

Alfred Dornow und Heinrich Paucksch

Synthesen stickstoffhaltiger Heterocyclen, XXXVII<sup>1)</sup>

## Reaktionen des 1.5-Bis-phenylthiocarbamoyl-thiocarbohydrazids, II<sup>2)</sup>

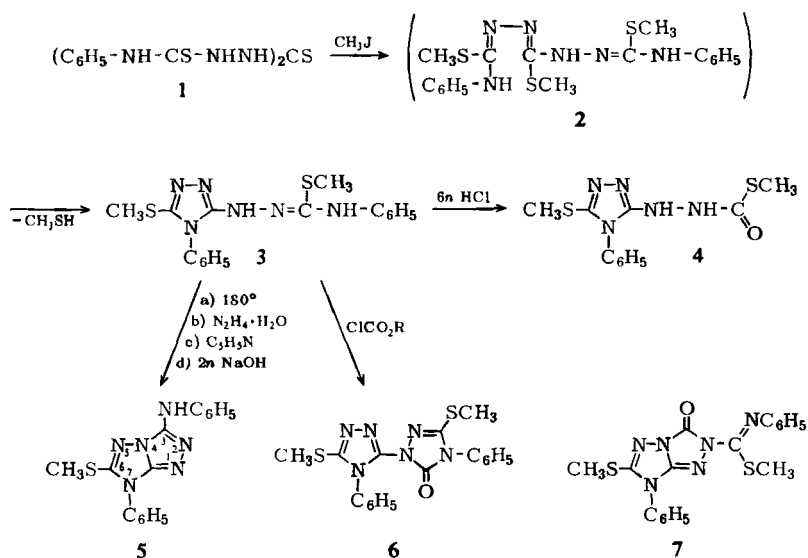
Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Eingegangen am 25. Juni 1965)

Bei der Methylierung des 1.5-Bis-phenylthiocarbamoyl-thiocarbohydrazids entsteht hauptsächlich 3-Methylmercapto-5-[*S*-methyl-4-phenyl-thiosemicarbazido]-4-phenyl-4-*H*-1.2.4-triazol (3). Mit Hydrazinhydrat, Pyridin, 2*n* NaOH oder beim Erhitzen auf 180° bildet sich daraus das *s*-Triazolo[4.3-*b*]-*s*-triazol 5. Umsetzung von 3 mit Chlorameisensäureester liefert das Triazol 6.

Die Methylierung des 1.5-Bis-phenylthiocarbamoyl-thiocarbohydrazids (1) mit CH<sub>3</sub>J in alkoholischer KOH führt vermutlich über das ringoffene Trimethylderivat 2 unter CH<sub>3</sub>SH-Abspaltung zum Triazol 3. Hieraus entsteht mit Acetanhydrid das Diacetylderivat, das sich mit Salzsäure wieder zu 3 verseifen läßt.

Bei der Einwirkung von siedender 6*n* HCl auf 3 wird die Anilinogruppe des Phenylthiosemicarbazidrestes hydrolytisch abgespalten (4). Andere Verbindungen konnten aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert werden.



1) XXXVI. Mitteil.: A. Dornow und H. Paucksch, Chem. Ber. 99, 81 (1966), vorstehend.

2) I. Mitteil. s. l. c.<sup>1)</sup>.

Beim Erhitzen von **3** bis zum Zersetzungspunkt entsteht durch Mercaptanabspaltung das *s*-Triazolo[4.3-*b*]-*s*-triazol (**5**). Diesen Ringschluß erreicht man auch durch Erhitzen von **3** in Hydrazinhydrat, Pyridin oder 2*n* NaOH.

Vertreter des *s*-Triazolo[4.3-*b*]-*s*-triazol-Systems sind erstmalig von Hoggarth<sup>3)</sup> und später von Gehlen und Röbisch<sup>4)</sup> aus 4.5-Diamino-1.2.4-triazolen und Säurechloriden dargestellt worden.

Mit Acetanhydrid erhält man aus **5** das Monoacetylderivat.

Durch Einwirkung von siedendem Chlorameisensäureester auf **3** entsteht unter HCl-Abspaltung das Triazolon **6**. Es wäre auch die Bildung des Isomeren **7** denkbar, die jedoch ausgeschlossen werden kann, da mit Hydrazin die Mercaptogruppe substituiert werden müßte<sup>5)</sup>.

Wir danken der Kali-Chemie AG und der Hochschulgemeinschaft der Technischen Hochschule Hannover für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Beschreibung der Versuche

1) 3-Methylmercapto-5-[*S*-methyl-4-phenyl-thiosemicarbazido]-4-phenyl-4*H*-1.2.4-triazol (**3**): Man suspendiert 30.0 g (80 mMol) **1** in 400 ccm Methanol und 20 ccm CH<sub>3</sub>J. Unter Rühren tropft man bei Raumtemp. 280 ccm 1*n* methanol. KOH zu und läßt 24 Stdn. stehen. **3** wird aus Methanol umkristallisiert, Ausb. 27.5 g (93%), Schmp. 185–186° (Zers.).

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (370.5) Ber. C 55.11 H 4.90 N 22.68 S 17.28  
Gef. C 55.42 H 5.05 N 22.74 S 17.01

2) Diacetylderivat von **3**: 2.0 g (5.4 mMol) **3** erhitzt man in Acetanhydrid 40 Min. auf 140°, versetzt mit wenig Methanol und destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand wird aus Essigsäure umkristallisiert. Ausb. 0.5 g (20%), Schmp. 243–244° (Zers.).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (454.6) Ber. C 55.50 H 4.88 N 14.12 S 14.12  
Gef. C 55.90 H 4.56 N 14.46 S 14.46

3) 3-Methylmercapto-5-[2-methylmercaptocarbonyl-hydrazino]-4-phenyl-4*H*-1.2.4-triazol (**4**): 3.25 g (8.8 mMol) **3** werden in 20 ccm 6*n* HCl 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel i. Vak. ab, löst in wenig Wasser und neutralisiert mit 2*n* NaOH. Dabei fallen zuerst schmierige Produkte und dann 0.6 g Ausgangssubstanz (**3**) aus. Aus der Mutterlauge kristallisiert **4** nach längerer Zeit aus. Ausb. gering, Schmp. 190° (Zers.) (Methanol).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>OS<sub>2</sub> (295.4) Ber. C 44.73 H 4.44 S 21.68 Gef. C 44.79 H 4.48 S 21.63

4) 3-Anilino-6-methylmercapto-7-phenyl-7*H*-*s*-triazolo[4.3-*b*]-*s*-triazol (**5**)

a) 1.55 g (4.2 mMol) **3** werden ohne Lösungsmittel 10 Min. im Ölbad auf 180–190° erhitzt. CH<sub>3</sub>SH entweicht, und eine glasige Masse bleibt zurück, aus der beim Erhitzen mit Methanol **5** auskristallisiert. Ausb. 0.65 g (48%), Schmp. 232° (Zers.) (Essigsäure).

b) 2.0 g (5.4 mMol) **3** werden mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 20 Min. auf 140° erhitzt. CH<sub>3</sub>SH entweicht, und **5** kristallisiert aus. Ausb. 1.75 g (100%), Schmp. 232° (Zers.).

<sup>3)</sup> E. Hoggarth, J. chem. Soc. [London] 1950, 615.

<sup>4)</sup> H. Gehlen und G. Röbisch, Liebigs Ann. Chem. 660, 148 (1962).

<sup>5)</sup> Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 904, 905, 912, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955, und Bd. VIII, S. 185, 191, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1952.

c) 3.0 g (8.2 mMol) **3** werden in 14 ccm *Pyridin* 12 Stdn. auf 120–130° erhitzt. CH<sub>3</sub>SH entweicht. Man destilliert das Pyridin ab und kristallisiert aus Methanol um. Ausb. 2.4 g (92%), Schmp. 232° (Zers.).

d) 2.0 g (5.4 mMol) **3** werden in 20 ccm 2*n* NaOH 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. CH<sub>3</sub>SH entweicht und **5** kristallisiert aus. Ausb. 1.75 g (100%), Schmp. 232° (Zers.).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>S (322.4) Ber. C 59.60 H 4.37 N 26.05 Gef. C 59.67 H 4.55 N 26.16

5) *Acetylderivat von 5*: 0.45 g (1.4 mMol) **5** läßt man mit etwas *Acetanhydrid* etwa 10 Min. bei 140° sieden. Anschließend wird das überschüss. Ac<sub>2</sub>O mit Wasser zersetzt. Es fällt ein braunes Öl aus, das nach kurzer Zeit kristallisiert. Ausb. 0.45 g (88%), Schmp. 196° (Methanol).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>OS (364.4) Ber. C 59.35 H 4.43 N 23.06 Gef. C 59.27 H 4.44 N 23.03

6) *3-Methylmercapto-4-phenyl-1-[3-methylmercapto-4-phenyl-4H-1.2.4-triazolyl-(5)]-1H-1.2.4-triazolon-(5)* (**6**): 2.5 g (6.75 mMol) **3** werden in 10 ccm Essigsäure mit 5 ccm *Chlorameisensäure-äthylester* unter Rückfluß erhitzt. Nach 1.5 Stdn. destilliert man den überschüss. Ester mit der Essigsäure ab und erwärmt den Rückstand mit Wasser. Es fällt eine schmierige Masse aus, die beim Abkühlen kristallisiert. Beim Lösen in Methanol bleibt **6** zurück. Ausb. 1.2 g (45%), Schmp. 221–222° (Essigsäure/Wasser).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>OS<sub>2</sub> (396.5) Ber. C 54.53 H 4.07 N 21.20 S 16.14

Gef. C 54.50 H 4.21 N 21.30 S 16.05

[291/65]