

216. Cycloadditionen von Heterocumulenen an C=N-Bindungssysteme

2. Mitteilung

Perhydro-*s*-triazindione und cyclische Aminimide aus N,N-Dimethyl-N'-dimethylamino-formamidin und Isocyanaten

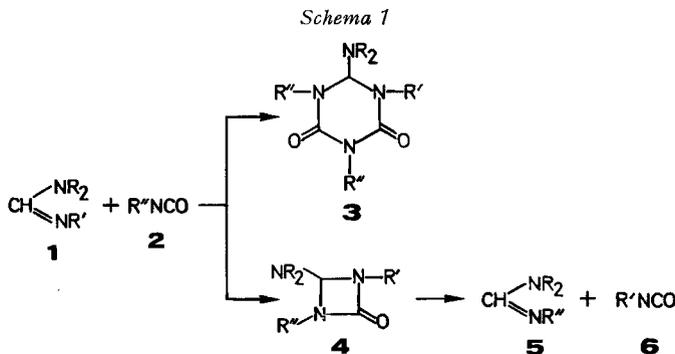
von Karl Seckinger

Agrochemische Forschungslaboratorien, Sandoz AG, Basel

(12. VI. 73)

Summary. The addition of the arylisocyanates **12a–12p** to N,N-dimethyl-N'-dimethylamino-formamidine (**7**) leads to the cyclic aminimides **14a–14p**. Methyl isocyanate and phenyl isothiocyanate react with **7** in an analogous manner and yield the compounds **24** resp. **30**. The arylisocyanates **12q–12v**, however, which contain electron-withdrawing groups in the *ortho*- and/or *meta*-position, undergo 1,4-dipolar cycloadditions and react with the amidine **7** to furnish the perhydro-*s*-triazine-diones **22a–22f**. The mechanism of these reactions is discussed.

In der vorausgegangenen Mitteilung [1] wurde gezeigt, dass bei der Umsetzung zwischen N,N,N'-trisubstituierten Formamidinen **1** und Isocyanaten **2** – neben Perhydro-*s*-triazin-dionen **3** – als reaktive Zwischenprodukte die 1,3-Diazetidione **4**¹⁾ entstehen, aus welchen durch heterolytische Fragmentierung die Verbindungen **5** und **6** gebildet werden.

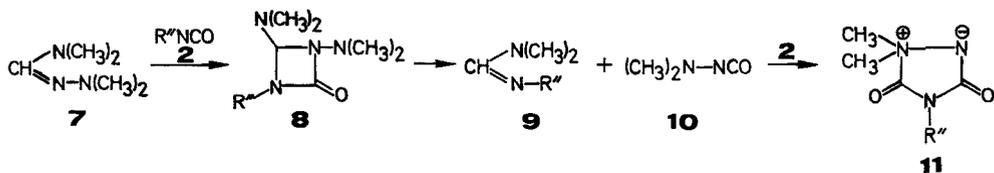


Dieser Befund veranlasste uns, das N,N-Dimethyl-N'-dimethylamino-formamidin (**7**) [2] in unsere Untersuchungen über die Addition von Isocyanaten an nukleophile C=N-Bindungssysteme einzubeziehen, da hier – in einer zu *Schema 1* analogen Reaktionsfolge – der Zerfall des aus **7** und **2** gebildeten 1,3-Diazetidions **8** zum Formamidin **9** und Dimethylamino-isocyanat (**10**)²⁾ führen sollte.

¹⁾ Die intermediäre Bildung von Vierring-Cycloaddukten aus Heterocumulenen und elektronenreichen Mehrfachbindungssystemen wurde vor kurzem durch die Ergebnisse einer reaktionskinetischen Untersuchung der Addition von Phenylsenföf an N,N,N'-Trimethyl-benzamidin bestätigt [3].

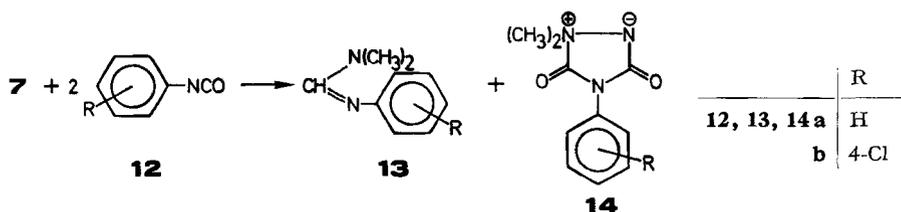
²⁾ Die Herstellung von Diakylaminoisocyanaten erfolgte bislang entweder durch Umsetzung von Diäthyl-N-dimethylamino-phosphoramidat mit CO₂ [4] oder durch Photolyse von Dialkylcarbamoylaziden [5].

Schema 2



Die ausgeprägte Tendenz der Verbindung **10**, mit Isocyanaten 1,3-Cycloadditionen unter Bildung von cyclischen Aminimiden **11** einzugehen, ist bekannt [4] [5]. Es wurde daher erwartet, dass letztere durch die Reaktion der Cycloadditionskomponenten **2** und **7**, gemäss *Schema 2*, leicht herstellbar sein würden.

Ergebnisse und Diskussion. – 1. *Addition von Arylisocyanaten an N,N-Dimethyl-N'-dimethylamino-formamidin (7)*. Die Umsetzung der Arylisocyanate **12a–b** führte wie erwartet und mit guten Ausbeuten zu den N,N-Dimethyl-N'-aryl-formamidinen **13a–b** [1] und den Aminimiden **14a–b**.



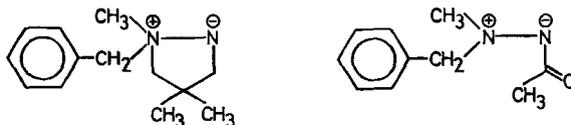
Die Struktur **14** dieser neuen Verbindungen³⁾ wird durch deren NMR.- und IR.-Spektren gestützt und konnte – an Hand von **14a** – durch folgende, zu den bekannten Derivaten **15** und **17** führenden Reaktionen bewiesen werden.

Die Pyrolyse des Aminimids **14a** führte durch Umlagerung⁴⁾ zum 2,3-Dimethyl-N-phenyl-bicarbamimid (**15**) [4]. Die Abwesenheit der positiven Ladung bei dieser zu **14a** isomeren Verbindung äussert sich in der chemischen Verschiebung der N(2)- und N(3)-Methylprotonen, die als Singulett bei 3,25 ppm erscheinen und im Vergleich zum Sechsprotonen-Singulett von **14a** (3,40 ppm) um 0,15 ppm nach höherem Feld verschoben sind. Die Umsetzung von **14a** mit trockenem Chlorwasserstoff lieferte das Hydrochlorid **16**, das bei 80° unter Methylchlorid-Abspaltung in das 2-Methyl-N-phenyl-bicarbamimid (**17**) [7] überging.

Bei der Reaktion mit Natriummethylat in Methanol⁵⁾ wurde nicht das N-Carbo-methoxy-Derivat **18**, sondern der Harnstoff **20** erhalten. Seine Bildung aus **18** kann

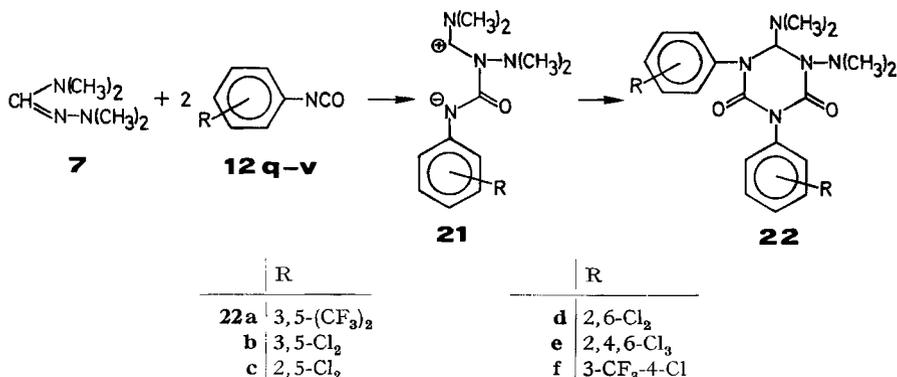
³⁾ s. Tab. I im exp. Teil.

⁴⁾ Der Mechanismus solcher Umlagerungen, welche der *Stevens*-Umlagerung ähnlich sind, wurde kürzlich an Hand folgender Verbindungen diskutiert [6]:



⁵⁾ Bei der Umsetzung mit Methanol oder Äthanol allein, konnte **14a** selbst nach 2stdg. Kochen unter Rückfluss unverändert aus der Reaktionslösung zurückgewonnen werden.

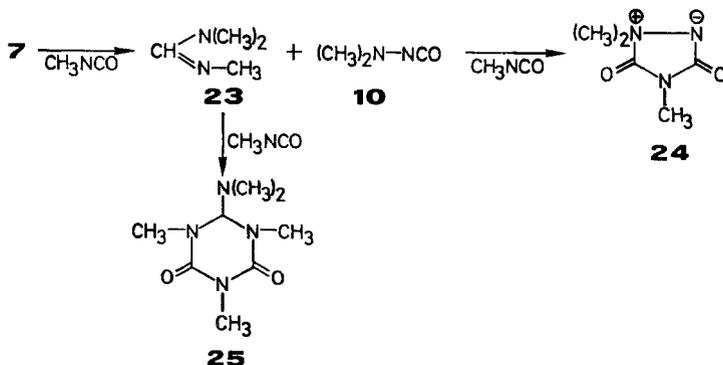
Interessanterweise ging das Formamidin **7** mit Arylisocyanaten «normale» 1,4-dipolare Cycloadditionen ein, wenn diese in *ortho*- und/oder *meta*-Stellung elektronenziehende Gruppen enthielten.



Eine Erklärung für diesen Reaktionsverlauf bietet die Annahme, dass in diesen Fällen die negative Partialladung im 1,4-Dipol **21** – infolge des stärkeren –I-Effekts – besser stabilisiert wird. Seine grössere Lebensdauer ermöglicht somit die Weiterreaktion mit einer zweiten Molekel Arylisocyanat **12q-v** zu den Perhydro-*s*-triazindionen **22a-f**⁶⁾.

Die Vermutung, dass eher elektronische als sterische Effekte das reaktive Verhalten des 1,4-Dipols **21** bestimmen, wird einerseits gestützt durch die Ergebnisse mit den 3,5-Dimethoxy- und 3,5-Dimethylphenylisocyanaten **12o-p**, deren Umsetzung mit **7** zu den Aminimiden **14o-p** führt, und andererseits durch die Tatsache, dass das 3-Trifluormethyl-4-chlorphenylisocyanat **12v** mit dem Formamidin **7** unter Bildung des Perhydro-*s*-triazindions **22f** reagiert.

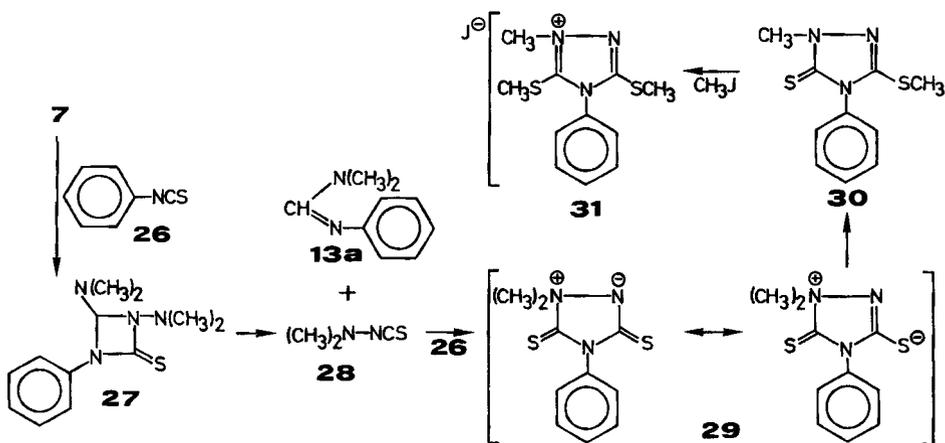
2. Addition von Methylisocyanat an N,N-Dimethyl-N'-dimethylamino-formamidin (7). – Bei der Reaktion der obigen Cycloadditionskomponenten wurde das Aminimid **23** sowie das bekannte Perhydro-*s*-triazindion **25** [1] erhalten. Letzteres entsteht aus dem primär gebildeten N,N,N'-Trimethylformamidin **23** durch 1,4-dipolare Cycloaddition mit Methylisocyanat.



⁶⁾ s. Tab. 2.

3. Addition von Phenylisothiocyanat an N,N-Dimethyl-N'-dimethylaminoformamidin (7). – Im Gegensatz zu den Arylisocyanaten **12a–p**, die sich mit **7** schon bei Zimmertemperatur zu den Aminimidin **14a–p** umsetzten, reagierte Phenylsenfö (26) erwartungsgemäss erst bei höherer Temperatur. So wurde nach 15-stündiger Reaktionsdauer in siedendem Toluol ein Produkt erhalten, das die für Verbindung **29** erwartete Summenformel $C_{10}H_{11}N_3S_2$ besass. Das NMR.-Spektrum wies jedoch kein Sechspronen-Singulett, sondern – neben fünf aromatischen Protonen – zwei deutlich verschiedene Dreiprotonen-Singulette bei δ 2,5 und 3,8 ppm auf. Diese chemischen Verschiebungen, welche für S- bzw. N-Methylgruppen an einem 1,2,4-Triazol-2-in-5-thion-Ring typisch sind [8], sprechen für die Struktur **30** dieses Produkts. Seine Bildung aus **7** und **26** kann mit der in *Schema 3* skizzierten Reaktionsfolge zwanglos erklärt werden.

Schema 3



Aus dem durch Zerfall des 1:1-Cycloaddukts **27** gebildeten Dimethylaminoisothiocyanat **28**⁷⁾ entsteht mit Phenylsenfö das 1,3-Cycloaddukt **29**. Dieses ist thermisch instabil und lagert unter Wanderung einer Methylgruppe zum bekannten 1-Methyl-3-methylthio-4-phenyl-1,2,4-triazol-2-in-5-thion (**30**) [9] um. Mit Methyljodid wurde in guter Ausbeute ein Triazoliumjodid gebildet, dessen NMR.-Spektrum mit der Struktur **31** in Einklang steht. Das Signal der N-CH₃-Gruppe bei 4,17 ppm spiegelt die Veränderung wieder, die durch Einführung einer positiven Ladung in den heterocyclischen Ring bewirkt wurde und ist – verglichen mit **30** – um 0,33 ppm nach tieferem Feld verschoben. Zudem sind zwei SCH₃-Signale vorhanden. Das Dreiprotonen-Singulett bei 2,45 ppm entspricht der CH₃-S-C=N-Gruppierung, während jenes bei 2,70 ppm von der CH₃-S-C=N⁺-Gruppe stammt.

Ich danke Herrn Dr. K. Lutz für sein Interesse an dieser Arbeit und für die anregenden Diskussionen.

⁷⁾ Dieses Heterocumulen ist bekannt und wurde bislang durch Hochvakuumthermolyse des N,N-Dimethylthiocarbazoylimidazols erhalten [8].

Experimenteller Teil⁸⁾

Die Smp. wurden in der offenen Kapillare in einer Apparatur nach Dr. *Tottoli* bestimmt und sind korrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte in Methylenchlorid, die der NMR-Spektren in Deuteriochloroform. Die Lage der Signale ist in δ (ppm) angegeben, als Bezugssubstanz diente Tetramethylsilan. Für dünnschichtchromatographische (DC.) Untersuchungen wurden neutrale Kieselgelplatten verwendet, mit Essigester als Laufmittel.

4-Aryl-1,1-dimethyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidinium-betaïne 14a-b und *N,N-Dimethyl-N'-aryl-formamidine 13a-b* – aus *N,N-Dimethyl-N'-dimethylamino-formamidin (7)* und den *Arylisocyanaten 12a-b*. Zu einer Lösung von 24,7 g (0,2 mol) Formamidin **7** in 300 ml abs. Petroläther wurden bei 0° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss 47,6 g (0,4 mol) Phenylisocyanat (**12a**) in 300 ml abs. Petroläther getropft. Nach beendeter Zugabe des Isocyanates wurde 20 Std. bei Zimmertemp. gerührt, das Aminimid **14a** abfiltriert und 2mal mit je 250 ml Äther gewaschen; 27 g (66%) analysenreines **14a** vom Smp. 174–176°. Aus dessen Filtrat wurden, nach Eindampfen und Zugabe von abs. Äther, weitere 6 g (15%) Aminimid **14a** erhalten. Eine Probe wurde aus abs. Aceton umkristallisiert, Smp. 179–181°. NMR.: 3,37 (s, 6H, (CH₃)₂N[⊖]) und ca. 7,5 (m, 5H, Phenylprotonen). IR.: 1720 und 1820 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$).

C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂	Ber. C 58,5	H 5,4	N 20,5	O 15,6%
(205,2)	Gef. „ 58,8	„ 5,4	„ 20,3	„ 15,2%

Das Filtrat von **14a** wurde bei Zimmertemp. im VRV.⁹⁾ eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Es resultierten 21,5 g (73%) *N,N-Dimethyl-N'-phenyl-formamidin (13a)* von Sdp. 137°/12 Torr (Lit. [1]: Sdp. 87–90°/0,2 Torr). NMR.: 2,95 (s, 6H, (CH₃)₂N—); ca. 7,1 (m, 5H, Phenylprotonen); 7,50 (s, 1H, HC—).

C ₉ H ₁₂ N ₂ (148,2)	Ber. C 72,9	H 8,2	N 18,9%	Gef. C 73,2	H 8,1	N 18,9%
---	-------------	-------	---------	-------------	-------	---------

Auf die gleiche Weise wurden aus 5,8 g (0,05 mol) Amidin **7** und 15,35 g (0,1 mol) *p*-Chlorphenylisocyanat (**12b**) 9,1 g (76%) Aminimid **14b**, vom Smp. 180–182° (aus Essigester) erhalten. NMR.: 3,38 (s, 6H, (CH₃)₂N[⊖]); 7,57 (s, 4H, Phenylprotonen).

C ₁₀ H ₁₀ Cl N ₃ O ₂	Ber. C 50,1	H 4,2	Cl 14,8	N 17,5%
(239,7)	Gef. „ 50,4	„ 4,2	„ 15,0	„ 17,3%

Aus dem Filtrat von **14b** resultierten 8,9 g (98%) analysenreines *N,N-Dimethyl-N'-(p-chlorphenyl)-formamidin 13b* vom Sdp. 84–85°/0,04 Torr (Lit. [1]: Sdp. 120–121°/0,5 Torr). NMR.: 2,95 (s, 6H, (CH₃)₂N—); ca. 7,1 (m, 4H, Phenylprotonen); 7,45 (s, 1H, HC—).

C ₉ H ₁₁ Cl N ₂	Ber. C 59,2	H 6,1	Cl 19,4	N 15,3%
(182,7)	Gef. „ 58,7	„ 5,8	„ 19,8	„ 15,4%

2,3-Dimethyl-N-phenyl-bicarbamid (15). 5,0 g (0,025 mol) Aminimid **14a** wurden 2 Std. auf 200° erhitzt und das hierbei gebildete zähe, ölige Pyrolyseprodukt in 30 ml Äther gelöst. Nach 14 Tagen bei –10° kristallisierten 2,0 g (41%) **15** vom Smp. 120–123° aus; nach Umkristallisation aus Essigsäure, Smp. 125–127° (Lit. [4]: Smp. 123–124°). NMR.: 3,2 (s, 6H, CH₃N—N—CH₃); ca. 7,5 (m, 5H, Phenylprotonen).

C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂	Ber. C 58,5	H 5,4	N 20,5	O 15,6%
(205,2)	Gef. „ 58,3	„ 5,4	„ 20,2	„ 15,5%

4-Aryl-1,1-dimethyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidiniumchlorid (16). Eine Suspension von 20,5 g (0,1 mol) Aminimid **14a** in 300 ml abs. Äther wurde bei 0° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, das gebildete Reaktionsprodukt anschliessend abfiltriert, mit viel abs. Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über P₂O₅ getrocknet; 22,5 g (93%) analysenreines **16**, Smp. 183–186°.

C ₁₀ H ₁₂ Cl N ₃ O ₂	Ber. C 49,7	H 5,0	Cl 14,7	N 17,4	O 13,2%
(241,7)	Gef. „ 50,1	„ 5,2	„ 14,5	„ 17,4	„ 13,0%

2-Methyl-N-phenyl-bicarbamid (17). 87,3 g (0,36 mol) Triazolidiniumchlorid **16** wurden in 1000 ml abs. Acetonitril 5 Std. unter Rückfluss gekocht, die Reaktionslösung anschliessend im

⁸⁾ Herrn *J. Haase* sei an dieser Stelle für die gewissenhafte und geschickte Durchführung des experimentellen Teils dieser Arbeit gedankt.

⁹⁾ Vakuumrotationsverdampfer.

VRV. auf die Hälfte ihres Volumens eingengt und auf -5° abgekühlt. Die nach 20 Std. ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert und mit Äther gewaschen; 47,1 g (68,5%) reines **17** vom Smp. 188–190°. Eine Probe wurde aus Essigester/Alkohol 1:1 umkristallisiert, Smp. 189–191° (Lit. [7]: Smp. 187°). NMR.: 3,20 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{N}-$); 7,6 (m, 6H, Phenylprotonen und $\text{HN}-$).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ Ber. C 56,5 H 4,7 N 22,0 O 16,7%
(191,2) Gef. „ 56,3 „ 4,9 „ 22,1 „ 16,5%

1-Dimethylamino-3-phenyl-harnstoff (20). a) Aus dem Aminimid **14a**: Zu einer aus 0,6 g (0,026 mol) Natrium und 20 ml Methanol frisch hergestellten Natriummethylatlösung wurden bei Zimmertemp. 5,1 g (0,025 mol) **14a** in 30 ml Methanol gegeben und die Reaktionslösung nach 2stdg. Kochen unter Rückfluss im VRV. eingedampft. Der Rückstand wurde mit 50 ml Wasser digeriert, die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und aus Benzin/Essigester 3:1 umkristallisiert; 1,7 g (28%) Harnstoff **20**, Smp. 106–108°.

b) Aus N,N-Dimethylhydrazin und Phenylisocyanat: Zu einer Lösung von 23,8 g (0,2 mol) Phenylisocyanat in 100 ml Hexan wurden bei 10° unter Feuchtigkeitsausschluss 12,0 g (0,2 mol) N,N-Dimethylhydrazin in 100 ml Hexan getropft. Nach beendeter Zugabe des Isocyanates wurde 1 Std. bei Zimmertemp. gerührt, die ausgefallenen Kristalle abfiltriert und mit Petroläther gewaschen: 33,2 g (93%) analysenreines **20** vom Smp. 106–108°. NMR.: 2,60 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$); 6,25 (breites s, 1H, $\text{HN}-$); ca. 7,2 (m, 5H, Phenylprotonen); 8,20 (breites s, 1H, $\text{HN}-\text{CO}$).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (179,2) Ber. C 60,3 H 7,3 N 23,4% Gef. C 60,2 H 7,3 N 23,4%

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 4-Aryl-1,1-dimethyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidiniumbetaine 14c-p. Zu einer Lösung von 5,8 g (0,05 mol) N,N-Dimethyl-N'-dimethylamino-formamidin (**7**) in 100 ml abs. Petroläther wurde bei 0° unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss 0,1 mol der Arylisocyanate **12c-p** in 150 ml abs. Petroläther getropft. Nach beendeter Isocyanatzugabe wurde 24 Std. bei Zimmertemp. gerührt, die rohen Aminimide **14c-p** abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert (vgl. Tab. 1). NMR.: 3,4 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^{\oplus}$); ca. 7,0–7,5 (Phenylprotonen).

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der 5,6-Bis(dimethylamino)dihydro-1,3-diaryl-s-triazin-2,4(1H,3H)-dione (22). Bei 0° wurde zu einer Lösung von 5,8 g (0,05 mol) Formamidin **7** in 100 ml abs. Petroläther unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss 0,1 mol der Arylisocyanate **14q-v** in 150 ml abs. Petroläther getropft. Nach beendeter Zugabe der Arylisocyanate wurde 24 Std. bei Zimmertemp. gerührt, die gebildeten Perhydro-s-triazindione **22** abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert (vgl. Tab. 2). NMR.: 2,6 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}$); 2,9–3,0 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}$); 5,4–5,5 (s, 1H, $\text{HC}-$); 7,2–7,5 (Phenylprotonen).

1,1,4-Trimethyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidinium-betain (24) und 6-(Dimethylamino)dihydro-1,3,5-trimethyl-s-triazin-2,4(1H,3H)-dion (25) - aus 7 und Methylisocyanat. Bei Zimmertemp. wurde zu 57,0 g (1 mol) Methylisocyanat in 200 ml abs. Petroläther unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluss eine Lösung von 58 g (0,5 mol) Formamidin **7** gegeben und 4 Tage unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde auf -10° abgekühlt, das ausgefallene kristalline Produkt abfiltriert und aus Essigester/Acetonitril 5:1 umkristallisiert, 19 g (26%) Aminimid **24**, Smp. 116–117°. NMR.: 3,17 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{N}-$); 3,35 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^{\oplus}$).

$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ (143,1) Ber. C 42,0 H 6,3 N 29,4% Gef. C 41,5 H 6,3 N 29,0%

Aus der Mutterlauge von **24** schieden sich nach 8 Tagen bei -10° 2 g (2%) analysenreines Perhydro-s-triazindion **25** vom Smp. 60–63° ab (Lit. [1]: Smp. 65–66°). NMR.: 2,37 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$); 3,00 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{N}-\text{C}-\text{NCH}_3$); 3,17 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{N}-$); 5,00 (s, 1H, $\text{HC}-$).

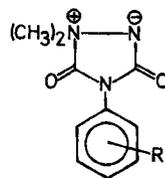
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ (200,2) Ber. C 47,9 H 8,1 N 28,0% Gef. C 47,7 H 8,0 N 27,8%

Das Filtrat von **24** wurde bei Normaldruck über eine Kolonne eingedampft und der verbliebene Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. Es resultierten 32,1 g (55%) nicht umgesetztes Formamidin **7** vom Sdp. 47–50°/18 Torr (Lit. [2]: Sdp. 140°/760 Torr). NMR.: 2,45 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}$); 2,83 (s, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{N}-$); 7,67 (s, 1H, $\text{HC}-$).

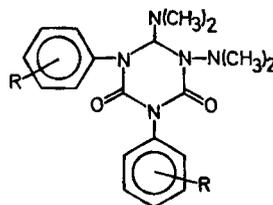
$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_3$ (115,2) Ber. C 52,2 H 11,4 N 36,5% Gef. C 52,5 H 11,8 N 36,8%

1-Methyl-3-(methylthio)-4-phenyl- Δ^2 -1,2,4-triazolin-5-thion (30). 3,45 g (0,03 mol) Amidin **7** und 8,1 g (0,06 mol) Phenylsenfö (26) wurden in 50 ml abs. Toluol 15 Std. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde die Reaktionslösung im VRV. eingedampft und der dunkelbraune,

Tabelle 1. 4-Aryl-1,1-dimethyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidinium-betaine 14



Nr.	R	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse: Ber. %/Gef. %					Smp.	Ausbeute %
			C	H	N	O (S)	Halogen		
a	H	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₂ (205,2)	58,5	5,4	20,5	15,6		179–181°	81
			58,8	5,4	20,3	15,2			
b	4-Cl	C ₁₀ H ₁₀ Cl N ₃ O ₂ (239,7)	50,1	4,2	17,5		14,8	180–182°	76
			50,4	4,2	17,3		15,0		
c	4-F	C ₁₀ H ₁₀ F N ₃ O ₂ (223,2)	53,8	4,5	18,8		8,5	156–158°	66
			53,4	4,8	18,4		8,4		
d	4-Br	C ₁₀ H ₁₀ Br N ₃ O ₂ (284,1)	42,3	3,5	14,8		28,1	177–179°	74
			41,9	3,4	14,7		28,5		
e	4-CH ₃	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₂ (219,2)	60,3	6,0	19,2	14,6		153–155°	47
			60,6	6,1	18,8	14,5			
f	4-OCH ₃	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ (235,2)	56,2	5,6	17,9			175–177°	64
			56,5	5,7	17,6				
g	3-OCH ₃	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ (235,2)	56,2	5,6	17,9			140–146°	24
			56,2	5,7	18,0				
h	3-SCH ₃	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ S (251,3)	52,6	5,2	16,7	(12,8)		145–148°	76
			52,9	5,3	16,6	(13,2)			
i	3-COOCH ₃	C ₁₂ H ₁₃ N ₃ O ₄ (263,3)	54,8	5,0	16,0	24,3		159–162°	65
			55,1	5,0	15,8	24,0			
j	3-Cl	C ₁₀ H ₁₀ Cl N ₃ O ₂ (239,7)	50,1	4,2	17,5	13,4	14,8	168–169°	33
			50,1	4,2	17,8	13,2	14,8		
k	3-CF ₃	C ₁₁ H ₁₀ F ₃ N ₃ O ₂ (273,2)	48,4	3,7	15,4		20,9	143–145°	50
			48,7	3,9	15,0		20,6		
l	2-OCH ₃	C ₁₁ H ₁₃ N ₃ O ₃ (235,2)	56,2	5,6	17,9	20,4		166–173°	20
			56,2	5,6	18,1	20,3			
m	3,4-Cl ₂	C ₁₀ H ₉ Cl ₂ N ₃ O ₂ (274,1)	43,8	3,3	15,3		25,9	163–165°	22
			44,2	3,5	15,1		26,3		
n	3-Cl-4-OCH ₃	C ₁₁ H ₁₂ Cl N ₃ O ₃ (269,7)	49,0	4,5	15,6		13,1	170–175°	25
			49,4	4,6	15,2		13,5		
o	3,5-(CH ₃) ₂	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₂ (233,3)	61,8	6,5	18,0	13,7		158–161°	32
			62,2	6,7	17,6	13,4			
p	3,5-(OCH ₃) ₂	C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₄ (265,3)	54,4	5,8	15,8			134–136°	54
			54,0	5,8	15,5				

Tabelle 2. 5,6-Bis(dimethylamino)dihydro-1,3-diaryls-triazin-2,4(1H,3H)-dione **22**


Nr.	R	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse: Ber. %/Gef. %					Smp.	Ausbeute %
			C	H	N	Cl	F		
a	3,5-(CF ₃) ₂	C ₂₃ H ₁₉ F ₁₂ N ₅ O ₂ (625,4)	44,3 44,7	3,1 3,2	11,2 11,1		36,5 36,7	117°	65
b	3,5-Cl ₂	C ₁₉ H ₁₉ Cl ₄ N ₅ O ₂ (491,2)	46,5 46,3	3,9 3,8	14,3 14,0	28,9 28,7		146-147°	49
c	2,5-Cl ₂	C ₁₉ H ₁₉ Cl ₄ N ₅ O ₂ (491,2)	46,5 46,3	3,9 3,7	14,3 14,1	28,9 29,3		157-158°	50
d	2,6-Cl ₂	C ₁₉ H ₁₉ Cl ₄ N ₅ O ₂ (491,2)	46,5 46,6	3,9 4,0	14,3 14,3	28,9 28,8		163-164°	14
e	2,4,6-Cl ₃	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₆ N ₅ O ₂ (560,1)	40,7 40,7	3,1 3,2	12,5 12,5	38,0 38,0		169-170°	42
f	3-CF ₃ -4-Cl	C ₂₁ H ₁₉ Cl ₂ F ₆ N ₅ O ₂ (558,3)	45,2 45,6	3,4 3,7	12,5 12,6	12,7 12,9	20,4 20,0	120-122°	47

krystalline Rückstand aus Essigester umkristallisiert: 3,4 g (48%) reines **30**, Smp. 146° (Lit. [9]: Smp. 145-146°). NMR.: 2,53 (s, 3H, CH₃S-); 3,84 (s, 3H, CH₃N-); ca. 7,5 (m, 5H, Phenylprotonen).

C₁₀H₁₁N₃S₂ Ber. C 50,6 H 4,7 N 17,7 S 27,0%
(237,3) Gef. „ 50,6 „ 4,8 „ 17,7 „ 27,1%

1-Methyl-3,5-bis(methylthio)-4-phenyl-1,2,4-triazolium-jodid (**31**). 8,3 g (0,035 mol) Triazolinthion **30** und 45,6 g (0,32 mol) Methyljodid wurden in 100 ml Essigester 30 Min. unter Rückfluss gekocht. Die beim Abkühlen auf 0° aus der Reaktionslösung abgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und aus Methanol umkristallisiert: 9,8 g (75%) **31**, Smp. 142-144°. NMR. (DMSO): 2,45 (s, 3H, CH₃S-C=N-); 2,70 (s, 3H, CH₃S-C=N[⊕]); 4,17 (s, 3H, CH₃N[⊕]-), 7,77 (s, 5H, Phenylprotonen).

C₁₁H₁₄JN₃S₂ Ber. C 34,8 H 3,7 J 33,5 N 11,1%
(379,3) Gef. „ 35,2 „ 3,8 „ 33,1 „ 11,0%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Seckinger, *Helv.* **56**, 776 (1973).
- [2] H. E. Winberg, US-Pat. **3**, 121, 084 (1964).
- [3] R. Kolb & G. Schwenker, *Tetrahedron Letters* **1972** 4699.
- [4] W. S. Wadsworth & W. D. Emmons, *J. org. Chemistry* **32**, 1279 (1967).
- [5] W. Lwowski, R. A. de Mauriac, R. A. Murray & L. Lünow, *Tetrahedron Letters* **1971** 425.
- [6] H. P. Benecke & J. H. Wikel, *Tetrahedron Letters* **1971** 3479.
- [7] S. Wawzonek & E. E. Paschke, *J. org. Chemistry* **36**, 1474 (1971).
- [8] U. Anthoni, C. Larsen & P. H. Nielsen, *Acta chem. scand.* **22** 309 (1968).
- [9] L. Löwe & M. Türgen, *Rev. faculté sci. univ. Istanbul* **14A** 227 (1949) (*Chem. Abstr.* **44**, 6416i (1950)).