

Lilly Capuano und H. Jürgen Schrepfer

Heterocyclisierungen, IX¹⁾

Darstellung von Pyrazolo-, Triazolo-, Oxazolo- und Thiazolo-*s*-triazinen mit Brückenkopf-Stickstoff sowie eines *N*-Äthoxycarbonyl-isopurins

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken

(Eingegangen am 14. Mai 1971)

■
Aminoazole (**1**, **9**) addieren gewöhnlich Äthoxycarbonyl- oder Benzoyliso(thio)cyanat spontan am Ring-N bzw. an der exocyclischen Aminogruppe (\rightarrow **2**, **4**, **6**, **10**, **13**). Dagegen lagern **1**, **9** in Gegenwart von basischen Katalysatoren, 2-Amino-oxazolin und 2-Aminothiazolin (**15a**, **b**) ohne Katalysator, das Iso(thio)cyanat zwischen den cyclischen und den Aminstickstoff ein, wobei Azolo-triazine (**3a**, **8a**, **11a**, **16a,b**) mit Brückenkopfstickstoff gebildet werden. Enthält der Ring eine Estergruppe benachbart zu der Aminogruppe, so wird das Isothiocyanat zwischen diese beiden Gruppen eingebaut, und es entsteht ein Azolopyrimidin-*N*-carbonsäureester (**28**). 5-Amino-tetrazol (**17**) und 2-Amino-benzimidazol (**22**) dagegen werden durch die Senföle dieser Reihe unter HSCN-Abspaltung an der Aminogruppe carboxyliert bzw. benzoyliert (\rightarrow **20**, **21**, **23**).

Heterocyclizations, IX¹⁾

Preparation of Pyrazolo-, Triazolo-, Oxazolo- and Thiazolo-*s*-triazines with a Bridge Head Nitrogen and of an Isopurine *N*-Carboxylic Ester

In the absence of a catalyst, aminoazoles (**1**, **9**) generally add ethoxycarbonyl or benzoyl iso(thio)cyanate at the cyclic or exocyclic nitrogen (\rightarrow **2**, **4**, **6**, **10**, **13**). In contrast, **1**, **9** insert in the presence of basic catalysts (2-aminooxazoline and 2-aminothiazoline, **15a**, **b**, in the absence of catalysts) the iso(thio)cyanate between the cyclic and exocyclic N under formation of azolotriazines (**3a**, **8a**, **11a**, **16a**, **b**) with a bridge head nitrogen. If the ring contains an ester group in α position to the NH₂ group, the insertion occurs between these two groups to give an azolopyrimidine-*N*-carboxylic ester (**28**). In contrast, the reaction of 5-amino-tetrazole (**17**) and 2-aminobenzimidazole (**22**) with the isothiocyanates of this series results in the elimination of HSCN and formation of the carboxylamino and benzoylamino derivatives (\rightarrow **20**, **21**, **23**), resp.

■
Vor einiger Zeit wurde über die basenkatalysierte Einlagerung von Alkyl- und Arylisocyanaten zwischen das Estercarbonyl und ein exocyclisches oder ein Ring-NH cyclischer Carbonsäureester berichtet: Bei diesen Reaktionen werden kondensierte Pyrimidine bzw. Hydantoine gebildet²⁾.

¹⁾ VIII. Mitteil.: L. Capuano und W. Ebner, Chem. Ber. **103**, 3104 (1970).

²⁾ L. Capuano, M. Welter und R. Zander, Chem. Ber. **102**, 3698 (1969); **103**, 2394 (1970).

Im folgenden versuchten wir, Isocyanate mit *zwei* elektrophilen Zentren zwischen die exocyclische Aminogruppe und den benachbarten Ringstickstoff von Aminoazolen einzubauen, um auf diesem Weg zu den bisher nur wenig erforschten Azolo-*s*-triazinen mit Brückenkopfstickstoff zu gelangen.

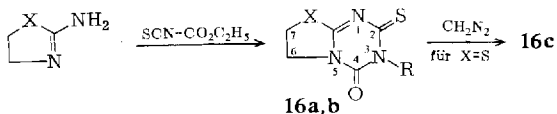
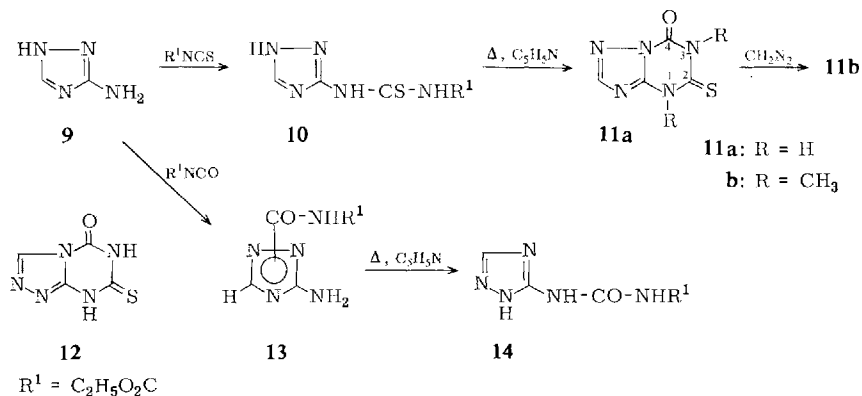
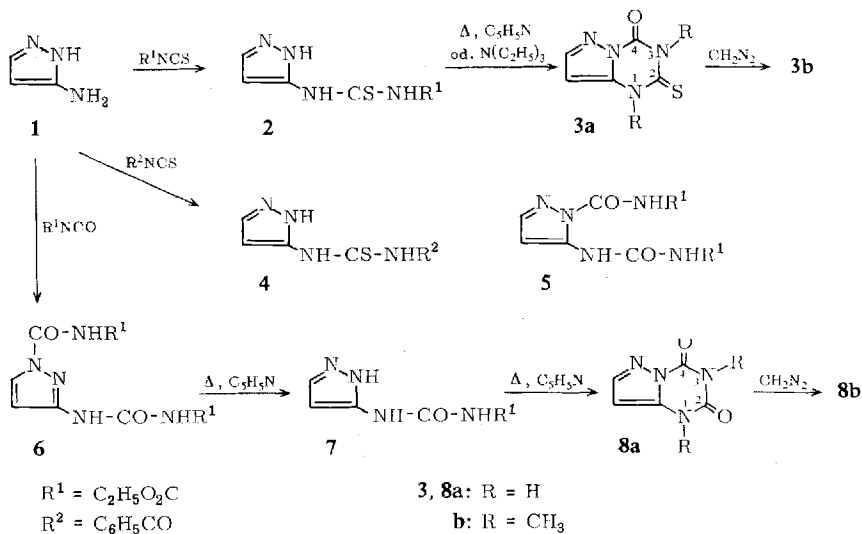
3-Amino-pyrazol (**1**) und 3-Amino-1.2.4-triazol (**9**) addieren in Abwesenheit eines Katalysators in der Kälte bzw. bei Raumtemperatur ein Mol. Äthoxycarbonylisothiocyanat, **1** ein Mol. Benzoylisothiocyanat an der exocyclischen Aminogruppe, wobei die Harnstoffe **2**, **10** bzw. **4** gebildet werden. Die Struktur dieser Additionsprodukte wurde NMR-spektroskopisch ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$)³⁾ begründet: die Signale der drei NH-Protonen liegen bei niedrigerem Feld (τ -3.20 bis -1.10) als das NH_2 -Signal von **1** und **9** (um τ 3.50) (siehe Tabelle). **2** cyclisiert beim Erhitzen in Pyridin oder Triäthylamin zu dem Pyrazolo[2.3-*a*]-*s*-triazin **3a** mit Brückenkopfstickstoff. Dieses kristallisiert mit einem Molekül der jeweils benutzten Base, das in der Hitze wieder abgespalten wird; die Addukte zeigen im NMR-Spektrum die gleichen Signale wie **3a** und außerdem die Signale der Base im molaren Verhältnis 1 : 1. Die Struktur von **3a** ergibt sich bereits aus der Darstellung und wird durch das NMR-Spektrum bestätigt (siehe Tabelle). Zur Charakterisierung wurde **3a** mit Diazomethan in das 1.3-Dimethylderivat **3b** übergeführt. Unter ähnlichen Bedingungen cyclisiert **10** zu einem Triazolo-triazin, für das formal zwei Strukturen **11a**, **12** möglich sind. Da jedoch im unsubstituierten 1.2.4-Triazol Acylierungen stets nur am N-1(2) erfolgen, sollte auch in **10** das N-2 zum nucleophilen Angriff am Estercarbonyl eher geeignet sein als das N-3: dadurch gewinnt die Formel **11a** an Wahrscheinlichkeit. Mit Diazomethan bildet **11a** das Dimethylderivat **11b**.

Im Gegensatz zu den Senfölen wird das reaktivere Äthoxycarbonylisocyanat von **1** gleichzeitig am Amino- und am Ring-N, von **9** an einem der Ringstickstoffe addiert: Diese Verhältnisse ergeben sich im NMR-Spektrum aus den NH-Verschiebungen, die mit einer NH_2 -Gruppe im ersten Falle nicht, im zweiten Fall gut vereinbar sind (siehe Tabelle). Für das 2:1-Addukt, das aus **1** gebildet wird, wurde von den möglichen Strukturen **5** und **6** letztere vorgezogen, denn die Kopplungskonstanten der CH-Signale dieses Produkts (3.5 Hz) sind größer als die der weiter unten beschriebenen **3a** und **8a** (2 Hz), die das Pyrazolsystem von **5** enthalten. Bei dem aus **9** gebildeten Additionsprodukt **13** dagegen läßt sich nicht entscheiden, an welchem der Ringstickstoffe die Addition erfolgt.

6 und **13** sind unbeständig und spalten in siedendem Pyridin das am Ring-N gebundene Isocyanat wieder ab: Aus **6** entsteht das 3-Ureido-pyrazol **7** im Gemisch mit dem Pyrazolo-triazin **8a**, das durch Cyclisierung von **7** gebildet wird. **13** lagert sich unter ähnlichen Bedingungen in das 3-Ureido-triazol **14** um. Die Strukturen von **7**, **8a** und **14** gehen aus den NMR-Spektren hervor (siehe Tabelle). Ähnlich wie **3a** wird **8a** mit Diazomethan an beiden NH-Gruppen zu **8b** methyliert.

Besonders leicht erfolgt die Einlagerung des zweizähligen Isothiocyanats zwischen die N-Atome der Amidgruppe im 2-Amino- Δ^2 -oxazolin und 2-Amino- Δ^2 -thiazolin (**15a**, **b**): diese Verbindungen reagieren mit Äthoxycarbonylisothiocyanat bereits ohne Katalysator zu den Oxazolo- bzw. Thiazolo[3.2-*a*]-*s*-triazinen **16a**, **b**; letzteres

³⁾ Tetramethylsilan als innerer Standard.



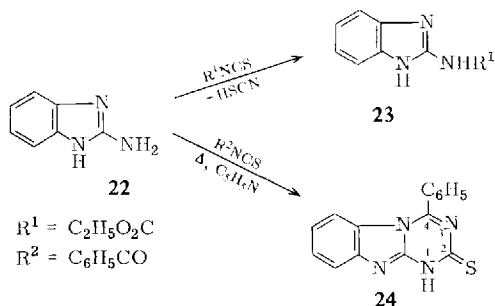
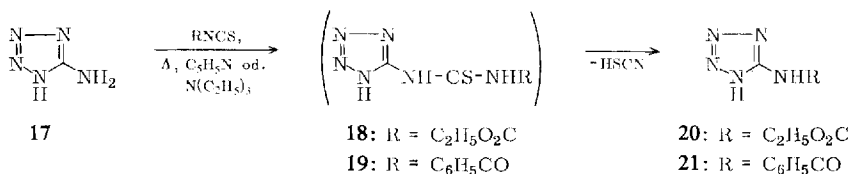
15a: X = O
b: X = S

	X	R
16a	O	H
b	S	H
c	S	CH ₃

wurde durch das *N*-Methylderivat **16c** charakterisiert. Die für diese Derivate vorgeschlagene 4-Oxo-2-thioxo-triazin-Struktur wurde der ebenfalls möglichen 2-Oxo-4-thioxo-Struktur vorgezogen, weil bisher noch kein Fall der Cyclisierung zwischen einer mit dem Ring-N verbundenen Äthoxycarbonylcarbamoyl-Gruppe und einer

benachbarten exocyclischen NH_2 -Gruppe beobachtet wurde. Oxazolo-triazine sind u. W. noch nicht bekannt. Thiazolo-triazin-dione mit anderem Sättigungsgrad wurden kürzlich auf anderem Wege hergestellt⁴⁾.

Mit steigendem π -Elektronenmangel im Heteroring ist die Addition von Isothiocyanat erschwert; 5-Amino-tetrazol (**17**) reagiert mit Äthoxycarbonyl- und Benzoyl-isothiocyanat nur in Gegenwart von Pyridin oder Triäthylamin in der Hitze. Unter diesen Bedingungen werden jedoch anstelle der zu erwartenden offenkettigen Harnstoffderivate **18**, **19** oder ihrer Cyclisierungsprodukte 5-Äthoxycarbonylamino- bzw. 5-Benzamino-tetrazol (**20**, **21**) gewonnen; diese sind um 1 Mol. Rhodanwasserstoff ärmer als **18**, **19** und könnten durch Austausch der Thioharnstoffgruppe gegen den nach Abspaltung von HSCN aus dieser Gruppe hinterbleibenden Äthoxycarbonylamino- bzw. Benzaminorest entstanden sein. In der Tat läßt sich im Reaktionsgemisch Rhodanwasserstoffsäure nachweisen. Diese Reaktionen zeigen eine interessante Analogie mit der Bildung von Xanthylanilin aus *O*-Xanthyl-*N*-phenyl-urethan unter CO_2 -Eliminierung, über die kürzlich berichtet wurde⁵⁾.



Analog **17** geht 2-Amino-benzimidazol (**22**) mit Äthoxycarbonylisothiocyanat unter HSCN -Abspaltung in den *N*-Benzimidazolyl-carbamidsäureester **23** über. Dagegen lagert **22** Benzoylsenfö in „normaler“ Reaktion zwischen dem exocyclischen und dem Ringstickstoff an, und es entsteht das Benzimidazo[1.2-*a*]-s-triazin **24**, dessen Ringsystem noch nicht beschrieben ist.

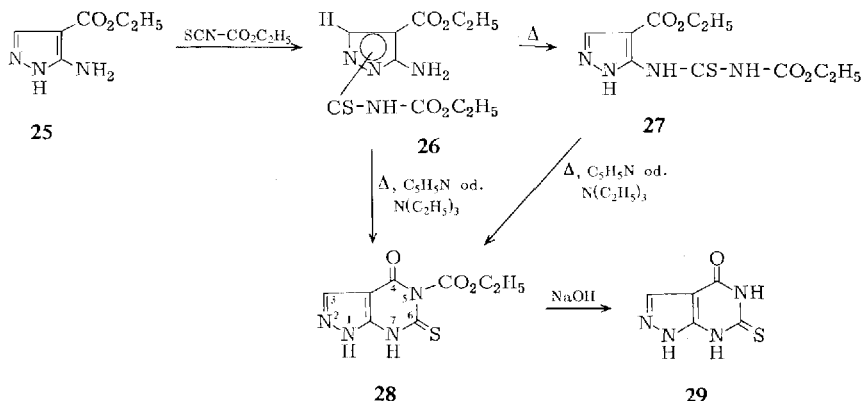
3-Amino-4-äthoxycarbonyl-pyrazol (**25**) besitzt außer den Amino- und Ringstickstoffen noch die Estergruppe als Angriffspunkt für die Isothiocyanatkomponente. Bei der Umsetzung mit Äthoxycarbonylisothiocyanat in Abwesenheit von Katalysatoren bildet **25** ein Additionsprodukt, das auf Grund des NMR-Spektrums durch Addition von 1 Mol. Isothiocyanat an einen der Ringstickstoffe entstanden sein muß

⁴⁾ U. Gizycki und G. Oertel, Angew. Chem. **80**, 363 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 381 (1968), zit. in C. A. **69**, 19129 v (1968).

⁵⁾ L. Capuano und R. Zander, Chem. Ber. **104**, 2212 (1971).

und als **26** formuliert wurde. Dieses lagert sich in siedendem Benzol in das Ureidopyrazol **27** um, dessen Struktur aus dem NMR-Spektrum eindeutig hervorgeht (siehe Tabelle). Beide Produkte cyclisieren in Gegenwart von Pyridin oder Triäthylamin in der Hitze zum Pyrazolo-pyrimidin **28**, das ähnlich wie **3a** mit 1 Mol. der jeweiligen Base anfällt; aus diesen Addukten wird **28** durch Erhitzen i. Vak. lösungsmittelfrei gewonnen. Seine Konstitution wurde spektroskopisch (siehe Tabelle) und durch Hydrolyse zum bekannten 2-Thio-isoxanthin (**29**) bewiesen. Bei Anwesenheit einer Estergruppe im Azolring wird das Äthoxycarbonylisothiocyanat somit in Art der einfachen Senföle und Isocyanate²⁾ vorzugsweise zwischen den Aminstickstoff und das benachbarte Estercarbonyl eingelagert.

N-Carbonsäureester von Purinen und Isopurinen sind bisher noch nicht bekannt.



Tab. Charakteristische NMR-Daten der dargestellten Verbindungen (τ -Werte^{a)}, in Klammern Kopplungskonstanten in Hz sowie Multiplizitäten)

Nr.	NH	CH	C ₆ H ₅ bzw. C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₂
2	-1.10; -2.08; -2.60	3.00 (2; d); 2.40 (2; d)		8.70	5.76
3a	-2.92	4.14 (2; d); 2.20 (2; d)			
4	-1.30; -3.20	im C ₆ H ₅ -Signal	3.00-1.80		
6	-0.12; -0.36; -0.56	3.20 (3.5; d); 1.78 (3.5; d)		8.80	5.84
7	0.00; -0.20; -2.24	2.53 (2; d); 3.60 (2; d)		8.76	5.80
8a	-1.44; -0.80	4.30 (2; d); 2.36 (2; d)			
10	-1.60	1.68		8.76	5.74
11a	-2.94	1.96			
13	3.70; -0.04	2.08		8.80	5.96
14	-0.60	2.00		8.80	5.80
16a	-1.80				5.84; 5.28 ^{b)}
16b	-2.44				6.56; 5.54 ^{b)}
26	4.80; -0.30	1.14		8.36	5.60
24	0.56		2.50		
27	1.34; -1.36; -3.20	2.16	1.60	8.60	5.52
28	-2.00	2.00		8.70	5.70
29	-1.52; -2.80; -3.40	1.80			

^{a)} **2-24, 28, 29** in (CD₃)₂SO, **26, 27** in CDCl₃; Tetramethylsilan als innerer Standard. ^{b)} A₂B₂-Typ.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Deutschen Industrie* für Sachmittel, dem *Kultusministerium des Saarlandes* für die Gewährung eines Stipendiums an Herrn Schrepfer. Den Herren Dr. H. J. Schneider und J. Müller danken wir für die Spektren, den Herren Dr. W. Marks und A. Siewert für die Elementaranalysen und Fräulein R. Zander für Alkoxybestimmungen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden nach Walisch⁶⁾, die IR-Spektren mit dem Gerät Beckman IR 4 und die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 erhalten.

3-[3-Äthoxycarbonyl-thioureido]-pyrazol (2): In die Lösung von 2.0 g *3-Amino-pyrazol (1)* in 8 ccm Äther wurden unter Rühren und Eiskühlung 2.5 ccm *Äthoxycarbonylisothiocyanat* getropft. Es bildete sich momentan ein Niederschlag, der nach Absaugen und Waschen mit Äther 4.5 g (88%) wog. Schmp. 163° (aus Acetonitril).

$C_7H_{10}N_4O_2S$ (214.2) Ber. C 39.25 H 4.71 N 26.16 $1OC_2H_5$ 21.03
Gef. C 38.9 H 4.54 N 26.0 OC_2H_5 20.53

4-Oxo-2-thioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyrazolo[2.3-a]-s-triazin (3a)

a) **3a**·*Triäthylamin*: 2.0 g **2** wurden in 5 ccm *Triäthylamin* 3 Stdn. gekocht. Nach Erkalten wurde das Triäthylamin von dem gebildeten Harz dekantiert und dieses durch Aufkochen mit wenig Essigester kristallisiert. Ausb. 2.2 g (87%) vom Schmp. (aus Äthanol) 114°.

$C_5H_4N_4OS \cdot (C_2H_5)_3N$ (269.3) Ber. C 49.06 H 7.11 N 26.01 Gef. C 50.2 H 7.26 N 26.2

b) **3a**·*Pyridin*: 2.0 g **2** wurden in 5 ccm *Pyridin* gekocht, wobei **2** allmählich in Lösung ging. Nach ca. 30 Min. fielen Kristalle aus, die nach Absaugen und Waschen mit wenig Essigester analysenrein waren. Ausb. 2.3 g (quantitat.) vom Schmp. 288°.

$C_5H_4N_4OS \cdot C_5H_5N$ (247.2) Ber. C 48.58 H 3.65 N 28.33 Gef. C 48.8 H 3.64 N 28.2

Lösungsmittelfreies **3a** wurde aus **3a**·*Triäthylamin* bzw. **3a**·*Pyridin* nach 10stdg. Erhitzen i. Wasserstrahlvak. bei 100° gewonnen. Schmp. 298–300° (aus Äthanol unter Zugabe von wenig Dimethylformamid).

$C_5H_4N_4OS$ (168.1) Ber. C 35.72 H 2.40 N 33.33 Gef. C 35.6 H 2.40 N 33.6

4-Oxo-2-thioxo-1.3-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrazolo[2.3-a]-s-triazin (3b): 1.0 g **3a**·*Pyridin* wurde mit 2 ccm Methanol angefeuchtet und mit der äther. *Diazomethan*-Lösung aus 4 g *Nitrosomethylharnstoff*⁷⁾ übergossen. Es wurde 10 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Rohausb. 500 mg (63%). Crèmefarbene Kristalle vom Schmp. 170° (aus Methanol).

$C_7H_8N_4OS$ (196.2) Ber. C 42.86 H 4.11 N 28.56 Gef. C 42.7 H 4.06 N 28.9

3-[3-Benzoyl-thioureido]-pyrazol (4): 1.2 g **1** in 2 ccm Acetonitril und 6 ccm Äther wurden im Eisbad mit 2 ccm *Benzoylisothiocyanat* versetzt. Sofort bildete sich ein Niederschlag. Nach 3 Stdn. bei Raumtemp. wurde das Produkt abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 3.5 g (98%) vom Schmp. 189° (aus Acetonitril).

$C_{11}H_{10}N_4OS$ (246.2) Ber. C 53.66 H 4.09 N 22.76 Gef. C 53.6 H 3.92 N 23.1

3-[3-Äthoxycarbonyl-ureido]-1-äthoxycarbonylcarbamoyl-pyrazol (6): Zu 1.25 g **1** in 20 ccm Acetonitril und 8 ccm Äther wurden unter Eiskühlung 3.0 ccm (2 Moläquiv.) *Äthoxy-*

⁶⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

⁷⁾ F. Arndt, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 165 (1943).

carbonylisocyanat gegeben: Es trat sofort eine Trübung ein, die sich allmählich verdickte. Nach 10stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausb. 4.3 g (91%), Schmp. 148° (aus Methanol).

$C_{11}H_{15}N_5O_6$ (313.3) Ber. C 42.17 H 4.83 N 22.36 $2OC_2H_5$ 28.76
Gef. C 41.8 H 4.59 N 22.7 OC_2H_5 27.75

Bei Wiederholung des Versuchs mit nur 1.5 ccm Äthoxycarbonylisocyanat (1 Moläquiv.) wurden 2.0 g (42%) **6** erhalten.

2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyrazolo[2.3-a]-s-triazin (8a)

a) 2.0 g **6** wurden in 5 ccm Pyridin gekocht: Bereits nach 30 Min. fielen neue Kristalle aus, die sich allmählich vermehrten. Nach 15stdg. Kochen wurde das Gemisch gekühlt und der Niederschlag abgesaugt. Ausb. 0.95 g (98%) analysenreines **8a**, das um 330° sintert, jedoch bis 370° nicht schmilzt.

$C_5H_4N_4O_2$ (152.1) Ber. C 39.48 H 2.65 N 36.84 Gef. C 39.9 H 2.97 N 35.7

b) 2.0 g **6** wurden mit 3 ccm Pyridin bis zu beginnender Kristallbildung ca. 30 Min. gekocht. Nach Erkalten hatten sich 0.1 g (10%) **8a** abgeschieden, die mit dem Produkt von Versuch a) IR-identisch sind.

3-[3-Äthoxycarbonyl-ureido]-pyrazol (7): Die nach Absaugen von **8a** hinterbleibende Mutterlauge von Versuch b) wurde zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.0 g (79%) **7** vom Schmp. 162°.

$C_7H_{10}N_4O_3$ (198.2) Ber. C 42.42 H 5.09 N 28.27 Gef. C 42.6 H 5.11 N 28.7

2.4-Dioxo-1.3-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrazolo[2.3-a]-s-triazin (8b): 1.0 g **8a** wurde wie bei **3b** methyliert. Ausb. 600 mg (50%) vom Schmp. 161° (aus Äthanol).

$C_7H_8N_4O_2$ (180.2) Ber. C 46.66 H 4.48 N 31.10 Gef. C 46.8 H 4.33 N 31.6

3-[3-Äthoxycarbonyl-thioureido]-1.2.4-triazol (10): Zu 4.2 g *3-Amino-1.2.4-triazol (9)* in 10 ccm Äther wurden unter Rühren 6 ccm Äthoxycarbonylisothiocyanat gegeben. Nach 8 Stdn. wurde der neue Niederschlag abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 10.5 g (97%) zitronengelbe Kristalle vom Schmp. 172°.

$C_6H_9N_5O_2S$ (215.2) Ber. C 33.49 H 4.22 N 32.55 Gef. C 33.6 H 3.96 N 32.6

4-Oxo-2-thioxo-1.2.3.4-tetrahydro-s-triazolo[2.3-a]-s-triazin (11a)

a) **11a**·Pyridin: 5.0 g **10** wurden in 8 ccm Pyridin 30 Min. gekocht. Der gebildete Niederschlag wurde nach Kühlen mit Eis abgesaugt. Ausb. 4.1 g analysenreines Addukt, das bis 370° nicht schmolz.

$C_4H_3N_5OS \cdot C_5H_5N$ (248.2) Ber. C 43.55 H 3.25 N 33.86 Gef. C 43.4 H 3.18 N 33.7

b) Lösungsmittelfreies **11a** wurde durch 20stdg. Erhitzen des Addukts bei 100°/0.1 Torr erhalten. Es schmilzt bis 370° nicht.

$C_4H_3N_5OS$ (169.2) Ber. C 28.40 H 1.79 N 41.40 Gef. C 28.3 H 1.59 N 42.5

4-Oxo-2-thioxo-1.3-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-s-triazolo[2.3-a]-s-triazin (11b): 1.0 g **11a** wurde mit 2 ccm Methanol angefeuchtet und mit der äther. Diazomethan-Lösung aus 4 g Nitrosomethylharnstoff umgesetzt. Nach 5 Stdn. hatte sich ein Harz gebildet, das nach Abgeben des Äthers durch Anreiben mit wenig Methanol kristallisierte. Ausb. 900 mg (79%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 227° (aus Methanol).

$C_6H_7N_5OS$ (197.2) Ber. C 36.55 H 3.58 N 35.52 Gef. C 36.9 H 3.90 N 34.3

3-Amino-N(?)-äthoxycarbonylcarbamoyl-1.2.4-triazol (13): Zu 1.6 g **9** in 10 ccm Äther wurden 2.5 ccm *Äthoxycarbonylisocyanat* gegeben. Nach 24 Stdn. hatten sich 3.8 g (quantitat.) **13** abgeschieden, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Essigester umkristallisiert wurden. Schmp. 225°.

$C_6H_9N_5O_3$ (199.2) Ber. C 36.18 H 4.55 N 35.17 Gef. C 36.2 H 4.59 N 35.4

3-[3-Äthoxycarbonyl-ureido]-1.2.4-triazol (14): 2.5 g **13** wurden in 10 ccm Pyridin 5 Stdn. gekocht. Nach Erkalten wurde der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit Essigester gewaschen. Ausb. 2.2 g (89%) vom Schmp. 225° (aus Dimethylformamid).

$C_6H_9N_5O_3$ (199.2) Ber. C 36.18 H 4.55 N 35.17 Gef. C 36.2 H 4.47 N 35.1

4-Oxo-2-thioxo-3.4.6.7-tetrahydro-2H-oxazolo[3.2-a]-s-triazin (16a): In die Lösung von 1.75 g *2-Amino-Δ²-oxazolin (15a)* in 10 ccm Chloroform wurden unter Rühren 2.4 ccm *Äthoxycarbonylisothiocyanat* getropft. Die Reaktion setzte sofort unter Bildung eines Niederschlags ein. Nach 30 Min. wurden die Kristalle abgesaugt. Ausb. 2.8 g (80%) vom Schmp. 228° (aus Methanol).

$C_5H_5N_3O_2S$ (171.1) Ber. C 35.09 H 2.95 N 24.56 Gef. C 34.7 H 2.87 N 25.5

4-Oxo-2-thioxo-3.4.6.7-tetrahydro-2H-thiazolo[3.2-a]-s-triazin (16b): Die Suspension von 4.0 g *2-Amino-Δ²-thiazolin (15b)* in 25 ccm Äther wurde mit 4.5 ccm *Äthoxycarbonylisothiocyanat* 24 Stdn. gerührt. Es hatten sich dann 7.3 g (quantitat.) neue Kristalle gebildet, die nach Absaugen, Waschen mit Äther und Umkristallisieren aus Dimethylformamid bei 275° schmolzen.

$C_5H_5N_3OS_2$ (187.1) Ber. C 32.09 H 2.69 N 22.46 Gef. C 32.0 H 2.64 N 22.9

4-Oxo-2-thioxo-3-methyl-3.4.6.7-tetrahydro-2H-thiazolo[3.2-a]-s-triazin (16c): 1.5 g **16b** wurden nach Anfeuchten mit 1 ccm Methanol mit der äther. *Diazomethan*-Lösung aus 4 g *Nitrosomethylharnstoff* 20 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (87%) vom Schmp. 213°.

$C_6H_7N_3OS_2$ (201.1) Ber. C 35.83 H 3.51 N 20.89 Gef. C 35.5 H 3.45 N 20.8

5-Äthoxycarbonylamino-tetrazol (20): Zur Aufschlammung von 900 mg *5-Amino-tetrazol (17)* in 1 ccm Triäthylamin wurden unter Rühren 1.2 ccm *Äthoxycarbonylisothiocyanat* gegeben. Die Reaktion setzte augenblicklich unter Aufquellen des Kristallbreis ein. Nach 30 Min. Rühren wurden 5 ccm Äther zugegeben und noch 1 Stde. weitergerührt. Der etwas harzige Niederschlag wurde abgesaugt und aus wenig Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.2 g (80%) vom Schmp. 258°, IR-identisch mit authent. **20**.

5-Benzamino-tetrazol (21): Zu 1.7 g **17** in 3 ccm Pyridin bzw. 2 ccm Triäthylamin wurden unter Rühren 3 ccm *Benzoylisothiocyanat* gegeben und 2 Stdn. weitergerührt. Es hatten sich dann 3.7 g (quantitat.) **21** gebildet, die nach Absaugen und Umkristallisieren aus Dimethylformamid bei 284° schmolzen und mit authent. **21** IR-identisch waren.

2-Äthoxycarbonylamino-benzimidazol (23): Zur Lösung von 1.3 g *2-Amino-benzimidazol (22)* in 6 ccm Aceton wurden 1.7 ccm *Äthoxycarbonylisothiocyanat* gegeben. Der gebildete Niederschlag von 1.9 g (95%) **23** wurde nach 30 Min. abgesaugt und aus Dimethylformamid umkristallisiert. Schmp. 330°. Das Produkt erwies sich auf Grund des IR-Spektrums als identisch mit authent. **23**.

In den Reaktionsgemischen der letzten drei Versuche wurde nach Ansäuern mit halbkonz. Salzsäure und Abfiltrieren des Niederschlags *Rhodanwasserstoffsäure* mit der $FeCl_3$ -Probe nachgewiesen.

2-Thioxo-4-phenyl-1,2-dihydro-benzimidazo[1,2-a]-s-triazin (24): 1.3 g **22** wurden in 5 ccm Pyridin mit 1.5 ccm *Benzoylisothiocyanat* 3 Stdn. gekocht. Dabei hatten sich 1.5 g (46%) **24** ausgeschieden, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Dimethylformamid umkristallisiert wurden. Gelbe Nadelchen vom Schmp. 311°.

$C_{15}H_{10}N_4S$ (278.3) Ber. C 64.74 H 3.62 N 20.14 Gef. C 64.8 H 3.59 N 20.2

3-Amino-4-äthoxycarbonyl-1(2)-äthoxycarbonylthiocarbamoyl-pyrazol (26): Die Suspension von 2.5 g *3-Amino-pyrazol-carbonsäure-(4)-äthylester (25)* in 5 ccm Äther wurde unter Rühren mit 2 ccm *Äthoxycarbonylisothiocyanat* versetzt. Nach 30 Min. Rühren wurde der Kristallbrei abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen. Ausb. 4.5 g (quantitat.) **26**, die nach Umkristallisieren aus Acetonitril gelbe Kristalle vom Schmp. 200° (Heizblock) bilden. Auf der Koffler-Bank wurden zwei Schmelzpunkte bei 124 und 200° beobachtet.

$C_{10}H_{14}N_4O_4S$ (286.2) Ber. C 41.96 H 4.93 N 19.58 Gef. C 41.7 H 4.85 N 19.6

3-[3-Äthoxycarbonyl-thioureido]-4-äthoxycarbonyl-pyrazol (27): 2.4 g **26** wurden in 8 ccm Benzol 10 Stdn. gekocht. Es hatten sich dann 1.5 g (62%) farblose Kristalle gebildet, Schmp. 200° (aus Äthanol).

$C_{10}H_{14}N_4O_4S$ (286.2) Ber. C 41.96 H 4.93 N 19.58 Gef. C 41.7 H 4.90 N 19.6

In Gegenwart von 1 ccm Triäthylamin erfolgt die Umlagerung bereits nach 3stdg. Kochen.

4-Oxo-6-thioxo-5-äthoxycarbonyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-pyrazolo[3,4-d]pyrimidin (28)

a) **28**·Pyridin: 1.2 g **26** bzw. **27** wurden in 6 ccm Pyridin 10 Stdn. gekocht. Aus der Lösung schied sich nach Kühlung mit Eis und Ankratzen 1.0 g (74%) Addukt aus, Schmp. 216° (aus Essigester).

$C_8H_8N_4O_3S \cdot C_5H_5N$ (319.3) Ber. C 48.90 H 4.10 N 21.94 $1OC_2H_5$ 14.11
Gef. C 48.6 H 4.06 N 21.5 OC_2H_5 14.47

b) **28**·Triäthylamin: 1.4 g **26** bzw. **27** wurden in 8 ccm Triäthylamin 3 Stdn. gekocht. Es hatten sich dann 1.6 g (94%) Kristalle abgeschieden, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Essigester umkristallisiert wurden. Schmp. 143°, dann Wiedererstarren.

$C_8H_8N_4O_3S \cdot (C_2H_5)_3N$ (341.4) Ber. C 49.26 H 6.79 N 20.52 $1OC_2H_5$ 13.21
Gef. C 49.0 H 6.76 N 20.4 OC_2H_5 12.65

Lösungsmittelfreies **28** wurde aus **28**·Pyridin oder **28**·Triäthylamin durch 24stdg. Erhitzen bei 100°/0.1 Torr gewonnen. Schmp. 228°.

$C_8H_8N_4O_3S$ (240.2) Ber. C 40.00 H 3.36 N 23.33 Gef. C 39.6 H 3.10 N 23.7

4-Oxo-6-thioxo-4,5,6,7-tetrahydro-1H-pyrazolo[3,4-d]pyrimidin (29): 2.0 g **28**·Triäthylamin wurden mit 10 ccm 1n NaOH 4 Stdn. gekocht. Nach Kühlen in Eis fiel das Natriumsalz von **29** aus; dieses wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und durch Zugabe von Salzsäure das freie **29** gefällt. Nach Umkristallisieren aus Dimethylformamid/Wasser betrug die Ausb. 0.80 g (64%), die bis 370° nicht schmolzen und mit authent. **29** IR-identisch waren.

[186/71]