

Jenő Körösi und Piroska Berencsi

Über Lactame und cyclische Peptide, V¹⁾

Bedeutung und Ausdehnbarkeit der Delépinischen Synthese substituierter Thioharnstoffe, I

Umsetzung von Lactimäthern mit Dithiocarbazinsäureestern. Herstellung von 3-Mercapto-4.5-alkylen-1.2.4-triazolen

Aus dem Forschungslaboratorium der Vereinigten Heil- und Nahrungsmittelwerke Budapest, Ungarn

(Eingegangen am 18. Dezember 1967)

Die *O*-Methyl-lactime **1**–**3** bilden mit den Dithiocarbazinsäureestern **4a**, **b** unter Abspaltung von Methanol die Amidrazone (*N*2-[2-Aza-cycloalken-(1)-yl]-dithiocarbazinsäureester) **5**–**8**. Diese cyclisieren beim Erwärmen in Lösungsmitteln oder beim Schmelzen zu den 3-Mercapto-4.5-alkylen-1.2.4-triazolen **9**–**11**, welche erwartungsgemäß in der tautomeren Triazolinthion-Form vorliegen. Der Ringschluß ist ein neues Beispiel für die Anwendbarkeit der Delépinischen Synthese substituierter Thioharnstoffe. Zugleich werden einfache Verfahren für die Herstellung von *O*-Methyl-lactimen und Dithiocarbazinsäureestern beschrieben.

Aus Lactamen mittels Dimethylsulfat leicht zugängliche Lactimäther, davon besonders das *O*-Methyl- ϵ -caprolactim (**1b**)²⁻⁴⁾, wurden zu vielen Reaktionen verwendet²⁻⁷⁾. Petersen und Tietze⁶⁾ setzten Lactimäther mit Carbonsäurehydraziden zu 1.2.4-Triazolen mit einem in 4.5-Stellung angegliederten Ring um. Im Falle von Hydrazinmonocarbonsäureestern entstanden 3-Hydroxy-triazole. Wir haben die Lactimäther mit Dithiocarbazinsäureestern umgesetzt, wobei über die entsprechenden Amidrazone (**B**) schließlich 3-Mercapto-1.2.4-triazol-Derivate (**A**) entstanden. Der Ringschluß ist ein neues Beispiel für die Delépinische Synthese substituierter Thioharnstoffe⁸⁾.

1) IV. Mittel.: Z. Csürös, Gy. Bertalan, J. Nagy und J. Körösi, Z. ung. Chem. **21**, 551 (1966), C. A. **66**, 5451 (1967).

2) P. Schlack, Amer. Pat. 2 356 622, C. A. **39**, 1420 (1945).

3) R. E. Benson und Th. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2115 (1948).

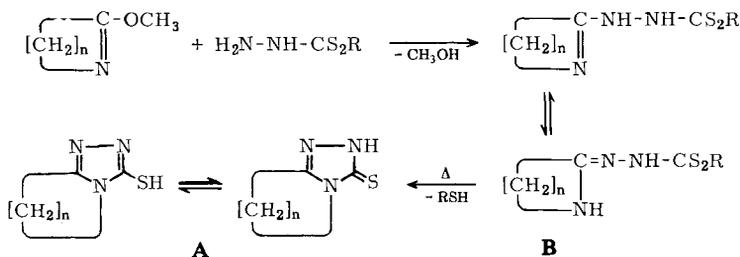
4) J. Körösi, J. prakt. Chem. [4] **23**, 212 (1964).

5) S. Petersen, Angew. Chem. **64**, 602 (1952).

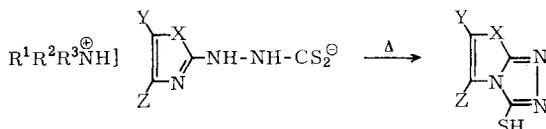
6) S. Petersen und E. Tietze, Chem. Ber. **90**, 909 (1957).

7) S. Petersen und E. Tietze, Liebigs Ann. Chem. **623**, 166 (1959).

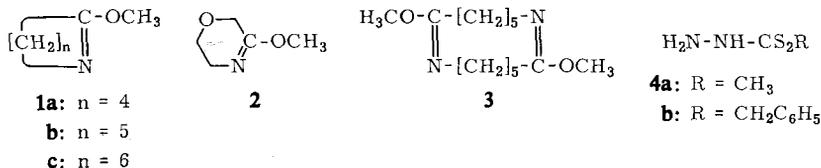
8) M. Delépine, Bull. Soc. chim. France [3] **27**, 588, 812 (1902); C. R. hebd. Seances Acad. Sci. **134**, 1221 (1902); Ann. Chimie **29**, 104 (1903); Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. IX, S. 896, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.



Zur Bildung des 1.2.4-Triazol-Ringes gibt es viele Möglichkeiten^{9,10}. Mercapto-triazole mit einer Doppelbindung im kondensierten Ring stellten *Knott* und *Williams*¹⁰ folgendermaßen her (X = O, S, CH=CH, NH oder C(R)=N, Y und Z = H, OH oder Alkyl):



Zur Darstellung von Mercapto-triazolen gingen wir von den Lactimäthern **1**–**3** aus.



1a, **1c** und **2** ließen sich analog **1b**⁴⁾, das Diazacyclotetradecadien **3** aus dem Cyclo-diamid der ϵ -Amino-capronsäure¹¹) nach *Zahn*¹²⁾ herstellen.

Die ebenfalls als Ausgangsprodukte verwendeten Dithiocarbaminsäureester **4a** und **4b** wurden abweichend von der in l. c.^{13,14)} beschriebenen zweistufigen Methode im Eintopfverfahren hergestellt, bei **4a** unter Anwendung von Dimethylsulfat anstatt Methyljodid.

⁹⁾ E. H. Rodd: „Chemistry of Carbon Compounds“, Vol. IV, Part A, S. 452–458, Elsevier Publ. Co., Amsterdam, London, New York, Princeton 1957; s. außerdem G. Losse und W. Farr, J. prakt. Chem. [4] **8**, 298 (1959); H. Gehlen und G. Rübisch, Liebigs Ann. Chem. **663**, 119 (1963); H. Gehlen und W. Schade, ebenda **675**, 180 (1964); H. Beyer und C.-F. Kröger, ebenda **637**, 135 (1960); C.-F. Kröger, E. Tenor und H. Beyer, ebenda **643**, 121, 128 (1961); C.-F. Kröger, G. Etzold und H. Beyer, ebenda **664**, 146, 156 (1963); C.-F. Kröger, G. Schoknecht und H. Beyer, Chem. Ber. **97**, 396 (1964); V. R. Srinivasan und Mitarbb., Arch. Pharmaz. **295**, 404 (1962).

¹⁰⁾ E. B. Knott und L. A. Williams, Amer. Pat. 2 861 076, C. **1964**, 6/7–3088.

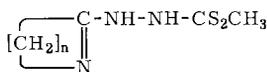
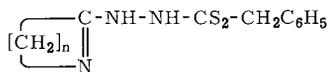
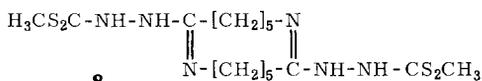
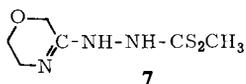
¹¹⁾ M. Rothe und I. Rothe, Chem. Ber. **88**, 284 (1955); H. Zahn und H. Spoor, ebenda **89**, 1300 (1956); E. Fritzsche und J. Körösi, Faserforsch. u. Textiltech. **10**, 248 (1959), C. A. **53**, 19550 (1959); H. Beyer und J. Körösi, Chem. Ber. **94**, 480 (1961).

¹²⁾ Die Vorschrift wurde uns freundlicherweise von Prof. Dr. H. Zahn überlassen: H. Zahn und J. Kunde, unveröffentlicht; J. Kunde, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg und Aachen 1957. Über das CH_3HSO_4 -Salz-Zwischenprodukt, s. H. Zahn, Angew. Chem. **69**, 270 (1957).

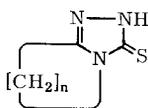
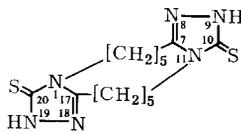
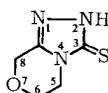
¹³⁾ M. Busch und M. Starke, J. prakt. Chem. [2] **93**, 59 (1916).

¹⁴⁾ S. M. Losanitsch, J. chem. Soc. [London] **119**, 763 (1921).

Bei der Umsetzung der Lactimäther mit den Dithiocarbazinsäureestern bei Raumtemp. oder unter mäßigem, kurzem Erwärmen ohne oder mit Lösungsmittel entstehen die Amidrazone **5**–**8**¹⁵⁾. Als Lösungsmittel sind die am besten geeignet, in welchen die Amidrazone schwerlöslich sind. Bei höherer Temperatur und längerem Erhitzen kann die Reaktion bis zum Triazol-Ringschluß weiterlaufen. Statt der Lactimäther sind auch Thiolactimäther verwendbar, z. B. anstatt **1b** *S*-Methyl- ε -thiocaprolactim^{16,4)}.

**5a:** $n = 4$ **b:** $n = 5$ **c:** $n = 6$ **6a:** $n = 4$ **b:** $n = 5$ **c:** $n = 6$ 

Die farblosen, kristallinen Amidrazone — *N*-2-[*Aza*-cycloalken-(1)-yl]-dithiocarbazinsäureester — können ohne Veränderung nur wenige Monate aufbewahrt werden und riechen schwach nach Mercaptan. Diese Zersetzung, welche hauptsächlich zu den 3-Mercapto-1.2.4-triazolen führt, läuft beim Schmelzpunkt der Amidrazone schnell ab. Ebenso erfolgt ein Ringschluß in Lösungsmitteln bei 100 bis 160°, z. B. in Alkoholen, Eisessig, Pyridin, Xylol, Chlorbenzol und Dimethylformamid. Folgende 1.2.4-Triazol-Derivate¹⁵⁾ (**9**–**11**) wurden hergestellt:

**9a:** $n = 4$ **b:** $n = 5$ **c:** $n = 6$ 

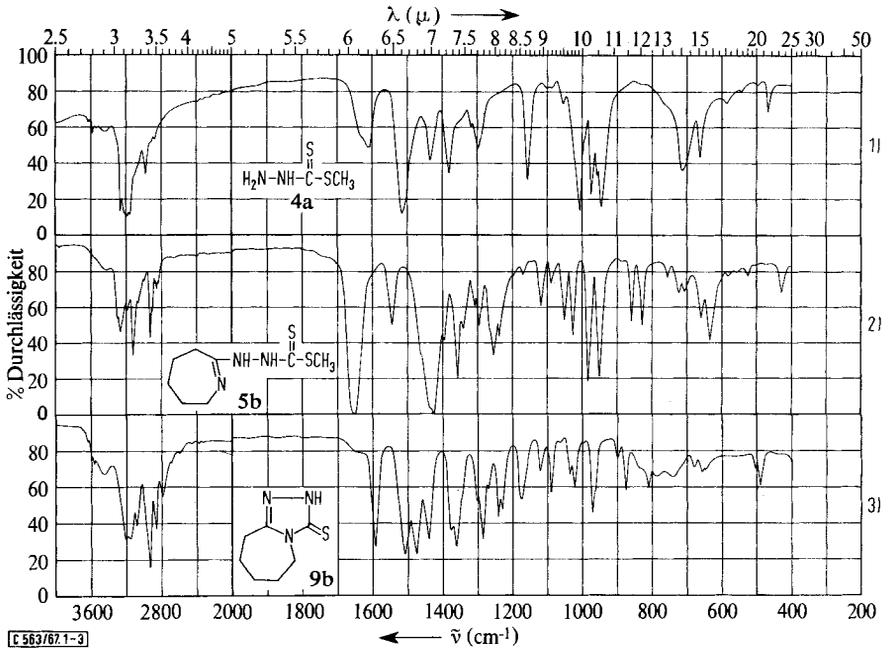
Der Ringschluß kann auch durchgeführt werden, ohne daß man das Amidrazon isoliert; das Reaktionsgemisch wird dazu unmittelbar erhitzt.

Konstitutionsbeweis: Das bekannte 3-Hydroxy-4.5-pentamethylen-1.2.4-triazol⁶⁾ ist mit Phosphorpentasulfid in siedendem Xylol in **9b**, **9b** seinerseits mittels Raney-Nickel in das bekannte 4.5-Pentamethylen-1.2.4-triazol⁶⁾ überführbar.

Die IR-Spektren stehen bei allen Verbindungstypen (**4**, **5**, **9**) mit den erwarteten Strukturen im Einklang: SH-Tautomere kommen nicht vor. Die 3-Mercapto-1.2.4-triazole liegen also in der tautomeren 1.2.4-Triazolin-thion-(3)-Form vor (νNH bei 3300–3000/cm, νSH fehlt bei 2600–2550/cm).

¹⁵⁾ Wir verzichten auf die Wiedergabe der tautomeren Formen.

¹⁶⁾ H. Behringer und H. Meier, Liebigs Ann. Chem. **607**, 67 (1957).



Abbild. 1–3. IR-Spektren (KBr, Zeiss UR-10) von 1) Dithiocarbazinsäure-methylester (**4a**), 2) *N*²-[2-Aza-cyclohepten-(1)-yl]-dithiocarbazinsäure-methylester (**5b**) und 3) 4.5-Pentamethylen-1.2.4-triazolinthion-(3) (**9b**)

Wegen des pharmazeutischen Interesses an solchen Verbindungen wurden sie pharmakologisch geprüft. Sie zeigen keine nennenswerte Wirkung, sind auch keine Strahlenschutzmittel. Die Mercapto-triazole dagegen besitzen chemoprophylaktische Wirkung und können vor allem die hohe Toxizität alkylirender cytostatischer Mittel wesentlich herabsetzen.

Für die Aufnahme und Auswertung der IR-Spektren sowie für die Mikroanalysen sind wir Herrn Dr. P. Sohár und Herrn L. Buda zu besonderem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

O-Methyl- δ -valerolactim (**1a**): Analog *O*-Methyl- ϵ -caprolactim (**1b**)⁴⁾ mit 71% Ausb., Sdp.₃₀ 59–61° (Lit.¹⁷⁾: Sdp. ca. 140°).

O-Methyl- ζ -önantholactim (**1c**): Analog **1b**)⁴⁾ mit 65% Ausb. Farblose, nach Aminen riechende, in Wasser praktisch unlösliche Flüssigkeit. Sdp.₃₃ 92°, Sdp.₇₈ 120°. n_D^{25} 1.4680.

3-Methoxy-5.6-dihydro-2H-1.4-oxazin (**2**): 101 g (1 Mol) reines 3-Oxo-morpholin (Morpholon-(3))¹⁸⁾ werden zusammen mit 126 g = 95 ccm (1 Mol) Dimethylsulfat unter Rühren 3 Stdn. bei 110° gehalten. Dann gibt man den Sirup während 5 Min. unter Rühren und Eis-

¹⁷⁾ K. F. Schmidt und P. Zutavern, Dtsch. Reichs-Pat. 532969, Frdl. **18**, 3050 (1933).

¹⁸⁾ R. Leimu und J. I. Jansson, Suomen Kemistilehti **18B**, 40 (1945), C. A. **41**, 769 (1947); P. Vièles und J. Séguin, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **234**, 1980 (1952), C. A. **47**, 2761 (1953); Bull. Soc. chim. France **1953**, 287, C. A. **48**, 2685 (1954).

kühlung zu 60 g *KOH* und 150 g $CH_3CO_2Na \cdot 3H_2O$ in 120 ccm Wasser und schüttelt die freigewordene Base sofort mit 4×150 ccm Äther aus. Die vereinigten äther. Phasen werden im Eisschrank mehrmals mit *KOH* getrocknet, dann i. Vak. destilliert. Hauptfraktion: 70 g (61 %) farblose Flüssigkeit. Sdp.₁₁₀ 91.5–93°, Sdp. 149.5–150°. d_{25}^{25} 1.093, n_D^{25} 1.4520 (Lit.¹⁹): Sdp.₁₈ 67°, d_4^{25} 1.052, n_D^{25} 1.4620).

Dithiocarbazinsäure-methylester (4a): In einem 2-l-Dreihalskolben werden bei 0–5° zu 100 g (2 Mol) 100proz. (oder einer entsprechend größeren Menge von weniger konzentriertem) *Hydrazinhydrat*, 350 ccm Äthanol und 117.5 g (2.1 Mol) *KOH* in 175 ccm Wasser während 1 Stde. unter Rühren 265 g = 128 ccm (2.1 Mol) CS_2 getropft. Es wird noch 1 Stde. weitergerührt, dann werden ebenfalls unter Köhlen 265 g = 200 ccm (2.1 Mol) *Dimethylsulfat* während 30 Min. zugesetzt und anschließend in 30 Min. 500 ccm Wasser zugetropft. Die Ausscheidung von **4a** beginnt während der Zugabe des Wassers. Das Reaktionsgemisch wird noch kalt filtriert, zweimal mit je 100 ccm eiskaltem Wasser, einmal mit 100 ccm kaltem 50proz. Äthanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Rohausb. 180–195 g (74–80 %). Durch Umkristallisieren aus der 3.5fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff/Äthanol (3 : 1) (Aktivkohle) und Stehenlassen über Nacht im Eisschrank erhält man große Würfel, die mit 2×50 ccm CCl_4 gewaschen werden. Ausb. 137–141 g. Aus der Mutterlauge gewinnt man nach Einengen auf die Hälfte noch weitere 13–15.5 g. Gesamtausb. 150–156.5 g (61.5–64 %). Schmp. 81–82° (Lit.^{13,14}): 79 bzw. 82°).

IR (KBr): $\nu_{as}NH_2$ 3270, ν_sNH_2 3160, $\nu_{as}CH_3$ 2980, βNH_2 1620, βNH 1520, $\delta_{as}CH_3$ 1435, δ_sCH_3 1380, $\nu C-N$ 1300/cm.

Dithiocarbazinsäure-benzylester (4b): Zu 50 g (1 Mol) 100proz. *Hydrazinhydrat*, 60 g (1.07 Mol) *KOH* in 80 ccm Wasser und 250 ccm Äthanol werden unter Rühren und Eiskühlung 78 g = 62.5 ccm (1.025 Mol) *Schwefelkohlenstoff* getropft, wobei sich das *K-Salz* der Dithiocarbazinsäure teilweise ausscheidet. Nach 1 Stde. Nachrühren werden innerhalb 1 Stde. 126.5 g = 114.5 ccm (1 Mol) *Benzylchlorid* zugetropft, dann das Gemisch auf 35° erwärmt. Nach dem Abkühlen, wobei der Kolbeninhalt zu einem Kristallbrei erstarrt, gibt man unter Rühren 150 ccm Wasser hinzu. Die hellgelben nadelförmigen Kristalle werden nach Filtrieren mit 2mal 100 ccm 50proz. Äthanol gewaschen. Ausb. 140.5 g (71 %), Schmp. 120–126°. **4b** ist aus der 7fachen Menge Benzol (Wiedergewinnung 74 %, Schmp. 129–131°) oder aus der 4fachen Menge Äthanol (75 %, Schmp. 130–132°) umkristallisierbar. Farblose feine Nadeln (Lit.¹³): Schmp. 125°).

*N*2-[2-Aza-cyclohepten-(1-yl)]-dithiocarbazinsäure-methylester (**5b**) (Tab. 1)

a) 12.7 g (0.1 Mol) *O-Methyl-ε-caprolactim* (**1b**)²⁻⁴) oder 14.3 g (0.1 Mol) *S-Methyl-ε-thio-caprolactim*^{4,16}) werden mit 12.2 g (0.1 Mol) **4a** in 50 ccm Methanol versetzt. Die Kondensation verläuft in einigen Min. unter Selbsterwärmung und das Produkt scheidet sich in glänzenden weißen Plättchen aus: 19.7 g (91 %), Schmp. 166° unter CH_3SH -Abspaltung. Aus der 25fachen Menge absol. Äthanol Zers.-P. 169.5° (Wiedergewinnung 77 %).

IR (KBr): νNH 3400–3000, $\nu C=N$ 1655, βNH ($N=C-NH$) 1550, β_sCH_2 , $\delta_{as}CH_3$, $\beta NH(CS-NH)$ 1470–1400, γNH 700–600, $\nu_{as}CH_3$, $\nu_{as}CH_2$, ν_sCH_3 , ν_sCH_2 3000–2800/cm.

b) Zu einem Gemisch von 100 g 100proz. *Hydrazinhydrat*, 120 g *KOH* in 175 ccm Wasser und 600 ccm Äthanol werden bei 0° innerhalb 1 Stde. 125 ccm CS_2 getropft. Man rührt noch 1 Stde. nach, tropft dann bei 0° innerhalb 1 Stde. 190 ccm *Dimethylsulfat* zu, rührt wieder 1 Stde., versetzt mit aus 1.5 Mol ϵ -Caprolactam hergestelltem rohem **1b**⁴), erwärmt im Was-

¹⁹) J. Séguin und P. Vièles, Bull. Soc. chim. France **1956**, 1210, C. **1957**, 2741.

serbad auf 50°, kühlt den gebildeten Kristallbrei mit Eiswasser, verdünnt mit 500 ccm Wasser, filtriert und wäscht dann mit 2mal 200 ccm Wasser sowie 2mal 150 ccm Äthanol. Ausb. 280 g (64.5%) **5b**, Zers.-P. 164°.

*N*²-[2-Aza-cyclohexen-(1-yl)]-dithiocarbaminsäure-benzylester (**6a**) (Tab. 1): 1.98 g **4b** (10 mMol) werden in 20 ccm Äthanol oder 12 ccm Methanol aufgeschlämmt und 1.2 g (10.6 mMol) **1a** zugegeben. Man erhitzt bis Sieden. Beim Anreiben in der Kälte erstarrt der Kolbeninhalt. Ausb. 1.9 g (68%), Schmp. 152–153° (schwache Zers.), welcher sich nach Umkristallisieren aus Äthanol nicht mehr ändert.

IR (KBr): ν_{NH} 3400–3000, $\nu_{\text{C=N}}$ 1640, β_{NH} (N=C–NH) 1543, γ_{NH} 675–600/cm.

2.9-Bis-[2-methylmercaptothiocarbonyl-hydrazino]-1.8-diaza-cyclotetradecadien-(1.8)(**8**) (vgl. Tab. 1): Zu 12.2 g (0.1 Mol) **4a** in 100 ccm Methanol werden 12.7 g (0.05 Mol) **3** (Schmp. 110°¹²⁾) gegeben: unter Erwärmung scheiden sich farblose Kristalle aus. Das Reaktionsgemisch wird zum Sieden gebracht, sofort abgekühlt und filtriert. Ausb. 18.7 g (86%), Zers.-P. 189–197° (CH₃SH-Abspaltung), aus Dioxan/Wasser Schmp. 201° (Zers.). Nach den Analysendaten ist schon CH₃SH-Verlust eingetreten.

4.5-Pentamethylen-1.2.4-triazolinthion-(3) (**9b**) (Tab. 2)

a) 21.7 g (0.1 Mol) **5b** werden 1 Stde. bei 180° gehalten. Das abgespaltene CH₃SH leitet man am besten mit einem Luftstrom in eisgekühlte NaOCl-Lösung. Das erhaltene harzige Reaktionsprodukt wird in der ber. Menge verd. Kalilauge oder Natronlauge gelöst, die Lösung mit Aktivkohle behandelt, filtriert und das Endprodukt durch Zugabe von Eisessig gefällt. Nach Filtrieren, Waschen mit Wasser und Trocknen werden 13 g (76%) **9b** erhalten. Schmp. 137–140°. Aus der 7fachen Menge Toluol (Wiedergewinnung 80%) oder der 9fachen Menge Wasser (90%) nadelförmige dicke farblose Kristalle mit Schmp. 139–140°.

IR (KBr): ν_{NH} 3300–3000, $\nu_{\text{C=N}}$ 1590, β_{NH} 1510, $\beta_{\text{s}}\text{CH}_2$ 1470, $\beta_{\text{s}}\text{CH}_2$ (N–CH₂) 1440/cm.

b) Der Ringschluß kann auch z. B. in siedendem Äthanol (20 Stdn.), Pyridin (10 Stdn.) oder Dimethylformamid (4 Stdn.) durchgeführt werden. Nach Einengen i. Vak. wird wie oben aus Wasser umkristallisiert Ausb. 83–88%, Schmp. 139–140°.

c) 15.3 g (0.1 Mol) trockenes 3-Hydroxy-4.5-pentamethylen-1.2.4-triazol⁶⁾ in 180 ccm wasserfreiem Xylol werden mit 20 g reinem Phosphorpentasulfid 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht (CaCl₂-Rohr). Das Gemisch wird dann mit 5 g Aktivkohle behandelt, heiß filtriert und mit 20 ccm heißem Xylol nachgewaschen, die Lösung auf das halbe Volumen eingeeengt und in den Eisschrank gestellt. Ausb. 8.55 g (50.5%), Schmp. 136–140°. Aus Toluol oder Wasser Schmp. 139–140°. Die Mischprobe mit der nach a) und b) erhaltenen Substanz zeigt keine Depression.

3-Thioxo-2.5.6.8-tetrahydro-3H-[1.4]oxazino[3.4-c][1.2.4]triazol (**10**) (Tab. 2): 20.5 g (0.1 Mol) **7** werden in 100 ccm Dimethylformamid 2 Stdn. gekocht und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wird 2 Stdn. mit 200 ccm Äthanol unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert. Ausb. 14 g (89%), Schmp. 197–234°. Gut löslich in Dimethylformamid und Pyridin, wenig in Wasser, schlecht in Äthanol und Eisessig, praktisch nicht in Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Butylacetat und Dioxan. **10** ist schwer zu reinigen. Aus viel Toluol feine farblose Nadeln mit Schmp. 234°.

10.20-Dithioxo-1.8.9.11.18.19-hexaaza-tricyclo[15.3.0.0^{7,11}]eicosadien-(7.17) (**11**) (Tab. 2): 4.35 g (0.01 Mol) **8** werden 3 Stdn. in 50 ccm Dimethylformamid gekocht: unter CH₃SH-Abspaltung geht **8** langsam in Lösung. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand in 0.5 g NaOH enthaltendem Wasser gelöst, die Lösung mit Aktivkohle aufgehellt und mit 1 ccm Eisessig angesäuert. Ausb. 2.98 g (88%). Ab 300° Verkohlung. Man löst in der 30fachen Menge Dimethylformamid und fällt mit Wasser. Schmp.: bei 330° Verkohlung.

Tab. 1. Dargestellte Amidrazone

Verbindung	Reaktionskomponenten		Umkrist. aus (xfacher Menge) (% Wiedergewinnung)	Zers.-P.	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse N, H, S
	Lactim-äther	Dithio-carb-azin-säure-ester				
<i>N</i> ² -[2-Aza-cyclohexen-(1)-yl]-dithiocarbaminsäure-methylester (5a)	1a	4a	Methanol (23) (83.5)	159°	C ₇ H ₁₃ N ₃ S ₂ (203.3)	Ber. ^{a)} 20.67 31.54 Gef. 20.67 31.21
<i>N</i> ² -[2-Aza-cyclohepten-(1)-yl]-dithiocarbaminsäure-methylester (5b)	1b	4a	Äthanol (25) (77)	169.5°	C ₈ H ₁₅ N ₃ S ₂ (217.4)	Ber. 19.34 29.51 Gef. 19.40 29.69
<i>N</i> ² -[2-Aza-cycloocten-(1)-yl]-dithiocarbaminsäure-methylester (5c)	1c	4a	Äthanol (50) (80)	154°	C ₉ H ₁₇ N ₃ S ₂ (231.4)	Ber. 18.16 27.71 Gef. 18.30 27.75
<i>N</i> ² -[2-Aza-cyclohexen-(1)-yl]-dithiocarbaminsäure-benzylester (6a)	1a	4b	Äthanol	152—153°	C ₁₃ H ₁₇ N ₃ S ₂ (279.43)	Ber. 15.04 22.95 Gef. 15.07 23.31
<i>N</i> ² -[2-Aza-cyclohepten-(1)-yl]-dithiocarbaminsäure-benzylester (6b)	1b	4b	Methanol (22) (71)	154—155°	C ₁₄ H ₁₉ N ₃ S ₂ (239.5)	Ber. ^{b)} 14.32 21.85 Gef. 14.20 21.95
<i>N</i> ² -[2-Aza-cycloocten-(1)-yl]-dithiocarbaminsäure-benzylester (6c)	1c	4b	Äthanol	151°	C ₁₅ H ₂₁ N ₃ S ₂ (307.5)	Ber. 13.67 20.85 Gef. 13.31 20.67
<i>N</i> ² -[5.6-Dihydro-2 <i>H</i> -1.4-oxazinyl-(3)]-dithiocarbaminsäure-methylester (7)	2	4a	Äthanol (45) (68)	139.5°	C ₆ H ₁₁ N ₃ O ₂ (205.3)	Ber. 20.47 31.23 Gef. 20.67 31.24
2.9-Bis-[2-methylmercaptothiocarbonylhydrazino]-1.8-diaza-cyclotetra-decadien-(1.8) (8)	3	4a	Dioxan/Wasser	201°	C ₁₆ H ₃₀ N ₆ S ₄ (434.7)	Ber. 19.34 29.51 Gef. 20.60 28.30

^{a)} Ber. C 41.35 H 6.44 Gef. C 41.40 H 7.20.

^{b)} Ber. C 57.31 H 6.53 Gef. C 57.11 H 6.44.

Tab. 2. Dargestellte 1.2.4-Triazole

Verbindung	Aus Amidrazon	Ringschluß-Medium	Bedingungen Temp.	Stdn.	Ausb. %	Schmp. (umkrist. aus)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse N S
4.5-Tetramethylen-1.2.4-triazolinthion-(3) (9a)	5a	Schmelze	180°	1	73	157.5—158° (Toluol)	C ₆ H ₉ N ₃ S (155.2)	Ber. 27.03 20.66 Gef. 27.03 20.51
4.5-Pentamethylen-1.2.4-triazolinthion-(3) (9b)	5b	Schmelze	180°	1	76.5	139—140°* (Wasser)	C ₇ H ₁₁ N ₃ S (169.2)	Ber. 24.95 18.95 Gef. 24.90 18.85
	5b	Äthanol	78°	20	83	139—140°		
		Pyridin	116°	10	85	(Toluol oder Wasser)		
		Dimethylformamid	153°	4	88			
	6b	Schmelze	170—180°	2	70	139—140° (Toluol)		
4.5-Hexamethylen-1.2.4-triazolinthion-(3) (9c)	5c	Schmelze	180°	2	78.5	156—156.5° (Toluol)	C ₈ H ₁₃ N ₃ S (183.3)	Ber. 22.94 17.50 Gef. 23.09 17.39
3-Thioxo-2.5.6.8-tetrahydro-3H-[1.4]oxazino[3.4-c][1.2.4]triazol (10)	7	Dimethylformamid	153°	2	89	234° (Toluol)	C ₅ H ₇ N ₃ OS (157.2)	Ber. 26.73 20.39 Gef. 26.66 20.31
10.20-Dithioxo-1.8.9.11.18.19-hexaazatricyclo[15.3.0.07:11]eicosadien-(7.17) (11)	8	Dimethylformamid	153°	3	88	330° (DMF/Wasser)	C ₁₄ H ₂₂ N ₆ S ₂ (338.5)	Ber. 24.95 18.95 Gef. 24.81 19.00

*) Zers.-P. des K-Salzes 263—266° (aus absol. Äthanol/Äther).

[563/67]