

## Zum Reaktionsverhalten von 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin<sup>#</sup>

H. Schmidt\* und M. Stähr

Institut für Chemische Technologie Organischer Stoffe, Johannes Kepler Universität Linz, A-4040 Linz, Österreich

### Reactions with 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin

**Summary.** 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin (*DHT*) reacts with formaldehyde and secondary amines (*Mannich* reaction) to the corresponding 1,3,5- or 1,5-aminomethyl-*DHT*s (**1a–8a** or **1b–11b**). *DHT* and formaldehyde give the methylol compounds **12a**, **12b**, and **12c**. Alkylation of *DHT* with alkyl halides in presence of base and dimethyl-sulfoxide as the solvent affords the tri-*N*-alkyl derivatives **14–22**. 1,5-Dimorpholinomethyl-*DHT* (**1b**) can be alkylated in position 3 with alkyl halides. The morpholinomethyl groups in positions 1 and 5 behave as protecting groups and are easily removable. Thus, it is possible to introduce different alkyl substituents into the molecule. The reaction of **1b** with dihaloalkanes results in a coupling of two *DHT* molecules *via* the nitrogen in position 3 (compounds **26–29**).

**Keywords.** 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin; *Mannich* reaction; *N*-Alkylation.

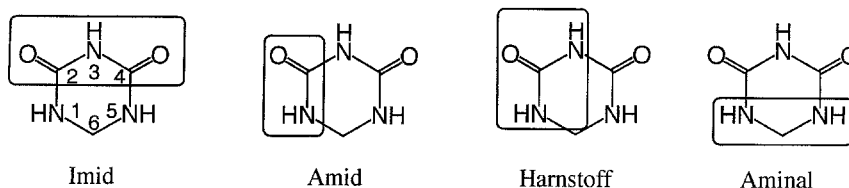
### Einleitung

Reaktionen mit 1,3,5-Triazinverbindungen, wie Cyanursäure und Melamin, wurden von zahlreichen Arbeitsgruppen untersucht. Dagegen ist über Reaktionen des 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazins (*DHT*) bisher nur wenig bekannt. Wegen seiner einfachen Synthese aus Harnstoff und Formaldehyd sind die *N*-Acetylverbindungen von *DHT* interessante Aktivatoren für die Bleiche mit Perborat in Waschmitteln und sogenannten Fleckensalzen [1]. Die Acetylierungsreaktion mit Essigsäureanhydrid zeigt, daß ausschließlich die 1,5-Diacetylverbindung erhalten wird. Eine erschöpfende Acetylierung von *DHT* gelingt nur mit Keten [2]. Wir interessierten uns daher für die Frage, wie sich die verschiedenen Stickstoffpositionen in *DHT* bei weiteren Reaktionen verhalten.

Eine erste Abschätzung der möglichen Reaktivität von *DHT* bietet die Betrachtung seiner Partialstrukturen.

Jede dieser Teilstrukturen sollte eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Werden außerdem noch mögliche Tautomere des *DHT* in die Betrachtung einbezogen, so ergibt sich daraus ein vielfältiges Synthesepotential.

<sup>#</sup> Herrn Professor Dr. mult. *Friedrich Asinger* zum 90. Geburtstag gewidmet



Schema 1

## Ergebnisse und Diskussion

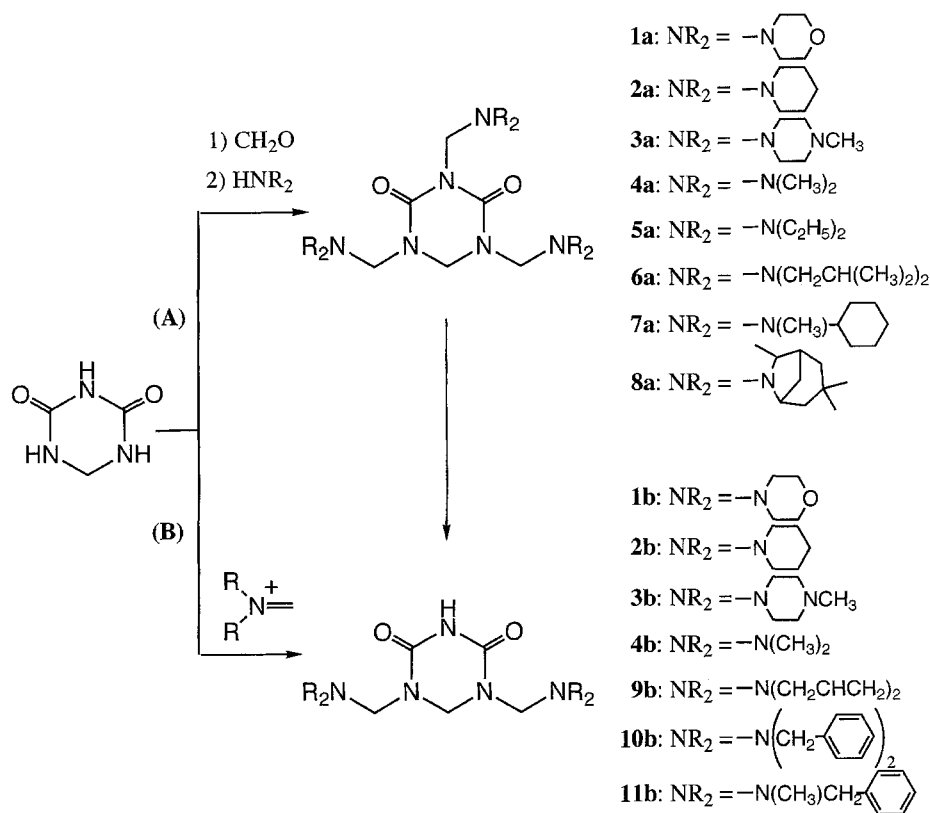
Zur Abschätzung der Nucleophilie muß zwischen den amidischen Stickstoffatomen N-1 bzw. N-5 und dem imidischen Stickstoffatom N-3 unterschieden werden; erstere besitzen 2 und letzteres 3 mesomere Grenzstrukturen. Die dadurch herabgesetzte Elektronendichte kann auch durch Berechnung der Atomladungen mit Hilfe semiempirischer Verfahren (AM1) [3] belegt werden. Dabei ergaben sich für N-1 und N-5  $-0.41$  und für N-3  $-0.38$  Atomladungen. Aufgrund dieser Überlegungen wurden vorerst die *Mannich*-Reaktion und die Alkylierung von *DHT* näher untersucht.

### *Mannich*-Reaktionen mit *DHT*

Unter dem Begriff *Mannich*-Reaktion versteht man die Kondensation einer H-aciden Verbindung mit Formaldehyd und einer Aminkomponente zu Aminomethylverbindungen. *DHT* besitzt drei acide Stickstoffatome. Jedes davon ist prinzipiell dazu befähigt, sich an der Kondensation zu beteiligen. Dabei ist jedoch eine unterschiedliche Reaktivität der Stickstoffatome N-1 bzw. N-5 im Vergleich zum Stickstoff N-3 zu erwarten. Als primäres Reaktionsprodukt sollte sich bevorzugt die *DHT*-*Mannich*-Base am Stickstoffatom N-3 bilden; für eine Folgereaktion stehen dann die Stickstoffatome N-1 und N-5 mit vergleichbarer Reaktivität zur Verfügung. Um diese Frage der Regioselektivität abklären zu können, wurden vorerst nur sekundäre Amine für die *Mannich*-Reaktion mit *DHT* eingesetzt. Bei primären Aminen oder Ammoniak selbst ist meist eine Polykondensation zu beobachten. Dies würde die Untersuchungen nur unnötig erschweren.

Für die *Mannich*-Reaktion mit *DHT* haben sich experimentell zwei Wege bewährt: Im ersten Fall (A) wird *DHT* bei neutralen Bedingungen mit einer Formaldehydlösung versetzt. Anschließend wird die intermediär gebildete Hydroxymethylverbindung mit dem Amin zur *Mannich*-Base umgesetzt. Der zweite Weg (B) besteht darin, zuerst Formaldehyd und Amin – gegebenenfalls unter Säurekatalyse – zum entsprechenden Immoniumkation umzusetzen und diese elektrophile Spezies in einem zweiten Schritt mit *DHT* zu kondensieren.

Hauptprodukte der *Mannich*-Reaktion mit *DHT* sind 1,5-Bis- und die 1,3,5-*Tris*-*Mannich*-Basen, welche sich je nach Reaktionsbedingungen gezielt darstellen lassen. Der Reaktionsweg A führt bei kurzen Reaktionszeiten und niedriger Temperatur zu den 1,3,5-*Tris*-*Mannich*-Basen **1a–8a**. Diese können problemlos in Ausbeuten zwischen 40 und 90% isoliert werden. Bei langen Reaktionszeiten



Schema 2

erhält man allerdings regioselektiv in Ausbeuten von 40 bis 90% die 1,5-Bis-Mannich-Basen **1b–4b** und **9b–11b**. Dies deutet auf eine außerordentliche Labilität der Aminomethylgruppe in Position 3 hin. Selbst bei kürzesten Reaktionszeiten und äquimolaren Verhältnissen der Edukte kann die N-3-mono-Mannich-Base des DHT nicht isoliert werden. Die Variante **B** führt stets regioselektiv zu den 1,5-Bis-Mannich-Basen, unabhängig von den Molverhältnissen der Edukte. Die Ausbeuten liegen dabei zwischen 80 und 90%.

### Stabilität der Mannich-Basen

Mannich-Basen werden allgemein leicht durch Deaminomethylierung wieder in ihre Ausgangsstoffe gespalten. Die Stabilität der Mannich-Base ist von verschiedenen Faktoren abhängig.

Allgemein ist zu sagen, daß C-Mannich-Basen generell stabiler im Hinblick auf eine retro-Mannich-Reaktion sind als N-Mannich-Basen. Zur Eliminierung der Aminomethylgruppe aus C-Mannich-Basen werden meist drastische Bedingungen benötigt (verdünnte Schwefelsäure und erhöhte Temperatur). N-Amino-methyl-derivate hingegen werden leichter gespalten. Es genügt eine Säurebehandlung bei Raumtemperatur von nur wenigen Minuten oder eine Behandlung mit siedendem Wasser, um eine Spaltung zu bewirken.

**Tabelle 1.** Stabilität der *Mannich*-Basen **1a** und **1b** unter verschiedenen Bedingungen

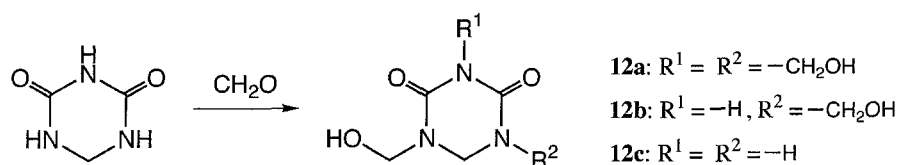
Edukt	Reaktionsmedium	Reaktionszeit (h)	Temperatur (°C)	Produkt
<b>1a</b>	Benzol	2	80	<b>1a</b>
<b>1a</b>	Ethanol	1	78	<b>1b</b>
<b>1a</b>	H <sub>2</sub> O	12	100	<i>DHT</i>
<b>1b</b>	Ethanol	2	78	<b>1b</b>
<b>1b</b>	H <sub>2</sub> O	12	100	<i>DHT</i>
<b>1b</b>	10% HCl	0.5	25	<i>DHT</i>
<b>1b</b>	CF <sub>3</sub> COOH: H <sub>2</sub> O = 1:5	0.5	40	<i>DHT</i>
<b>1b</b>	Et <sub>3</sub> N·HCl: H <sub>2</sub> O = 1:5	2	100	<b>1b</b>

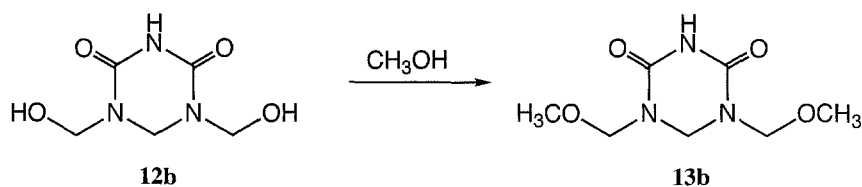
Bei den *Mannich*-Basen des *DHT* ist eine unterschiedliche Stabilität der an den amidischen Stickstoffatomen in Position 1 bzw. 5 und dem am imidischen Stickstoffatom in Position 3 gebildeten *Mannich*-Basen deutlich festzustellen. Der Aminomethylrest in Position 3 weist eine deutlich höhere Labilität auf, sodaß er oft schon in der Reaktionslösung bei längeren Reaktionszeiten oder erhöhten Temperaturen sogleich wieder abgespalten wird.

#### *N*-Hydroxymethylderivate von *DHT*

Additionsverbindungen von Säureimiden und -amiden mit Formaldehyd sind seit längerer Zeit bekannt [6]. Die *N*-Hydroxymethylverbindungen von *DHT*, welche zuvor schon als Zwischenstufen der *Mannich*-Reaktion beschrieben wurden, lassen sich problemlos isolieren. So erhält man aus *DHT* bei Umsatz mit Formaldehyd ein Gemisch der Tri-, Di- und Monohydroxymethylderivate **12a**, **12b**, und **12c**.

Die *N*-Hydroxymethylverbindungen **12a**, **12b** und **12c** weisen deutliche Stabilitätsunterschiede auf. Während bei der Synthese immer zuerst ein Gemisch aus mono-, di- und trisubstituierten Verbindungen entsteht, wird beim Umkristallisieren aus Ethanol **12a** durch Abspaltung des Restes am imidischen Stickstoff in **12b** umgewandelt. Erst durch längeres Kochen in Ethanol findet eine weitere Abspaltung eines Hydroxymethylrestes statt, und der Anteil an monosubstituiertem *DHT*-Derivat **12c** und schließlich auch an freiem *DHT* nimmt mit Fortdauer der Reaktion zu. In Übereinstimmung mit den vorher beschriebenen Ergebnissen ist die am imidischen Stickstoffatom gebundene Hydroxymethylgruppe leichter abspaltbar als die an den amidischen Stickstoffatomen gebundenen Hydroxymethylgruppen.

**Schema 3**



Schema 4

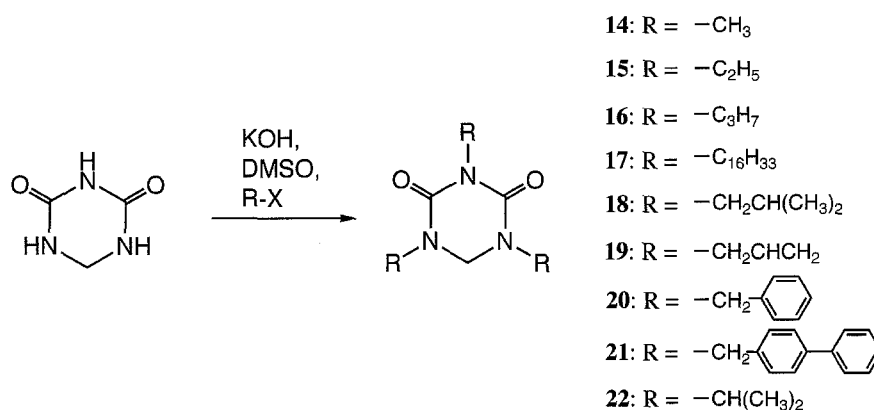
### Reaktionen der N-Hydroxymethylverbindungen

Die N-Hydroxymethylverbindungen lassen sich mit Aminen und Alkoholen kondensieren. Die Kondensation mit sekundären Aminen verläuft im allgemeinen ohne Säurezugabe und entspricht damit der *Mannich*-Reaktion. Die Hydroxymethylverbindungen **12a**, **12b** und **12c** lassen sich durch einstündiges Kochen in Methanol in nahezu quantitativer Ausbeute verethern.

### N-Alkylierung von DHT

N-Alkylderivate von *DHT* wurden bisher ausschließlich durch Ringschlußreaktion aus substituierten Harnstoffen und Biureten [5] bzw. aus substituierten 5-Azauracilen [6] hergestellt. Wir haben erstmals die direkte Alkylierung von *DHT* untersucht. Für die N-Alkylierung von Amiden werden in der Literatur vor allem zwei unterschiedliche Wege beschrrieben. Der erste verläuft über eine Deprotonierung unter Verwendung starker Basen in aprotischen polaren Lösungsmitteln [7]; der zweite stützt sich auf den Gebrauch von Phasentransfer-katalysatoren [8].

Für die N-Alkylierung von *DHT* mit Alkylhalogeniden hat sich die Verwendung von frisch gepulvertem Kaliumhydroxid in Dimethylsulfoxid (*DMSO*) als zielführend erwiesen. Im Gegensatz zu den Untersuchungen zur Alkylierung von Harnstoff [9] können mit *DHT* als Substrat in diesem Basen/Lösungsmittelsystem gute Ausbeuten erzielt werden.



Schema 5

*DHT* wird mit einem dreifachen Überschuß an Alkylhalogenid bzw. -sulfat an allen drei Stickstoffatomen in guten Ausbeuten alkyliert (**14–22**). Lediglich mit 1-Bromhexadecan konnte neben dem trialkylierten Produkt **17** auch 3-Hexadecyl-*DHT* isoliert werden.

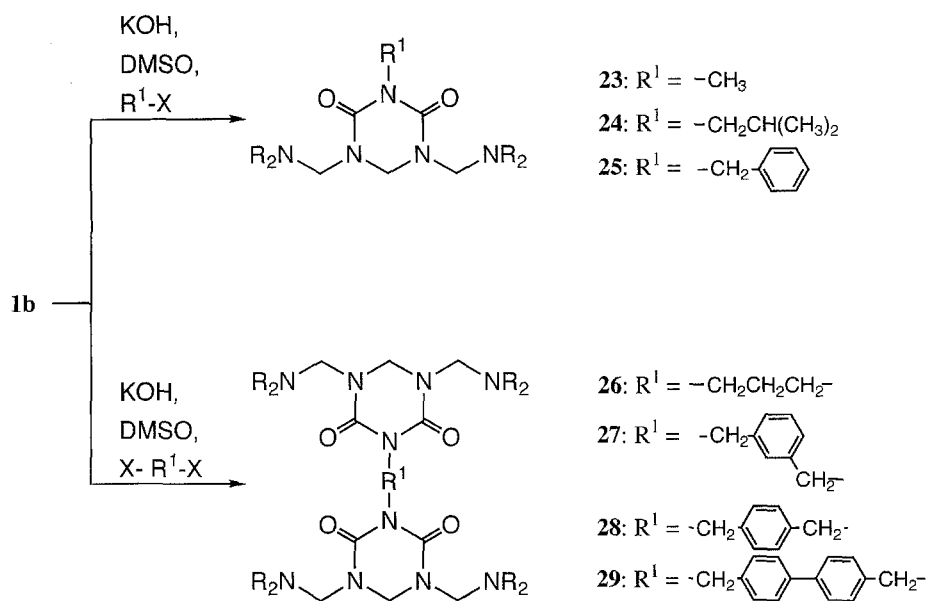
Eine regioselektive Alkylierung der unterschiedlichen Stickstoffatome ist unter diesen Bedingungen nicht möglich. Für eine gezielte Alkylierung der einzelnen Stickstoffpositionen muß auf Hinblick der unterschiedlichen  $pK_a$ -Werte ein geeignetes Basen/Lösungsmittelpaar ausgewählt werden, um bereits die Deprotonierung selektiv zu gestalten. So läßt sich 5-Diethyl-4-iminobarbitursäure gezielt in Ethanol mit Natriumethanolat als Base und einem Alkylhalogenid am imidischen Stickstoffatom monoalkylieren [10]. Bei Verwendung von Lithiumhydrid als Base und Dimethylformamid (*DMF*) als Lösungsmittel werden beide Stickstoffpositionen alkyliert. Für eine regioselektive Alkylierung von *DHT* wurden folgende Systeme eingesetzt: Natriumhydrid/*DMSO*, Natriumhydrid/*DMF*, Natriumethanolat/Ethanol, Natriumhydroxid/Wasser, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (*DBU*)/*DMF* und *DBU*/Acetonitril. In keinem Fall konnten die Positionen N-3 oder N-1 regioselektiv alkyliert werden; es wurden stets die trialkylierten Verbindungen erhalten. Unter den Bedingungen der Phasentransferkatalyse ist die regioselektive N-Alkylierung von 5-Dialkylbarbitursäure [11] und Pyrimidinbasen Uracil und Thymin [12] möglich. Alle Versuche *DHT* analog zu alkylieren, schlugen jedoch fehl.

#### *Gemischte Alkylderivate von DHT-Schutzgruppenkonzept mit Mannich-Basen*

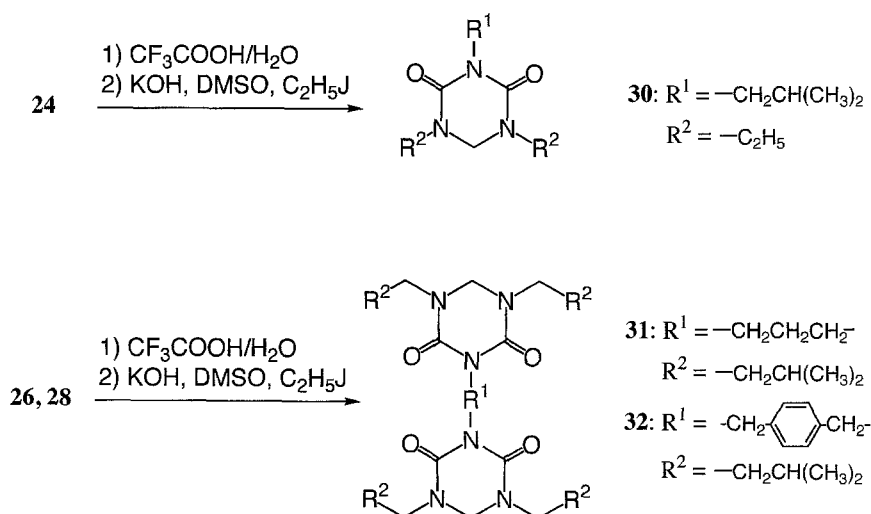
Um Alkylderivate des *DHT* mit unterschiedlichen Alkylresten in Position 1 bzw. 5 und 3 darzustellen, ist die Methode der Verwendung von *Mannich*-Basen als NH-Schutzgruppe zielführend. Die *Bis-Mannich*-Basen **1b–4b** lassen sich ohne Zersetzung in *DMSO* in Gegenwart von KOH mit Alkylhalogeniden alkylieren und geben dabei in mäßigen Ausbeuten die alkylierten *Mannich*-Basen **23–25**. Wird die *Bis-Mannich*-Base **1b** mit Dibromalkylen umgesetzt, erfolgt eine Verknüpfung von zwei *DHT*-Molekülen über die Position N-3 zu **26–29**.

Der nächste Schritt stellt die Abspaltung der Aminomethylgruppe durch Behandlung mit Trifluoressigsäure und die Alkylierung der nun freien NH-Gruppen dar. Auf diese Art gelingt es, gezielt gemischte Alkylderivate wie **30**, **31** und **32** in Ausbeuten um 20% darzustellen.

N-Alkylverbindungen des *DHT* sind auf Grund ihrer hohen thermischen Stabilität und geringen Hydrolyseempfindlichkeit interessante selektive Lösungsmittel für die Extraktion und Extraktivdestillation von Aromaten [13]. In einem 100 stündigen Stabilitätsversuch bei 180°C unter Ausschluß von Luftsauerstoff zeigte Trimethyl-*DHT* keinerlei Zersetzung. In Gegenwart von Sauerstoff erfolgt sehr schnell die Oxidation zur Trimethylisocyanursäure. Auch gegenüber Wasser weist Trimethyl-*DHT* eine hohe Stabilität auf. Im neutralen wäßrigen Milieu werden selbst nach einer 100 stündigen Behandlung mit siedendem Wasser kaum Hydrolyseprodukte (z.B. N,N'-Dimethylharnstoff  $\leq 0.5\%$ ) gefunden.



Schema 6



Schema 7

## Experimentelles

Die Messung der  $^1\text{H-NMR}$ -,  $^{13}\text{C-NMR}$ - und IR-Spektren erfolgte mit einem Bruker AC-200 NMR-Spektrometer bzw. mit dem Paragon 1000 FT/IR Spektrometer von Perkin Elmer. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Quadrupol-Massenspektrometer MS-Engine HP 5989A der Fa. Hewlett-Packard bzw. mit der GC/MS-Kopplung der Fa. Fisons (GC-8000, MD 800). Die Schmelzpunkte wurden mit einem Thermogalen Kofler Microheiztisch (Fa. Reichert), kombiniert mit einem Mikroskop (Fa. Leica), bestimmt und sind nicht korrigiert. DHT wurde in technischer Qualität von den LEUNA-Werken bezogen und vor Verwendung durch Umkristallisation aus Wasser gereinigt.

*Mannich-Reaktionen*

Weg A: 1.15 g 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin (10 mmol) werden in 20 ml Ethanol: Wasser = 1:1 suspendiert und mit 3.2 ml 35%iger Formalinlösung (40 mmol) versetzt. Unter Rühren wird langsam das Amin (40 mmol) zugetroffen, wobei eine homogene Lösung entsteht. Nach 0.5 bis 12 Stunden, abhängig vom verwendeten Amin, wird die Reaktionslösung mit Wasser verdünnt und 2× mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und im Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Benzol.

Weg B: 4 ml 35%ige Formalinlösung (50 mmol), Amin (50 mmol) und 7 ml konzentrierte Essigsäure werden unter Eiskühlung vermischt. Unter Rühren werden anschließend 1.15g 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin (10 mmol) portionsweise zugegeben und das Reaktionsgemisch erhitzt, bis eine Lösung entsteht. Der in der Kälte ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol.

*1,3,5-Tris-(morpholinomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (1a; C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>)*

Ausbeute: 80% d. Th.; Schmp.: 175°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 4.90 (s, 2H, 3-CH<sub>2</sub>-), 4.57 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.11 (s, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 3.69 (t, 12H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, *J* = 4.5 Hz), 2.56 (t, 4H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-3, *J* = 4.5 Hz), 2.49 (t, 8H, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-1,5, *J* = 4.5 Hz) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 154.09 (C=O), 67.54 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 66.91 (-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-1,5), 66.61 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-3), 61.53 (3-CH<sub>2</sub>-), 56.97 (C-6), 51.88 (-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-1,5), 50.73 (N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O-3) ppm; IR (Film): 2959, 2851, 2816, 1712, 1675, 1456, 1115, 1006 cm<sup>-1</sup>; MS (CH<sub>4</sub>): *m/z* (%) = 83 (16.9), 85 (10.5), 100 (100), 101 (6.7), 413 (9.5; M + 1), 414 (1.9), 441 (M + 29).

*1,5-Bis-(morpholinomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (1b; C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)*

Ausbeute: 92% d. Th. (A); 85% d. Th. (B); Schmp.: 200–202°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 6.95 (s, 1H, N-3 H), 4.60 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.09 (s, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 3.70 (t, 8H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, *J* = 4.4 Hz), 2.55 (t, 8H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, *J* = 4.4 Hz) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 152.80 (C=O), 66.76 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 66.71 (-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O), 58.41 (C-6), 50.79 (-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O) ppm; IR (KBr): 3215, 3075, 2970, 2863, 2812, 1720, 1690, 1495, 1450, 1235, 1228, 1112, 1010 cm<sup>-1</sup>; MS (CH<sub>4</sub>): *m/z* (%) = 88 (8.4), 100 (100), 101 (7.5), 102 (6.5), 116 (15.8), 314 (1.9; M + 1), 342 (M + 29), 354 (M + 41).

*1,3,5-Tris-(piperidinomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (2a; C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 79% d. Th.; Schmp.: 125°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 4.89 (s, 2H, 3-CH<sub>2</sub>-), 4.54 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.08 (s, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 2.47 (t, 8H, 1,5-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *J* = 5 Hz), 2.40 (t, 4H, 3-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *J* = 5 Hz), 1.54 (m, 12H, 1,3,5-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *J*<sub>1</sub> = *J*<sub>2</sub> = 5 Hz), 1.43 (t, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *J* = 5 Hz), 1.37 (t, 2H, 3-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *J* = 5 Hz) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 154.51 (C=O), 68.09 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 62.13 (3-CH<sub>2</sub>-), 57.04 (C-6), 53.08 (3-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 51.69 (1,5-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.91 (1,5-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 25.87 (3-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.89 (3-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.16 (1,5-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm; IR (KBr): 2937, 2921, 2848, 2800, 1706, 1662, 1458, 1320, 1108 cm<sup>-1</sup>; MS (CH<sub>4</sub>): *m/z* (%) = 84 (3.6), 86 (5.9), 98 (100), 99 (8.4), 100 (5.4), 405 (3.9), 406 (1.9), 407 (9.8; M), 408 (2.6; M + 1).

*1,5-Bis-(piperidinomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (2b; C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute 87% d. Th. (B); Schmp. 166–168°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 7.16 (s, 1H, N-3 H), 4.57 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.05 (s, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 2.47 (t, 8H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, *J* = 5 Hz), 1.55 (m, 8H,



-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),  $J_1 = J_2 = 5$  Hz), 1.45 (m, 4H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,  $J = 5$  Hz) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 153.18 (C=O), 67.20 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 58.44 (C-6), 51.63 (-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.70 (-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.16 (-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) ppm; IR (KBr): 3215, 3071, 2939, 1695, 1685, 1490, 1450, 1227 cm<sup>-1</sup>; MS (CH<sub>4</sub>):  $m/z$  (%) = 86 (4.9), 98 (100), 99 (6.7), 308 (2.3), 310 (1.5; M + 1), 338 (M + 29), 350 (M + 41).

*1,3,5-Tris-(N-methylpiperazinomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (3a; C<sub>21</sub>H<sub>41</sub>N<sub>9</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 84% d. Th. (A); Schmp: 134–142°C (unter Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 4.94 (s, 2H, 3-CH<sub>2</sub>-), 4.51 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.09 (s, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 2.56 (bs, 12H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-), 2.41 (bs, 12H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-), 2.27 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>-1,5), 2.25 (t, 3H, -NCH<sub>3</sub>-3) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 154.19 (C=O), 67.32 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 60.98 (3-CH<sub>2</sub>-), 56.95 (C-6), 55.02 (3-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-), 54.74 (1,5-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-), 51.33 (3-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-), 50.22 (1,5-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-), 45.96 (-NCH<sub>3</sub>-3), 45.89 (-NCH<sub>3</sub>-1,5) ppm; IR (KBr): 2931, 2792, 1710, 1671, 1458, 1447, 1283, 1166, 1010 cm<sup>-1</sup>.

*1,5-Bis-(N-methylpiperazinomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (3b; C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 84% d. Th. (A); Schmp.: 172°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.43 (s, 1H, N-3 H), 4.56 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.10 (s, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 2.58 (bs, 8H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-), 2.43 (bs, 8H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-), 2.28 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 153.02 (C=O), 66.50 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 58.61 (C-6), 54.79 (-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-), 50.25 (-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N-), 45.98 (-CH<sub>3</sub>) ppm; IR (KBr): 3212, 2963, 2937, 2832, 2792, 1696, 1491, 1453, 1227, 1010 cm<sup>-1</sup>; MS (CH<sub>4</sub>):  $m/z$  (%) = 73 (7.0), 101 (6.3), 113 (100), 114 (8.3), 128 (33.3), 129 (32.9), 160 (34.1), 188 (4.5), 340 (0.9; M + 1), 368 (M + 29).

*1,3,5-Tris-(dimethylaminomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (4a; C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 48% d. Th.; Schmp.: 52°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 4.80 (s, 2H, 3-CH<sub>2</sub>-), 4.52 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.04 (s, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 2.26 (s, 18H, -CH<sub>3</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 154.08 (C=O), 68.33 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 62.07 (3-CH<sub>2</sub>-), 57.06 (C-6), 42.47 (-CH<sub>3</sub>) ppm; IR (Film): 2930, 2817, 2768, 1706, 1670, 1450, 1043, 772 cm<sup>-1</sup>; MS (CH<sub>4</sub>):  $m/z$  (%) = 58 (100), 59 (4.2), 74 (7.7), 285 (3.5), 287 (9.8; M + 1), 315 (M + 29).

*1,5-Bis-(dimethylaminomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (4b; C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 76% d. Th.; Schmp.: 118°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.14 (s, 1H, N-3 H), 4.69 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.02 (s, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 2.28 (s, 12H, -CH<sub>3</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 152.91 (C=O), 67.51 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 58.34 (C-6), 42.46 (-CH<sub>3</sub>) ppm; IR (KBr): 3208, 3069, 2972, 2939, 2822, 2778, 1708, 1689, 1492, 1449, 1227, 1041, 778, 757 cm<sup>-1</sup>; MS (CH<sub>4</sub>):  $m/z$  (%) = 58 (100), 59 (3.6), 68 (3.0), 83 (1.4), 85 (1.0), 116 (0.6), 171 (0.8), 228 (1.4), 230 (0.9; M + 1), 258 (M + 29), 270 (M + 41).

*1,3,5-Tris-(diethylaminomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (5a; C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 37% d. Th.; Schmp.: 90°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 4.92 (s, 2H, 3-CH<sub>2</sub>-), 4.47 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.18 (s, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 2.58 (q, 8H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-1,5,  $J = 7.3$  Hz), 2.56 (q, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>-3,  $J = 7.3$  Hz), 1.07 (t, 6H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3,  $J = 7.3$  Hz), 1.03 (t, 12H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-1,5,  $J = 7.3$  Hz) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 154.52 (C=O), 63.55 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 57.72 (3-CH<sub>2</sub>-), 55.47 (C-6), 45.11 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3), 44.83 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-1,5), 12.65 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-3), 12.03 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-1,5) ppm; IR

(Film): 2969, 2934, 2874, 2818, 1713, 1675, 1457, 1219, 772  $\text{cm}^{-1}$ ; MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%) = 86 (100), 87 (5.9), 284 (1.6), 286 (1.0), 369 (1.0), 371 (3.0; M + 1).

*1,3,5-Tris-(2-methylpropylaminomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin*  
(**6a**;  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{N}_6\text{O}_2$ )

Ausbeute: 45% d. Th.; Schmp.:  $54^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4.89 (s, 2H, 3- $\text{CH}_2$ -), 4.47 (s, 2H, C-6  $\text{H}_2$ ), 4.11 (s, 4H, 1,5- $\text{CH}_2$ -), 2.18 (d, 8H, - $\text{CH}_2$ -1,5,  $J = 7.1$  Hz), 2.16 (d, 4H, - $\text{CH}_2$ -3,  $J = 7.1$  Hz), 1.81 (tq, 4H, - $\text{CH}$ =-1,5,  $J_1 = 7.1$  Hz,  $J_2 = 6.4$  Hz), 1.70 (tq, 2H, - $\text{CH}$ =-3,  $J_1 = 7.1$  Hz,  $J_2 = 6.4$  Hz), 0.84 (d, 24H, - $\text{CH}_3$ -1,5,  $J = 6.4$  Hz), 0.82 (d, 12H, - $\text{CH}_3$ -3,  $J = 6.4$  Hz) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 154.45 (C=O), 65.71 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 61.39 (- $\text{CH}_2$ -1,5, 60.80 (- $\text{CH}_2$ -3), 58.98 (3- $\text{CH}_2$ -), 56.71 (C-6), 26.41 (- $\text{CH}$ =1,5), 26.16 (- $\text{CH}$ =-3), 20.79 (- $\text{CH}_3$ -1,5), 20.77 (- $\text{CH}_3$ -3) ppm; IR (Film): 2954, 2869, 2810, 1715, 1678, 1459, 1179, 1086  $\text{cm}^{-1}$ ; MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%) = 128 (3.5), 130 (4.2), 141 (4.4), 142 (100), 143 (10.30), 144 (4.2), 495 (3.9), 523 (6.2), 539 (20.5; M + 1).

*1,3,5-Tris-(N-methylcyclohexylaminomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin*  
(**7a**;  $\text{C}_{27}\text{H}_{50}\text{N}_6\text{O}_2$ )

Ausbeute: 86% d. Th.;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4.84 (s, 2H, 3- $\text{CH}_2$ -), 4.44 (s, 2H, C-6  $\text{H}_2$ ), 4.17 (s, 4H, 1,5- $\text{CH}_2$ -), 2.44 ( $\text{AM}_2\text{X}_2$ , 1H, - $\text{CH} = -3$ ), 2.42 ( $\text{AM}_2\text{X}_2$ , 2H, - $\text{CH} = -1,5$ ), 2.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ -3), 2.25 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ -1,5), 1.46 ( $\text{AM}_2\text{X}_2$ , 8H, - $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ -1,5), 1.45 ( $\text{AM}_2\text{X}_2\text{Y}_2$ , 12H - $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ -1,3,5), 1.41 ( $\text{AM}_2\text{X}_2$ , 4H, - $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ -3), 1.36 ( $\text{M}_2\text{X}_2\text{Y}_2$ , 6H, - $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ -1,3,5) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 154.12 (C=O), 64.44 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 61.15 (- $\text{CH} = 3$ ), 60.6 (- $\text{CH} = 1,5$ ), 59.62 (3- $\text{CH}_2$ -), 54.83 (C-6), 36.04 ( $\text{CH}_3$ -3), 35.42 ( $\text{CH}_3$ -1,5), 29.87 (- $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ -3), 29.07 (- $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ -1,5), 26.13 (- $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ -1,3,5), 25.96 (- $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ -1,5), 25.83 (- $\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ -3) ppm; IR (Film): 2928, 2853, 2787, 1712, 1675, 1451  $\text{cm}^{-1}$ ; MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%) = 112 (16.9), 114 (21.0), 126 (100), 127 (11.8), 140 (8.8), 183 (7.5), 228 (3.7), 491 (2.2; M + 1).

*1,3,5-Tris-(1,3,3-trimethyl-6-azabicyclo[3.2.1]oct-6-ylmethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin*  
(**8a**;  $\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{N}_6\text{O}_2$ )

Ausbeute: 37% d. Th.; Schmp.:  $103^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4.89 (AB, 1H, 3- $\text{CH}_2$ -,  $J = 13.6$  Hz), 4.83 (AB, 1H, 3- $\text{CH}_2$ -,  $J = 13.6$  Hz); 4.51 (s, 2H, C-6  $\text{H}_2$ ), 4.25 (AB, 4H, 1,5- $\text{CH}_2$ -), 3.54 (t, 1H, 3 Bicyclus C5-H), 3.21 (t, 1H, 1,5 Bicyclus C5-H), 2.94 (AB, 1H, 3 Bicyclus C7- $\text{H}_A$ ,  $J = 9$  Hz); 2.89 (AB, 2H, 1,5 Bicyclus C7- $\text{H}_A$ ,  $J = 9.2$  Hz), 2.55 (AB, 1H, 3 Bicyclus C7- $\text{H}_B$ ,  $J = 9$  Hz); 2.89 (AB, 2H, 1,5 Bicyclus C7- $\text{H}_B$ ,  $J = 9.2$  Hz), 1.57–1.07 (ABMXY, 6H, 1,3,5 Bicyclus C2- $\text{H}_2$ , C4- $\text{H}_2$ , C8- $\text{H}_2$ ), 1.19 (s, 6H, 1,5 Bicyclus C3- $\text{CH}_3$  *exo*), 1.13 (s, 3H, 3 Bicyclus C3- $\text{CH}_3$  *exo*), 0.97 (s, 6H, 1,5 Bicyclus C3- $\text{CH}_3$  *endo*), 0.92 (s, 3H, 3 Bicyclus C3- $\text{CH}_3$  *endo*), 0.88 (s, 6H, 1,5 Bicyclus C1- $\text{CH}_3$ ), 0.84 (s, 3H, 3 Bicyclus C3- $\text{CH}_3$ ) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 154.30 (C=O), 66.84 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 62.77 (1,5 Bicyclus C7), 62.59 (3 Bicyclus C7), 60.97 (3- $\text{CH}_2$ -), 60.61 (3 Bicyclus C5), 60.55 (1,5 Bicyclus C5); 55.90 (C-6), 45.17 (1,5 Bicyclus C4), 45.13 (3 Bicyclus C4), 44.51 (1,5 Bicyclus C2), 42.31 (3 Bicyclus C2), 41.19 (1,5 Dicyclus C1), 40.66 (3 Bicyclus C1), 36.69 (3 Bicyclus C1- $\text{CH}_3$ ), 36.56 (1,5 Bicyclus C1- $\text{CH}_3$ ), 31.96 (1,3,5 Bicyclus C3- $\text{CH}_3$  *exo*), 30.13 (1,5 Bicyclus C3), 30.01 (3 Bicyclus C3), 25.75 (3 Bicyclus C3- $\text{CH}_3$  *endo*), 25.67 (1,5 Bicyclus C3- $\text{CH}_3$  *endo*) ppm; IR (Film): 2934, 2919, 2889, 2851, 2828, 1701, 1660, 1449  $\text{cm}^{-1}$ ; MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%) = 114 (6.7), 116 (12.0), 152 (30.2), 154 (11.0), 166 (100), 167 (17.4), 168 (13.4), 180 (9.6), 182 (17.6), 168 (13.4), 180 (9.6), 182 (17.6), 193 (3.1), 194 (2.1), 196 (3.3), 223 (4.0), 611 (0.3; M).

*1,5-Bis-(diallylaminomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (9b; C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 37% d. Th.; Schmp.: 69°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 6.67 (bs, 1H, N-3 H), 5.81 (tt, 4H, -CH = -1,5, *J*<sub>1</sub> = *J*<sub>2</sub> = 6.3 Hz), 5.22 (d, 8H, -CH<sub>2</sub>-1,5, *J* = 6.3 Hz), 4.54 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.17 (s, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 3.16 (d, 8H, =CH<sub>2</sub>-1,5, *J* = 6.3 Hz) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 152.90 (C=O), 134.88 (-CH = 1,5), 116.06 (=CH<sub>2</sub>-1,5), 62.61 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 57.30 (C-6), 54.56 (-CH<sub>2</sub>-1,5) ppm; IR (KBr): 3350, 3192, 2709, 1689, 1673, 1486, 1474, 1235, 917 cm<sup>-1</sup>; MS (CH<sub>4</sub>): *m/z* (%) = 98 (11.3), 110 (100), 111 (8.7), 112 (6.9), 144 (6.6), 116 (13.0), 126 (3.4), 128 (4.1), 334 (3.2; M + 1) 362 (M + 29).

*1,5-Bis-(dibenzylaminomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (10b; C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 49% d. Th.; Schmp.: 127°C (unter Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 9.62 (s, 1H, N-3 H), 7.29 (m, 20H, Phenyl H), 4.37 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.05 (s, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 3.55 (s, 8H, -CH<sub>2</sub>-) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 152.56 (C=O), 138.38 (Phenyl C1), 128.57 (Phenyl C2,6), 128.44 (Phenyl C3,5), 127.31 (Phenyl C4), 63.14 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 57.40 (C-6), 56.30 (-CH<sub>2</sub>-) ppm; IR (Film): 3209, 3084, 3061, 3207, 2927, 2833, 2807, 1708, 1692, 1453, 722, 748 cm<sup>-1</sup>.

*1,5-Bis-(methylbenzylaminomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (11b; C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 82% d. Th.; Schmp.: 101°C (unter Zersetzung); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 9.64 (s, 1H, N-3 H), 7.28–7.29 (m, 10H, Phenyl H), 4.58 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.12 (s, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 3.57 (s, 8H, -CH<sub>2</sub>-), 2.10 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 153.31 (C=O); 138.55 (Phenyl C1), 128.54 (Phenyl C2,6), 128.19 (Phenyl C3,5), 126.96 (Phenyl C4), 65.33 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 58.27 (-CH<sub>2</sub>-), 58.05 (C-6), 39.09 (-CH<sub>3</sub>) ppm; IR (KBr): 3198, 3069, 3060, 2941, 2862, 1702, 1682, 1493, 1454, 1332, 1230, 1032, 1019, 752, 738, 700 cm<sup>-1</sup>.

*N-Hydroxymethylverbindungen*

1.15 g 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin (10 mmol) werden in 4 ml 35%iger Formalinlösung (50 mmol) suspendiert und 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird vom Lösungsmittel befreit und am Hochvakuum getrocknet. Aus dem entstehenden Produktgemisch kann die Trishydroxymethylverbindung **12a** durch Umkristallisation aus Ethanol abgetrennt werden. Man erhält dadurch ein Gemisch der Verbindungen **12b** und **12c**.

*1,3,5-Tris-(hydroxymethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (12a; C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>)*

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 6.10 (t, 2H, OH-1,5, *J* = 7 Hz), 5.99 (t, 1H, OH-3, *J* = 7 Hz), 5.00 (d, 2H, -CH<sub>2</sub>-3, *J* = 7 Hz), 4.75 (d, 4H, -CH<sub>2</sub>-1,5, *J* = 7 Hz), 4.56 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>) ppm.

*1,5-Bis-(hydroxymethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (12b; C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)*

Schmp.: 118°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 9.70 (s, 1H, N-3 H), 5.99 (t, 2H, OH-1,5, *J* = 6.7 Hz), 4.74 (d, 4H, -CH<sub>2</sub>-1,5, *J* = 6.7 Hz), 4.56 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 152.47 (C=O), 67.70 (-CH<sub>2</sub>-1,5), 56.93 (C-6) ppm; IR (KBr): 3411, 3203, 3078, 1715, 1668, 1477, 1246, 1013 cm<sup>-1</sup>.

*1-Hydroxymethyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (12c; C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>)*

Schmp.: 152°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 9.41 (s, 1H, N-3 H), 7.75 (s, breit, 1H, N-5 H, *J* = 2.5 Hz), 5.91 (t, 1H, OH, *J* = 7 Hz), 4.67 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, *J* = 7 Hz), 4.39 (d, 2H, C-6 H<sub>2</sub>, *J* = 2.5 Hz)

ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 153.73 (C=O), 152.85 (C=O), 67.49 ( $\text{CH}_2$ ), 53.41 (C-6) ppm.

#### Veretherung der Hydroxymethylverbindungen

Ein Gemisch der Hydroxymethylverbindungen **12b** und **12c** wird eine Stunde in Methanol am Rückfluß gekocht. Die in der Kälte ausfallenden Methoxyverbindungen können aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Chloroform voneinander getrennt werden.

#### 1,5-Methoxymethyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (**13b**; $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$ )

Schmp.:  $134^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 9.54 (s, 1H, N-3 H); 4.70 (s, 4H, 1,5- $\text{CH}_2$ -); 4.59 (s, 2H, C-6  $\text{H}_2$ ); 3.20 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ) ppm;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.32 (s, 1H, N-3 H), 4.84 (s, 4H, 1,5- $\text{CH}_2$ -), 4.62 (s, 2H, C-6  $\text{H}_2$ ), 3.36 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 152.85 (C=O), 76.15 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 57.11 (C-6), 56.17 ( $-\text{OCH}_3$ ) ppm; IR (KBr): 3205, 3076, 2832, 1703, 1688, 1508, 1499, 1477, 1234, 1181, 1106, 916, 775, 747  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 56 (87.2), 58 (31.1), 60 (31.1), 70 (18.8), 72 (17.9), 74 (100), 86 (63.7), 113 (8.5), 128 (8.6), 129 (11.3), 141 (27.4), 142 (11.6), 156 (14.2), 171 (82.4), 172 (25.2), 188 (19.5), 202 (2.7), 203 (0.5; M).

#### 1-Methoxymethyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (**13c**; $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ )

Schmp.:  $184^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 9.93 (s, 1H, N-3 H), 7.83 (s, 1H, N-5 H), 4.67 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.40 (d, 2H, C-6  $\text{H}_2$ ,  $J = 2.2$  Hz), 3.18 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ ): 153.60 (C=O), 153.29 (C=O), 75.54 ( $\text{CH}_2$ ), 55.31 (C-6), 53.70 ( $-\text{OCH}_3$ ) ppm; IR (KBr): 3226, 3081, 2950, 2892, 1756, 1713, 1515, 1486, 1471, 1255, 1244, 1186, 1099, 917, 761  $\text{cm}^{-1}$ ; MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%) = 61 (3.6), 73 (23.4), 101 (4.8), 116 (3.3), 128 (100), 129 (6.0), 144 (2.4), 160 (71.1;  $\text{M} + 1$ ), 161 (2.8), 188 (7.0;  $\text{M} + 29$ ), 200 (1.1;  $\text{M} + 41$ ).

#### Alkylierung von DHT

1.15 g 2,4-Dioxohexahydro-1,3,5-triazin (10 mmol) werden in einer Lösung von 2 g gepulverten Kaliumhydroxidplättchen (35 mmol) in 40 ml Dimethylsulfoxid suspendiert. Unter Rühren wird das Alkylierungsmittel (28 mmol) langsam zugetropft. Nach 30 Minuten Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 1000 ml Wasser verdünnt, mit Essigsäure neutralisiert und mit  $3 \times 50$  ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, über Watte abfiltriert, eingeeengt und im Hochvakuum getrocknet. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Diethylether.

#### 1,3,5-Trimethyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (**14**; $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ )

Ausbeute: 62% d. Th.; Schmp.:  $84\text{--}85^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4.33 (s, 2H, C-6  $\text{H}_2$ ), 3.16 (s, 3H, 3- $\text{CH}_3$ ), 2.99 (s, 6H, 1,5- $\text{CH}_3$ ) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 153.91 (C=O), 62.12 (C-6), 33.17 (1,5- $\text{CH}_3$ ), 28.70 (3- $\text{CH}_3$ ) ppm; IR (Film): 2996, 2878, 1722, 1687, 1518, 1486, 1460, 1264, 1210, 761  $\text{cm}^{-1}$ ; MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%) = 101 (4.5), 156 (9.4), 158 (100;  $\text{M} + 1$ ), 159 (7.0), 172 (4.6), 186 (8.0;  $\text{M} + 29$ ), 198 (3.8;  $\text{M} + 41$ ).

#### 1,3,5-Triethyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (**15**; $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ )

Ausbeute: 75% d. Th.; Schmp.:  $43^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4.34 (s, 2H, C-6  $\text{H}_2$ ), 3.76 (q, 2H, 3- $\text{CH}_2$ -,  $J = 6.9$  Hz), 3.16 (q, 4H, 1,5- $\text{CH}_2$ -,  $J = 6.9$  Hz), 2.99 (t, 9H,  $-\text{CH}_3$ ,  $J = 6.9$  Hz) ppm;

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 152.90 (C=O), 57.73 (C-6), 40.71 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 36.79 (3- $\text{CH}_2$ -), 14.07 (- $\text{CH}_3$ -3), 12.71 (- $\text{CH}_3$ -1,5) ppm; IR (Film): 2960, 2936, 1705, 1668, 1475, 1221, 770  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 56 (84.0), 57 (21.0), 58 (25.4), 70 (27.0), 113 (59.4), 142 (18.4), 170 (27.8), 198 (100), 199 (18.4; M), 200 (2.5; M + 1).

*1,3,5-Tripropyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (16; C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 63% d. Th.;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4.32 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>); 3.67 (t, 2H, 3- $\text{CH}_2$ -,  $J = 7.3$  Hz), 3.33 (t, 4H, 1,5- $\text{CH}_2$ -,  $J = 7.3$  Hz), 1.57 (qt, 2H, 3- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J_1 = J_2 = 7.3$  Hz), 1.55 (qt, 4H, 1,5- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J_1 = J_2 = 7.3$  Hz), 0.91 (t, 12H, - $\text{CH}_3$ -1,5,  $J = 7.3$  Hz), 0.88 (t, 6H, - $\text{CH}_3$ -3,  $J = 7.3$  Hz) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 153.41 (C=O), 58.66 (C-6), 47.58 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 43.04 (3- $\text{CH}_2$ -), 21.98 (3- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 20.93 (1,5- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 11.17 (- $\text{CH}_3$ -3), 11.12 (- $\text{CH}_3$ -1,5) ppm; IR (Film): 2951, 2922, 2861, 1700, 1661, 1462, 1217  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 72 (71.5), 100 (8.7), 112 (4.4), 123 (26.2), 127 (5.4), 145 (19.6), 240 (5.7), 241 (4.6; M), 242 (100; M + 1), 243 (13.6), 270 (10.1; M + 29), 282 (4.1; M + 41).

*1,3,5-Trihexadecyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (17; C<sub>51</sub>H<sub>101</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 41% d. Th.; Schmp.: 48–50°C;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4.31 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 3.70 (t, 2H, 3- $\text{CH}_2$ -,  $J = 7.1$  Hz), 3.36 (t, 4H, 1,5- $\text{CH}_2$ -,  $J = 7.1$  Hz), 1.54 (bs, 6H, 1,3,5- $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -), 1.25 (bs, 78H, -( $\text{CH}_2$ )<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>); 0.88 (t, 9H, - $\text{CH}_3$ ,  $J = 5.9$  Hz) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 153.36 (C=O), 58.59 (C-6), 46.01 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 41.64 (3- $\text{CH}_2$ -), 32.78, 31.91, 29.65, 29.58, 29.42, 29.35, 29.31, 27.68, 26.88, 26.74 (1,3,5- $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 22.67 (- $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 14.11 (- $\text{CH}_3$ ) ppm; IR (Film): 2957, 2917, 2849, 1704, 1665, 1468, 1219, 771  $\text{cm}^{-1}$ .

*1,3,5-Tri-(2-methylpropyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (18; C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 79% d. Th.;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4.33 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 3.64 (d, 2H, 3- $\text{CH}_2$ -,  $J = 7.4$  Hz), 3.18 (d, 4H, 1,5- $\text{CH}_2$ -,  $J = 7.4$  Hz); 1.90 (tq, 2H, -CH=1,5,  $J_1 = 7.4$  Hz,  $J_2 = 6.7$  Hz), 1.89 (tq, 1H, -CH = -3,  $J_1 = 7.4$  Hz,  $J_2 = 6.7$  Hz), 0.92 (d, 12H, - $\text{CH}_3$ -1,5,  $J = 6.7$  Hz), 0.87 (d, 6H, - $\text{CH}_3$ -3,  $J = 6.7$  Hz) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 153.97 (C=O), 59.60 (C-6), 53.50 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 47.72 (3- $\text{CH}_2$ -), 27.80 (-CH = -3), 27.36 (-CH = -1,5), 29.90 (- $\text{CH}_3$ ) ppm; IR (Film): 2951, 2922, 2861, 1703, 1666, 1460, 1216, 761  $\text{cm}^{-1}$ ; MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%) = 79 (100), 83 (69.2), 85 (44.9), 89 (42.7), 101 (15.9), 103 (10.2), 155 (15.3), 284 (28.1; M + 1), 312 (M + 29), 324 (M + 41).

*1,3,5-Triallyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (19; C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 89% d. Th.;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 5.86 (tt, 1H, -CH=3,  $J = 5.8$  Hz,  $J_2 = 5.7$  Hz), 5.74 (tt, 2H, =CH-1,5,  $J_1 = 5.8$  Hz,  $J_2 = 5.7$  Hz), 5.23 (d, 4H, 1,5- $\text{CH}_2$ -,  $J = 5.8$  Hz), 5.16 (d, 2H, 3- $\text{CH}_2$ -,  $J = 5.8$  Hz), 4.32 (d, 2H, = $\text{CH}_2$ -3,  $J = 5.7$  Hz), 4.24 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 3.97 (d, 4H, = $\text{CH}_2$ -1,5,  $J = 5.7$  Hz) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 162.76 (C=O), 133.51 (-CH=3), 131.76 (-CH=1,5), 116.54 (=CH<sub>2</sub>-1,5), 116.47 (=CH<sub>2</sub>-3), 56.91 (C-6), 47.95 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 43.70 (3- $\text{CH}_2$ -) ppm; IR (Film): 3058, 1698, 1660, 1455, 1208, 761  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 54 (28.5), 55 (14.2), 56 (57.8), 68 (69.8), 69 (46.3), 70 (100), 82 (60.0), 83 (52.6), 84 (11.6), 97 (53.5), 110 (14.7), 111 (16.5), 124 (8.1), 125 (11.2), 137 (11.1), 152 (70.2), 194 (22.8), 235 (11.1; M), 236 (1.7; M + 1).

*1,3,5-Tribenzyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (20; C<sub>33</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 59% d. Th.; Schmp.: 127°C;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.13–7.46 (m, 15H, 1,3,5 Phenyl-H); 5.06 (s, 2H, 3- $\text{CH}_2$ -), 4.52 (s, 2H, 1,5- $\text{CH}_2$ -), 4.17 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50

MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 153.32 (C=O), 138.29 (3 Phenyl C1), 135.38 (1,5 Phenyl C1), 128.75 (3 Phenyl C3,5), 128.33 (1,5-Phenyl C3,5), 127.69 (3 Phenyl C2,4), 127.65 (1,5 Phenyl C2,4), 127.36 (3 Phenyl C6), 127.17 (1,5 Phenyl C6), 57.14 (C-6), 49.13 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 44.82 (3-CH<sub>2</sub>-) ppm; IR (KBr): 3024, 2809, 1691, 1652, 1490, 1461, 1449, 1430, 1208, 749, 738, 700 cm<sup>-1</sup>; MS (CH<sub>4</sub>):  $m/z$  (%) = 91 (19.2), 175 (17.9), 294 (9.9), 308 (7.3), 386 (100; M + 1), 387 (31.3), 388 (19.5), 414 (20.3; M + 29), 426 (1.6; M + 41).

*1,3,5-Tri-(4-biphenylmethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (21; C<sub>42</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 52% d. Th.; Schmp.: 196°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 7.62–7.19 (m, 21H, 1,3,5-CH<sub>2</sub>-Biphenyl-H); 5.13 (s, 2H, 3-CH<sub>2</sub>-), 4.59 (s, 2H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 4.28 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 153.48 (C=O), 141.00, 140.85, 140.30 (1,3,5 Biphenyl C1, C1'), 137.42 (3 Biphenyl C4), 134.40 (1,5 Biphenyl C4), 128.82, 128.76, 128.71, 128.25, 127.45, 127.36, 127.25, 127.19, 127.16, 127.10 (1,3,5 Biphenyl C2, C3, C5, C6, C2', C3', C4', C5', C6'), 57.05 (C-6), 48.84 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 44.70 (3-CH<sub>2</sub>-) ppm; IR (KBr): 3053, 3028, 1712, 1669, 1488, 1464, 1214, 759, 697 cm<sup>-1</sup>; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda$  = 255 (53254) nm ( $\epsilon$ ).

*1,3,5-Tri-(2-methylethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (22; C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)*

Ausbeute: 63% d. Th.; Schmp.: 96–99°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 4.56 (q, 2H, 1,5-CH=,  $J$  = 7.2 Hz), 4.49 (q, 1H, 3-CH=,  $J$  = 7.2 Hz), 4.17 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 1.38 (d, 6H, -CH<sub>3</sub>-3,  $J$  = 7.2 Hz), 1.15 (d, 12H, -CH<sub>3</sub>-1,5,  $J$  = 7.2 Hz) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 153.63 (C=O), 47.61 (C-6), 46.98 (3-CH=), 44.87 (1,5-CH=), 20.27 (-CH<sub>3</sub>-3), 20.05 (-CH<sub>3</sub>-1,5) ppm; IR (Film): 2997, 2931, 1699, 1661, 1447, 1216 cm<sup>-1</sup>; MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 56 (100), 58 (19.8), 70 (51.4), 72 (33.9), 84 (15.6), 99 (11.2), 114 (20.8), 141 (55.7), 156 (24.6), 198 (15.9), 226 (11.0), 240 (26.8), 241 (26.5; M).

*Alkylierung der Morpholin-Mannich-Base 1b*

613 mg 1,5-Bis-(morpholinomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (**1b**; 2 mmol) werden in einer Lösung von 0.45 g gepulverten Kaliumhydroxid-plättchen (2 mmol) in 25 ml Dimethylsulfoxid suspendiert. Unter Rühren wird das Alkylhalogenid (2 mmol) bzw. das Alkyldihalogenid (1 mmol) langsam zugetropft. Nach 0.5 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 1000 ml Wasser verdünnt, mit Essigsäure neutralisiert und mit 3×50 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, über Watte filtriert, eingengt und im Hochvakuum getrocknet.

*1,5-Bis-(morpholinomethyl)-3-methyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (23; C<sub>14</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)*

Ausbeute: 3% d. Th.; Schmp.: 96–99°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 4.51 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.08 (s, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 3.69 (t, 8H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O,  $J$  = 4.5 Hz), 3.11 (s, 3H, 3-CH<sub>3</sub>); 2.52 (t, 8H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O,  $J$  = 4.5 Hz) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 154.06 (C=O), 67.50 (1,5-CH<sub>2</sub>-), 66.65 (-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O), 57.30 (C-6), 40.90 (-N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O), 28.71 (3-CH<sub>3</sub>) ppm; IR (Film): 2955, 2852, 2816, 1717, 1675, 1115, 1005 cm<sup>-1</sup>; MS (CH<sub>4</sub>):  $m/z$  (%) = 58 (5.0), 87 (1.0), 88 (1.2), 98 (1.2), 100 (100), 101 (6.8), 102 (1.3), 128 (1.5), 130 (4.0), 243 (1.7), 328 (1.6; M + 1), 356 (M + 29).

*1,5-Bis-(morpholinomethyl)-3-(2-methylpropyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (24; C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)*

Ausbeute: 31% d. Th.; Schmp.: 87–91°C; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ): 4.53 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.11 (s, 4H, 1,5-CH<sub>2</sub>-), 3.69 (t, 8H, -N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O,  $J$  = 4.4 Hz), 3.64 (d, 2H, 3-CH<sub>2</sub>-,  $J$  = 6.7 Hz), 2.54 (t,

8H,  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $J = 4.4$  Hz), 1.92 (dq, 1H,  $-\text{CH}=\text{}$ ,  $J_1 = J_2 = 6.7$  Hz), 0.88 (d, 6H,  $-\text{CH}_3$ ,  $J = 6.7$  Hz) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 154.00 (C=O), 67.59 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 66.73 ( $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 57.42 (C-6), 50.80 ( $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 47.72 (3- $\text{CH}_2$ -), 27.74 ( $-\text{CH}=\text{}$ ), 19.89 ( $-\text{CH}_3$ ) ppm; IR (Film): 2941, 2840, 1702, 1663, 1451, 1110, 1002  $\text{cm}^{-1}$ ; MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%) = 98 (1.0), 100 (100), 101 (6.7), 102 (1.4), 268 (1.0), 271 (1.6), 370 (2.8;  $M + 1$ ), 371 (0.6), 398 ( $M + 29$ ).

*1,5-Bis-(morpholinomethyl)-3-benzyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (25; C<sub>20</sub>H<sub>29</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>)*

Ausbeute: 27% d. Th.; Schmp.: 120°C;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.39–7.30 (m, 5H, Phenyl H), 4.94 (s, 2H, 3- $\text{CH}_2$ -), 4.53 (s, 2H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.10 (s, 4H, 1,5- $\text{CH}_2$ -), 3.67 (t, 8H,  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $J = 4.4$  Hz), 2.49 (t, 8H,  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $J = 4.4$  Hz) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 153.42 (C=O), 137.00 (Phenyl C1), 128.34 (Phenyl C2, C6), 128.02 (Phenyl C3 C5), 127.19 (Phenyl C4), 66.97 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 66.67 ( $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 57.31 (C-6), 50.75 ( $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 43.95 (3- $\text{CH}_2$ -) ppm; IR (Film): 2956, 2853, 2820, 1717, 1675, 1465, 1453, 1115  $\text{cm}^{-1}$ ; MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%) = 85 (2.1), 88 (2.6), 100 (100), 101 (7.5), 102 (3.2), 116 (1.3), 128 (10.6), 205 (1.4), 206 (17.7), 207 (2.2), 234 (2.2), 305 (3.4), 404 (1.1;  $M + 1$ ), 432 ( $M + 29$ ).

*1,3-Bis-(1,5-bis-(morpholinomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinyl)-propan (26; C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>)*

Ausbeute: 44% d. Th.; Schmp.: 154°C;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4.52 (s, 4H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.05 (s, 8H, 1,5- $\text{CH}_2$ -), 3.75 (t, 4H, 3- $\text{CH}_2$ -,  $J = 6.6$  Hz), 3.67 (t, 8H,  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $J = 4.2$  Hz), 2.52 (t, 16H,  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $J = 4.2$  Hz), 1.86 (t, 2H, 3- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -,  $J = 6.6$  Hz) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 153.75 (C=O), 67.38 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 66.69 ( $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 57.20 (C-6), 50.72 ( $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 38.18 (3- $\text{CH}_2$ -), 27.30 (3- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -) ppm; IR (Film): 2940, 2839, 2800, 1696, 1660, 1450, 1110, 1002  $\text{cm}^{-1}$ .

*$\omega,\omega'$ -Bis-(1,5-bis-(morpholinomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinyl)-1,3-dimethyl-benzol (27; C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>)*

Ausbeute: 33% d. Th.; Schmp.: 50°C;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.30–7.18 (m, 4H, Phenyl-H), 4.91 (s, 4H, 3- $\text{CH}_2$ -), 4.54 (s, 4H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.09 (s, 8H, 1,5- $\text{CH}_2$ -), 3.68 (t, 8H,  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $J = 4.6$  Hz), 2.53 (t, 16H,  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $J = 4.6$  Hz) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 153.65 (C=O), 138.22 (Phenyl C1, C3), 128.44 (Phenyl C2), 127.75 (Phenyl C5), 126.71 (Phenyl C4, C6), 67.56 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 66.73 ( $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 57.22 (C-6), 50.62 ( $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 44.30 (3- $\text{CH}_2$ -) ppm; IR (Film): 2938, 2830, 1700, 1661, 1453, 1190, 1002  $\text{cm}^{-1}$ .

*$\omega,\omega'$ -Bis-(1,5-bis-(morpholinomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinyl)-1,4-dimethyl-benzol (28; C<sub>34</sub>H<sub>52</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>)*

Ausbeute: 62% d. Th.; Schmp.: 177–181°C;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.27 (s, 4H, Phenyl-H), 4.86 (s, 4H, 3- $\text{CH}_2$ -), 4.52 (s, 4H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.07 (s, 8H, 1,5- $\text{CH}_2$ -), 3.67 (t, 8H,  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $J = 4.6$  Hz), 2.51 (t, 16H,  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $J = 4.6$  Hz) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 153.55 (C=O), 136.93 (Phenyl C1, C4), 128.08 (Phenyl C2, C3, C5, C6), 67.42 (1,5- $\text{CH}_2$ ); 66.57 ( $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 57.17 (C-6), 50.68 ( $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ); 44.12 (3- $\text{CH}_2$ -) ppm; IR (Film): 2938, 2938, 2830, 1700, 1661, 1450, 1110, 1002  $\text{cm}^{-1}$ .

*4,4'-Bis-(1,5-bis-(morpholinomethyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinyl)-biphenyl (29; C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>N<sub>10</sub>O<sub>8</sub>)*

Ausbeute: 71% d. Th.; Schmp.: 98°C;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.50–7.38 (m, 8H, Biphenyl-H), 4.97 (s, 4H, 3- $\text{CH}_2$ -), 4.55 (s, 4H, C-6 H<sub>2</sub>), 4.11 (s, 8H, 1,5- $\text{CH}_2$ -), 3.69 (t, 8H,  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,

$J = 4.6$  Hz), 2.54 (t, 16H,  $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ,  $J = 4.6$  Hz) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 153.71 (C=O), 139.81 (Biphenyl C1, C1'), 137.13 (Biphenyl C4, C4'), 128.64 (Biphenyl C3, C3', C5, C5'), 127.05 (Biphenyl C2, C5', C6, C6'), 67.62 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 66.72 ( $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 57.37 (C-6), 50.62 ( $-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ ), 44.32 (3- $\text{CH}_2$ -) ppm; IR (Film): 2955, 2895, 2853, 2817, 2688, 1713, 1674, 1499, 1462, 1324, 1196, 1115, 1006  $\text{cm}^{-1}$ ; UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda = 261$  (31043) nm ( $\epsilon$ ); Fluoreszenz ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{ex}} := 262$  nm,  $\lambda_{\text{em}} := 322.0$  nm,  $\Phi_{\text{F}} = 0.76$ .

#### Darstellung gemischter Alkylderivate

0.5 mol der alkylierten Morpholin-Mannich-Base (**23–29**) werden in 10 ml Wasser mit 0.2 bzw. 0.4 ml Trifluoressigsäure (2.6 mmol) suspendiert, 1 Stunde am Rückfluß erhitzt und 14 Stunden bei 40°C gerührt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird mit Natronlauge neutralisiert und am Totationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in einer Lösung von 80 bzw. 150 mg gepulverten Kaliumhydroxidplätzchen in 10 ml *DMSO* aufgenommen. Unter Rühren werden langsam 1 bzw. 2 mmol des Alkylierungsmittels zugetropft. Nach 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung mit 1000 ml Wasser verdünnt, mit Essigsäure neutralisiert und mit 3×50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, über Watte filtriert und eingengt. Der feste Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, mit 5%iger Zitronensäurelösung und anschließend mit 10%iger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und im Hochvakuum getrocknet.

#### 1,5-Diethyl-3-(2-methylpropyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (**30**; $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$ )

Ausbeute: 22% d. Th.;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4.33 (s, 4H, C-6  $\text{H}_2$ ), 3.57 (d, 2H, 3- $\text{CH}_2$ -,  $J = 7.4$  Hz), 3.41 (q, 4H, 1,5- $\text{CH}_2$ -,  $J = 7.0$  Hz), 1.87 (qt, 1H,  $-\text{CH}=\text{}$ ,  $J_1 = 7.4$  Hz,  $J_2 = 6.6$  Hz); 1.28 (t, 6H,  $-\text{CH}_3$ -1,5,  $J = 7.0$  Hz), 0.82 (d, 6H,  $-\text{CH}_3$ -3,  $J = 6.6$  Hz) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 153.82 (C=O), 57.55 (C-6), 47.57 (3- $\text{CH}_2$ -), 40.76 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 27.68 ( $-\text{CH}=\text{}$ ), 19.78 ( $-\text{CH}_3$ -3), 12.61 ( $\text{CH}_3$ -1,5).

#### 1,3-Bis-(1,5-bis-(2-methylpropyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinyl)-propan (**31**; $\text{C}_{25}\text{H}_{46}\text{N}_6\text{O}_4$ )

Ausbeute: 21% d. Th.;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 4.31 (s, 4H, C-6  $\text{H}_2$ ); 3.75 (t, 4H, 3- $\text{CH}_2$ -,  $J = 6.6$  Hz), 3.13 (d, 8H, 1,5- $\text{CH}_2$ -,  $J = 7.4$  Hz), 1.87 (t, 2H, 3- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -,  $J = 6.6$  Hz), 1.87 (qt, 4H,  $-\text{CH}=\text{}$ ,  $J_1 = 7.4$  Hz,  $J_2 = 6.6$  Hz), 0.89 (d, 2H,  $-\text{CH}_3$ -,  $J = 6.6$  Hz) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 153.86 (C=O), 59.51 (C-6), 53.39 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 38.01 (3- $\text{CH}_2$ -), 27.31 ( $-\text{CH}=\text{}$ ), 27.20 (3- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ -), 19.91 ( $-\text{CH}_3$ ) ppm; IR (Film): 2960, 2929, 2872, 1710, 1674, 1470, 1210  $\text{cm}^{-1}$ ; MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%) = 57 (72.1), 59 (32.5), 73 (23.6), 86 (18.4), 100 (58.6), 116 (27.6), 149 (33.6), 167 (33.7), 183 (19.6), 210 (31.5), 228 (37.8), 268 (82.5), 438 (42.3), 440 (49.0), 454 (24.1), 496 (100;  $\text{M} + 1$ ), 497 (28.8), 524 (13.9;  $\text{M} + 29$ ).

#### $\omega,\omega'$ -Bis-(1,5-bis-(2-methylpropyl)-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazinyl)-1,4-dimethyl-benzol (**32**; $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{N}_6\text{O}_4$ )

Ausbeute: 24% d. Th.; Schmp.: 62°C;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 7.28 (s, 4H, Phenyl-H), 4.91 (s, 4H, 3- $\text{CH}_2$ -), 4.32 (s, 4H, C-6  $\text{H}_2$ ), 3.17 (d, 8H, 1,5- $\text{CH}_2$ -,  $J = 7.4$  Hz), 1.90 (qt, 4H,  $-\text{CH}=\text{}$ -1,5,  $J_1 = 7.4$  Hz,  $J_2 = 6.6$  Hz), 0.91 (d, 2H,  $-\text{CH}_3$ -,  $J = 6.6$  Hz) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ): 153.85 (C=O), 137.35 (Phenyl C1, C4), 128.22 (Phenyl C2, C3, C5, C6), 59.63 (C-6), 53.47 (1,5- $\text{CH}_2$ -), 44.92 (3- $\text{CH}_2$ -), 27.27 ( $-\text{CH}=\text{}$ -1,5), 19.91 ( $-\text{CH}_3$ -1,5) ppm; IR (Film): 2959, 2928, 2871, 1711, 1674, 1465, 1208  $\text{cm}^{-1}$ ; MS ( $\text{CH}_4$ ):  $m/z$  (%) = 57 (100), 58 (51.6), 60 (24.8), 70 (21.5), 73 (26.8), 74



(23.3), 86 (35.9), 88 (31.8), 100 (97.2), 101 (21.3), 102 (21.5), 112 (63.5), 113 (27.9), 114 (84.3), 116 (44.8), 126 (38.8), 127 (21.6), 128 (47.7), 228 (57.3), 373 (16.1), 558 (4.1; M + 1).

## Literatur

- [1] Hauthal HG, Hofmann J, Pritzkow W, Schmidt H, Scholz HJ (1990) *Tenside Surf Det* **27**: 187
- [2] Beckhaus W, Kießling W, Schmidt H, Voigt D (1988) *Chem Techn* **40**: 423
- [3] HyperChem<sup>TM</sup>, Computational Chemistry (1992) Autodesk.Inc.
- [4] Einhorn A (1905) *Liebigs Ann Chem* **207**: 310; (1908) *Liebigs Ann Chem* **361**: 113
- [5] Seckinger K (1973) *Helv Chim Acta* **56**: 776; Etienne A, Bonte B (1975) *Bull Soc Chim Fr*: 1419; Moehring E, Mueller HP, Roessler P, Wagner K, Tietz H (1981) *Eur Pat Appl* 14,263; CA **94**: 66453; Taiho Pharmaceutical Co (1982) *J Pat* 57, 145, 864, [82, 145, 864]; CA **98**: 72142 u; DaSilva TDJ, Lopes A (1986) *J Chem Chem Commun*: 795
- [6] Piskala A, Gut J (1961) *Collect Czech Chem Commun* **26**: 2519; Moehring E, Stadler P, Roessler P (1979) *Ger Offen* 2,801,029; CA **91**: 175402
- [7] Johnstone RAW, Rose ME (1979) *Tetrahedron* **35**: 2169; Marvel CS, Moyer WW (1957) *J Org Chem* **22**: 1065; Oedinger H, Möller F (1976) *Liebigs Ann Chem* 348
- [8] Dehmlov EV, Dehmlov SS (1993) *Phase Transfer Catalysis*, 3rd edn. VCH, Weinheim; Keller W, Liotta C (1982) *Phase Transfer Reactions*. Thieme, Stuttgart; Koziara A, Zawadzki S, Zwierzak A (1979) *Synthesis* 527; Gajda T, Zwierzak A (1981) *Synthesis* 1005
- [9] Hackl KA, Falk H (1992) *Monatsh Chem* **123**: 599
- [10] Karmouta MG, Lafont O, Farnoux GC, Miocque M, Rigotherier MC, Louchon B, Gayral P (1980) *Eur J Med Chem* **15**: 341
- [11] Hedayatullah M (1983) *Compt Rend Acad Sc Paris* **297**: 39
- [12] Hedayatullah M, Roger A (1986) *Compt Rend Acad Sc Paris* **303**: 195
- [13] Jernei M, Schmidt H, Stähr M (1996) *Chem Techn* **48**: 257

*Received November 7, 1996. Accepted (revised) January 8, 1997*