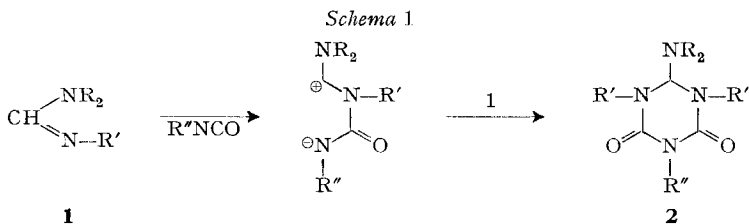
Summary. The addition of methyl isocyanate to N,N-dimethyl-N'-arylformamides **4d–4r** leads to the perhydro-*s*-triazine-diones **5d–5o** and to the *s*-triazinylureas **10a–10k**. The mechanism of formation is discussed.

The addition of the arylisocyanates **18a–18p** to the N,N,N'-trialkylformamides **9** and **27a–27i** furnishes the expected 1,4-cycloaddition products **26** and **27** in good yields. The N,N-diisopropyl-N'-alkylformamides **27j–27l**, however, do not undergo 1,4-dipolar cycloadditions and react with the arylisocyanate **18b** to yield the alkyl isocyanates **31a–31c** and N,N-diisopropyl-N'-(*p*-chlorphenyl)-formamide **32** exclusively.

Für die Herstellung von Sechsring-Heterocyclen gewinnen Cycloadditionen [1] in zunehmendem Masse an Bedeutung. Als besonders nützlich und variationsfähig hat sich hierfür die von *Huisgen* [2] [3] erforschte 1,4-dipolare Cycloaddition erwiesen.

Es wurden vor allem die 1,4-dipolaren Cycloadditionen von Heterocumulenen an nukleophile Mehrfachbindungssysteme (elektronenreiche Olefine und C=N-Verbindungen) untersucht [4]. Besonderes Interesse fand hierbei die Anlagerung von Isocyanaten an Verbindungen mit isolierten C=N-Bindungen [5] (Azomethine [2c] [6], Amidine [7], Guanidine [8], Iminodithiocarbonate [9] und Carbodiimide [10]), da sie ein nützlich Verfahren zur Synthese von Perhydro-*s*-triazinen darstellt [11].

Es sind bisher keine Hexahydro-*s*-triazindione der allgemeinen Formeln **2a**, **b** durch 1,4-dipolare Cycloaddition – gemäss *Schema 1* – aus den N,N-Dialkyl-N'-arylformamidinen **1a** und Alkylisocyanaten bzw. den offenkettigen N,N,N'-Trialkylformamidinen **1b** und Arylisocyanaten hergestellt worden.



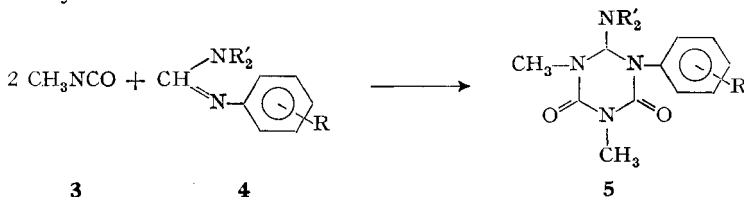
a: R = R'' = Alkyl; R' = Aryl

b: R = R' = Alkyl; R'' = Aryl

Wir haben deshalb das reaktive Verhalten dieser Cycloadditionskomponenten untersucht.

Ergebnisse und Diskussion. – 1. *Addition von Methylisocyanat an N,N-Dialkyl-N'-aryl-formamide.* Die Anlagerung von Methylisocyanat (**3**) an die Formamide

4a-c¹⁾ führte mit guten Ausbeuten zu den erwarteten Perhydro-s-triazindionen 5a-c²⁾ und stellt ein typisches Beispiel für die entsprechend Schema 1 verlaufende, 1,4-dipolare Cycloaddition dar.

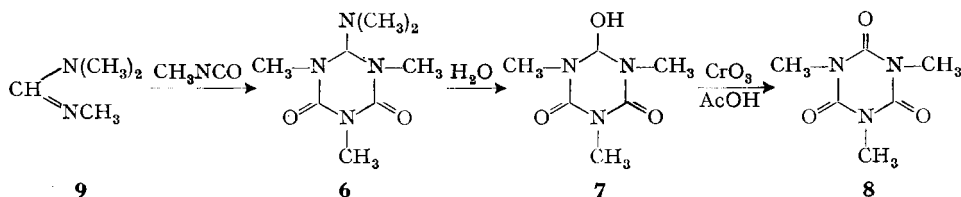


		R	R'			R	R'
4, 5	a	4-Cl	(CH ₂) ₅	h		3-Cl-4-CH ₃	CH ₃
	b	4-Cl	C ₃ H ₇ -i	i		4-OCH ₃	CH ₃
	c	4-Cl	C ₂ H ₅	j		4-CH ₃	CH ₃
	d	4-Cl	CH ₃	k		3-Cl-4-OCH ₃	CH ₃
	e	H	CH ₃	l		4-F	CH ₃
	f	3,4-Cl ₂	CH ₃	m		4-Br	CH ₃
	g	3-CF ₃	CH ₃	n		3,4-(CH ₃) ₂	CH ₃
				o		3,5-(CH ₃) ₂	CH ₃

Weniger eindeutig verlief jedoch die Umsetzung von 3 mit den N,N-Dimethyl-N'-aryl-formamidinen 4d-o¹⁾ zu den Cycloaddukten 5d-o²⁾.

So wurde z. B. bei der Reaktion zwischen Methylisocyanat und dem N,N-Dimethyl-N'-(*p*-chlorphenyl)-formamidin 4d – welches als Modellverbindung für die ersten orientierenden Versuche dieser Reihe diente – das gewünschte Perhydro-s-triazindion 5d nur in einer Ausbeute von 35% erhalten.

Daneben wurden – neben nicht umgesetztem Formamidin 4d – zwei weitere, unbekannte Substanzen der Summenformeln C₁₅H₂₀ClN₅O₃ und C₈H₁₆N₄O₂ isoliert. Letztere Verbindung erwies sich auf Grund des NMR.- und IR.-Spektrums als das 1,3,5-Trimethyl-6-dimethylamino-perhydro-s-triazin-2,4-dion (6). Seine Struktur wurde durch den hydrolytischen Abbau zum Hydroxy-Derivat 7 und dessen Oxydation zum bekannten Trimethylisocyanurat 8 [12] bestätigt und durch seine unabhängige Synthese aus Trimethylformamidin (9) [13] und Methylisocyanat bewiesen.

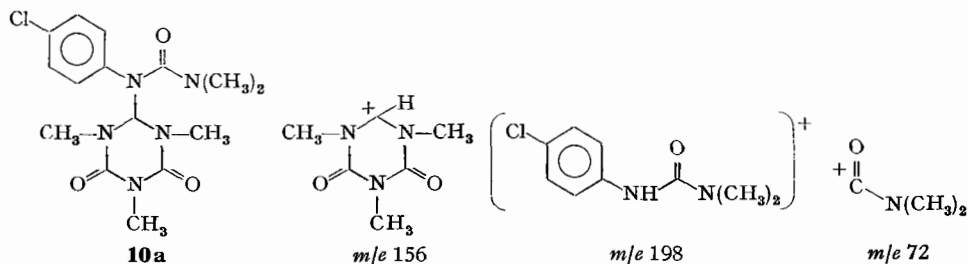


Die zweite unbekannte Verbindung (Mol.-Gew. 353) war um eine CH₃NCO-Einheit reicher als das 1-(*p*-Chlorphenyl)-6-dimethylamino-3,5-dimethyl-perhydro-s-triazin-2,4-dion (5d). Erste Hinweise auf die Struktur 10a lieferte dessen Massenspektrum. Der Basispik, ein Fragment der Massenzahl 156, und die Schlüsselfragmente

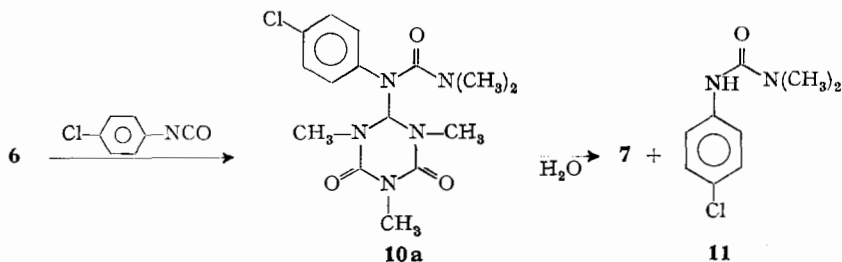
1) s. Tab. 1 im exp. Teil.

2) s. Tab. 2.

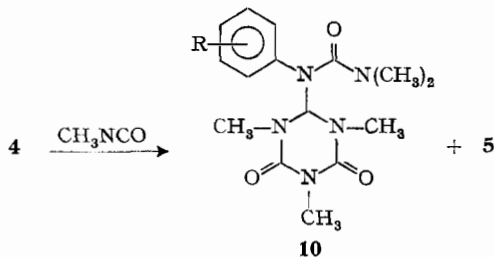
der Massenzahlen 198 und 72 machten es wahrscheinlich, dass die fragliche Substanz 1-(Perhydro-4,6-dioxo-1,3,5-trimethyl-*s*-triazin-2-yl)-1-(*p*-chlorphenyl)-3,3-dimethylharnstoff (**10a**) sei.



Eine Bestätigung der Struktur **10a** lieferten die Hydrolyse zum bekannten 1,3,5-Trimethyltriazin-Derivat **7** und dem Harnstoffderivat **11**, sowie die Umsetzung des Perhydro-*s*-triazindions **6** mit *p*-Chlorphenylisocyanat zu **10a**.



Analog zu **4d** reagierten auch die Formamidine **4e-r**⁸⁾.



	R
10 a	4-Cl
b	H
c	3,4-Cl ₂
d	3-CF ₃
e	3-Cl-4-CH ₃
f	4-OCH ₃

	R
g	4-CH ₃
h	3-Cl-4-OCH ₃
i	2-CH ₃ -4-Cl
j	3-CF ₃ -4-Cl
k	2-Cl

Auffällig an der Reaktion dieser Amidine mit Methylisocyanat war der Befund, dass elektronenanziehende Gruppen am N'-Arylrest die Bildung der Triazinylharn-

⁸⁾ s. Tab. 1.

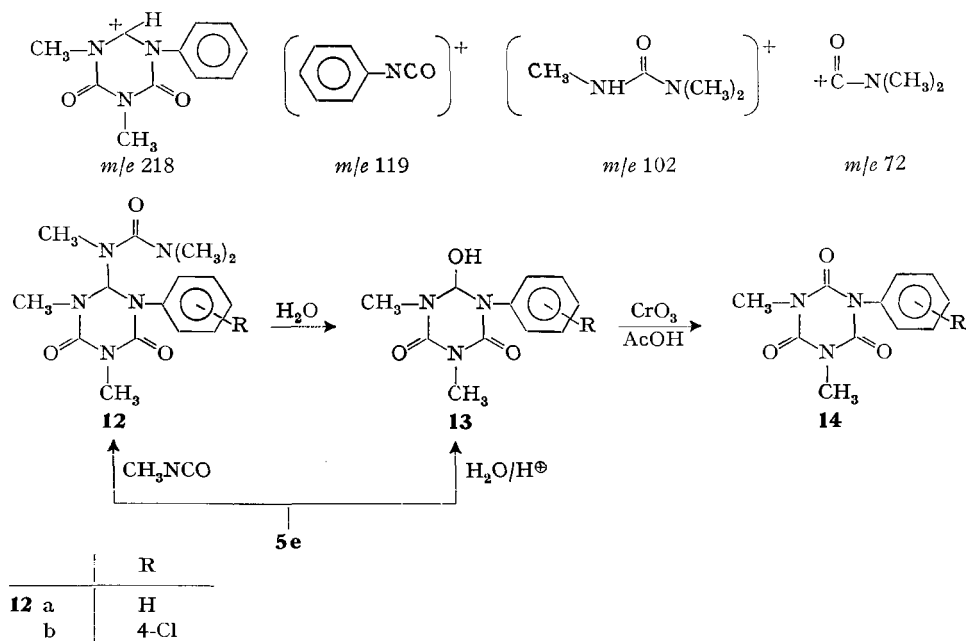
stoffe **10**⁴⁾ begünstigten, und dass ihr Anteil im Reaktionsprodukt auf Kosten der entsprechenden Perhydro-*s*-triazindione **5** zunahm.

Diese Tatsache geht deutlich aus dem Vergleich des NMR.-spektroskopisch ermittelten, molaren Verhältnisses der Cycloaddukte **5d–g, i** und **10a–d, f** hervor.

	R	10	5
5i, 10f	4-OCH ₃	10	90
5e, 10b	H	20	80
5d, 10a	4-Cl	40	60
5g, 10d	3-CF ₃	50	50
5f, 10c	3,4-Cl ₂	70	30

Erstaunlich war es auch, dass die Produktzusammensetzung bei diesen Reaktionen nur von der Art der N'-Aryl-Substitution beeinflusst wurde und nicht vom Molverhältnis der Cycloadditionscomponenten **3** und **4** abhing.

Ergänzend sei hierzu jedoch erwähnt, dass bei der Umsetzung der Amidine **4d–e**⁵⁾ mit überschüssigem Methylisocyanat die zu den Triazinylharnstoffen **10a–b** isomeren 1-(Perhydro-4,6-dioxo-1-aryl-3,5-dimethyl-*s*-triazin-2-yl)-1,3,3-trimethyl-harnstoffe **12a–b** gebildet wurden. Die Struktur der Verbindungen **12** folgte aus ihren IR-, NMR.- und Massenspektren⁶⁾ und wurde – anhand von **12a** – auf übliche Weise durch



hydrolytischen Abbau zu **13a**, dessen Oxydation zum bekannten Isocyanurat **14a** [14], sowie durch unabhängige Synthese aus Methylisocyanat und dem Triazinderivat **5e** bewiesen.

4) s. Tab. 3.

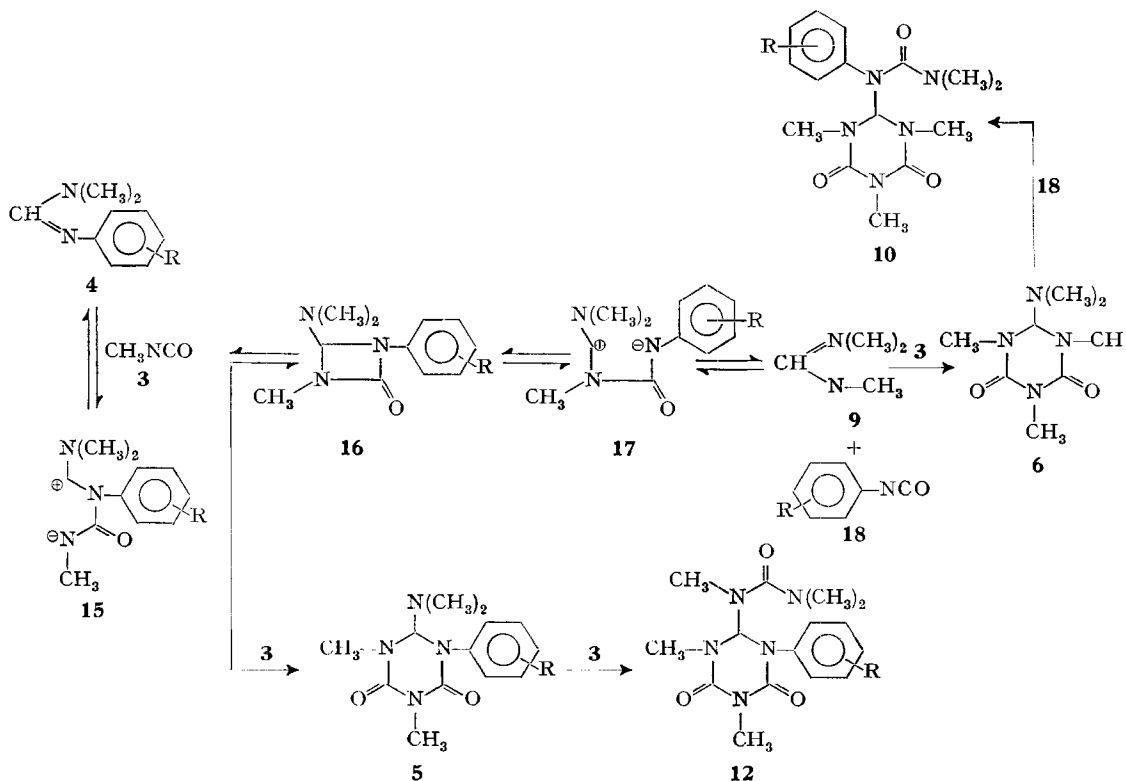
5) Diese Reaktionsweise wurde bei den übrigen Formamidinen nicht beobachtet.

6) Basispik war das Fragment der Massenzahl 218, typische Schlüsselfragmente die Ionen der Massenzahlen 119, 102 und 72.

Die Ergebnisse, die bei der Umsetzung der *N,N*-Dimethyl-*N'*-arylformamidine **4** mit Methylisocyanat erhalten wurden, machen es deutlich, dass das reaktive Verhalten dieser Cycloadditions-Komponenten mit dem von *Huisgen* definierten Schema der 1,4-dipolaren Cycloaddition [2a] [3c] nur unvollständig beschrieben werden kann.

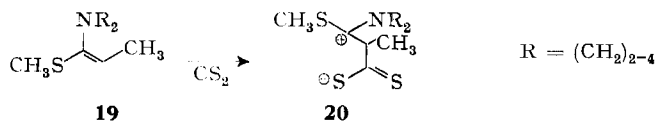
Eine plausible Erklärung für den Gesamtverlauf dieser Reaktionen – und somit auch für die Bildung der Perhydro-*s*-triazindione **6** bzw. **10** – könnte dagegen durch die im *Schema 2* skizzierte Reaktionsfolge gegeben werden.

Schema 2



Beim Zusammentritt des nukleophilen Formamidins **4** mit Methylisocyanat als der elektrophilen Reaktionskomponente entsteht der 1,4-Dipol **15**⁷⁾, aus dem ent-

⁷⁾ Die Existenz zwitterionischer Stufen wie **15** bei 1,4-dipolaren Cycloadditionen wurde durch sog. Dreikomponenten-Reaktionen [2b] [3] bewiesen, d.h. durch Cycloadditionsreaktionen, bei welchen die Funktionen des Elektrophils und des Dipolarophils getrennt und von verschiedenen Reaktionspartnern übernommen werden. Der direkte Nachweis einer solchen Spezies gelang kürzlich durch die spektroskopische Charakterisierung des 1,4-Dipols **20** [3b], der bei der Addition von CS_2 an die Keten-N,S-acetale **19** gebildet wird.

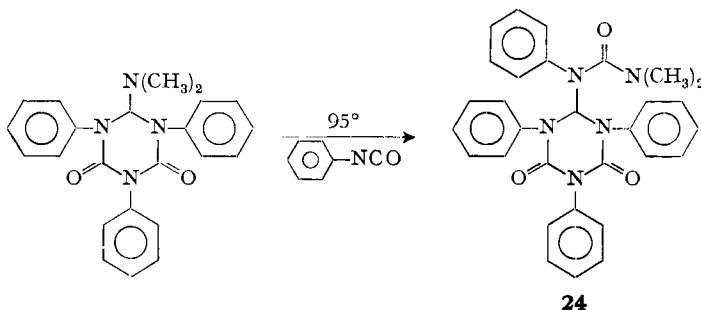


weder durch Addition von weiterem Methylisocyanat das «normale» Perhydro-*s*-triazindion **5**, oder durch Ringschluss das 1,3-Diazetidion-2-on **16**⁸⁾ gebildet wird.

Der Zerfall dieses instabilen 1,2-Cycloaddukts⁹⁾ führt zum Arylisocyanat **18** und N,N,N'-Trimethyl-formamidin (**9**), aus welchem durch 1,4-dipolare Cycloadditionsreaktion mit Methylisocyanat das 6-Dimethylamino-1,3,5-trimethyl-perhydro-*s*-triazindion (**6**) gebildet wird.

Der für die Entstehung der Verbindungen **9** und **18** aus **16** im *Schema 2* in Betracht gezogene Mechanismus entspricht formal einer zweistufigen Fragmentierung [15] über das Anion **17** und gibt eine Erklärung für die oben beschriebene Abhängigkeit der Ausbeute an Triazindion **10** vom -I-Effekt der Arylsubstituenten.

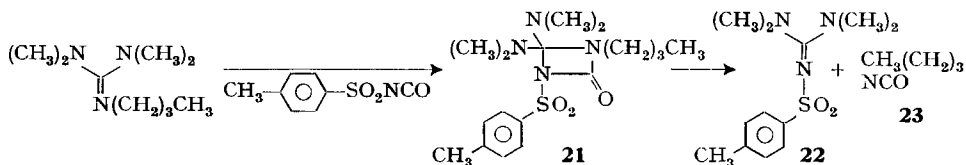
Die Bildung des Triazinyl-harnstoffs **10** erfolgt durch Einlagerung von Arylisocyanat **18** in die exocyclische C(6)-N-Bindung des Perhydro-1,3,5-trimethyl-triazindions **6**¹⁰⁾. Analog entstehen die Verbindungen **12** durch Einlagerung von Methylisocyanat in die C(6)-N(CH₃)₂-Einfachbindung der Hexahydro-*s*-triazine **5**. Das Prinzip, das der Bildung von **10** bzw. **12** zugrunde liegt, ist zwar bei Heterocumulenenreaktionen häufig zu beobachten [4], doch ist als Verbindung dieses Typs lediglich **24** [16] beschrieben.



Diese Einlagerungsreaktionen können gemäss *Schema 3* beschrieben werden, wo – analog dem von *Ulrich* für die Umsetzung von Formaldehyd-aminalen mit Isocyanaten vorgeschlagenen Mechanismus [5] [19] – eine Umlagerung des z. B. aus dem Isocyanat **18** und dem Perhydro-*s*-triazindion **6** gebildeten Primäraddukts **25** postuliert wird.

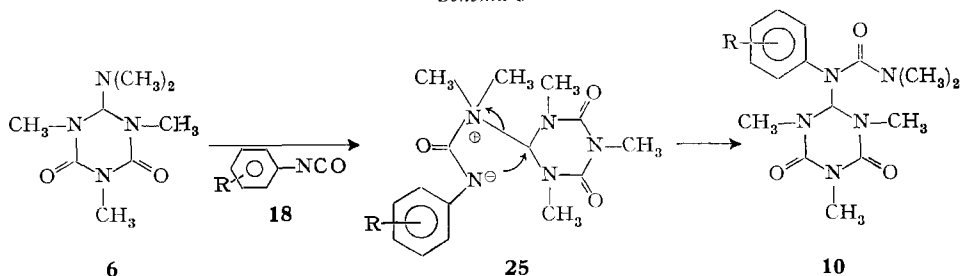
⁸⁾ 1,3-Diazetidione als reaktive Zwischenprodukte wurden auch bei den Cycloadditionen zwischen Carbodiimiden und Sulfonylisocyanaten postuliert [10].

⁹⁾ Ein analoger, von *Ulrich* [8b] als Austauschreaktion bezeichneter Zerfall liegt der Bildung von **22** und **23** aus dem 1:1-Addukt **21** zugrunde.

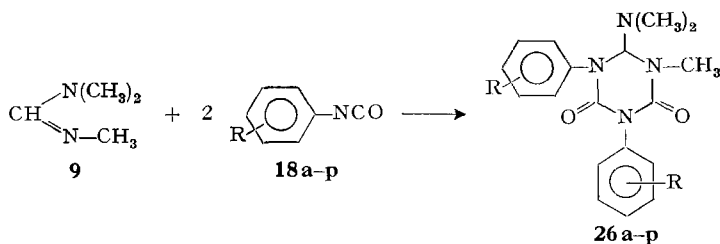


¹⁰⁾ Zahlreiche Beispiele für Isocyanat-Einschiebungsreaktionen bei Orthoestern [17], Formaldehyd-acetalen [17a], N,N-Dialkylamid-acetalen [18] und Formaldehyd-aminalen [5] [19] sind seit langer Zeit bekannt.

Schema 3



2. Addition von Arylisocyanaten an N,N,N'-Trialkylformamidine. – Als Beispiele für eine zweistufige, 1,4-dipolare Cycloaddition können die Umsetzungen der Arylisocyanate **18a–p** mit N,N,N'-Trimethylformamidin (**9**) betrachtet werden, bei denen mit guten Ausbeuten die Perhydro-s-triazindione **26a–p**¹¹⁾ erhalten wurden.

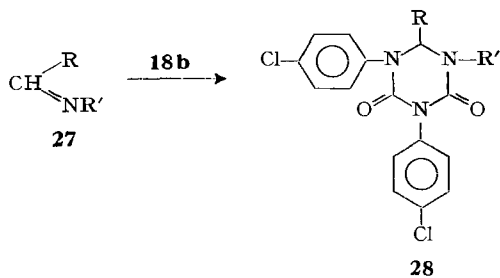


	R
18, 26 a	H
b	4-Cl
c	4-F
d	4-Br
e	4-OCH ₃
f	3-Cl-4-OCH ₃

	R
g	3-Cl
h	3-CF ₃
i	3-SCH ₃
j	3-COOCH ₃
k	3,4-Cl ₂
l	3-CF ₃ -4-Cl

	R
m	3-Cl-4-CH ₃
n	4-COOCH ₃
o	3,5-(CF ₃) ₂
p	2,4,6-Cl ₃

Dem gleichen Reaktionsprinzip gehorchte auch die Anlagerung von 4-Chlorphenylisocyanat (**18b**) an die Amidine **27a–i**¹²⁾, die zur Bildung der Triazinderivate **28a–i**¹³⁾ führte.



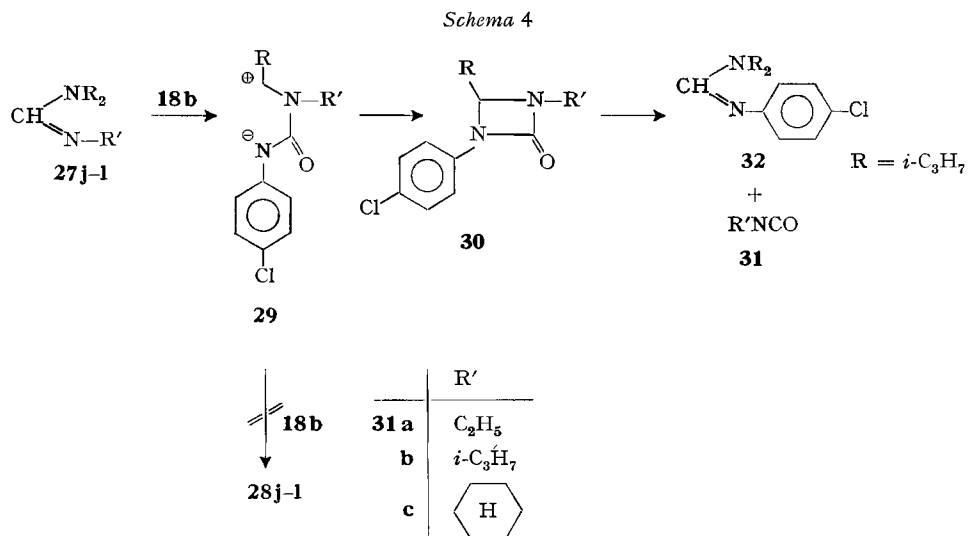
¹¹⁾ s. Tab. 4.

¹²⁾ s. Tab. 5.

¹³⁾ s. Tab. 6.

	R	R'		R	R'	
27, 28	a	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	g		C ₂ H ₅
	b	N(<i>n</i> -C ₃ H ₇) ₂	CH ₃	h		<i>i</i> -C ₃ H ₇
	c	N(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	CH ₃	i		
	d		CH ₃	j	N(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	C ₂ H ₅
	e		CH ₃	k	N(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	<i>i</i> -C ₃ H ₇
	f		CH ₃	l	N(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	

Als ungeeignet zur 1,4-dipolaren Cycloaddition erwiesen sich jedoch die N,N-Diisopropyl-N'-alkylformamidine **27j-l**¹²⁾. Bei der Reaktion mit **18b** entstanden daraus keine 1,4-Cycloaddukte wie **28**, sondern es wurde – entsprechend *Schema 4* – neben den Alkylisocyanaten **31a-c** in quantitativer Ausbeute das Amidin **32** gebildet.



Die Tatsache, dass hier als einzige Reaktion des 1,4-Dipols **29** der Ringschluss zum 1,3-Diazetidion **30** eintritt, kann nur damit erklärt werden, dass eine Weiterreaktion von **29** mit dem Arylisocyanat **18b** zu **28** aus sterischen Gründen unmöglich wird.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden in der offenen Kapillare in einer Apparatur nach Dr. *Tottoli* bestimmt und sind korrigiert. Die Aufnahme der IR.-Spektren erfolgte in Methylchlorid, die der NMR.-Spektren in Deuteriochloroform. Die Lage der Signale ist in δ (ppm) angegeben, als Bezugssubstanz diente Tetramethylsilan.

Für dünnschichtchromatographische Untersuchungen wurden basische Kieselgelplatten verwendet, mit Essigester/Chloroform 1:1 als Laufmittel. Die Sdp. sind nicht korrigiert.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der N,N-Dialkyl-N'-aryl-formamidine 4a-r. – Zu einer Lösung von 1,11 Mol N,N-Dialkylformamid in 1500 ml abs. Benzol wurde unter Rühren bei 20° 1,13 Mol Thionylchlorid getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die erhaltene Lösung des N,N-Dialkylformamid-Thionylchlorid-Addukts [20] mit 1 Mol Arylamin in 500 ml Benzol versetzt und die Reaktionsmischung 5 Std. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde das gebildete N,N-Dialkyl-N'-aryl-formamidin-Hydrochlorid abfiltriert, in 1500 ml Wasser gelöst (oder suspendiert) und die wässrige Lösung nach Zugabe von 1500 ml Benzol mit 500 ml 2N Natronlauge alkalisch gestellt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Na₂SO₄ getrocknet und die nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibenden rohen Formamidine durch Hochvakuumdestillation gereinigt (vgl. Tab. 1).

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 6-(Dialkylamino)-dihydro-1-(p-chlorphenyl)-3,5-dimethyl-s-triazin-2,4 (1H,3H)-dione 5a-c. – 0,1 Mol der Formamidine 4a-c wurde unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss bei 0° mit 0,2 Mol Methylisocyanat versetzt und die erhaltene Lösung 20 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Aus der gebildeten Kristallmasse wurden die Perhydro-s-triazindione 4a-c durch Digerieren mit 100 ml abs. Äther in Form farbloser, analysenreiner Kristalle erhalten (vgl. Tab. 2).

6-(Dimethylamino)dihydro-1-(p-chlorphenyl)-3,5-dimethyl-s-triazin-2,4(1H,3H)-dion (**5d**) (vgl. Tab. 2), 6-(Dimethylamino)dihydro-1,3,5-trimethyl-s-triazin-2,4(1H,3H)-dion (**6**) und 1-(Perhydro-4,6-dioxo-1,3,5-trimethyl-s-triazin-2-yl)-1-(p-chlorphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff (**10a**) (vgl. Tab. 3). 410 g (2,25 Mol) Formamidin **4d** wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss mit 255 g (4,5 Mol) Methylisocyanat in der Weise versetzt, dass die Reaktionstemperatur nicht über 30° stieg. Dann wurde 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und das gebildete farblose, zähe, ölige Reaktionsprodukt anschliessend in 500 ml abs. Essigester gelöst. Nach 20 Std. bei 0° kristallisierten 134,5 g (25,5%) analysenreines **10a** vom Smp. 140° aus; nach Umkristallisation aus abs. Essigester, Smp. 146–147°. NMR.: 2,68 (s, 6H, (CH₃)₂N-), 2,82 (s, 3H, CH₃N-CO), 3,19 (s, 6H, CH₃N-), 6,73 (s, 1H, HC-) und ca. 7,2 ppm (m, 4H, Phenylprotonen). IR.: 1710, 1665 und Schulter bei 1645 cm⁻¹ (ν_{C=O})

C ₁₅ H ₂₀ ClN ₅ O ₃ (353,8)	Ber. C 51,0 H 5,7 Cl 10,0 N 19,8 O 13,6%
	Gef. „, 50,7 „, 5,8 „, 10,0 „, 19,6 „, 14,0%

Das Filtrat von **10a** wurde im VRV.¹⁴⁾ eingedampft, der zähe, ölige Rückstand in 500 ml abs. Äther gelöst und auf -10° abgekühlt. Die nach 4 Tagen ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und 2mal mit je 250 ml Äther gewaschen: 250 g (36%) analysenreines **5d**; aus Äther/Essigester 3:1, Smp. 114–116°. Eine Probe wurde im Hochvakuum destilliert, Sdp. 165°/0,02 Torr. NMR.: 2,28 (s, 6H, (CH₃)₂N-), 3,07 (s, 3H, CH₃N⁵-), 3,25 (s, 3H, CH₃N³-), 5,38 (s, 1H, HC-) und 7,37 ppm (s, 4H, Phenylprotonen). IR.: 1705 und 1665 cm⁻¹ (ν_{C=O}).

C ₁₃ H ₁₇ ClN ₄ O ₂ (296,5)	Ber. C 52,6 H 5,8 Cl 11,9 N 18,9 O 10,8%
	Gef. „, 52,9 „, 5,7 „, 12,1 „, 18,7 „, 11,1%

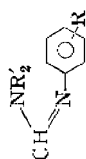
Die Mutterlauge von **5d** wurde im VRV. auf ca. 150 ml eingengt und anschliessend unter starkem Rühren 750 ml Petroläther zugegeben. Dann wurde die Petroläther/Äther-Phase vom abgeschiedenen Öl getrennt und eingedampft. Der Rückstand bestand aus 13,6 g (3,3%) N,N-Dimethyl-N'-(p-chlorphenyl)-formamidin (**4d**). Durch Hochvakuumdestillation des obigen Öls wurden bei 110–114°/0,01 Torr 27 g einer Fraktion erhalten, die sich – wie ihr NMR.-Spektrum zeigte – als ein Gemisch aus **4d** und 1,3,5-Trimethyl-perhydro-s-triazindion (**6**) im Verhältnis 65:35 erwies. Nochmalige Fraktionierung lieferte 2,7 g (0,9%) reines **6** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 114–116°/0,2 Torr, die nach kurzer Zeit zu einer kristallinen Masse erstarrte. Aus Äther/Petroläther 1:1, Smp. 65–66°. NMR.: 2,37 (s, 6H, (CH₃)₂N-), 3,01 (s, 6H, CH₃N-C-NCH₃), 3,17 (s, 3H, CH₃N³-) und 5,00 ppm (s, 1H, HC-). IR.: 1700 und 1660 cm⁻¹ (ν_{C=O}).

C ₈ H ₁₆ N ₄ O ₂ (200,2)	Ber. C 47,9 H 8,1 N 28,0 O 16,0%
	Gef. „, 47,9 „, 8,1 „, 27,9 „, 16,1%

1,3,5-Trimethyl-perhydro-s-triazin **6** – aus N,N'-Trimethylformamidin (**9**) und Methylisocyanat. Zu einer Lösung von 8,6 g (0,1 Mol) Formamidin **9** in 40 ml abs. Acetonitril wurden bei 0° unter

¹⁴⁾ Vakuumrotationsverdampfer.

58 Tabelle 1. *N,N*-Dialkyl-*N'*-aryl-formamidins 4



Nr.	R	R'	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse Gef. %			Ber. %			Sdp./10rr (Smp.)	% Ausbente
				C	H	N	H	N	Halogen		
a	4-Cl	(CH ₂) ₅	C ₁₂ H ₁₅ ClN ₂ (222,7)	64,7 64,3	6,8 6,6	12,6 12,6	15,9 15,9		159-162°/1,5	86	
b	4-Cl	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₁₃ H ₁₉ ClN ₂ (238,8)	65,4 65,1	8,0 7,7	11,7 11,7	14,9 15,0		129-130°/0,5 (45°)	50	
c	4-Cl	C ₂ H ₅	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂ (210,7)	62,7 62,8	7,2 7,4	13,3 13,3	16,8 16,8		107-110°/0,15	70	
d	4-Cl	CH ₃	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ (182,7)			Lit. [21]			120-121°/0,5	90	
e	H	CH ₃	C ₉ H ₁₁ N ₂ (148,2)			Lit. [21]			87-90°/0,2	84	
f	3,4-Cl ₂	CH ₃	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ (217,1)			Lit. [21]			97-98°/0,001	55	
g	3-CF ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₁₁ F ₃ N ₂ (216,2)			Lit. [21]			79-80°/0,1	85	
h	3-Cl-4-CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ (196,7)			Lit. [21]			122-124°/0,1	90	
i	4-OC ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O (178,2)			Lit. [21]			116-118°/0,1	87	
j	4-CH ₃	CH ₃	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ (162,2)			Lit. [22]			89-90°/0,1	91	
k	3-Cl-4-OC ₂ H ₅	CH ₃	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O (212,7)	55,9 56,3	6,1 6,1	13,0 13,3	16,6 16,9		153°/0,5	84	
l	4-F	CH ₃	C ₉ H ₁₁ FN ₂ (166,2)			16,8 17,2	11,4 11,4		94-95°/0,5	65	
m	4-Br	CH ₃	C ₉ H ₁₁ BrN ₂ (227,1)			Lit. [21]			98-100°/0,2	52	
n	3,4-(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ (176,2)			Lit. [21]			117-120°/1,0	95	
o	3,5-(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ (176,2)			Lit. [23]			111-112°/0,5	60	
p	2-CH ₃ -4-Cl	CH ₃	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ (196,7)			Lit. [24]			93-96°/0,2	90	
q	3-CF ₃ -4-Cl	CH ₃	C ₁₀ H ₁₀ ClF ₃ N ₂ (250,7)			Lit. [21]			104°/0,3	47	
r	2-Cl	CH ₃	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ (182,7)			Lit. [21]			111°/0,5	94	

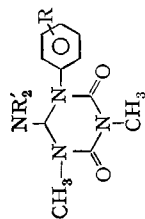


Tabelle 2. 6-(Dialkylamino)-dihydro-1-aryl-3,5-dimethyl-s-triazin-2,4(1H,3H)dione 5

Nr.	R	R'	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		Halogen	Smp. (Sdp./Torr)	% Ausbeute
				Gef. % C	Ber. % H			
a	4-Cl	(CH ₂) ₅	C ₁₆ H ₂₁ ClN ₄ O ₂ (336,8)	57,1 56,7	6,3 6,0	10,5 10,6	157-158°	65
b	4-Cl	C ₃ H ₇ -i	C ₁₇ H ₂₅ ClN ₄ O ₂ (352,9)	58,0 58,0	7,1 7,2	10,1 10,1	178-180°	75
c	4-Cl	C ₂ H ₅	C ₁₅ H ₂₁ ClN ₄ O ₂ (324,8)	55,5 55,3	6,5 6,5	10,9 10,9	142-143°	73
d	4-Cl	CH ₃	C ₁₃ H ₁₇ ClN ₄ O ₂ (296,5)	52,6 52,9	5,8 5,7	11,9 12,1	114-116° (165°/0,01)	36
e	H	CH ₃	C ₁₃ H ₁₈ N ₄ O ₂ (263,3)	59,5 59,2	6,9 7,1	21,4 21,0	(140-142°/0,005)	55
f	3,4-Cl ₂	CH ₃	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₄ O ₂ (331,2)	47,1 47,3	4,9 4,9	21,4 21,1	115-117°	16
g	3-CF ₃	CH ₃	C ₁₄ H ₁₇ F ₃ N ₄ O ₂ (330,3)	50,9 50,7	5,2 5,4	17,0 17,1	82-83°	8
h	3-Cl-4-CH ₃	CH ₃	C ₁₄ H ₁₉ ClN ₄ O ₂ (310,8)	54,2 53,8	6,2 6,2	11,4 11,4	115-117°	15
i	4-OCH ₃	CH ₃	C ₁₄ H ₂₀ N ₄ O ₃ (292,3)	57,5 57,2	6,9 6,7	18,8 19,2	103-105°	57
j	4-CH ₃	CH ₃	C ₁₄ H ₂₀ N ₄ O ₂ (276,3)	60,8 61,0	7,3 7,1	20,3 20,6	118-120°	37
k	3-Cl-4-OCH ₃	CH ₃	C ₁₄ H ₁₉ ClN ₄ O ₃ (326,7)	51,5 51,6	5,9 5,9	17,1 16,9	132-133°	30
l	4-F	CH ₃	C ₁₃ H ₁₇ FN ₄ O ₂ (280,3)	55,7 56,1	6,1 6,2	20,0 19,7	121-122°	25
m	4-Br	CH ₃	C ₁₃ H ₁₇ BrN ₄ O ₂ (341,2)	45,8 45,6	5,0 5,0	16,4 16,8	107-108°	22
n	3,4-(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₁₅ H ₂₂ N ₄ O ₂ (290,4)	62,0 62,0	7,6 7,6	19,3 19,2	110-112°	13
o	3,5-(CH ₃) ₂	CH ₃	C ₁₅ H ₂₂ N ₄ O ₂ (290,4)	62,0 62,4	7,6 7,8	19,3 19,3	134-136°	62

Rühren und Feuchtigkeitsausschluss 11,4 g (0,2 Mol) Methylisocyanat in 40 ml abs. Acetonitril getropft und die Reaktionslösung 20 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Anschliessend wurde das Acetonitril im VRV. bei 30° entfernt und der zähflüssige Rückstand in wenig abs. Äther gelöst. Nach 5 Std. bei –10° kristallisierten 14,7 g (73%) reines **6** aus, Smp. 65–66°.

6-(Hydroxy)-dihydro-1,3,5-trimethyl-s-triazin-2,4 (1H,3H)-dion (7). Zu 2,5 g (0,0125 Mol) Perhydro-s-triazindion **6** wurden 10 ml Wasser gegeben und die erhaltene Lösung 20 Std. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde im VRV. zur Trockene verdampft und der kristalline Rückstand im Vakuumexsiccator über P₂O₅ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die erhaltenen 1,9 g (88%) Rohprodukt **7** wurden an 60 g neutralem Kieselgel *Merck* chromatographiert. Durch Eluierung mit Aceton 1,7 g (79%) farblose Kristalle, Smp. 136–137°. NMR. (CDCl₃/D₂O): 3,05 (s, 6H, CH₃N–C–NCH₃), 3,14 (s, 3H, CH₃N^{δ–}) und 5,50 ppm (s, 1H, HC–). IR. 3550 und 3350 (ν_{OH}), 1710 und 1670 cm^{–1} (ν_{C=O})

C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₃ (173,2)	Ber. C 41,6 H 6,4 N 24,2 O 27,8%
	Gef. „ 41,7 „ 6,3 „ 23,9 „ 27,9%

1,3,5-Trimethyl-s-triazin-2,4,6 (1H,3H,5H)-trion (8). a) *Durch Oxydation von 7*: Eine Lösung von 5,5 g (0,055 Mol) Chromtrioxid in 80 ml Eisessig und 25 ml Wasser wurde unter Rühren zu 9,55 g (0,055 Mol) Hydroxy-triazindion **7** in 80 ml Eisessig getropft und die Reaktionslösung nach 2stdg. Erwärmen auf 50° im VRV. eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde nach Zugabe von 200 ml Wasser abfiltriert, neutral gewaschen und bei 60° getrocknet.

Aus Toluol 4,6 g (49%) farblose Kristalle, Smp. 178–179°. (Lit. [12]: Smp. 180°). NMR.: 3,37 ppm (s, 9H, CH₃N–).

C ₆ H ₉ N ₃ O ₃ (171,2)	Ber. C 42,1 H 5,3 N 24,6 O 28,1%
	Gef. „ 42,4 „ 5,2 „ 24,3 „ 27,8%

b) *Durch Trimerisierung von Methylisocyanat*: Zu einer Lösung von 1 g Lithiumbromid (0,012 Mol) und 3 g (0,014 Mol) Tri-*n*-butylphosphinoxid in 50 ml abs. Benzol [25] wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss 17,1 g (0,3 Mol) Methylisocyanat getropft und die Reaktionslösung 20 Std. bei Zimmertemperatur gerührt. Anschliessend wurden 150 ml Petroläther zugegeben, die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und aus Toluol umkristallisiert; 12,7 g (74%) reines **8**, Smp. 178–179°.

Triazin-2-yl-harnstoff 10a (vgl. Tab. 3) – aus **6** und *p*-Chlorphenylisocyanat (**18b**). Bei Zimmertemperatur wurde zu 30,0 g (0,15 Mol) 1,3,5-Trimethyltriazindion **6** in 50 ml abs. Acetonitril unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss eine Lösung von 23 g (0,15 Mol) *p*-Chlorphenylisocyanat (**18b**) getropft und die Reaktionslösung nach 3 Tagen im VRV. eingedampft. Es verblieb ein farbloses, zähes Öl, das nach kurzer Zeit zu einer kristallinen Masse erstarrte. Durch Digerieren mit abs. Äther, 34,5 g (65%) reines **10a** vom Smp. 146–147°.

Hydrolyse von 10a: Bildung von 7 und 1,1-Dimethyl-3-(p-chlorphenyl)-harnstoff (11). 3,54 g (0,01 Mol) Triazinyl-harnstoff **10a** wurden in 50 ml Wasser 1 Std. bei Zimmertemperatur gerührt, der gebildete Harnstoff **11** abfiltriert und im Vakuumexsiccator über P₂O₅ getrocknet: 1,88 g (95%) analysenreine Kristalle vom Smp. 175° (Lit. [26]: Smp. 170–171°). NMR.: 3,00 (s, 3H, (CH₃)₂N–), – 6,55 (breites s, 1H, HN–) und ca. 7,3 ppm (m, 4H, Phenylprotonen).

C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O (198,5)	Ber. C 54,4 H 5,6 Cl 17,9 N 14,1 O 8,1%
	Gef. „ 54,2 „ 5,4 „ 17,9 „ 13,9 „ 8,4%

Das Filtrat von **11** wurde im RV. zur Trockene eingedampft und im Vakuumexsiccator über P₂O₅ getrocknet; 1,46 g (85%) **7**, aus Essigester/Hexan 3:1 Smp. 136–137°.

Allgemeine Vorschrift zu Herstellung der 6-(Dimethylamino)-dihydro-1-aryl-3,5-dimethyl-s-triazin-2,4(1H,3H)-dione 5e-h und 1-(Perhydro-4,6-dioxo-1,3,5-trimethyl-s-triazin-2-yl)-1-aryl-3,3-dimethylharnstoffe 10b-e. – 1 Mol der entsprechenden Formamidine **4e-h** wurden unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss mit 2 Mol Methylisocyanat in der Weise versetzt, dass die Temperatur nicht über 30° stieg. Dann wurde das Gemisch 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen und das gebildete farblose, zähe Öl in 200 ml abs. Essigester gelöst. Die nach 20 Std. bei 0° auskristallisierten Triazin-2-yl-harnstoffe **10b-e** wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus abs. Essigester umkristallisiert (vgl. Tab. 3). Das Filtrat

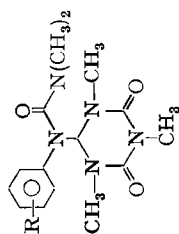


Tabelle 3. 1-(Perhydro-4,6-dioxo-1,3,5-trimethyl-s-triazin-2-yl)-1-aryl-3,3-dimethyl-harnstoffe 10

Nr.	R	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		N	Cl (F)	Smp.	Ausbeute	%
			Gef. %	Ber. %					
a	4-Cl	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₅ O ₃ (353,8)	51,0 50,7	5,7 5,8	19,8 19,6	10,0 10,0	146-147°	26	
b	H	C ₁₅ H ₂₁ N ₅ O ₃ (319,4)	56,4 56,2	6,6 6,6	21,9 22,1		154-156°	9	
c	3,4-Cl ₂	C ₁₅ H ₁₉ Cl ₂ N ₅ O ₃ (388,3)	46,4 46,4	4,9 5,0	18,0 17,8	18,3 17,9	142-143°	58	
d	3-CF ₃	C ₁₆ H ₂₀ F ₃ N ₅ O ₃ (387,4)	49,7 49,6	5,2 5,3	18,1 17,9	(14,7) (14,5)	138-140°	43	
e	3-Cl-4-CH ₃	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₅ O ₃ (367,8)	52,2 52,6	6,0 6,2	19,0 19,1	9,6 9,7	141-143°	18	
f	4-OCH ₃	C ₁₆ H ₂₃ N ₅ O ₄ (349,4)	55,1 55,3	6,6 6,6	20,0 20,0		133-134°	14	
g	4-CH ₃	C ₁₆ H ₂₃ N ₅ O ₃ (333,4)	57,6 57,5	7,0 6,9	21,0 20,7		186-187°	20	
h	3-Cl-4-OCH ₃	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₅ O ₄ (383,8)	50,1 49,8	5,8 5,8	18,3 18,4	9,2 9,2	144-146°	7	
i	2-CH ₃ -4-Cl	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₅ O ₃ (367,8)	52,2 52,6	6,0 6,3	19,0 18,6	9,6 9,4	148-149°	10	
j	3-CF ₃ -4-Cl	C ₁₆ H ₁₉ ClF ₃ N ₅ O ₃ (421,8)	45,5 45,4	4,5 4,8	16,6 16,5	8,4 (13,5; 13,3)	105-106°	36	
k	2-Cl	C ₁₅ H ₂₀ ClN ₅ O ₃ (353,8)	51,0 50,6	5,7 5,5	19,8 20,1	10,0 10,0	141-143°	15	

von **10** wurde im VRV. eingedampft, das verbliebene zähe Öl in 100 ml abs. Äther gelöst, auf -10° abgekühlt und die nach 1-2 Wochen ausgefallenen kristallinen Perhydro-*s*-triazindione **5e-h** aus Äther/Essigester 3:1 umkristallisiert (vgl. Tab. 2). **5e**, das nicht in kristalliner Form erhältlich war, wurde durch Hochvakuumdestillation gereinigt.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 6-(Dimethylamino)-dihydro-1-aryl-3,5-dimethyl-*s*-triazin-2,4(1H,3H)-dione 5i-o. - 0,2 Mol der Formamidine **4i-o** wurden auf übliche Weise mit 0,4 Mol Methylisocyanat versetzt und das Gemisch gut verschlossen 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Anschliessend wurde das farblose, ölige Rohprodukt in 100 ml abs. Äther gelöst und auf -10° abgekühlt. Die nach 3-4 Tagen kristallin ausgefallenen Triazine **5i-o** wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus Essigester/Äther oder Essigester/Hexan umkristallisiert (vgl. Tab. 2). **5m** war nicht durch Umkristallisation, sondern nur durch Chromatographie an neutralem Aluminiumoxid *Woelm* (Eluierung mit Essigester) in reiner Form zu erhalten.

1-(Perhydro-4,6-dioxo-1,3,5-trimethyl-*s*-triazin-2-yl)-1-aryl-3,3-dimethyl-harnstoffe 10f-h. Das auf übliche Weise aus 0,1 Mol der Formamidine **4i-k** und **4p-r** und 0,4 Mol Methylisocyanat erhaltene zähe, ölige Reaktionsprodukt wurde in 100 ml abs. Äther oder abs. Essigester gelöst und auf 0° abgekühlt. Die nach 20 Std. in Form farbloser Kristalle abgeschiedenen Triazinyl-harnstoffe **10f-h** wurden abfiltriert, mit Äther gewaschen und aus abs. Essigester umkristallisiert (vgl. Tab. 3).

1-(Perhydro-4,6-dioxo-1-phenyl-3,5-dimethyl-*s*-triazin-2-yl)-1,3,3-trimethyl-harnstoff (12a) und Triazin-2-yl-harnstoff 10b - aus **4e** und überschüssigem Methylisocyanat. 296 g (2 Mol) Formamidin **4e** wurden auf übliche Weise mit 456,4 g (8 Mol) Methylisocyanat versetzt. Das nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur gebildete farblose, zähe Öl wurde in 500 ml abs. Äther gelöst und die nach 8 Std. auskristallisierten 54 g (8,5%) **10b** vom Smp. 156° abfiltriert. Nach 2 Tagen kristallisierten aus der ätherischen Mutterlauge von **10b** 285 g (44,5%) rohes **12a**. Aus dessen Filtrat wurden, nach Eindampfen und Zugabe von abs. Essigester, weitere 70 g (11%) **12a** erhalten. Nach Umkristallisation der beiden Fraktionen aus der zehnfachen Menge abs. Essigester, 228 g (36%) **12a** vom Smp. 174° . NMR.: 2,55 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$), 2,72 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{N}-\text{CO}$), 3,10 (s, 3H, CH_3N^1-), 3,29 (s, 3H, CH_3N^3-), 6,77 (s, 1H, HC-) und 7,35 ppm (s, 5H, Phenylprotonen). IR.: 1710, 1670 und Schulter bei 1645 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_3$	Ber. C 56,5	H 6,6	N 21,9	O 15,0%
(319,4)	Gef. ,, 56,5	,, 6,8	,, 22,2	,, 15,1%

Triazin-2-yl-harnstoff 12a aus **5e** und Methylisocyanat. Bei 0° wurden zu 26,3 g (0,1 Mol) Perhydro-*s*-triazin **5e** unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss 85 ml Methylisocyanat gegeben und die erhaltene Lösung 6 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Anschliessend wurde abs. Äther zugegeben, die gebildeten Kristalle abfiltriert und mit viel abs. Äther gewaschen: 10,0 g (31,7%) reines **12a**, Smp. 174° .

1-[Perhydro-4,6-dioxo-1-(*p*-chlorphenyl)-3,5-dimethyl-*s*-triazin-2-yl]-1,3,3-trimethyl-harnstoff (12b). 5,7 g (0,1 Mol) Methylisocyanat in 50 ml abs. Acetonitril wurden unter Feuchtigkeitsausschluss zu 14,85 g (0,05 Mol) Perhydro-*s*-triazin **5d** in 50 ml abs. Acetonitril getropft und die Reaktionslösung nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur im VRV. eingedampft. Der farblose, ölige Rückstand wurde in wenig Essigester gelöst, die bei -10° ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit Äther gewaschen: 7,35 g (41,6%) **12b** vom Smp. $160-162^{\circ}$. NMR.: 2,60 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$), 2,72 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{N}-\text{CO}$), 3,10 (s, 3H, CH_3N^5-), 3,29 (s, 3H, CH_3N^6-), 6,74 (s, 1H, HC-) und ca. 7,3 ppm (m, 4H, Phenylprotonen). IR.: 1710, 1670 und Schulter bei 1645 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ClN}_5\text{O}_3$	Ber. C 50,9	H 5,7	Cl 10,0	N 19,8	O 13,6%
(353,8)	Gef. ,, 50,9	,, 5,7	,, 10,1	,, 20,2	,, 13,8%

6-(Hydroxy)-dihydro-1,3-dimethyl-5-phenyl-*s*-triazin-2,4(1H,3H)-dion (13a). a) Durch Hydrolyse von **12a**: 16 g (0,05 Mol) Perhydro-*s*-triazinylharnstoff **12a** wurden in 100 ml Eisessig und 1 ml Wasser gelöst und die Reaktionslösung nach 20stdg. Stehen bei Zimmertemperatur bei 40° /0,5 Torr eingedampft. Der zähe, ölige Rückstand erstarrte beim Trocknen über KOH im Vakuumexsiccator zu einer kristallinen Masse, die mit Äther digeriert, abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert wurde. 6 g (51%) **13a**, Smp. $140-141^{\circ}$. NMR. ($\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$): 2,95 (s, 3H, CH_3N^1-),

3,12 (s, 3H, CH₃N³–), 5,57 (s, 1H, HC–) und 7,35 ppm (s, 5H, Phenylprotonen). IR.: 3550 und 3350 cm⁻¹ (ν_{OH}), 1710 und 1665 cm⁻¹ (ν_{C=O}).

C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃	Ber. C 56,6	H 5,6	N 17,9	O 20,6%
(235,2)	Gef. „ 56,2	„ 5,6	„ 17,8	„ 20,4%

b) *Durch Hydrolyse von 5e*: Eine Lösung von 473 g (1,8 Mol) Perhydro-*s*-triazindion **5e** in 4000 ml Äther wurde bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt, der gebildete hydrokropische Niederschlag abfiltriert, mit Äther gewaschen und in 2000 ml Wasser gelöst. Das nach 2 Tagen aus der wässrigen Lösung auskristallisierte **13a** wurde im Vakuumexsiccator über KOH getrocknet und aus Essigester umkristallisiert: 205 g (48,5%) farblose Kristalle vom Smp. 140–141°.

*1,3-Dimethyl-5-phenyl-*s*-triazin-2,4,6 (1H, 3H, 5H)trion (14a)*. Eine Lösung von 6,3 g (0,063 Mol) Chromtrioxid in 95 ml Eisessig und 30 ml Wasser wurde unter Rühren zu 9,4 g (0,04 Mol) Hydroxy-triazindion **13a** in 95 ml Eisessig getropft und die Reaktionslösung nach 2stdg. Erwärmen auf 50° im VRV. eingedampft. Der Rückstand wurde in 300 ml Wasser gelöst, das nach einiger Zeit ausgefallene **14a** abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 60° getrocknet: 6,4 g (69%) farblose Kristalle, Smp. 145° (Lit. [14]: Smp. 115–117°), NMR.: 3,40 (s, 6H, CH₃N–CO–NCH₃) und ca. 7,4 ppm (*m*, 5H, Phenylprotonen).

C ₁₁ H ₁₁ N ₃ O ₃	Ber. C 56,7	H 4,8	N 18,0	O 20,5%
(233,2)	Gef. „ 56,4	„ 4,7	„ 17,6	„ 20,7%

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der N,N,N'-Trialkylformamide 27a-1. – Die Verbindungen **27** wurden in Anlehnung an die von *Bredereck et al.* [13] für das N,N,N'-Trimethylformamidin (**9**) beschriebene Vorschrift hergestellt.

1 Mol N,N-Dialkylformamid und 1 Mol Dimethylsulfat wurden 2 Std. auf 80–90° erwärmt und das erhaltene N,N-Dialkylformamid-Dimethylsulfat-Addukt [27] bei Zimmertemperatur zu einer Lösung von 1 Mol Alkylamin in 500 ml Methylenchlorid getropft. Nach 2stdg. Reaktionsdauer bei Zimmertemperatur wurde das gebildete N,N,N'-Trialkylformamidinium-methylsulfat im VRV. vom Methylenchlorid befreit, dann mit 1000 ml Äther überschichtet und bei –5° tropfenweise mit 250 ml 4N Natronlauge versetzt. Anschliessend wurde die organische Phase abgetrennt, mit K₂CO₃ getrocknet und eingedampft. Die verbliebenen rohen Formamide **27a-1** wurden zur Reinigung im Wasserstrahlvakuum destilliert (vgl. Tab. 4).









Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 6-(Dimethylamino)-dihydro-1,3-diaryl-5-methyl-*s*-triazin-2,4 (1H,3H)-dione 26a-p. – Zu einer Lösung von 8,6 g (0,1 Mol) N,N,N'-Trimethylformamidin (**9**) in 50 ml abs. Benzin (Siedebereich 60–90°) wurden bei 0° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss 0,2 Mol der entsprechenden Arylisocyanate **18** in 350 ml abs. Benzin getropft. Nach beendeter Zugabe der Arylisocyanate wurde 3 Std. bei Zimmertemperatur gerührt, die rohen Perhydro-*s*-triazindione **26** abfiltriert und aus abs. Essigester oder abs. Alkohol umkristallisiert (vgl. Tab. 5). NMR.: 2,4 (s, 6H, (CH₃)₂N–), 3,1 (s, 3H, CH₃N–), 5,5 (s, 1H, HC–) und ca. 7,0–7,5 ppm (Phenylprotonen).

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 6-(Dialkylamino)-dihydro-1,3-bis(p-chlorphenyl)-5-alkyl-*s*-triazin-2,4 (1H,3H)-dione 28a-i. – Bei 0° wurde eine Lösung von 15,4 g (0,1 Mol) *p*-Chlorphenylisocyanat (**18b**) in 100 ml abs. Benzin unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss zu 0,05 Mol der Trialkylformamide **27a-1** getropft. Nach beendeter Isocyanatzugabe wurde 24 Std. bei Zimmertemperatur gerührt, die gebildeten analysenreinen Perhydro-*s*-triazindione **28a-i** abfiltriert und mit Äther gewaschen (vgl. Tab. 6).

N,N-Diisopropyl-N'-(p-chlorphenyl)-formamidin (32) aus p-Chlorphenyl-isocyanat (18b) und den Amidinen 27j-1. 0,05 Mol der Formamide **27j-1** in 100 ml abs. Hexan wurden auf übliche Weise mit 15,4 g (0,1 Mol) *p*-Chlorphenylisocyanat (**18b**) in 100 ml abs. Hexan versetzt und die farblose Reaktionslösung 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Anschliessend wurden das Lösungsmittel und die gebildeten Alkylisocyanate **33a-c**¹⁵⁾ bei Normaldruck über eine Kolonne abdestilliert und der verbliebene Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Es resultierten

¹⁵⁾ Gas-chromatographisch durch Vergleich mit authentischen Proben (*Fluka A.G.* Buchs) identifiziert.


 Tabelle 4. *N,N,N'*-Trialkyl-formamidine 27.

Nr.	R	R'	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse N	Per. % Gef. %	Sdp./Torr	% Ausbeute
a	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	C ₆ H ₁₄ N ₂ (114,2)	Lit. ²⁸⁾ 19,7 19,5		50°/18 66°/18	35 58
b	N(C ₃ H ₇ - <i>m</i>) ₂	CH ₃	C ₈ H ₁₆ N ₂ (142,2)	19,7 19,5		78°/18	61
c	N(C ₃ H ₇ - <i>i</i>) ₂	CH ₃	C ₈ H ₁₆ N ₂ (142,2)	25,0 24,6		76°/20	31
d		CH ₃	C ₆ H ₁₂ N ₂ (112,2)	22,2 22,6		86°/18	32
e		CH ₃	C ₇ H ₁₄ N ₂ (126,2)	21,9 21,9		94°/20	19
f		CH ₃	C ₆ H ₁₂ N ₂ O (128,2)	22,2 22,4		72°/11	29
g		C ₂ H ₅	C ₇ H ₁₄ N ₂ (126,2)	20,0 19,7		86°/11	65
h		<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₈ H ₁₆ N ₂ (140,2)	15,6 15,2		139°/13	39
i			C ₁₁ H ₂₀ N ₂ (180,3)	17,9 17,5		66°/13	80
j	N(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	C ₂ H ₅	C ₉ H ₂₀ N ₂ (156,3)	16,5 16,6		69°/13	73
k	N(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂	<i>i</i> -C ₃ H ₇	C ₁₀ H ₂₂ N ₂ (170,3)	13,3 13,5		120°/12	38
l	N(<i>i</i> -C ₃ H ₇) ₂		C ₁₃ H ₂₆ N ₂ (210,4)				

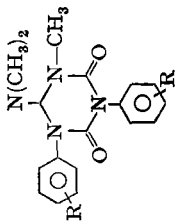


Tabelle 5. 6-(Dimethylamino)-dihydro-1,3-diaryl-5-methyl-s-triazin-2,4(1H,3H)-dione 26

Nr.	R	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		H	N	Cl (Br)	F	S	Smp.	% Ausbente
			C	Ber. % Gef. %							
a	H	C ₁₈ H ₂₀ N ₄ O ₂ (324,4)	66,7 66,4	6,2 6,3	17,3 17,3					179-181°	68
b	4-Cl	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₂ (393,3)	55,0 55,0	4,6 4,8	14,2 14,2	18,0 18,0				181-182°	84
c	4-F	C ₁₈ H ₁₆ F ₂ N ₄ O ₂ (360,4)	60,9 61,0	5,0 5,3	15,5 15,1		10,5 10,3			149-151°	53
d	4-Br	C ₁₈ H ₁₆ Br ₂ N ₄ O ₂ (482,2)	44,9 45,1	3,8 4,0	11,6 11,5	(33,2) (33,5)				155-156°	80
e	4-OCH ₃	C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₄ (384,4)	62,5 62,1	6,3 6,3	14,6 14,8					145-147°	69
f	3-Cl-4-OCH ₃	C ₂₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ O ₄ (453,3)	53,0 52,7	4,9 5,1	12,4 12,3	15,6 15,3				128-130°	83
g	3-Cl	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₂ (393,3)	55,0 54,9	4,6 4,7	14,2 14,2	18,0 18,2				144-145°	81
h	3-CF ₃	C ₂₀ H ₁₈ F ₃ N ₄ O ₂ (460,4)	52,2 52,2	3,9 4,2	12,2 12,5		24,8 24,4			124-125°	55
i	3-SCH ₃	C ₂₀ H ₂₄ N ₄ O ₂ S ₂ (416,6)	57,7 57,7	5,8 5,8	13,4 13,3			15,4 15,6		118-120°	73
j	3-COOCH ₃	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₆ (440,5)	60,0 59,8	5,5 5,3	12,7 12,6					156-158°	84
k	3,4-Cl ₂	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O ₂ (462,2)	46,8 47,0	3,5 3,5	12,1 12,2	30,7 30,4				143-144°	81
l	3-CF ₃ -4-Cl	C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ F ₃ N ₄ O ₂ (529,3)	45,4 45,4	3,0 3,0	10,6 10,6	13,5 13,4	21,6 21,5			126-128°	87
m	3-Cl-4-CH ₃	C ₂₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ O ₂ (421,3)	57,3 57,1	5,0 5,4	13,3 13,6	16,8 16,5				95-96°	61

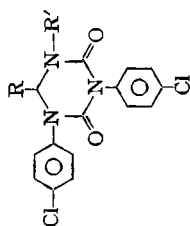


Tabelle 6. 6-(Di-alkylamino)-dihydro-1,3-bis(p-chlorophenyl)-5-alkyl-s-triazin-2,4(1H,3H)dione 28

n	R	R'	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			Ber. %			Smp.	Ausbeute	% %
				C	H	N	C	H	N			
o	4-COOCH ₃	CH ₃	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ O ₆ (440,5)	60,0	12,7	21,8	5,5	12,7	21,8	167-169°	75	75
				59,9	12,4	21,9	5,7	12,4	21,9			
o	3,5-(CF ₃) ₂	CH ₃	C ₂₂ H ₁₆ F ₁₂ N ₄ O ₂ (596,4)	44,3	9,4	38,2	2,7	9,4	38,2	151-152°	49	49
				44,7	9,4	38,3	2,8	9,4	38,3			
P	2,4,6-Cl ₃	CH ₃	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₆ N ₄ O ₂ (531,1)	40,7	10,5	40,1	2,7	10,5	40,1	207-209°	87	87
				41,0	10,5	40,0	2,8	10,5	40,0			
Nr.	R	R'	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse			Ber. %			Smp.	Ausbeute	%
a	N(C ₂ H ₅) ₂	CH ₃	C ₃₀ H ₂₂ Cl ₂ N ₄ O ₂ (421,3)	57,0	5,3	13,3	16,8	5,3	13,3	157-158°	69	69
b	N(n-C ₃ H ₇) ₂	CH ₃	C ₂₂ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ O ₂ (449,4)	58,8	5,8	12,5	15,8	5,8	12,5	164-165°	55	55
c	N(i-C ₃ H ₇) ₂	CH ₃	C ₂₂ H ₂₆ Cl ₂ N ₄ O ₂ (449,4)	58,8	5,8	12,5	15,8	5,8	12,5	140-142°	44	44
d		CH ₃	C ₂₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₂ (419,3)	57,3	4,8	13,4	16,9	4,8	13,4	156-158°	81	81
e		CH ₃	C ₂₁ H ₂₃ Cl ₂ N ₄ O ₂ (433,3)	58,2	5,1	12,9	16,4	5,1	12,9	162-164°	65	65
f		CH ₃	C ₂₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₃ (435,3)	55,2	4,6	12,9	16,3	4,6	12,9	188°	50	50
g		C ₂ H ₅	C ₂₁ H ₂₅ Cl ₂ N ₄ O ₂ (433,3)	59,1	5,4	12,5	15,8	5,4	12,5	183-185°	75	75
h		i-C ₃ H ₇	C ₂₂ H ₂₄ Cl ₂ N ₄ O ₂ (447,4)	59,3	5,6	12,6	15,7	5,6	12,6	166-168°	53	53
i			C ₂₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₂ (487,4)	61,6	5,8	11,5	14,6	5,8	11,5	160-162°	77	77

neben 4,7 g (30%) nicht umgesetztem **18b** vom Sdp. 60°/0,05 Torr, 10,9 g (91%) Formamidin **32** als farblose Flüssigkeit – Sdp. 112–116°/0,05 Torr – die nach kurzer Zeit zu einer kristallinen Masse erstarrte; aus Äther, Smp. 63–64°. NMR.: 1,26 (*d*, 12H, $J = 7$ Hz, $(\text{CH}_2)_2\text{C}-$), 3–5 (breites *m*, 2H, HC–C), *ca.* 7,0 (*m*, 4H, Phenylprotonen) und 7,66 ppm (*s*, 1H, HC–N).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClN}_2$ (238,8) Ber. Cl 14,9 N 11,7% Gef. Cl 14,9 N 11,7%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **80**, 329 (1968), (*Angew. Chem. internat. Ed.* **7**, 321 (1968)).
- [2] a) R. Huisgen & K. Herbig, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 98 (1965); b) R. Huisgen, M. Morikawa, K. Herbig & E. Brunn, *Chem. Ber.* **100**, 1094 (1967); c) R. Huisgen, K. Herbig & M. Morikawa, *Chem. Ber.* **100**, 1107 (1967).
- [3] a) R. Huisgen, *Z. Chem.* **8**, 290 (1968), s. dazu auch b) R. Gompper, *Angew. Chem.* **81**, 348 (1969).
- [4] H. Ulrich, «Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes», Academic Press, New York – London 1967.
- [5] H. Ulrich, *Accounts Chem. Res.* **2**, 186 (1969).
- [6] a) A. F. Al-Sayyab, A. Lawson & J. O. Stevens, *J. chem. Soc. (C)* **1968**, 411; b) J. P. Chupp & H. K. Landwehr, *J. Heterocyclic Chem.* **5**, 211 (1968); c) J. P. Chupp & E. R. Weiss, *J. org. Chemistry* **33**, 2357 (1968); d) R. Richter, *Chem. Ber.* **102**, 938 (1969).
- [7] a) R. Richter, *Chem. Ber.* **101**, 3002 (1968); b) R. Richter & W. P. Trautwein, *Chem. Ber.* **102**, 931 (1969); c) A. C. Veronese, C. Di Bello, F. Filira & F. D'Angeli, *Gazz. chim. ital.* **101**, 569 (1971).
- [8] a) R. Richter, *Tetrahedron Letters* **1968**, 5037; b) H. Ulrich, B. Tucker & A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* **80**, 281 (1968).
- [9] Y. Ueno, T. Nakai & M. Okawara, *Bull. chem. Soc. Japan* **44**, 1933 (1971).
- [10] H. Ulrich, B. Tucker, F. A. Stuber & A. A. R. Sayigh, *J. org. Chemistry* **34**, 2250 (1969).
- [11] H. Ulrich & R. Richter, «Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie» **7**, 267 (1970).
- [12] A. J. Bloodworth & A. G. Davies, *J. chem. Soc.* **1965**, 6858.
- [13] H. Bredereck, F. Effenberger & G. Simchen, *Chem. Ber.* **98**, 1078 (1965).
- [14] a) P. A. Argabright & B. L. Phillips, *Tetrahedron Letters* **1968**, 5033; b) A. J. Bloodworth, A. G. Davies & S. C. Vasishtha, *J. chem. Soc. (C)* **1968**, 2640.
- [15] a) C. A. Grob & P. W. Schiess, *Angew. Chem.* **79**, 1 (1967); b) C. A. Grob, *Angew. Chem.* **81**, 543 (1969); c) C. A. Grob, F. M. Unger, E. D. Weiler & A. Weiss, *Helv.* **55**, 501 (1972).
- [16] E. Dyer, T. E. Majewski & J. D. Travis, *J. org. Chemistry* **33**, 3931 (1968).
- [17] a) H. v. Brachel & R. Merten, *Angew. Chem.* **74**, 872 (1962); b) H. Biener, *Liebigs Ann. chem.* **686**, 102 (1965).
- [18] H. Bredereck, G. Simchen & E. Göknel, *Angew. Chem.* **76**, 861 (1964).
- [19] H. Ulrich & A. A. R. Sayigh, *Angew. Chem.* **78**, 827 (1966).
- [20] a) H. Eilingsfeld, M. Seefelder & H. Weidinger; *Angew. Chem.* **72**, 836 (1960), sowie *Chem. Ber.* **96**, 2671 (1963); b) G. Martin & M. Martin, *Bull. Soc. chim. France* **1963**, 1637; c) K. Kigugawa & T. Kawashima, *Chem. and Pharm. Bull. (Japan)* **19**, 2629 (1971).
- [21] D. Duerr, H. Aebi & L. Ebner, US-Patent 3,284,289 (1966).
- [22] M. Seefelder, *Chem. Ber.* **99**, 2678 (1966).
- [23] H. Bredereck, F. Effenberger, H. Botsch & H. Rehn, *Chem. Ber.* **98**, 1081 (1965).
- [24] H. Arndt & W. Steinhausen, *Deutsches Patent* 1,172,081 (1964).
- [25] a) J. E. Herweh & W. J. Kauffman, *Tetrahedron Letters* **1971**, 809; b) J. E. Herweh & W. J. Kauffman, *J. Heterocyclic Chem.* **8**, 893 (1971).
- [26] N. E. Searle, US-Patent 2,655,534 (1953).
- [27] H. Bredereck, F. Effenberger & G. Simchen, *Chem. Ber.* **96**, 1350 (1963).
- [28] H. Bredereck, F. Effenberger & E. Henseleit, *Chem. Ber.* **98**, 2887 (1965).