

# CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

100. Jahrg. Nr. 11

S. 3467—3828

*Tadashi Sasaki und Katsumaro Minamoto*

Chemie des 1.2.4-Triazins, VII<sup>1)</sup>

## Synthesen von kondensierten 1.2.4-Triazinen, 1

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Fakultät der Universität Nagoya, Japan

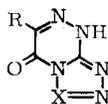
(Eingegangen am 2. Mai 1967)



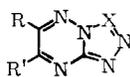
Ausgehend von den 3.5-Bis-methylmercapto-1.2.4-triazinen **1** werden die 3-Oxo-5-hydrazino-2.3-dihydro-triazine **4** hergestellt. Deren Umsetzung mit NaNO<sub>2</sub>, Ameisen- bzw. Essigsäure oder CS<sub>2</sub> führt zu Tetrazolotriazinen **5** bzw. Triazolotriazinen **6**, **7**.



*Dornow et al.*<sup>2-6)</sup> synthetisierten mehrere cyclokondensierte 1.2.4-Triazine vom Typ **A** und **B**, worin die stickstoffhaltigen 5-gliedrigen Heterocyclen an die 3.4- bzw.

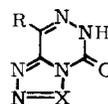


**A**



**B**

R = H, Alkyl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
R' = Alkyl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, OH  
X = N, CH, C-OH, C-SH



**C**

2.3-Stellung des 1.2.4-Triazinrings angelagert sind. Die dafür als Ausgangsverbindungen eingesetzten 3-Mercapto- oder 3-Methylmercapto-1.2.4-triazine sind verhältnismäßig leicht zugänglich. In der vorliegenden Mitteilung werden einige in 4.5-Stellung anellierte 1.2.4-Triazinone vom Typ **C** dargestellt.

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: Tetrahedron [London], im Druck.

<sup>2)</sup> A. Dornow, H. Menzel und P. Marx, Chem. Ber. **97**, 2173 (1964).

<sup>3)</sup> A. Dornow, W. Abele und H. Menzel, Chem. Ber. **97**, 2179 (1964).

<sup>4)</sup> A. Dornow, H. Menzel und P. Marx, Chem. Ber. **97**, 2185 (1964).

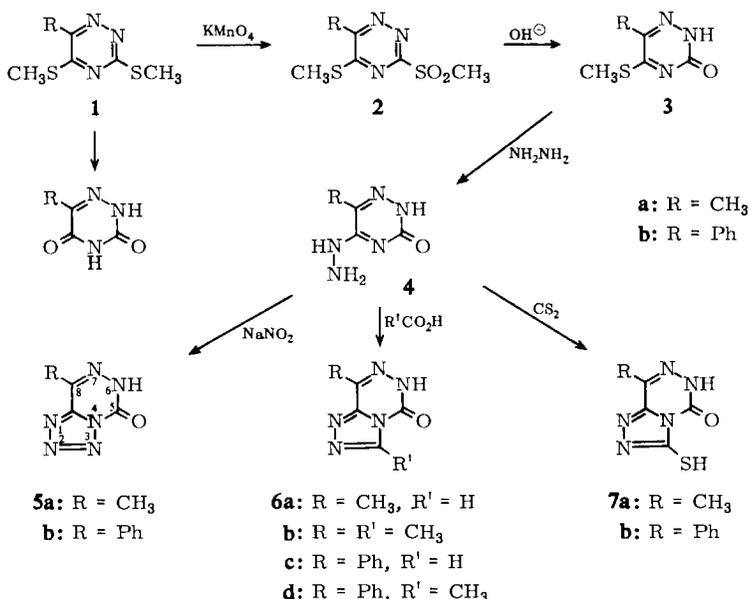
<sup>5)</sup> A. Dornow und P. Marx, Chem. Ber. **97**, 2640 (1964).

<sup>6)</sup> A. Dornow, H. Pietsch und P. Marx, Chem. Ber. **97**, 2647 (1964).

Bei milder Einwirkung von einem Moläquivalent Kaliumpermanganat wird im 3,5-Bis-methylmercapto-6-methyl-1,2,4-triazin (**1a**)<sup>7)</sup> nur die 3-Methylmercapto-gruppe oxydiert. Alkalische Hydrolyse des gebildeten 3-Methansulfonyl-Derivats **2a** führt zum 3-Keton **3a**. Bei der analogen Oxydation von **1b** entstand direkt das Verseifungsprodukt **3b**.

Oxydierte man **1** mit 30proz. Wasserstoffperoxid in Eisessig, so entstanden immer die 5-substituierten 6-Aza-uracile<sup>8,9)</sup>, obwohl nur die zur Oxydation einer Methylmercapto- zur Sulfoxid- oder Sulfonylgruppe notwendige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Menge eingesetzt wurde.

Durch Umsetzung von **3a** und **3b** mit Hydrazinhydrat erhält man mit 80 bzw. 94% Ausbeute die 5-Hydrazino-triazinone **4a** und **4b**. Die neuen 3-Oxo-Verbindungen **3** und **4** sind durch Carbonyl-Valenzschwingungen bei 1658–1735/cm charakterisiert. Die zugehörigen 5-Oxo-Isomeren<sup>6,7)</sup> absorbieren bei 1612–1670/cm.



Diazotierung von **4a,b** ergab die gesuchten 8-substituierten 5-Oxo-5,6-dihydro-tetrazolo[1,5-d]-as-triazine **5**, deren IR-Spektren (in KBr) keine Azido-Absorption um 2100/cm zeigten. Aus **4a,b** und Ameisensäure entstanden die 8-substituierten Triazolo-triazine **6a** und **c**, mit Essigsäure die 3-Methyl-Analogen **6b** und **d**. Mit Schwefelkohlenstoff in Pyridin wurden die 3-Mercapto-triazolo-triazine **7a,b** erhalten. Auch bei den Bicyclen **5–7** treten die Carbonyl-Valenzschwingungen bei erhöhter Frequenz, zwischen 1700 und 1750/cm, auf.

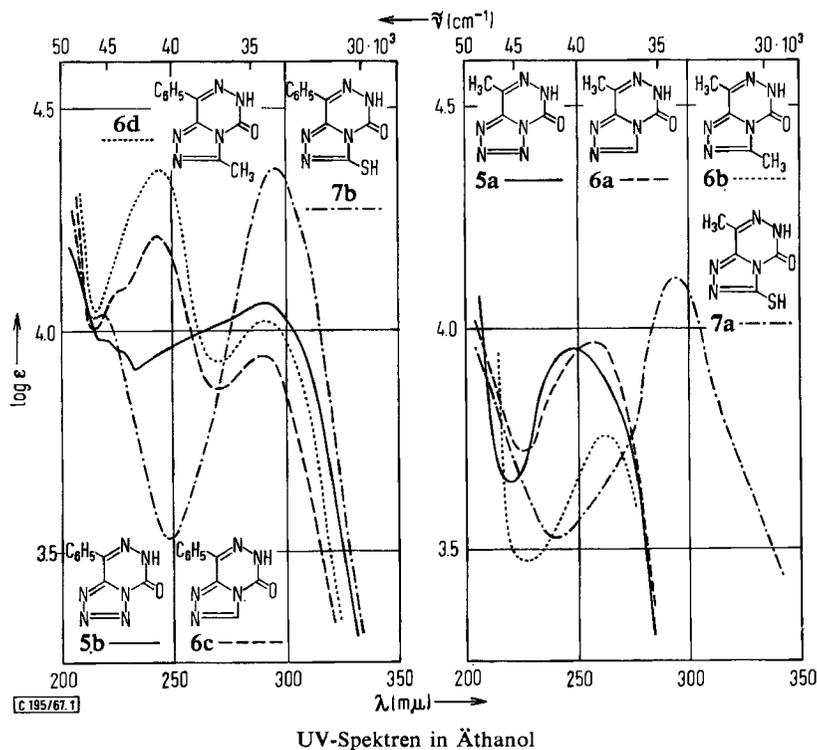
Die UV-Absorptionen der bicyclischen 1,2,4-Triazinone sind in der Abbild. angegeben. Die 8-Methyl-Verbindungen zeigen strukturell übereinstimmende Spektren,

7) D. Liebermann und R. Jaquier, Bull. Soc. chim. France **28**, 388 (1961).

8) J. Gut, Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 1588 (1958).

9) J. Gut und M. Prystas, Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 2986 (1959).

während unter den 8-Phenyl-Verbindungen das Tetrazolo-Analoge **5b** eine anomale Kurve zeigt. Diese Abweichung könnte auf der Existenz eines Tetrazolo-Imidazid-Gleichgewichtes beruhen. Die geringe Löslichkeit von **5b** in neutralen Medien erschwerte eine IR-spektroskopische Bestätigung.



### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit einem Jasco Modell IR-S Spektrophotometer an Kaliumbromid-Preßlingen, die UV-Spektren in Äthanol mit einem Hitachi Modell EPS-2 Spektrophotometer aufgenommen.

**3,5-Bis-methylmercapto-6-phenyl-1.2.4-triazin (1b):** 3.7 g **3,5-Dimercapto-6-phenyl-1.2.4-triazin**<sup>7)</sup> wurden in einer Lösung von 1.4 g **Natriumhydroxid** in 20 ccm Wasser gelöst, mit 4.8 g **Methyljodid** versetzt und 10 Min. kräftig geschüttelt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet. Aus Methanol/Chloroform 3.0 g, blaßgelbe Prismen, Schmp. 140–142°.

$C_{11}H_{11}N_3S_2$  (249.3) Ber. C 52.65 H 4.34 N 16.66 Gef. C 52.98 H 4.45 N 16.85

**5-Methylmercapto-3-methansulfonyl-6-methyl-1.2.4-triazin (2a):** Einer Lösung von 5 g **1a**<sup>7)</sup> in 50 ccm Eisessig tropfte man bei 5–8° unter gutem Rühren eine Lösung von 7 g **Kaliumpermanganat** in 250 ccm Wasser zu. Danach wurde auf 0° gekühlt, filtriert, mit Wasser gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert: Farblose derbe Prismen, Schmp. 157–158°, Ausb. 53%. IR:  $\nu_{C-H}$  2990;  $\nu_{C-S}$  1435;  $\nu_{S=O}$  1317/cm. UV:  $\lambda_{max}$  263 m $\mu$  ( $\epsilon = 8800$ ).

$C_6H_9N_3O_2S_2$  (219.2) Ber. C 32.86 H 4.14 N 19.16 Gef. C 32.50 H 4.05 N 18.89

**5-Methylmercapto-3-oxo-6-methyl-2,3-dihydro-1,2,4-triazin (3a):** 6.8 g **2a** wurden mit 38 ccm 1 n NaOH gut verrieben, filtriert und mit Essigsäure neutralisiert. Der Niederschlag ergab aus Methanol 2.7 g (71%) Nadeln vom Schmp. 230–232° (1.6 g Ausgangsprodukt wurden zurückgewonnen). IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3100;  $\nu_{\text{C=O}}$  1658/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  290 m $\mu$  ( $\epsilon = 9300$ ).

$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{OS}$  (157.2) Ber. C 38.22 H 4.49 N 26.74 Gef. C 38.08 H 4.49 N 26.59

**5-Methylmercapto-3-oxo-6-phenyl-2,3-dihydro-1,2,4-triazin (3b):** 5.2 g **1b** in 157 ccm Eisessig versetzt man portionsweise mit einer Suspension von 2.6 g Kaliumpermanganat in 96 ccm Eisessig, wobei die Innentemp. durch die Reaktionswärme zwischen 25 und 30° gehalten wurde. Nach anschließendem 5stdg. Rühren wurde über Nacht stehengelassen. Zu der entfärbten Reaktionslösung gab man 1300 ccm Wasser. Die abgeschiedenen Kristalle lieferten aus Methanol farblose Nadeln vom Schmp. 225–226°, Ausb. 3.1 g (67%). IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3100;  $\nu_{\text{C=O}}$  1700/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  299 m $\mu$  ( $\epsilon = 8900$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}$  (219.2) Ber. C 54.79 H 4.14 N 19.17 Gef. C 55.25 H 4.29 N 19.67

**3-Oxo-5-hydrazino-6-methyl-2,3-dihydro-1,2,4-triazin (4a):** Eine Lösung von 2.5 g **3a** in 22 ccm Äthanol wurde mit 3.3 ccm 80proz. Hydrazinhydrat 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung wurde abfiltriert; aus Methanol 1.8 g (80%) blaßgelbe Nadeln, Schmp. über 290°. IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3190;  $\nu_{\text{C=O}}$  1708;  $\delta_{\text{N-H}}$  1640/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  228, 293 m $\mu$  ( $\epsilon = 8800$ , 5700).

$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_5\text{O}$  (141.1) Ber. C 34.04 H 5.00 N 49.63 Gef. C 34.17 H 5.09 N 49.70

**3-Oxo-5-hydrazino-6-phenyl-2,3-dihydro-1,2,4-triazin (4b):** Eine Lösung von 5.5 g **3b** in 112 ccm Äthanol wurde mit 10 ccm Hydrazinhydrat 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann über Nacht im Eisessig stehengelassen. Nach Absaugen erhielt man aus Methanol 4.8 g (94%) blaßgelbes Pulver, Schmp. über 290°. IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3280;  $\nu_{\text{C=O}}$  1735;  $\delta_{\text{N-H}}$  1656/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  250, 300 m $\mu$  ( $\epsilon = 11500$ , 6800 Inflektion).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_5\text{O}$  (203.2) Ber. C 53.20 H 4.47 N 34.46 Gef. C 53.11 H 4.46 N 34.04

**5-Oxo-8-methyl-5,6-dihydro-tetrazolo[1,5-d]-as-triazin (5a):** Zu 0.6 g **4a** in 6 ccm Äthanol und 2 ccm 10proz. Salzsäure ließ man bei 3–6° 0.3 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser tropfen, rührte anschließend noch 1 Stde. bei Raumtemp. und engte dann i. Vak. ein. Die abgetrennten Kristalle wurden mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Chloroform 0.3 g (46%) blaßgelbe Nadelchen, Schmp. 143–145°. IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3300;  $\nu_{\text{C=O}}$  1750/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  245 m $\mu$  ( $\epsilon = 8800$ ).

$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6\text{O}$  (152.1) Ber. C 31.58 H 2.65 N 55.25 Gef. C 31.82 H 2.54 N 55.47

**5-Oxo-8-phenyl-5,6-dihydro-tetrazolo[1,5-d]-as-triazin (5b):** 1.0 g **4b** in 6 ccm Äthanol und 30 ccm Eisessig wurden tropfenweise mit 0.37 g Natriumnitrit in 2 ccm Wasser bei 0° versetzt. Dann wurden die Lösungsmittel i. Vak. unterhalb 45° abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus Methanol umkristallisiert: 0.7 g (71%) glänzende Prismen, Schmp. 218–219°. IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3100–3290;  $\nu_{\text{C=O}}$  1740/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  288 m $\mu$  ( $\epsilon = 10800$ ).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_6\text{O}$  (214.2) Ber. C 50.46 H 2.82 N 39.24 Gef. C 50.53 H 2.96 N 39.54

**5-Oxo-8-methyl-5,6-dihydro-s-triazolo[4,3-d]-as-triazin (6a):** Eine Mischung von 0.5 g **4a** und 5 ccm 90proz. Ameisensäure wurde 2 Stdn. zum Sieden erhitzt und dann i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde nach Digerieren mit verd. Natriumcarbonatlösung mit Essigsäure neutralisiert, der Kristallbrei abfiltriert und mit Wasser gewaschen; aus Methanol 0.28 g (52%) blaßgelbe Schuppen, Schmp. 186–188°. IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3150;  $\nu_{\text{C=O}}$  1736/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  264 m $\mu$  ( $\epsilon = 8800$ ).

NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\text{CH}_3$   $\tau = 7.65$  (s), =CH– 0.55 (s), NH –2.73 (s).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$  (151.2) Ber. C 39.73 H 3.30 N 46.34 Gef. C 39.82 H 3.10 N 46.59

*5-Oxo-8-phenyl-5,6-dihydro-s-triazolo[4,3-d]-as-triazin (6c)*: Aus 0.5 g **4b** und 5 ccm 90proz. Ameisensäure wie vorstehend. Ausb. 0.4 g (76%) farblose Prismen, Schmp. 271–272° (aus Methanol). IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3170–3240;  $\nu_{\text{C=O}}$  1710/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  288 m $\mu$  ( $\epsilon = 8700$ ).

NMR (DMSO- $d_6$ ): Phenyl  $\tau = 2.0$ –2.5 (m), =CH– 0.89 (s).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_5\text{O}$  (213.2) Ber. C 56.34 H 3.31 N 32.85 Gef. C 56.44 H 3.32 N 32.41

*5-Oxo-3,8-dimethyl-5,6-dihydro-s-triazolo[4,3-d]-as-triazin (6b)*: 0.5 g **4a** und 5 ccm Essigsäure wurden bei 140–150° ca. 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wurde abgesaugt; aus Methanol (mehrmals) 0.1 g (18%) farbloses Pulver, Schmp. 226–228°. IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3120;  $\nu_{\text{C=O}}$  1715, 1685/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  262 m $\mu$  ( $\epsilon = 5600$ ).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_5\text{O}$  (165.2) Ber. C 43.63 H 4.27 N 42.41 Gef. C 43.21 H 4.05 N 42.86

*5-Oxo-3-methyl-8-phenyl-5,6-dihydro-s-triazolo[4,3-d]-as-triazin (6d)*: Wie vorstehend aus 0.5 g **4b** und 5 ccm Essigsäure. Ausb. 0.3 g (54%) farblose Nadelchen, die oberhalb 260° langsam sublimierten. IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3260;  $\nu_{\text{C=O}}$  1744, 1710/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  241, 290 m $\mu$  ( $\epsilon = 22800, 10600$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}$  (227.2) Ber. C 58.14 H 3.99 N 30.82 Gef. C 57.70 H 3.73 N 31.18

*3-Mercapto-5-oxo-8-methyl-5,6-dihydro-s-triazolo[4,3-d]-as-triazin (7a)*: 0.7 g **4a** in 20 ccm Pyridin wurden mit 4 ccm Schwefelkohlenstoff 3 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß gerührt, wobei sich **4a** in einer Stde. unter Schwefelwasserstoffentwicklung löste. Man ließ anschließend 14 Stdn. bei Raumtemp. stehen und erwärmte dann auf dem Wasserbad, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Nach Einengen i. Vak. und wiederholtem Umkristallisieren aus Aceton blaßgelbe Nadeln, Schmp. 246–248°, Ausb. 0.45 g (50%). IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3130;  $\nu_{\text{C=O}}$  1710/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  292 m $\mu$  ( $\epsilon = 12700$ ).

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{OS}$  (183.2) Ber. C 32.79 H 2.75 N 38.25 Gef. C 32.53 H 2.58 N 38.41

*3-Mercapto-5-oxo-8-phenyl-5,6-dihydro-s-triazolo[4,3-d]-as-triazin (7b)*: 0.5 g **4b** in 15 ccm Pyridin und 5 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 5 Stdn. auf 50° erhitzt. Nach Vakuumeindampfen und fraktionierter Kristallisation aus Methanol 0.1 g (17%) blaßgelbes Pulver mit Schmp. 271–272°. IR:  $\nu_{\text{N-H}}$  3250–3080;  $\nu_{\text{C=O}}$  1725/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  217, 295 m $\mu$  ( $\epsilon = 10800, 22500$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_5\text{OS}$  (245.3) Ber. C 49.98 H 2.88 N 28.56 Gef. C 49.43 H 3.02 N 29.00

[195/67]