

maten und Alkohole sprechen dafür, daß Dimethyl-cyclobutadien in den Formen (4a) und (4b) reagiert, die zweifach methylierte Doppelbindung in (4a) jedoch weniger additionsfreudig als die unsubstituierte ist^[***].

Eingegangen am 18. November 1968 [Z 907]

[*] Doz. Dr. G. Maier und Dipl.-Chem. U. Mende
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] Kleine Ringe, 6. Mitteilung. — 5. Mitteilung: G. Maier u. U. Mende, Angew. Chem. 80, 532 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 537 (1968).

[2] R. Criegee, W. Eberius u. H.-A. Brune, Chem. Ber. 101, 94 (1968).

[3] M. J. S. Dewar u. G. J. Gleicher, J. Amer. chem. Soc. 87, 3255 (1965).

[***] Anmerkung bei der Korrektur (8. Jan. 1969): Beim Belichten von Tetramethyl-cyclobuten-dicarbonsäureanhydrid [1] in einem organischen Glas (Äthanol, Isopentan, Äther) bei -196 °C tritt eine tiefgelbe Farbe auf, die beim Auftauen der Matrix sofort verschwindet. Als Reaktionsprodukte können nur das Addukt von Tetramethyl-cyclobutadien an Tetramethylcyclopentadienon und das Dime der Tetramethylcyclopentadienons [permethylierte Analoga zu (6) und (15)] isoliert werden. Diese Verbindungen können während der Photolyse noch nicht vorgelegen haben, denn sonst müßten — wie Kontrollversuche zeigten — auch deren Photoprodukte [z.B. Octamethyl-cyclooctatetraen oder permethyliertes Käfig-Diketon (16)] gefunden werden.

Damit ist gezeigt, daß Tetramethyl-cyclobutadien und Tetramethyl-cyclopentadienon, bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs in einem Glas eingefroren, als Monomere existenzfähig sind.

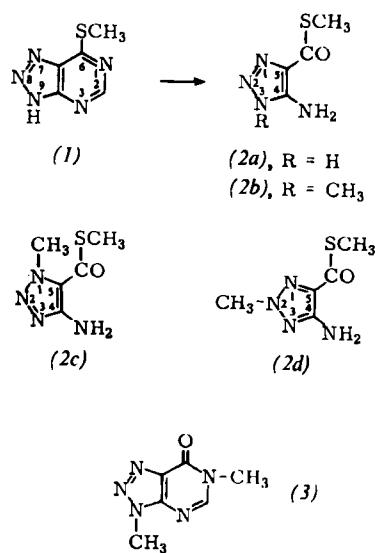
Hydrolyse von 6-Methylthio-8-azapurinen zu Thiolestern von 1,2,3-Triazolcarbonsäuren

Von A. Albert^[*]

6-Methylthio-8-azapurin (1) liefert beim viertelstündigen Kochen in 1N HCl fast quantitativ 4-Amino-1,2,3-triazol-5-carbonsäuremethylthioester (2a), $F_p = 201$ °C, der durch Abfiltrieren isoliert wurde.

Die 7-, 8- und 9-Methylderivate von (1)^[1] gehen analog in (2d), (2c) bzw. (2b) über ($F_p = 132$, 108 bzw. 215 °C). Die Verbindungen (2a)–(2d), die sich nur wenig in siedendem Wasser lösen, aber gut aus wenig Methanol umkristallisiert werden können, sind gegen Säuren beständig.

Die UV-Maxima der Thiolester liegen zwischen 287 und 312 nm ($\log \epsilon \approx 4.0$ in CH₃OH), die IR-Spektren (Kristalle)



zeigen zwei sehr starke Banden um 1640 (C=O) und 900 cm⁻¹ (=C—S). Im ¹H-NMR-Spektrum (in [D₆]-DMSO/D₂O) traten zwei Signale bei $\tau = 6.2$ (N—CH₃) und 7.7 (S—CH₃) auf (TMS als innerer Standard).

Für Thiolester von Heterocyclen gab es bis jetzt kaum Beispiele; in der Benzolreihe sind dagegen zahlreiche Vertreter bekannt, deren sehr starke IR-Banden im hier beobachteten Bereich liegen^[2]. Daß nicht die isomeren Thionester vorliegen, wird durch die Stabilität von (2a)–(2d) und die fehlende IR-Absorption zwischen 1000 und 1200 cm⁻¹ bewiesen^[3].

Mit wäßrigem Ammoniak (Röhren bei 20 °C und anschließendes Kochen unter Rückfluß) entstehen aus (2a)–(2d) unter Entwicklung von viel Methylthiol die Säureamide, die durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert wurden^[1b–1d]. Wäßriges Methylamin gibt die erstmals hergestellten N-Methylamide, z.B. die von (2d) und (2b) abgeleiteten Verbindungen ($F_p = 235$ bzw. 105 °C). 4-Amino-3-methyl-1,2,3-triazol-5-carbonsäure-N-methylamid [aus (2b)] liefert beim Erhitzen mit Formamid auf 225 °C 1,9-Dimethyl-6-oxo-dihydro-8-azapurin (3), $F_p = 207$ °C, $\lambda_{\text{max}} = 257$ nm ($\log \epsilon = 3.92$ in H₂O)^[4], das kaum mit 9-Methyl-6-oxo-dihydro-8-azapurin verunreinigt ist und durch Abfiltrieren isoliert wurde.

Die Thiolester können reduktiv zu 4-Amino-1,2,3-triazol-5-carbaldehyd und 4-Amino-5-aminomethyl-1,2,3-triazol (oder ihren kernmethylierten Derivaten) entschwefelt werden^[5].

Eingegangen am 5. November 1968 [Z 900]

[*] Prof. Dr. A. Albert

Department of Medical Chemistry,
John Curtin School of Medical Research,
Australian National University
Canberra (Australien)

[1] Herstellung der vier Ausgangsmaterialien a) R. Weiss, R. K. Robins u. C. W. Noell, J. org. Chemistry 25, 765 (1960); b) A. Albert u. K. Tratt, J. chem. Soc. (London) C 1968, 344; c) A. Albert, ibid. 2076; d) ibid., im Druck.

[2] R. A. Nyquist u. W. J. Potts, Spectrochim. Acta 15, 514 (1959).

[3] L. J. Bellamy in N. Kharasch: Organic Sulphur Compounds. Pergamon Press, Oxford 1961, Bd. 1, S. 55.

[4] Vgl. [1c]: 254 nm ($\log \epsilon = 3.98$) für 6-Hydroxy-9-methyl-8-azapurin.

[5] E. Mosettig, Org. Reactions 8, 229 (1954).

Mesoionische 3-Methylen-1,2,4-triazole^[**]

Von R. Grashey und Margit Baumann^[*]

Zahlreiche mesoionische Systeme^[1] enthalten exocyclic gebundene Heteroelemente. Wir berichten nunmehr über mesoionische 1,2,4-Triazolabkömmlinge (7) mit Kohlenstoff als exocyclicem Bindungspartner, die wir aus N²,N³-disubstituierten Amidrazonen und 3,3-Bis(methylthio)acrylnitril-Derivaten (5)^[2,3] erhielten.

Die klassische Synthese von Amidrazonen des Typs (3) (Methode B)^[4,5] aus Imidsäurechloriden und monosubstituierten Hydrazinen liefert bei Verwendung von Arylhydrazinen überwiegend die N¹,N³-disubstituierten Amidrazone (4). Vor der Umsetzung mit (5) müssen (3) und (4) voneinander getrennt werden. Arbeitet man dagegen mit Methylhydrazin in Acetonitrillösung, so dominiert die Bildung von (3) ($R^2 = \text{CH}_3$), so daß die Isolierung der Amidrazone unterbleiben kann.

Das bei der anschließenden Reaktion mit (5) resultierende Gemisch von (7) und wenig (8) läßt sich durch Kristallisation leicht trennen.

Ausschließlich zu N²,N³-disubstituierten Amidrazonen (3) gelangt man bei der Einwirkung primärer Amine auf Methylthio-hydrazoniumjodide (2) (Methode A). Auch hier wurden die Amidrazone vielfach nur *in situ* hergestellt.