

Synthesen von Heterocyclen mit substituierten Isothiocyanaten und Hydrazinen*

Von

Richard Neidlein und Wolf-Dieter Ober¹

Pharmazeutisch-Chemisches Institut, Universität (TH) Karlsruhe und
Pharmazeutisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg,
Bundesrepublik Deutschland

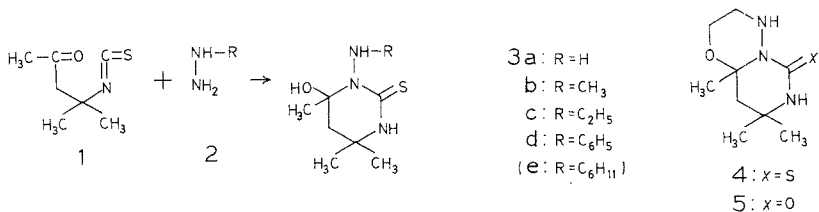
(Eingegangen am 22. März 1976)

Syntheses of Heterocycles from Substituted Isothiocyanates and Hydrazines

The syntheses of some heterocyclic compounds from β -isothiocyanato-ketones and substituted hydrazines are reported. The use of trimethylsilylisothiocyanate as HNCS-donor in various heterocyclic syntheses is described.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit Synthesen von Heterocyclen aus Heterokumulenen und verschiedenen anderen Reaktanten²⁻⁴. Die kürzlich erschienenen Publikationen von Zigeuner et al.⁵ veranlassen uns, nun über eigene, seit längerer Zeit vorliegende Ergebnisse zu berichten.

Mathes et al.⁶ erhielten aus β -Isothiocyanato-ketonen mit Aminen, Aminosäuren, Hydrazin am N-1 substituierte 3,4-Dihydro-2(1*H*)-pyrimidinthionderivate.

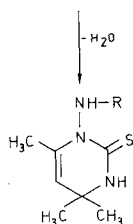


Wird in neutralem bis schwach saurem Medium 4-Isothiocyanato-4-methyl-2-pentanon (1) mit monosubstituierten Hydrazinen (2) erhitzt, so waren 1-Amino-6-hydroxy-3,4,5,6-tetrahydro-2(1*H*)-pyrimidinthion-

* Herrn Prof. Dr. M. Pailer zum 65. Geburtstag gewidmet.

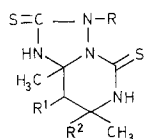
derivate (**3**) isoliert worden: β -Hydroxyäthyl-hydrazin führt unter katalytischer Wirkung von HCl zu **4**, dem Derivat eines kondensierten Ringsystems.

Das Fehlen einer Absorptionsbande im Bereich von 1600 bis 1800 cm^{-1} in den IR-Spektren von **3** bzw. **4** deutet darauf hin, daß weder eine Carbonylfunktion noch eine C=C-Doppelbindung im Molekül vorhanden ist.

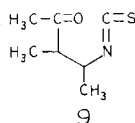


- 6 a:** R = H
b: R = CH₃
c: R = C₂H₅
d: R = C₆H₅
e: R = C₆H₁₁

Aus den Verbindungen **3** konnten durch azeotrope Destillation mit Benzol unter katalytischer Wirkung von Jod 1 Mol Wasser eliminiert werden (**6 a—e**); die H₂O-Abspaltung aus **3 a** gelang jedoch erst nach längerem Erhitzen unter Rückfluß mit Trimethylsilyl-chlorid. Bei unseren Versuchen zur Darstellung von **3 e** war sofort das dehydratisierte Derivat **5 e** entstanden.



- 7:** R¹ = H **8:** R¹ = CH₃
 R² = CH₃ R² = H
a: R = C₂H₅ R = C₆H₅
b: R = HOCH₂CH₂
c: R = C₆H₅CH₂CH₂
d: R = C₆H₁₁
e: R = C₆H₅
f: R = CH₃
g: R = H



In den ¹H-NMR-Spektren ist deutlich zu sehen, daß das olefinische Proton zu einem Quartett bei $\delta = 4,6$ ppm aufspaltet, infolge allylischer Kopplung mit der CH₃-Gruppe am C-6.

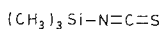
Wird **1** mit Äthyl-, 2-Hydroxyäthyl- und Phenyläthylhydrazin in stark saurer Lösung zur Reaktion gebracht, können perhydrierte [1,2,4]-Triazolo[2,3-*c*]pyrimidin-2,5-dithione **7 a–c** isoliert werden.

7 kann nur durch partielle Rückspaltung des eingesetzten Isothiocyanato-ketons unter Katalyse mit Säure in die Ausgangsverbindungen 4-Methyl-3-penten-2-on und HSCN entstanden sein. Um die in stark saurer Lösung auftretenden Nebenreaktionen zu vermeiden, wurden weitere Umsetzungen von **1** in schwach saurer Lösung unter Zusatz von Trimethylsilyl-isothiocyanat als HNCS-Donator durchgeführt und dabei **7 c, d, e** erhalten.

Wurde statt **1** das isomere 4-Isothiocyanato-3-methyl-2-pentanon (**9**) eingesetzt, erhielten wir 6,7,8,8a-Tetrahydro-7,8,8a-trimethyl-3-phenyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-*c*]pyrimidin-2,5(3*H*,1*H*)-dithion (**8**).

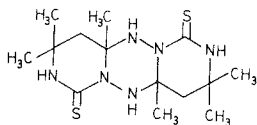
Bei der Reaktion von 4-Methyl-3-penten-2-on, N-Methylhydrazin, und NH_4SCN in stark salzsaurer Lösung, konnten nur geringe Mengen von 6,7,8,8a-Tetrahydro-3,7,7,8a-tetramethyl-[1,2,4]-triazolidino[2,3-*c*]pyrimidin-2,5-dithion (**7 f**) isoliert werden; diese geringe Ausbeute ist wahrscheinlich auf andere bereits in der Literatur^{3, 7} beschriebene Konkurrenzreaktionen zurückzuführen.

7 f sowie analoge Verbindungen konnten auch in anderer Weise erhalten werden, indem nämlich 1-Amino-3,4,5,6-tetrahydro-6-hydroxy-2(1*H*)-pyrimidinthion-derivate (**3 a, b, d**) mit Trimethylsilyl-isothiocyanat (**10**) in Essigester zur Reaktion gebracht worden sind.



10

Der Versuch, aus **3 a** mit Hilfe von Säure 1 Mol Wasser zu eliminieren, verlief nicht in der erwarteten Weise, sondern führte zu einem

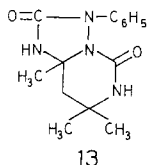


12

symmetrischen Produkt der Struktur **12**. Im IR-Spektrum fällt das Fehlen der erwarteten $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung bei 1676 cm^{-1} besonders auf.

Zigeuner et al.⁷ hatten festgestellt, daß sich durch Behandlung von

Pyrimidinthionen mit Wasserstoffperoxid in alkalischem Medium die Pyrimidinone isolieren lassen; auf diese Weise werden Oxoderivate solcher Heterocyclus erhalten, die auf anderem Wege nur sehr schwer oder überhaupt nicht zugänglich sind.



Die Umsetzung von **4** bzw. **7 e** mit Wasserstoffsuperoxid in alkalischer Lösung führte zu 7,8,9,9 a-Tetrahydro-8,8,9 a-trimethyl-2*H*,6*H*-pyrimidin[6,1—*b*][1,3,4]-oxadiazin-6-on (**5**) und 6,7,8,8 a-Tetrahydro-7,8,8-trimethyl-3-phenyl-[1,2,4]-triazolo[2,3—*c*]pyrimidin-2,5(3*H*,1*H*)-dion (**13**).

Über weitere Ergebnisse dieser Untersuchungen werden wir demnächst berichten.

Der BASF, Ludwigshafen/Rhein, dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie — Frankfurt/Main, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für die stete und besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. A. Hotzel und Herrn F. Beran für die Massenspektren, Herrn Dr. H. Seel und Herrn W. Schubert für die NMR-Spektren, der Bayer AG, Leverkusen, und der Höchst AG, Frankfurt/Main-Höchst, für die Bereitstellung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte der Substanzen wurden auf einem Heitzischmikroskop der Firma Reichert, Wien, bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die IR-Spektren wurden entweder mit dem Spektrophotometer 177 oder 325 von Perkin-Elmer, die ¹H-NMR-Spektren und ¹³C-NMR-Spektren (Frequenz 22,63 MHz) mit dem Gerät HX 90 E mit Fouriereinheit der Firma Bruker-Physik AG, Karlsruhe, aufgenommen, die Massenspektren mit dem doppeltfokussierenden Gerät MAT 311 der Firma Varian, Bremen. Alle Elementaranalysen wurden mit einem automatisch arbeitenden C,H,N-Mikro-analysator der Firma Heraeus, Hanau, angefertigt, der Schwefelgehalt der Verbindungen nach der Methode von Schöniger bestimmt.

1-Amino-3,4,5,6-tetrahydro-6-hydroxy-4,4,6-trimethyl-2(1*H*)-pyrimidin-thion (**3 a**)

0,64 g (20 mMol) Hydrazin wurden mit 3,14 g (20 mMol) 4-Isouthiocyanato-4-methyl-2-pentanone (**1**) in Essigester erhitzt; dann wurde ein-

geengt. Farbl., grobe Kristalle, Schmp. (aus Essigester/Pentan): 153—154° (Zers.), Gesamtausb. 3,1 g (82%).

IR (KBr): 3480 (OH), 3240 (NH), 1550 (CSNH), 1178 (C=S), 1080 (C—O).

NMR (CDCl₃): 2 CH₃/4 δ = 1,26 und 1,41; CH₃/6 δ = 1,61; CH₂/5 δ_A = 2,20 d δ_B = 2,04 (J_{AB} = 13,5 Hz) (J_{AX} = 1,46 Hz, X = NH/3)^a; OH δ = 3,59 NH₂ δ = 4,56; NH/3 δ = 6,64 b.

C₇H₁₅N₃OS. Ber. C 44,42, H 7,99, N 22,20, S 16,94.

Gef. C 44,62, H 8,08, N 22,10, S 17,34.

*3,4,5,6-Tetrahydro-6-hydroxy-4,4,6-trimethyl-1-methylamino-2(1H)-pyrimidin-
dithion (3 b; C₈H₁₇N₃OS*)*

0,92 g (20 mMol) N-Methyl-hydrazin ca. 3 ml H₂O wurden zu einer heftig gerührten Mischung von 3,14 g (20 mMol) 4-Isothiocyanato-4-methyl-2-pentanone (**1**), 30 ml Wasser und 0,1 ml konz. HCl getropft. Die Mischung wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt; die ausgefallene zähe, weiße Masse erstarrte über Nacht. Schmp. (aus Essigester) 168—170° (Zers.), Gesamtausb. 1,2 g (30% d. Th.).

IR (KBr): 3430 (OH), 3280 (NH), 1521 (CSNH), 1187 (C=S), 1087 (C—O).

NMR (CDCl₃): 2 CH₃/4 δ = 1,27 und 1,40; CH₃/6 δ = 1,62; CH₂/5 δ_A = 2,16, δ_B = 2,07 (J_{AB} = 15 Hz), NCH₃ δ = 2,76 d; OH δ = 3,62; NH δ = 5,30 q; NH/3 δ = 6,66.

¹³C-NMR (DMSO-d₆)¹⁰ C/2 177,9; C/6 84,14; C/4 49,59; C/5 47,96; NCH₃ 39,04; 3 CH₃ 29,87/28,57 und 28,05 ppm.

MS: M⁺ *m/e* 203 (31%); 185 (M⁺—H₂O, 20%); 156 (M⁺—H₂O—NCH₃, 44%); 141 (M⁺—H₂O—NCH₃—CH₃, 60%).

*1-Äthylamino-3,4,5,6-tetrahydro-6-hydroxy-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidin-
dithion (3 c; C₉H₁₉N₃OS*)*

Zu einer Lösung von 3,0 g (20 mMol) Äthylhydrazin-oxalat in 30 ml einer Mischung aus Äthanol und Essigester wurden 3,14 g (20 mMol) **1** getropft, einige Stdn. gerührt und dann stehengelassen. Nach 2 Tagen fiel ein farbl. krist. Niederschlag aus. Schmp. (aus Essigester) 135—137° (Zers.), Gesamtausb. 2,0 g (46% d. Th.).

IR (KBr): 3320 (OH), 3230 (NH), 1522 (CSNH), 1184 (C=S), 1082 (C—O).

*1-Phenylamino-4,4,6-trimethyl-6-hydroxy-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidin-
dithion (3 d; C₁₃H₁₉N₃OS*)*

2,16 g (20 mMol) N-Phenyl-hydrazin wurden mit 3,14 g (20 mMol) **1** analog **3 a** umgesetzt. Schmp. 142—144° (Zers.), Gesamtausb. 4,2 g (79% d. Th.).

IR (KBr): 3325 (OH), 3210 (NH), 1545 (CSNH), 1186 (C=S), 1086 (C—O).

* Die Analysen (CH, N) stimmten mit der erwarteten Bruttoformel überein.

7,8,9,9 a-Tetrahydro-8,8,9a-trimethyl-2H,6H-pyrimido[6,1-b][1,3,4]-oxadiazin-6-thion (4)

Eine Lösung von 1,52 g (20 mMol) 2-Hydroxyäthyl-hydrazin in 30 ml Äthanol wurde mit 0,5 ml verd. HCl und 3,14 g (20 mMol) **1** unter Rückfluß 2 Stdn. erhitzt. Schmp. (aus Essigester) 188°, Gesamtausb. 2,45 g (57% d. Th.).

IR (KBr): 3220, 3200 (NH), 1525 (CSNH), 1180 (C=S).

$C_9H_{17}N_3OS$. Ber. C 50,20, H 7,96, N 19,52.

Gef. C 50,25, H 8,05, N 19,55.

1-Amino-3,4-dihydro-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidinthion (6 a)

0,57 g (3 mMol) **3 a** wurden in einem Gemisch aus 10 ml Äther und Essigester gelöst und mit 1 ml Trimethylsilyl-chlorid 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wurde in 10 ml H_2O gelöst, mit 1 ml NH_3 versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten äther. Extrakte mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet, eingengt und mit Petroläther (PÄ) versetzt. Schmp. 118—120°, Gesamtausb. 0,38 g (74% d. Th.).

IR (KBr): 3270, 3180 (NH), 1676 (C=C), 1520 (CSNH), 1210 (C=S).

$C_7H_{13}N_3S$. Ber. C 49,09, H 7,65, N 24,53.

Gef. C 49,07, H 7,70, N 24,31.

3,4-Dihydro-4,4,6-trimethyl-1-methylamino-2(1H)-pyrimidinthion

(**6 b**; $C_8H_{15}N_3S^*$)

a) 0,61 g (3 mMol) **3 b** wurden in 20 ml Benzol zusammen mit 2 Körnchen Jod unter Rückfluß erhitzt. Nach 2 Stdn. wurde eingengt und der Rückstand aus Äther/PÄ umkristallisiert. Schmp. 128—129°, Gesamtausb. 0,4 g (72% d. Th.).

b) 0,2 g (1 mMol) **3 b** wurden in 5 ml Methanol gelöst und mit 1 ml konz. HCl versetzt; nach Zusatz von Wasser fielen nach einiger Zeit farbl. Kristalle aus. Schmp. 128—129°, Gesamtausb. 0,17 g (92% d. Th.).

IR (KBr): 3240, 3200 (NH), 1680 (C=C), 1515 (CSNH), 1210 (C=S).

NMR ($CDCl_3$): 2 $CH_3/4$ $\delta = 1,26$; $CH_3/6$ $\delta = 1,95$ d ($J = 1,17$ Hz); NCH_3 $\delta = 2,63$ d ($J = 5,87$ Hz); $CH/5$ $\delta = 4,65$ q ($J = 1,17$ Hz); NH $\delta = 5,78$ q; NH/3 $\delta = 6,42$.

1-Äthylamino-3,4-dihydro-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidinthion

(**6 c**; $C_9H_{17}N_3S^*$)

0,65 g (3 mMol) **3 c** wurden analog **6 b**, a), umgesetzt. Schmp. 86°, Gesamtausb. 0,3 g (50% d. Th.).

IR (KBr): 3230, 3190 (NH), 1674 (C=C), 1515 (CSNH), 1208 (C=S).

3,4-Dihydro-4,4,6-trimethyl-1-phenylamino-2(1H)-pyrimidinthion

(**6 d**; $C_{13}H_{17}N_3S^*$)

0,53 g (2 mMol) **3 d** wurden analog **5 b**, Methode a), umgesetzt. Schmp. (aus Äthanol) 170—172°, Gesamtausb. 0,4 g (81% d. Th.).

IR (KBr): 3260, 3200 (NH), 1695 (C=C), 1536 (CSNH), 1215 (C=S).

* Die Analysen (CH, N) stimmten mit der erwarteten Bruttoformel überein.

1-Cyclohexylamino-3,4-dihydro-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidinthion
(**6 e**; C₁₃H₂₃N₃S*)

Eine Lösung von 1 g (5 mMol) Cyclohexylhydrazin-oxalat in 20 ml verd. Äthanol wurde mit 0,7 g (5 mMol) **1** kurz erhitzt; nach dem Erkalten fiel ein farbl., krist. Niederschlag aus. Schmp. (aus Äthanol) 127°, Gesamtausb. 0,65 g (53% d. Th.).

IR (KBr): 3240, 3220 (NH), 1682 (C=C), 1523 (CSNH), 1205 (C=S).

NMR (CDCl₃): 2 CH₃/4 δ = 1,24 und 1,29; CH₃/6 δ = 1,94 d (J = 1,17 Hz); CH/5 δ = 4,63 q (J = 1,17 Hz); 2 NH δ = 5,49 und 6,88.

3-Äthyl-6,7,8,8a-tetrahydro-7,7,8 a-trimethyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dithion (**7 a**)

1,56 g (10 mMol) **1** wurden mit 5 ml konz. HCl in 30 ml Wasser gerührt; dann wurde mit einer Lösung von 1,5 g (10 mMol) Äthylhydrazin-oxalat in 10 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein krist. Niederschlag aus. Schmp. 181—183° (Zers.), Gesamtausb. 0,6 g (46% d. Th.).

IR (KBr): 3190, 3120 sh (NH); 1526, 1480 (CSNH); 1205, 1185 (C=S).

C₁₀H₁₈N₄S₂. Ber. C 46,48, H 7,02, N 21,68.

Gef. C 46,60, H 7,02, N 21,78.

6,7,8,8a-Tetrahydro-3-hydroxyäthyl-7,7,8a-trimethyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dithion (**7 b**)

3,12 g (20 mMol) **1** wurden in 30 ml Äthanol unter Zusatz von 5 ml HCl mit 1,52 g (20 mMol) 2-Hydroxyäthylhydrazin unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fiel eine kristalline Verbindung aus. Schmp. (aus Äthanol) 190—192° (Zers.), Gesamtausb. 1,8 g (65% d. Th.).

IR (KBr): 3160, 3120 (NH); 1526, 1470 (CSNH); 1208, 1175 (C=S).

C₁₀H₁₈N₄OS₂. Ber. C 43,77, H 6,61, N 20,42, S 23,37.

Gef. C 43,95, H 6,72, N 20,31, S 23,79.

6,7,8,8a-Tetrahydro-7,7,8a-trimethyl-3-(2-phenyläthyl)-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dithion (**7 c**; C₁₆H₂₂N₄S₂*)

Methode a):

1,56 g (10 mMol) **1** wurden mit 2,34 g (10 mMol) 2-Phenyläthylhydrazinsulfat in 30 ml Äthanol unter Rückfluß erhitzt; nach dem Erkalten fielen farbl. Kristalle aus. Gesamtausb. 0,5 g (30% d. Th.).

Methode b):

1,56 g (10 mMol) **1** wurden in 30 ml Essigester mit 1,31 g (10 mMol) Trimethylsilyl-isothiocyanat (**10**) gemischt; dann wurde mit einer Lösung von 2,34 g (10 mMol) 2-Phenyläthylhydrazin-sulfat in Äthanol unter Rückfluß erhitzt und eingengt. Schmp. (aus Äthanol) 190—192° (Zers.), Gesamtausb. 2,6 g (78% d. Th.).

IR (KBr): 3140 (NH); 1532, 1475 (CSNH); 1195, 1175 (C=S).

* Die Analysen (CH, N) stimmten mit der erwarteten Bruttoformel überein.

3-Cyclohexyl-6,7,8,8a-tetrahydro-7,7,8a-trimethyl-[1,2,4]-triazolopyrimidin-2,5(3H,1H)-dithiol (**7 d**; $C_{14}H_{24}N_4S_2^*$)

1,56 g (10 mMol) **1** 1,31 g (10 mMol) Trimethylsilyl-isothiocyanat (**10**) und 2,03 g (10 mMol) Cyclohexylhydrazin-oxalat wurden analog nach Methode b) umgesetzt. Schmp. 178—179° (Zers.), Gesamtausb. 1,9 g (60% d. Th.).

IR (KBr): 3150, 3130 (NH); 1530, 1480 (CSNH); 1200, 1180 (C=S).

6,7,8,8a-Tetrahydro-7,7,8a-trimethyl-3-phenyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dithion (**7 e**; $C_{14}H_{18}N_4S_2^*$)

1,56 g (10 mMol) **1** wurden mit 1,31 g (10 mMol) Trimethylsilyl-isothiocyanat (**10**) und 1,08 g (10 mMol) Phenylhydrazin nach Methode b) umgesetzt. Gesamtausb. 2,2 g (67% d. Th.).

Methode c):

Zu einer Lösung von 0,26 g (1 mMol) **3 d** in 10 ml Essigester wurden 0,13 g (1 mMol) Trimethylsilyl-isothiocyanat (**10**) gegeben. Bei gelindem Erwärmen fiel fast sofort ein kristalliner Niederschlag aus. Schmp. (aus Äthanol) 188° (Zers.), Gesamtausb. 0,25 g (82% d. Th.).

IR (KBr): 3165, 3100 (NH); 1525, 1470 (CSNH); 1190, 1175 (C=S).

6,7,8,8a-Tetrahydro-7,8,8a-trimethyl-3-phenyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dithion (**8**)

1,56 g (10 mMol) **9** wurden mit 1,31 g (10 mMol) **12** und 1,08 g (10 mMol) Phenylhydrazin nach Methode b) umgesetzt. Schmp. 165—167° (Zers.), Gesamtausb. 1,4 g (46% d. Th.).

IR (KBr): 3205, 3100 (NH); 1520, 1460 (CSNH); 1210, 1180 (C=S).

$C_{14}H_{18}N_4S_2$. Ber. C 54,87, H 5,92, N 18,28, S 20,93.

Gef. C 54,91, H 5,89, N 18,32, S 20,92.

6,7,8,8a-Tetrahydro-3,7,7,8a-tetramethyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dithion (**7 f**; $C_9H_{16}N_4S_2^*$)

Methode d):

4,9 g (50 mMol) 4-Methyl-3-penten-2-on (Mesityloxyd), 7,6 g (100 mMol) NH_4SCN und 2,3 g (50 mMol) N-Methylhydrazin wurden mit 50 ml Wasser + 5 ml HCl unter heftigem Rühren erhitzt; farbl. Kristalle. Schmp. (aus Essigester) 203—204° (Zers.), Ausb. 0,6 g (5% d. Th.).

Methode e):

0,4 g (2 mMol) (**3 b**) wurden in Essigester mit 0,26 g (2 mMol) Trimethylsilyl-isothiocyanat (**10**) erwärmt; nach kurzer Zeit fielen farbl. Kristalle aus. Schmp. 203—204° (Zers.), Gesamtausb. 0,15 g (63% d. Th.).

IR (KBr): 3240 (NH); 1512, 1462 (CSNH); 1200, 1172 (C=S).

NMR ($DMSO-d_6$): 2 $CH_3/7 \delta = 1,24$ und 1,27; $CH_3/8 a \delta = 1,41$; $CH_2/8 AB \delta_A = 2,23$, $\delta_B = 1,85$ ($J = 13,3$ Hz); $NCH_3 \delta = 3,57$; 2 NH $\delta = 9,43$.

MS: $M^+ m/e$ 244 (10%), 185 ($M^+ - HNCs$, 20%), 156 ($M^+ - HNCs - NCH_3$, 100%) 141 ($M^+ - HNCs - CH_3$, 95%).

$C_9H_{16}N_4S_2$ (244,37). Ber. C 44,23, H 6,60, N 22,93.

Gef. C 44,43, H 6,62, N 22,76.

* Die Analysen (CH, N) stimmten mit der erwarteten Bruttoformel überein.

6,7,8,8a-Tetrahydro-7,7,8a-trimethyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dithion (7 g; C₈H₁₄N₄S₂*)

0,57 g (3 mMol) **3 a** wurden in Essigester mit 0,39 g (3 mMol) Trimethylsilyl-isothiocyanat erwärmt; der erhaltene Niederschlag wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 171—172° (Zers.), Gesamtausb. 0,54 g (78% d. Th.).

IR (KBr): 3190, 3140 sh (NH); 1525, 1485 (CSNH); 1195, 1168 (C=S).

NMR (DMSO-*d*₆): 2 CH₃/7 δ = 1,27; CH₃/8 a δ = 1,48; CH₂/8 AB δ_A = 2,29, δ_B = 1,86 (*J* = 13,6 Hz); 3 NH δ = 9,38/9,71 und 10,28.

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): 2 C=S 178,11 und 179,61, C/8 a 78,22, C/8 42,82, C/7 49,98, CH₃ an C/8 a 29,54, 2 CH₃ an C/7 26,03 und 26,23 ppm.

MS: M⁺ *m/e* 230 (2%), 171 (M⁺—HNCS, 36%), 156 (M⁺—HNCS—NH, 100%).

C₈H₁₄N₄S₂ (230,36). Ber. C 41,71, H 6,13, N 24,32.

Gef. C 41,82, H 6,14, N 24,30.

3,4,4a,5,9,10,10a,11-Octahydro-3,3,4a,9,9,10a-hexamethyl-dipyrimido[1,6-b:1',6'-e][1,2,4,5]-tetrazin-1,7(2H,8H)-dithion (12)

1,89 (10 mMol) **3 a** wurden in 10 ml Methanol gelöst; nach Zusatz von 1 ml verd. HCl fiel ein feinkristallines Produkt aus, das nach dem Absaugen mit Äther gewaschen wurde. Schmp. über 350°, Gesamtausb. 1,6 g (93% d. Th.).

C₁₄H₂₆N₆S₂ (342,53). Ber. C 49,09, H 7,65, N 24,54.

Gef. C 49,07, H 7,74, N 24,31.

MS: M⁺ *m/e* 342.

7,8,9,9a-Tetrahydro-8,8,9a-trimethyl-2H,6H-pyrimido[6,1-b][1,3,4]-oxadiazin-6-on (5)

Zu einer Lösung von 1,1 g (5 mMol) **4** und 2 g KOH in 20 ml Äthanol wurden unter kräftigem Rühren 5 ml 30proz. H₂O₂ gegeben. Der nach dem Einengen ausgefallene Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Schmp. 143—145°, Gesamtausb. 0,6 g (60% d. Th.).

IR (KBr): 1650 (C=O).

C₉H₁₇N₃O₂. Ber. C 54,25, H 8,60, N 21,01.

Gef. C 54,21, H 8,45, N 20,99.

6,7,8,8a-Tetrahydro-7,8,8-trimethyl-3-phenyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dion (13)

1,53 g (5 mMol) **7,7,8 a-Trimethyl-3-phenyl-perhydro-1,2,4-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5-dithion** (**13 c**) wurden in 30 ml 10proz. Äthanol. KOH gelöst und mit 5 ml H₂O₂ (30proz.) versetzt; ausgefallenes K₂SO₄ wurde abfiltriert und die Lösung mit Essigsäure neutralisiert. Anschließend wurde mit CHCl₃ ausgeschüttelt, die vereinigten CHCl₃-Auszüge eingengt und der Rückstand aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Schmp. 208—210° (Zers.), Gesamtausb. 0,7 g (51% d. Th.).

IR (KBr): 1700, 1725 (C=O).

C₁₄H₁₈N₄O₂. Ber. C 61,30, H 6,61, N 20,42.

Gef. C 61,25, H 6,59, N 20,14.

* Die Analysen (CH, N) stimmen mit der erwarteten Bruttoformel überein.

Literatur

- ¹ Dissertation 1976, Universität Heidelberg.
- ² R. Neidlein, *Angew. Chem.* **76**, 500, 596 (1964); *Angew. Chem. internat. Ed.* **3**, 446 (1964); *Chem. Ber.* **97**, 3476 (1964).
- ³ H. G. Hege, Dissertation 1973, Universität (TH) Karlsruhe.
- ⁴ A. Hotzel, Dissertation 1974, Universität Heidelberg; R. Neidlein und H. G. Hege, *Synthesis* **1975**, 50; *Chemiker-Ztg.* **98**, 513 (1974).
- ⁵ G. Zigeuner, A. Fuchsgruber und F. Wede, *Mh. Chem.* **106**, 1495 (1975); G. Zigeuner, W. Galatik, W.-B. Lintschinger und F. Wede, l. c. **106**, 1219 (1975).
- ⁶ R. A. Mathes, F. D. Stewart und F. Swedish, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1452 (1948); R. A. Mathes und F. D. Stewart, l. c. **72**, 1879 (1950); R. A. Mathes, l. c. **75**, 1747 (1953).
- ⁷ W. H. Hill, *Brit. Pat.* 633353, 12. Dez. 1949 — Koppers und Co., Inc., *Chem. Abstr.* **44**, 5924 a (1950); Th. R. Robbins, *US-Pat.* 2 539 480, 30. Jan. 1951 — Koppers und Co., Inc., *Chem. Abstr.* **45**, 5726 e (1951); B. H. Chase und J. Walker, *J. Chem. Soc. [London]* **1955**, 4443.
- ⁸ G. Zigeuner, E. Fuchs, H. Brunetti und H. Sterk, *Mh. Chem.* **97**, 36 (1966); G. Zigeuner, A. Frank, H. Dujmovits und W. Adam, l. c. **101**, 1422 (1970).
- ⁹ D. W. Mathieson, *NMR for Organic Chemists*, S. 146. London: Academic Press, 1967; E. Breitmaier und W. Voelter, *¹³C-NMR-Spectroscopy*, S. 74, 141. Weinheim: Verlag Chemie, 1974.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. R. Neidlein
Pharmazeutisch-Chemisches Institut
Universität Heidelberg
Postfach 105760
D-6900 Heidelberg
Bundesrepublik Deutschland