

## Aliphatisch und alicyclisch substituierte Chlor-diallylamino-1,3,5-triazine

Alfred Kreutzberger\* [3] und Irmtraut Schläfer [4]

Institut für Pharmazie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Saarstraße 21,  
D-6500 Mainz, Deutschland (FRG)  
Eingegangen am 15 Januar 1987

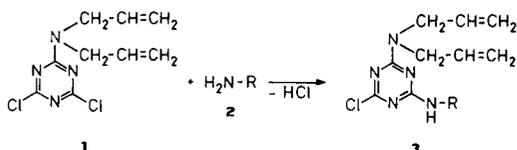
Aus der nucleophilen Substitution eines Chloratoms in 2,4-Dichlor-6-(diallylamino)-1,3,5-triazin (**1**) durch Amine (**2a-g**) gehen die Alkylamino- und Cycloalkylamino-chlor-(diallylamino)-1,3,5-triazine (**3a-g**) hervor. Von den zur Untermauerung des Strukturtyps **3** herangezogenen spektroskopischen Daten sind besonders charakteristisch die durch das 1,3,5-Triazinringsystem hervorgerufene IR-Bande bei  $800\text{ cm}^{-1}$ , die den Allylgruppen zuzuordnenden vier  $^1\text{H-NMR}$ -Signale zwischen 4,1-6,1 ppm und das beim massenspektroskopischen Abbau auftretende Rumpfkation  $m/e$  158. Auffallend ausgeprägt sind in Verbindungsklasse **3** antimykotische, trichomonazide und herbizide Wirksamkeit.

*J. Heterocyclic Chem.*, **25**, 1645 (1988).

Bei der Entwicklung des Strukturtyps der Chlor-1,3,5-triazine sind in jüngerer Zeit das antidiabetische 2-Chlor-4-(dihexylamino)-6-heptylamino-1,3,5-triazin [5] und das trichomonazide 2,4-Dichlor-6-(4-methylpiperidino)-1,3,5-triazin [6] aufgefunden worden. Diese Forschungsrichtung ist nunmehr in Anlehnung an Antimykotika, in denen ungesättigte [7,8] und längerkettige [9,10] Alkylgruppen eine dominierende Rolle spielen, unter Einbeziehung entsprechender Strukturelemente fortgeführt worden.

Diese Konzeption hat in der nucleophilen Substitution eines Chloratoms in 2,4-Dichlor-6-(diallylamino)-1,3,5-triazin (**1**) durch aliphatische Amine (**2**) Verwirklichung gefunden. So geht aus der Umsetzung von **1** mit Propylamin (**2a**) das 2-Chlor-4-(diallylamino)-6-propylamino-1,3,5-triazin (**3a**) hervor. In analoger Weise können durch die Umsetzungen von **1** mit Butylamin (**2b**) und Pentylamin (**2c**) die Endprodukte **3b** und **3c** gewonnen werden. Unter Verwendung eines Aceton/NaOH-Gemisches als Reaktionsmedium verlaufen diese Umsetzungen bereits bei Raumtemperatur. Auch langkettige Amine, wie Dodecylamin (**2d**), ferner verzweigt-kettige Amine, wie 2-Butylamin (**2e**) und Isobutylamin (**2f**), sind dieser Verfahrensweise zugänglich und liefern in den Umsetzungen mit **1** die entsprechenden Endprodukte (**3d-f**). Für eine bemerkenswerte Variationsbreite der vorliegenden Verfahrensweise spricht ferner die Einsetzbarkeit alicyclischer Amine. So geht aus der Umsetzung von **1** mit Cyclohexylamin (**2g**) das 2-Chlor-4-cyclohexylamino-6-(diallylamino)-1,3,5-triazin (**3g**) hervor.

## Formelschema



2,3	a	b	c	d	e	f	g
R	$\text{C}_3\text{H}_7$	$\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$-\text{C}_6\text{H}_{11}$

Zur Charakterisierung der neuen Diallylamino-1,3,5-triazin **3a-g** sind die spektroskopischen Daten herangezogen worden. So treten im IR-Spektrum von **3a** neben der zu erwartenden Absorptionsbande der freien NH-Valenzschwingung der sekundären Aminogruppe bei  $3260\text{ cm}^{-1}$  [11] zusätzlich zwei Banden bei den Wellenzahlen  $3180$  und  $3120\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Banden sind darauf zurückzuführen, daß außer der freien NH-Valenzschwingung auch assoziierte NH-Valenzschwingungen in Form von intermolekularen Wasserstoffbrücken auftreten können. Neben der Verschiebung nach kleineren Frequenzen deutet eine Verbreiterung der Banden ebenfalls darauf hin, daß Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind.

Für die Allylstruktur in **3a** sind die CH-Valenzschwingungen bei  $3080$  und  $3020\text{ cm}^{-1}$  als typisch anzusehen. Erstere ist der  $=\text{CH}_2$ -Absorption, die zweite der  $=\text{CH}$ -Absorption zuzuordnen [11]. Die normalen CH-Valenzschwingungen gesättigter CH-Gruppen treten erst bei Frequenzen unterhalb  $3000\text{ cm}^{-1}$  auf. Die endständige Methylgruppe der *n*-Propylamino-Seitenkette führt zu zwei charakteristischen Banden bei  $2960\text{ cm}^{-1}$  und  $2870\text{ cm}^{-1}$ . Die ebenfalls in diesem Bereich auftretenden Absorptionsbanden bei  $2930$  und  $2820\text{ cm}^{-1}$  lassen sich den Methylengruppen sowohl in der *n*-Propyl- als auch in der 3-Propen-Seitenkette zuordnen.

In den Bereich der konjugierten C=C-Valenzschwingungen fällt im vorliegenden Spektrum die Bande bei  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Es schließt sich eine weitere Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  an, die der NH-Deformationsschwingung der sekundären Aminogruppe zugeordnet werden kann.

Das Triazinssystem führt nach Anregung "in plane"-Deformationsschwingungen aus, die sich in drei starken Banden [12] bei  $1570$ ,  $1530$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  widerspiegeln. Bei  $800\text{ cm}^{-1}$  erscheint der für Triazinringe besonders charakteristische scharfe Peak der durch "out of plane"-Deformationsschwingungen hervorgerufen wird [12,13].

Zur weiteren Charakterisierung des Strukturtyps **3** lassen sich die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren heranziehen. Die allen Verbindungen gemeinsamen Allylgruppen manifestieren

sich durch vier Signale [14] im Bereich zwischen  $\delta = 4,1$  und  $= 6,1$  ppm. Ein weiteres häufig beobachtetes Phänomen ist die unvollkommene Aufspaltung der Resonanzsignale, die durch die Protonen der substituierten Alkylseitenketten hervorgerufen werden [15]. Während bei **3a** die einzelnen Protonen durch Signale bei  $\delta = 0,9, 1,6$  und  $3,3$  ppm noch genau zugeordnet werden können, lassen sich bereits bei **3b** mit seiner Butylaminoseitenkette nur noch die endständige Methylgruppe bei  $\delta = 0,9$  und die zur sekundären Aminogruppe  $\alpha$ -ständige Methylengruppe mit ihrem Quartett und der für Alkylgruppen typischen Kopplungskonstanten von  $J = 7$  Hz genau bestimmen. Schließlich erzeugt das Proton der sekundären Aminogruppe eine breite Resonanzlinie im Bereich zwischen  $\delta = 5,5$  und  $6,1$ . Es kann durch Behandeln mit  $D_2O$  erwartungsgemäß ausgetauscht werden.

Die Struktursicherung des Verbindungstyps **3** wird durch die massenspektroskopischen Daten ergänzt.

Einer der zahlreichen Zerfallswege beinhaltet die Abspaltung eines  $C_2H_3$ -Radikals aus dem Molekülion **3c**, wobei man zum Kation  $m/e$  268 gelangt. Es gibt daraufhin zwei Möglichkeiten um zum Rumpfkation  $m/e$  158 zu gelangen. Zum einen kann aus  $m/e$  268 zuerst die restliche Allylstruktur in Form eines  $C_3H_4$ -Neutralteilchens mit gleichzeitig ablaufender McLafferty-Umlagerung stattfinden, wobei das Kation  $m/e$  228 resultiert [16]. Aus diesem spaltet sich die gesamte Alkylseitenkette in Form des Neutralteilchens  $C_5H_{10}$  mit erneut eintretender McLafferty-Umlagerung ab [17]. Zum anderen kann aus  $m/e$  268 zunächst die substituierte Alkylkette abgespalten und erst dann die Allylgruppe eliminiert werden. Auf beiden Abbauwegen wird das Rumpfkation  $m/e$  158 erreicht.

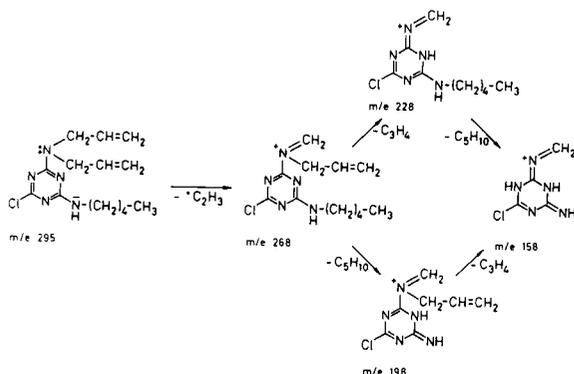


Abb. 1: Massenspektroskopischer Abbau von 2-Chlor-4-(diallylamino)-6-pentylamino-1,3,5-triazin (**3c**) zum Rumpfkation  $m/e$  158.

Ausgehend von der Stufe des Kations  $m/e$  158 können am 1,3,5-Triazin-Grundkörper mehrere Fragmentierungsprozesse eintreten. Einer dieser Zerfallswege verläuft über eine Ringverkleinerung zum hydrierten 2-Chlor-4-imino-diazetin ( $m/e$  104). Dieses kann unter Verlust von  $HCl$  zum Bruchstück  $m/e$  68 [18] weiter abgebaut werden.

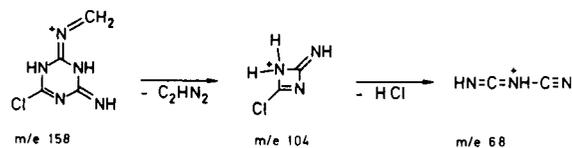


Abb. 2: Massenspektroskopischer Abbau des Kations  $m/e$  158 zum Bruchstück  $m/e$  68.

Strukturtyp **3** zeichnet sich durch das Auftreten von Vertretern mit antimykotischer Wirksamkeit aus. So vermag **3a** in der Dosis  $125 \mu\text{g/ml}$  einen Hemmeffekt gegen *Microsporium canis* auszuüben. Markante fungizide Wirkung vermögen **3a** gegen *Plasmopara viticola*, **3b** gegen *Puccinia recondita*, **3f** gegen *Sclerotinia fuckeliana* und *Pellicularia sasakii* zu entfalten. Herbizide Wirksamkeit geht von **3a** und **3b**, speziell im Voraufverfahren gegen Monokotyledonen und Dikotyledonen von **3f**, aus. Bemerkenswert ist die ixodizide Wirkung; in der Konzentration  $2500 \text{ ppm}$  bewirkt **3a** eine 60 proz. Gesamtschädigung. Ferner vermag **3a** in der Konzentration  $100 \text{ ppm}$  insektenwachstumsregulatorisch zu fungieren und eine 100 proz. Hemmung der Larvenentwicklung zu bewirken. Besonders stark ausgeprägt in Strukturtyp **3** ist die Antiprotozoenwirkung; in der Minimalhemmkonzentration von  $125 \mu\text{g/ml}$  übt **3b** starke Wirkung gegen *Trichomonas vaginalis* aus. Eine etwas schwächere Wirkung zeigt **3a** im Prophylaxe-Heilversuch gegen Kokzidien-Infektionen; so übt **3a** in der Dosis  $250 \text{ ppm}$  Wirkung gegen *Eimeria tenella* aus. Auffallende antikonvulsive Wirksamkeit manifestiert sich in **3f**, indem diese Substanz in der Dosis  $30 \text{ mg/kg}$  im Cardiazolkrampftest tonische Extensorkrämpfe um 17% zu mindern vermag. In der gleichen Dosis werden durch **3f** neuroleptische Effekte ausgelöst; so wird im Apomorphin-Klettertest Hemmung eifer bei Versuchsbeginn auf 100% festgelegten Kontrollaktivität um 20% erreicht. Einen antidepressiven Effekt vermag **3b** auszuüben; im Tetrabenazintest erniedrigt **3b** in der Dosis  $100 \text{ mg/kg}$  per os einen Ptoxis-Kontrollwert von 100% an der Maus auf 40%. Ferner ist **3b** fähig, in der Dosis  $300 \text{ mg/kg}$  an der Maus innerhalb  $0,75 \text{ h}$  Sedierung, innerhalb  $1 \text{ h}$  Temperatursenkung auszulösen.

Die trichomonazide Wirkung in **3** steht in auffallender Parallele zu einer Reihe von 1,3,5-Triazinderivaten gleicher Aktivität [6,19,20].

#### EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden in der Schmelzpunktapparatur Büchi SMP 20 nach Dr. Tottoli bestimmt und sind unkorrigiert angegeben. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Beckman-Spektralphotometer IR-33 und IR-4220. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer Varian EM 360 A ( $60 \text{ MHz}$  und TMS als innerer Standard) aufgenommen. Zur Aufnahme der Massenspektren wurde ein Massenspektrometer Varian CH-7a verwendet. Dünn-, Säulen- und präparative Schichtchromatographie wurden an Kieselgel (Merck) verschiedener Aktivitätsstufen durchgeführt.

2-Chlor-4-(diallylamino)-6-propylamino-1,3,5-triazin (**3a**).

2,4-Dichlor-6-(diallylamino)-1,3,5-triazin (**1**) (24,51 g, 100 mmol) werden in 250 ml Aceton gelöst und anschließend mit 10 ml 10*N*-NaOH versetzt. Unter ständigem Rühren werden bei Zimmertemperatur 5,91 g (100 mmol) Propylamin (**2a**) zugetropft. Nach dem Ende der Reaktion wird das entstandene NaCl abfiltriert und das Lösungsmittel Aceton abgezogen. Das entstandene gelblich gefärbte Rohkristallisat wird in Ethanol aufgenommen und auf -18° gekühlt. Das gewünschte Endprodukt kristallisiert in Form von langen, farblosen Nadeln aus und wird durch wiederholtes Umkristallisieren aus Ethanol (-18°) gereinigt. Ausb. 11,85 g (39% d. Th.) Schmp. 59°; IR (Kaliumbromid): 3260, 3180, 3120 (NH-Valenz), 3080, 3020 (Vinyl-CH-Valenz), 2960, 2930, 2870, 2830 (CH-Valenz), 1640 (C=C-Valenz), 1620 (NH-Deformation), 1570, 1530, 1500 (Triazin C=N), 800 cm<sup>-1</sup> (Triazin C=N out of plane); <sup>1</sup>H-NMR (Deuteriochloroform): δ (ppm) = 0,9 (t, 3 H, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 1,6 (sext, 2 H, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 3,3 (quart, 2 H, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 4,11 (d, 4 H, J = 6 Hz, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 5,03 (d, 2 H, J = 16 Hz, CH<sub>2</sub> = *trans*), 5,08 (d, 2 H, J = 10 Hz, CH<sub>2</sub> = *cis*), 5,46-6,06 (m, 2 H, CH<sub>2</sub> = CH-CH<sub>2</sub>, 1 H, NH); MS: (70 eV) m/e 267 (19%, M<sup>+</sup>), 266 (11%, M-H), 252 (27%, M-CH<sub>3</sub>), 240 (9%, M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 238 (10%, M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 232 (18%, M-Cl), 226 (66%, M-CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 225 (5%, M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 213 (20%, M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 200 (6%, 240-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 198 (8%, 213-CH<sub>3</sub>), 184 (20%, 213-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 171 (8%, 213-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 170 (3%, 213-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 160 (6%, 198-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 158 (3%, 200-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 148 (9%, 232-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 146 (9%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CIN<sub>3</sub><sup>+</sup>), 123 (12%, 225-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 121 (9%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 117 (10%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CIN<sub>3</sub><sup>+</sup>), 110 (14%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 104 (17%, 158-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 94 (10%, 121 HCN), 85 (12%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 81 (27%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 68 (32%, 104-HCl), 62 (7%, 158-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N), 55 (28%, 184-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl), 41 (100%, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub><sup>+</sup>).

Anal. Ber. für C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub> (267,7): C, 53,82; H, 6,77; N, 26,15. Gef. C, 53,86; H, 6,81; N, 26,19.

2-Butylamino-4-chlor-6-(diallylamino)-1,3,5-triazin (**3b**).

Es werden 49,00 g **1** (200 mmol) und 14,00 g Butylamin (200 mmol) (**2b**) nach Vorschrift **3a** umgesetzt. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Ethanol (-18°) werden lange, farblose Nadeln isoliert. Ausb. 11,80 g (20% d. Th.) Schmp. 47°; IR (Kaliumbromid): 3280, 3180, 3120 (NH-Valenz), 3080, 3020 (Vinyl-CH-Valenz), 2960, 2940, 2880 (CH-Valenz), 1650 (C=C-Valenz), 1620 (NH-Deformation), 1580, 1540, 1500 (Triazin C=N), 800 cm<sup>-1</sup> (Triazin C=N out of plane); <sup>1</sup>H-NMR (Deuteriochloroform): δ (ppm) = 0,9 (t verzerrt, 3 H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH), 1,43 (s breit, angespalten, 4 H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 3,3 (quart, 2 H, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 4,1 (d, 4 H, J = 6 Hz, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 5,03 (d, 2 H, J = 16 Hz, CH<sub>2</sub> = *trans*), 5,08 (d, 2 H, J = 10 Hz, CH<sub>2</sub> = *cis*), 5,46-6,06 (m, 2 H, CH<sub>2</sub> = CH-CH<sub>2</sub>, 1 H, NH); MS: (70 eV) m/e 281 (19%, M<sup>+</sup>), 280 (10%, M-H), 266 (18%, M-CH<sub>3</sub>), 252 (27%, M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 246 (18%, M-Cl), 240 (69%, M-CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 227 (20%, M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 238 (30%, M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 210 (67%, 254-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 198 (9%, 254-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 184 (26%, 227-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 170 (8%, 227-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 160 (7%, 198-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 148 (8%, 246-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 123 (10%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 121 (6%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 117 (9%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CIN<sub>3</sub><sup>+</sup>), 104 (17%, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CIN<sub>3</sub><sup>+</sup>), 99 (7%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 94 (8%, 121-HCN), 81 (39%, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 68 (29%, 104-HCl), 62 (CHCIN<sup>+</sup>), 55 (26%, 184-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl), 41 (100%, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub><sup>+</sup>).

Anal. Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>3</sub> (281,7): C, 55,41; H, 7,15; N, 24,85. Gef. C, 55,42; H, 7,19; N, 24,65.

2-Chlor-4-(diallylamino)-6-pentylamino-1,3,5-triazin (**3c**).

Verbindung **1** (24,51 g, 100 mmol) reagieren mit 8,71 g (100 mmol) Pentylamin (**2c**) nach Vorschrift **3a**. Es werden 2,55 g (8% d. Th.) farblose Nadeln erhalten mit einem Schmp. von 55°; IR (Kaliumbromid): 3280, 3180, 3120 (NH-Valenz), 3080, 3020 (Vinyl-CH-Valenz), 2960, 2940, 2860 (CH-Valenz), 1645 (C=C-Valenz), 1620 (NH-Deformation), 1580, 1545, 1500 (Triazin C=N), 800 cm<sup>-1</sup> (Triazin C=N out of plane); <sup>1</sup>H-NMR (Deuteriochloroform): δ = 0,9 (t verzerrt, 3 H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 1,4 (s breit angespalten, 6 H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 3,26 (quart, 2 H, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 4,1 (d, 4 H, J = 6 Hz, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 5,03 (d, 2 H, J = 16 Hz, CH<sub>2</sub> = *trans*), 5,08 (d, 2 H, J = 10 Hz, CH<sub>2</sub> = *cis*), 5,46-6,06 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>, 1 H, NH); MS: (70 eV) m/e 295

(9%, M<sup>+</sup>), 294 (7%, M-H); 280 (8%, M-CH<sub>3</sub>), 268 (3%, M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 266 (3%, M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 260 (8%, M-Cl), 254 (30%, M-CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 251 (13%, M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 241 (11%, M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 238 (7%, M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 228 (3%, 268-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 210 (5%, 238-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 198 (6%, 268-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 190 (2%, 260-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 184 (16%, 241-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 171 (3%, 241-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 170 (5%, 241-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 160 (4%, 198-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 158 (3%, 198-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 156 (2%, 241-N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 148 (6%, 260-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 138 (3%, 260-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N), 123 (7%, 190-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 121 (6%, 156-Cl), 117 (6%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CIN<sub>3</sub><sup>+</sup>), 113 (2%, 228-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CIN<sub>3</sub>), 104 (11%, 158-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 94 (9%, 121-HCN), 87 (6%, 104-NH<sub>3</sub>), 81 (38%, 254-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CIN<sub>3</sub>), 68 (8%, 104-HCl), 62 (8%, 158-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N), 55 (25%, 184-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Cl), 158-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CIN<sub>3</sub>), 41 (100%, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub><sup>+</sup>).

Anal. Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>3</sub> (295,8): C, 56,85; H, 7,49; N, 23,67. Gef. C, 56,92; H, 7,33; N, 23,52.

2-Chlor-4-(diallylamino)-6-dodecylamino-1,3,5-triazin (**3d**).

Verbindung **1** (24,51 g, 100 mmol) werden in 250 ml Aceton gelöst. Nach der Zugabe von 10 ml 10*N*-NaOH werden 18,53 g (100 mmol) Dodecylamin (**2d**), gelöst in 100 ml Aceton, zugetropft. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgt analog **3a**. Nach mehrmaligem Umkristallisieren ergeben sich kleine, farblose Nadelchen mit einem Schmp. 35°. Ausb. 6,50 g (17% d. Th.); IR (Kaliumbromid): 3280, 3210, 3140 (NH-Valenz), 3080, 3020 (Vinyl-CH-Valenz), 2950, 2840 (CH-Valenz), 1640 (C=C-Valenz), 1620 (NH-Deformation), 1590, 1560, 1500 (Triazin C=N), 800 cm<sup>-1</sup> (Triazin C=N out of plane); <sup>1</sup>H-NMR (Deuteriochloroform): δ (ppm) = 0,9 (t verzerrt, 3 H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 1,23 (s breit, 20 H, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 3,26 (quart, 2 H, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 4,1 (d, 4 H, J = 6 Hz, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 5,03 (d, 2 H, J = 16 Hz, CH<sub>2</sub> = *trans*), 5,08 (d, 2 H, J = 10 Hz, CH<sub>2</sub> = *cis*), 5,46-6,06 (m, 2 H, CH<sub>2</sub> = CH-CH<sub>2</sub>, 1 H, NH); MS: (70 eV) m/e 393 (64%, M<sup>+</sup>), 392 (40%, M-H), 378 (43%, M-CH<sub>3</sub>), 366 (18%, M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 364 (25%, M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 358 (32%, M-Cl), 352 (100%, M-CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 350 (25%, M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 339 (9%, M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 336 (20%, M-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>), 322 (23%, M-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>), 308 (32%, M-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 294 (24%, M-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>), 280 (16%, M-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>), 266 (20%, M-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 252 (71%, M-C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>), 238 (39%, M-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 224 (9%, M-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 210 (15%, 238-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 198 (23%, 366-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 190 (7%, 358-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 184 (34%, 393-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), 171 (8%, 393-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 170 (13%, 393-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>), 160 (8%, 198-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 158 (7%, 198-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 156 (1%, M-C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N), 148 (9%, 358-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>N), 123 (11%, 198-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 121 (7%, 156-Cl), 117 (9%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CIN<sub>3</sub><sup>+</sup>), 104 (16%, 158-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 94 (5%, 121-HCN), 81 (25%, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 69 (21%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 68 (14%, 104-HCl), 62 (4%, CHCIN<sup>+</sup>), 55 (35%, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 41 (79%, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub><sup>+</sup>).

Anal. Ber. für C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>ClN<sub>3</sub> (394,0): C, 64,01; H, 9,20; N, 17,77. Gef. C, 64,04; H, 9,09; N, 17,84.

2-(Butyl-2-amino)-4-chlor-6-(diallylamino)-1,3,5-triazin (**3e**).

In 250 ml Aceton werden nach Vorschrift **3a** 24,51 g (100 mmol) **1** und 7,35 g (100 mmol) 2-Butylamin (**2e**) umgesetzt. Es resultieren nach mehrmaligem Umkristallisieren farblose, lange Stäbchen. Ausb. 9,65 g (34% d. Th.) Schmp. 69°; IR (Kaliumbromid): 3270, 3165, 3110 (NH-Valenz), 3180, 3120 (Vinyl-CH-Valenz), 2980, 2940, 2885, 2830 (CH-Valenz), 1640 (C=C-Valenz), 1595 (NH-Deformation), 1570, 1525, 1490 (Triazin C=N), 805 cm<sup>-1</sup> (Triazin C=N out of plane); <sup>1</sup>H-NMR (Deuteriochloroform): δ (ppm) = 0,8-1,86 (m, 9 H, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>-CH, CH<sub>3</sub>-CH, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 4,15 (d, 4 H, J = 6 Hz, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 5,08 (d, 2 H, J = 18 Hz, CH<sub>2</sub> = *trans*), 5,13 (d, 2 H, J = 12 Hz, CH<sub>2</sub> = *cis*), 5,46-6,1 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>, 1 H, NH); MS: (70 eV) m/e 281 (12%, M<sup>+</sup>), 280 (15%, M-H), 266 (20%, M-CH<sub>3</sub>), 254 (8%, M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 252 (20%, M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 240 (12%, M-CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 246 (20%, M-Cl), 227 (16%, M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 210 (8%, 254-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 198 (4%, 254-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 190 (3%, 246-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 184 (40%, 227-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 171 (4%, 227-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 170 (4%, 227-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 158 (4%, 210-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 148 (5%, 246-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 123 (12%, 190-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 117 (8%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CIN<sub>3</sub><sup>+</sup>), 104 (16%, 158-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 94 (8%, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 81 (40%, 240-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>CIN<sub>3</sub>), 69 (16%, 171-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CIN<sub>3</sub>), 68 (20%, 121-HCl), 62 (4%, CHCIN<sup>+</sup>), 55 (16%, 158-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CIN<sub>3</sub>), 41 (100%, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub><sup>+</sup>).

Anal. Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>3</sub> (281,7): C, 55,41; H, 7,15; N, 24,85. Gef. C, 55,36; H, 6,96; N, 24,79.

2-Chlor-4-(diallylamino)-6-isobutylamino-1,3,5-triazin (**3f**).

Verbindung **1** (24,51 g, 100 mmol) und 7,30 g (100 mmol) Isobutylamin (**2f**) werden nach Vorschrift **3a** zur Reaktion gebracht. Nach der Aufarbeitung analog **3a** isoliert man farblose Nadelchen. Schmp. 54°. Ausb. 7,75 g (27% d. Th.); IR (Kaliumbromid): 3275, 3195, 3130 (NH-Valenz), 3080, 3010 (Vinyl-CH-Valenz), 2970, 2930, 2880 (CH-Valenz), 1640 (C=C-Valenz), 1625 (NH-Deformation), 1580, 1535, 1500 (Triazin C=N), 805  $\text{cm}^{-1}$  (Triazin C=N out of plane); <sup>1</sup>H-NMR (Deuteriochloroform):  $\delta$  (ppm) = 0,91 (d, 6 H, J = 7 Hz, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>=CH), 1,86 (s breit angespalten, 1 H, = CH-CH<sub>2</sub>-NH), 3,2 (t, 2 H, J = 7 Hz, CH<sub>2</sub>-NH), 4,06 (d, 4 H, J = 6 Hz, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 5,06 (d, 2 H, J = 16 Hz, CH<sub>2</sub> = trans), 5,12 (d, 2 H, J = 10 Hz, CH<sub>2</sub> = cis), 5,46-6,06 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>, 1 H, NH); MS: (70 eV) m/e 281 (15%, M<sup>+</sup>), 280 (11%, M-H), 266 (13%, M-CH<sub>3</sub>), 254 (22%, M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 252 (4%, M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 246 (12%, M-Cl), 240 (35%, M-CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 238 (13%, M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 227 (13%, M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 210 (4%, 254-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 198 (8%, 254-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 190 (4%, 246-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 184 (30%, 227-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 171 (4%, 227-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 170 (4%, 227-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 160 (4%, 198-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N), 158 (3%, 210-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 148 (4%, 246-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>), 123 (8%, 190-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>), 117 (5%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ClN<sub>3</sub><sup>+</sup>), 104 (13%, 158-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>), 81 (35%, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 68 (22%, 104-HCl), 57 (20%, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>), 55 (26%, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 41 (100%, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub><sup>+</sup>).

Anal. Ber. für C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>ClN<sub>5</sub> (281,7): C, 55,41; H, 7,15; N, 24,85. Gef: C, 55,37; H, 7,20; N, 24,71.

2-Chlor-4-cyclohexylamino-6-(diallylamino)-1,3,5-triazin (**3g**).

Es werden nach Vorschrift **3a** 24,51 g (100 mmol) **1** und 9,90 g Cyclohexylamin (**2g**) in 250 ml Aceton zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung erfolgt ebenfalls nach Vorschrift **3a**. Man erhält nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ethanol eine farblose, gut kristallisierende Verbindung. Ausb. 8,20 g (27%, d. Th.). Schmp. 73°; IR (Kaliumbromid): 3270, 3180, 3120 (NH-Valenz), 3090, 3020 (Vinyl-CH-Valenz), 2980, 2940, 2870 (CH-Valenz), 1640 (C=C-Valenz), 1620 (NH-Deformation), 1570, 1530, 1500 (Triazin C=N), 810  $\text{cm}^{-1}$  (Triazin C=N out of plane); <sup>1</sup>H-NMR (Deuteriochloroform):  $\delta$  (ppm) = 1,33 (s breit angespalten, 10 H, CH<sub>2</sub> des Cyclohexylrings), 3,86 (s breit, H an C<sub>1</sub> des Cyclohexylrings), 4,13 (d, 4 H, J = 6 Hz, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 5,06 (d, 2 H, J = 16 Hz, CH<sub>2</sub> = trans), 5,12 (d, 2 H, J = 10 Hz, CH<sub>2</sub> = cis), 5,46-6,06 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>, 1 H, NH); MS: (70 eV) m/e 307 (38%, M<sup>+</sup>), 306 (14%, M-H), 292 (31%, M-CH<sub>3</sub>), 280 (8%, M-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 272 (44%, M-Cl), 266 (54%, M-CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>), 253 (28%, M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>), 238 (6%, M-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>), 210 (19%, 238-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 190 (14%, 272-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>), 184 (100%, 253-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>), 171 (8%, 253-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>), 170 (8%, 253-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>), 148 (8%, 272-C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>), 123 (17%, 190-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>), 117 (10%, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>ClN<sub>3</sub><sup>+</sup>), 104 (15%, 158-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>), 94 (8%, 121-HCN), 81 (57%, 266-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>ClN<sub>3</sub>), 69 (14%, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 68 (19%, 104-HCl), 62 (6%, CHClN<sup>+</sup>), 55 (37%, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 41 (92%, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub><sup>+</sup>).

Anal. Ber. für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>5</sub> (307,8): C, 58,53; H, 7,20; N, 22,75. Gef: C, 58,88; H, 7,29; N, 23,12.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M., für die Förderung der vorliegenden Untersuchungen durch Bereitstellung von Forschungsmitteln, der SKW Trostberg AG, Trostberg, speziell für

die Überlassung der Grundchemikalien auf Cyanurchloridbasis.

## LITERATUR UND FUSSNOTEN

- [1] Herrn Prof. Dr. Franz Fehér, Universität Köln, mit besten Wünschen zum 85. Geburtstag gewidmet.
- [2] **20**. Mitteilung: A. Kreutzberger und J. Gillissen, *J. Heterocyclic Chem.*, **22**, 101 (1985).
- [3] Als Teil eines Referats vorgetragen im Wissenschaftlichen Kolloquium, College of Pharmacy, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia/Kanada, September 1985.
- [4] Aus der geplanten Dissertation I. Schläfer, Universität Mainz.
- [5] A. Kreutzberger und U. Rose, *J. Heterocyclic Chem.*, **22**, 1441 (1985).
- [6] A. Kreutzberger und R. Kochanowski, *Arzneim.-Forsch.*, im Druck.
- [7] W. I. Fahlberg, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **84**, 84 (1953).
- [8] F. C. Bocobo, A. C. Curtis, W. D. Block, E. R. Harrell, E. E. Evans und R. F. Haines, *Antibiot. Chemother.*, **6**, 385 (1956).
- [9] J. Kimmig, *Deut. Med. Wochschr.*, **75**, 1137 (1950).
- [10] A. Stenderup, *Acta Pathol. Microbiol. Scand. Suppl.*, **36**, 361 (1955).
- [11] L. J. Bellamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitutionen", 2. Aufl., Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1966.
- [12] J. Goubeau, E. L. Jahn, A. Kreutzberger und G. Grundmann, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1078 (1954).
- [13] R. Bagaloglu, I. Havlik und C. Csunderlik, *Rev. Roum. Chim.*, **29**, 185 (1984).
- [14] G. Govil, *Mol. Phys.*, **12**, 293 (1967).
- [15] A. Ault und G. O. Dudek, "Protonen-Kernresonanz-Spektroskopie", Dr. Dietrich Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1978.
- [16] G. Spitteller, "Massenspektroskopische Strukturanalyse organischer Verbindungen", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Berstr, 1966.
- [17] J. Jörg, R. Houriet und G. Spitteller, *Monatsh. Chem.*, **97**, 1064 (1966).
- [18] J. A. Ross und B. G. Tweedy, *Org. Mass. Spectrom.*, **3**, 219 (1970).
- [19] A. Kreutzberger und E. Esser, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **317**, 754 (1984).
- [20] A. Kreutzberger und U. Rose, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, im Druck.
- English Summary.
- By nucleophilic substitution of one chlorine atom in 2,4-dichloro-6-(diallylamino)-1,3,5-triazine (**1**) by amines **2a-g**, the alkylamino and cycloalkylamino-chloro-(diallylamino)-1,3,5-triazines **3a-g** are obtained. Typical spectroscopic signals of structure type **3** are the ir-band at 800  $\text{cm}^{-1}$  caused by the 1,3,5-triazine ring, the four <sup>1</sup>H nmr signals between 4.1-6.1 ppm to be assigned to the allyl groups, and the mass spectroscopic peak of the ring cation m/e 158. Representatives of compound class **3** exhibit marked antimycotic, trichomonacidal, and herbicidal activity.