

Heterocyclisierungen, XVII¹⁾

s-Triazolo[1,2-*a*]-*s*-triazole

Lilly Capuano* und Klaus Müller

Fachbereich 14, Organische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 12. August 1976

Die Titelverbindungen **4** werden 1. durch Cyclocondensation der Urazole (1,2,4-Triazolidin-3,5-dione) **1a–c** mit Isocyanaten, 2. durch Carbonyl-Insertion in die 1-Carbamoylurazole **1n–v** mittels Phosgen oder *N,N'*-Carbonyldiimidazol (**2**), 3. durch Thermolyse von **1a, b, d** mit **2** *in situ* dargestellt. Das unsymmetrische **4f** tauscht leicht Isocyanat aus und geht in das symmetrische **4a** über. Dagegen reagieren **1a, b** mit Acylisothiocyanaten zu den 1,3,4-Thiadiazolo[3,4-*a*][1,2,4]-triazolen **3**, einem neuen Ringsystem.

Heterocyclizations, XVII¹⁾

s-Triazolo[1,2-*a*]-*s*-triazoles

The title compounds **4** are prepared 1. by cyclocondensation of the urazoles (1,2,4-triazolidine-3,5-diones) **1a–c** with isocyanates, 2. by insertion of carbonyl into the 1-carbamoylurazoles **1n–v**, using phosgene or *N,N'*-carbonyldiimidazole (**2**), 3. by thermolysis of **1a, b, d** with **2** *in situ*. The unsymmetric compound **4f** is readily converted into the symmetric **4a** *via* exchange of isocyanate. In contrast, **1a, b** react with acyl isothiocyanates to give the 1,3,4-thiadiazolo[3,4-*a*][1,2,4]-triazoles **3**, a novel ring system.

Die symmetrischen Tetraoxoperhydro-*s*-triazolo[1,2-*a*]-*s*-triazole **4a, b** ($R = R' = C_6H_5$ bzw. CH_3) werden bei der Thermolyse oder Photolyse der 1,2,4-Triazolin-3,5-dione **6** erhalten: Man nimmt an, daß **6** an diesen Reaktionen mit 2 Molekülen beteiligt ist, von denen das eine N_2 abspaltet und je einen Isocyanat- und CO-Baustein bzw. ein Amidodicarbonyl-Diradikal zum Aufbau des zweiten Rings von **4** beisteuert^{2–5)}. Dagegen sind gemischt substituierte 4-Derivate noch nicht beschrieben. Sie sollten im Vergleich zu den symmetrischen Vertretern der Reihe Ringspaltungs- und -abbaureaktionen durch Wärme, Basen und Dipolarophile leichter zugänglich sein und möglicherweise analog **6**²⁾ als Zwischenprodukte der Synthese von Urazolen (1,2,4-Triazolidin-3,5-dionen) dienen können.

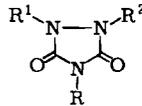
¹⁾ XVI. Mitteil.: L. Capuano und W. Fischer, Chem. Ber. 109, 212 (1976).

²⁾ L. H. Dao und D. Mackay, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 326.

³⁾ R. Stollé, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 45, 273 (1912).

⁴⁾ R. F. Smith, Sh. Kaldor, E. D. Lagunis und R. F. Oot, J. Org. Chem. 40, 1854 (1975).

⁵⁾ H. Wamhoff und K. Wald, IUPAC Symposium on Photochemistry, Enschede 1974, Abstracts 191.

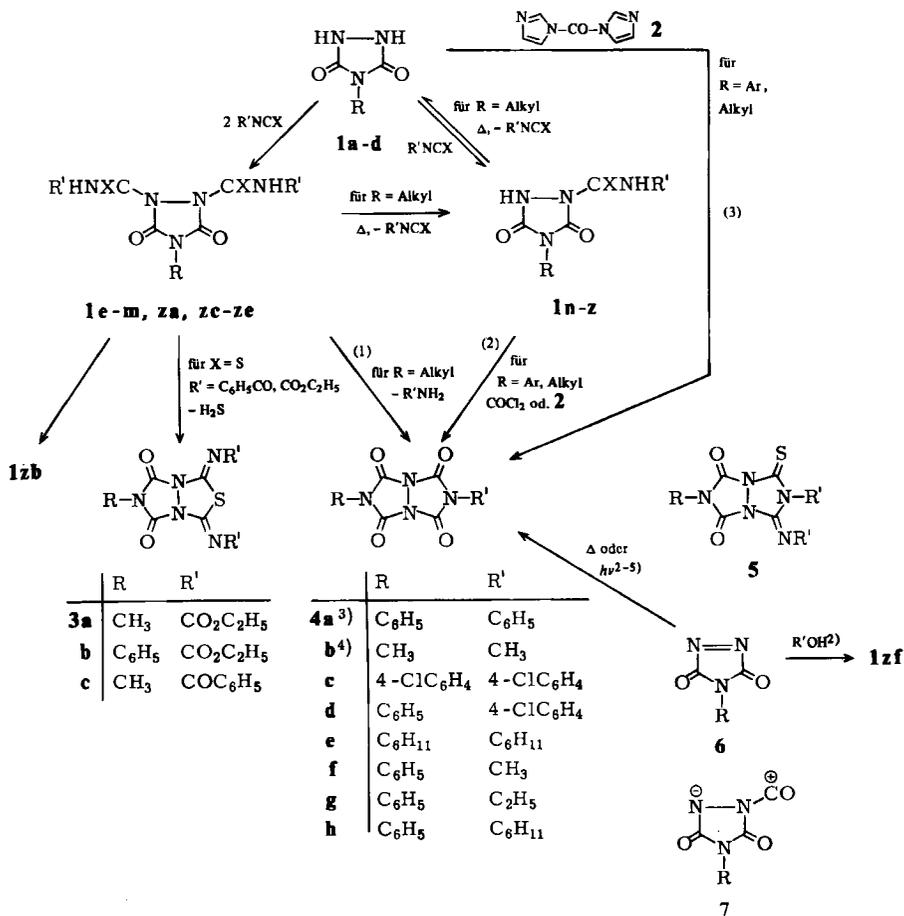


	R	R ¹	R ²		R	R ¹	R ²
1a	C ₆ H ₅	H	H	1q	4-ClC ₆ H ₄	CONHC ₆ H ₅	H
b	CH ₃	H	H	r	4-ClC ₆ H ₄	CONHCH ₃	H
c	4-ClC ₆ H ₄	H	H	s	CH ₃	CONHC ₆ H ₅	H
d	C ₆ H ₁₁	H	H	t	CH ₃	CONHCH ₃	H
e	C ₆ H ₅	CONHC ₆ H ₅	CONHC ₆ H ₅	u	C ₆ H ₁₁	CONHC ₆ H ₅	H
f	C ₆ H ₅	CONH-4-ClC ₆ H ₄	CONH-4-ClC ₆ H ₄	v	CH ₃	CONHC ₂ H ₅	H
g	4-ClC ₆ H ₄	CONH-4-ClC ₆ H ₄	CONH-4-ClC ₆ H ₄	w	C ₆ H ₅	CSNHC ₆ H ₅	H
h	C ₆ H ₅	CONHCH ₃	CONHCH ₃	x	C ₆ H ₅	CONHCOCH ₂ Cl	H
i	C ₆ H ₅	CONHC ₂ H ₅	CONHC ₂ H ₅	y	C ₆ H ₅	CONHCOC ₆ H ₅	H
j	C ₆ H ₅	CONHC ₆ H ₁₁	CONHC ₆ H ₁₁	z	CH ₃	CONHCOC ₆ H ₅	H
k	CH ₃	CONHCH ₃	CONHCH ₃	za	C ₆ H ₅	CSNHCOC ₆ H ₅	CSNHCOC ₆ H ₅
l	4-ClC ₆ H ₄	CONHCH ₃	CONHCH ₃	zb	C ₆ H ₅	COC ₆ H ₅	COC ₆ H ₅
m	C ₆ H ₁₁	CONHC ₆ H ₁₁	CONHC ₆ H ₁₁	zc	CH ₃	CSNHCOC ₆ H ₅	CSNHCOC ₆ H ₅
n	C ₆ H ₅	CONHC ₆ H ₅	H	zd	C ₆ H ₅	CSNHCOC ₂ C ₂ H ₅	CSNHCOC ₂ C ₂ H ₅
o	C ₆ H ₅	CONHCH ₃	H	ze	CH ₃	CSNHCOC ₂ C ₂ H ₅	CSNHCOC ₂ C ₂ H ₅
p	C ₆ H ₅	CONHC ₆ H ₁₁	H	zf	C ₆ H ₅	CO ₂ Alkyl	CONHC ₆ H ₅

Wir erhielten symmetrische und unsymmetrische 4-Derivate auf drei Wegen: 1. *Cyclo-kondensation*: 4-Phenylurazol (**1a**) bildet mit verdünntem, 4-Methyl- (**1b**) und 4-Cyclohexylurazol (**1d**) auch mit unverdünntem Phenylisocyanat in Gegenwart katalytischer Mengen Triethylamin die acyclischen 1:1-Addukte **1n**⁶⁾, **s**, **u**, gekennzeichnet im NMR-Spektrum ((CD₃)₂SO) durch zwei NH-Signale bei $\tau = -2.10$ bis -0.28 (Ring-NH) bzw. 0.14 bis 0.20 (Carbamoyl-NH). Dagegen liefern **1a** und 4-(4-Chlorphenyl)urazol (**1c**) mit unverdünntem (4-Chlorphenyl)phenylisocyanat die symmetrischen Triazolotriazole **4a**, **c** und das gemischt substituierte **4d** in guter Ausbeute. Die Produkte sind im IR-Spektrum (KBr) durch die CO-Signale bei 1750 und 1780 cm⁻¹ als Spitzen einer aufgespaltenen Bande charakterisiert. Alle im weiteren beschriebenen 4-Derivate zeigen ähnliche Absorption, mit Ausnahme von **4b**, das ein scharfes Signal bei 1765 cm⁻¹ besitzt. Der Ringschluß erfolgt möglicherweise über die nicht isolierten 2:1-Addukte **1e-g**. Mit dem reaktionsträgeren Phenylisothiocyanat bildet **1a** nur das Monothiocarbamoylderivat **1w**⁶⁾, das jedoch mit Phenylisocyanat/Triethylamin wahrscheinlich über rückgebildetes **1a** in **4a** übergeht. Bei Anwendung von Alkylisocyanaten (Alkyl = CH₃, C₂H₅, Cyclohexyl) auf **1a-d** wurden in der Tat die 1,2-Dicarbamoylurazole **1h-m** isoliert. Es gelang jedoch nicht, diese durch die innermolekulare Eliminierung von 1 mol Amin in der Hitze in **4** überzuführen, da sie unter diesen Bedingungen das Isocyanat wieder abspalten.

2. *Carbonylinsertion*: Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von symmetrischen und gemischten Diaryl-, Dialkyl- sowie auch von Arylalkyltriazolotriazolen **4a-h**

⁶⁾ du Pont de Nemours (Erf. E. W. Bousquet), US-Pat. 3141023 (14. Juli 1964) [C. A. **61**, 8317c (1964)].



besteht im Einbau von Carbonyl in die 1:1-Addukte mittels Phosgen bzw. in etwas niedrigerer Ausbeute mit *N,N'*-Carbonyldiimidazol (**2**)⁷⁾ in der Hitze. Auch **1h, i** als Vorstufen der entsprechenden Monoaddukte wurden mit Erfolg eingesetzt.

3. *Ringspaltung*: a) **4f** läßt sich mit Phenylisocyanat/Triethylamin in der Hitze in **4a** umwandeln. Die Verdrängung des flüchtigen durch das höhersiedende Isocyanat erfolgt möglicherweise nach der basisch katalysierten Ringspaltung über eine dipolare Zwischenstufe **7** (R = C₆H₅). Dagegen findet eine analoge „Komproportionierung“ von **4f** mit dem flüchtigeren Methyl- bzw. von Cyclohexylphenyltriazolotriazol **4h** mit den gleichermaßen schwer flüchtigen Cyclohexyl- und Phenylisocyanaten nicht statt.

b) Die Umwandlung von **4f** in **4a** wird auch ohne Zugabe von Phenylisocyanat erhalten, wenn man **4f** bzw. dessen Vorstufen **1o, s** mit **2** bei 120–180°C erhitzt.

c) Schließlich liefern auch **1a, b, d, w** ohne Zugabe von Isocyanat durch kurzes Zusammenschmelzen mit **2** die symmetrischen Verbindungen **4a, b, e** in präparativer Ausbeute.

⁷⁾ Ega-Chemie, Kat.-Nr. 11 553-3.

Die Reaktionen b, c machen die partielle Ringspaltung der Ausgangsstoffe unter Bildung von Isocyanat erforderlich. Doch scheint die Bildung von **4** nicht über intermediäres **6** zu erfolgen, denn zu keinem Zeitpunkt wurde dessen rote Farbe beobachtet. Ein Reaktionsablauf über **7** ist denkbar. Präparative Anwendungsmöglichkeiten dieser Ringspaltungen werden ausgebaut.

Mit Benzoyl- und Chloracetylisocyanat reagieren **1a**, **b** spontan zu den Monoaddukten **1x**–**z**. Doch reicht deren Nucleophilie für die Addition eines zweiten mols Isocyanat nicht mehr aus. Dagegen liefert **1a** mit Benzoylisothiocyanat/Triethylamin 1,2-Dibenzoyl-4-phenylurazol (**1zb**), vermutlich als Abbauprodukt des nicht isolierten **1za** durch HSCN-Eliminierung: Ähnliche Abbaureaktionen von Acylthiocarbamoylderivaten elektronenarmer Azole sind beschrieben⁸⁾. Setzt man den Elektronenmangel des intermediären 2:1-Addukts herab, indem man in **1zc** Methyl anstelle von Phenyl in die 4-Stellung bzw. in **1zd**, **ze** Ethoxycarbonyl- anstelle der Benzoylgruppen in die Seitenketten einführt, so erfolgt Cyclisierung durch innermolekulare Eliminierung von 1 mol H₂S zu den noch nicht beschriebenen 1,3,4-Thiadiazolo[3,4-*a*]-s-triazolen **3**. Die Konstitution von **3a**, **b** (R' = CO₂C₂H₅) wurde durch die NMR-Spektren ((CD₃)₂SO) begründet, die ein einziges Ethyl-triplett und -quartett bei $\tau = 8.70$ bzw. 5.66 entsprechend zwei gleichwertigen Estergruppen aufweisen: Diese Daten schließen die formal möglichen isomeren Triazolotriazole **5a**, **b** aus. Als Nebenprodukt von **3b** aus **1a** und Ethoxycarbonylisothiocyanat wurden geringe Mengen **4a** erhalten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. — Elementaranalysen: nach Walisch⁹⁾. — Molekülmassen: Massenspektrometer Varian MAT 311. — IR-Spektren: Beckman IR 4230. — NMR-Spektren (Tabelle): Varian A 60. — In der Lit. bereits beschriebene Verbindungen wurden IR-spektrometrisch identifiziert.

3,5-Dioxo-1,2,4-triazolidin-1,2-dicarboxamide und -1-(thio)carboxamide (1,2-Dicarbamoyl- und 1-(Thio)Carbamoylurazole). Allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu 500 mg **1a**–**d** wurde unter Rühren Isocyanat im Molverhältnis 1.0:1.2–2.5 unverdünnt oder in Lösung und, wenn nicht anders vermerkt, 0.10 ml Triethylamin gegeben. Nach 3–12 h wurden breiartige Niederschläge abgesaugt; feste Kristallkuchen wurden mit 20 ml Lösungsmittel suspendiert und abgesaugt.

N,N'-Dimethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1,2-dicarboxamid (1h): Aus 4-Phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (**1a**) in 12 ml Ether und 450 mg Methylisocyanat, 6 h. Ausb. 730 mg (88%). Bei schnellem Erhitzen Sintern um 202°C und nach Wiedererstarren Schmp. 246°C.

C₁₂H₁₃N₅O₄ (291.3) Ber. C 49.48 H 4.50 N 24.05 Gef. C 49.6 H 4.44 N 24.2

N,N'-Diethyl-3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1,2-dicarboxamid (1i): Aus **1a** und 400 mg Ethylisocyanat, 4 h, Aufschlammung in Benzol. Ausb. 600 mg (66%). Bei schnellem Erhitzen Schmp. 145°C; bei langsamem Erhitzen Sintern ab 138°C, Wiedererstarren und Schmp. 183 bis 185°C (aus Benzol).

C₁₄H₁₇N₅O₄ (319.3) Ber. C 52.66 H 5.37 N 21.93 Gef. C 52.6 H 5.29 N 22.2

⁸⁾ Vgl. L. Capuano und J. Schrepfer, Chem. Ber. **104**, 3039 (1971).

⁹⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1964).

Tab.: Die wichtigsten NMR-Daten der (Di)Carbamoylurazole 1, Thiadiazolotriazole 3 und Triazolotriazole 4 (τ -Werte, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$)

Nr.	CH ₃	CH ₂	CH	aromat. H	NH
1h	7.20 (5; d)	—	—	2.42	2.13 (2H)
i	8.92 (t)	6.44 (m)	—	2.42	2.04 (2H)
j	—	7.90–9.00	6.40	2.40	2.16 (2H)
k	7.00 (3H); 7.20 (5; d; 6H)	—	—	—	2.31 (2H)
m	—	7.79–9.14	6.40	—	2.20 (2H)
n	—	—	—	2.16–2.80	–2.10; 0.14
o	7.20 (5; d)	—	—	2.45	–1.96; 2.23
p	—	7.90–9.00	6.34	2.44	–2.00; 2.28
q	—	—	—	2.24–2.84	0.14; nicht sichtbar
r	7.20 (5; d)	—	—	2.40	–2.06; 2.26
s	7.00	—	—	2.20–2.84	–1.8; 0.20
u	—	0.06–7.70	6.16	2.20–3.00	–0.28; 0.14
v	8.86 (t); 7.04	6.68 (m)	—	—	–1.56; 2.23
w	—	—	—	2.10–2.76	–1.66 enthält NH
zb	—	—	—	1.80–2.50	—
3a	8.70 (t); 6.87	5.66 (q)	—	—	—
b	8.70 (t)	5.66 (q)	—	2.38	—
c	6.78	—	—	1.48–2.48	—
4a	—	—	—	2.34	—
c	—	—	—	2.36	—
d	—	—	—	2.30–2.70	—
e	—	7.80–9.06	6.20	—	—
f	6.95	—	—	2.48	—
g	8.74 (t)	6.40 (q)	—	2.38	—
h	—	7.90–9.06	6.20	—	—

N,N'-Dicyclohexyl-3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1,2-dicarboxamid (1j): Aus 1a und 800 mg Cyclohexylisocyanat, 15 h, Aufschlammung in Methanol. Ausb. 1.000 g (91%), Schmp. 159°C (aus Acetonitril).

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_4$ (427.5) Ber. C 61.81 H 6.84 N 16.38 Gef. C 62.1 H 6.91 N 16.2

N-Cyclohexyl-3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-carboxamid (1p): 500 mg 1j wurden in 30 ml Toluol 5 h gekocht, die Lösung i. Vak. auf 3 ml eingengt und die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Ether gewaschen. Ausb. 200 mg (56%), Schmp. 162°C (aus Ethanol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_3$ (302.3) Ber. C 59.59 H 6.00 N 18.53 Gef. C 59.8 H 6.13 N 18.5

4,*N,N'*-Trimethyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1,2-dicarboxamid (1k): Aus 4-Methyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (1b) und 500 mg Methylisocyanat, 12 h, Aufschlammung in Essigester. Ausb. 650 mg (65%). Sintern um 140°C und nach Wiedererstarren Schmp. 206°C (aus Essigester).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_5\text{O}_4$ (229.2) Ber. C 36.68 H 4.84 N 30.56 Gef. C 36.9 H 4.93 N 30.2

4,*N*-Dimethyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-carboxamid (1t): 200 mg 1k wurden 5 min auf 160°C erhitzt, wobei Schmelzen und Wiedererstarren erfolgte. Nach Umkristallisieren aus Ethanol Ausb. 120 mg (80%), Schmp. 206°C (Lit.⁴⁾ 203–206°C).

4,N,N'-Tricyclohexyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1,2-dicarboxamid (**1m**): Aus 4-Cyclohexyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (**1d**) und 700 mg Cyclohexylisocyanat, 3 h, Aufschlammung in Methanol. Ausb. 900 mg (76%), Schmp. 206 °C (aus Ethanol).

$C_{22}H_{35}N_5O_4$ (433.5) Ber. C 60.94 H 8.14 N 16.16 Gef. C 61.2 H 8.01 N 16.2

3,5-Dioxo-4,N-diphenyl-1,2,4-triazolidin-1-carboxamid (**1n**): Aus **1a** in 10 ml Benzol und 400 mg Phenylisocyanat, 15 h: Ausb. 750 mg (89%), Schmp. 203 °C (aus Ethanol) (Lit.⁶⁾ 202–203 °C). Bei der Umkristallisierung von **1n** aus siedendem Ethanol verblieben 50 mg (5%) 2,6-Diphenyl-*s-triazolo*[1,2-*a*]-*s-triazol*-1,3,5,7(2*H*,6*H*)-tetraon (**4a**)⁵⁾ ungelöst. Nach Absaugen und Umkristallisieren aus Dimethylformamid kein Schmelzen bis 310 °C. Hauptdarstellung von **4a** siehe unten.

N-Methyl-3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-carboxamid (**1o**)

a) Aus **1a** und 300 mg Methylisocyanat, 12 h, Aufschlammung in Methanol. Ausb. 600 mg (90%), Schmp. 247 °C (aus Essigester).

$C_{10}H_{10}N_4O_3$ (234.2) Ber. C 51.28 H 4.30 N 23.92 Gef. C 51.5 H 4.35 N 23.7

b) Eine Probe **1h** wurde 1 min auf 200 °C erhitzt. Nach Schmelzen und Wiedererstarren schmolz das Produkt bei 247 °C und war mit dem unter a) beschriebenen IR-identisch. **1h**, **o** wandeln sich nach 20 min bei 260 °C in **1a** um.

4-(4-Chlorphenyl)-N,N'-dimethyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1,2-dicarboxamid(**1l**)und*4-(4-Chlorphenyl)-N-methyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-carboxamid* (**1r**): Aus 4-(4-Chlorphenyl)-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (**1e**) und 350 mg Methylisocyanat, 12 h, Aufschlammung in Methanol. Ausb. 800 mg nicht analysenreines **1l**, das beim Umkristallisieren aus Ethanol 500 mg **1r** (ber. auf **1c** 78%) vom Schmp. 229 °C liefert.

$C_{10}H_9ClN_4O_3$ (268.7) Ber. C 44.70 H 3.77 N 20.86 Gef. C 44.8 H 3.54 N 20.8

4-Methyl-3,5-dioxo-N-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-carboxamid (**1s**): Aus **1b** und 800 mg Phenylisocyanat, 10 h, Aufschlammung in Methanol. Ausb. 800 mg (79%), Schmp. 256 °C (aus Acetonitril).

$C_{10}H_{14}N_4O_3$ (234.2) Ber. C 51.28 H 4.30 N 23.92 Gef. C 51.3 H 4.18 N 23.7

4-Cyclohexyl-3,5-dioxo-N-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-carboxamid (**1u**): Aus **1d** und 700 mg Phenylisocyanat, jedoch anstelle von Triethylamin 0.10 ml 10proz. ethanol. Kalilauge, 12 h, Aufschlammung in Ethanol: Ausb. 750 mg (62%), Schmp. 198 °C (aus Acetonitril).

$C_{15}H_{18}N_4O_3$ (302.3) Ber. C 59.59 H 6.00 N 18.53 Gef. C 59.9 H 5.98 N 18.7

N-Ethyl-4-methyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-carboxamid (**1v**): Aus **1b** und 700 mg Ethylisocyanat, 3 h, Aufschlammung in Benzol. Ausb. 500 mg (61%), Schmp. 175 °C (aus Benzol).

$C_6H_{10}N_4O_3$ (186.2) Ber. C 38.71 H 5.41 N 30.10 Gef. C 38.6 H 5.23 N 30.3

4,N-Diphenyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-thiocarboxamid (**1w**): Aus **1a** und 900 mg Phenylisothiocyanat, 15 h, Aufschlammung in Methanol. Ausb. 500 mg (56%), Schmp. 166 °C (aus Ethanol) (Lit.⁶⁾ 166 °C).

Eine Probe **1w** wurde mit Phenylisocyanat benetzt, und 1–2 Tropfen Triethylamin wurden zugegeben. Nach 12 h wurden die neuen Kristalle in Ethanol aufgeschlammmt, abgesaugt und IR-spektrometrisch mit **4a** identifiziert.

N-Chloracetyl-3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-carboxamid (**1x**): Aus **1a** und 400 mg Chloracetylisocyanat in 15 ml Acetonitril ohne Triethylamin, 15 h, Ausb. 400 mg (47%), Zers.-P. 235 °C (aus Acetonitril).

$C_{11}H_9ClN_4O_4$ (296.7) Ber. C 44.53 H 3.06 N 18.89 Gef. C 44.3 H 2.91 N 18.7

N-Benzoyl-3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-carboxamid (**1y**): Aus **1a** und 500 mg Benzoylisocyanat, 4 h. Ausb. 750 mg (81%), unvollständiges Schmelzen bei 188–189°C, 2. Schmp. 249°C (aus Acetonitril).

$C_{16}H_{12}N_4O_4$ (324.3) Ber. C 59.26 H 3.73 N 17.28 Gef. C 59.5 H 3.70 N 17.6

N-Benzoyl-4-methyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazolidin-1-carboxamid (**1z**): Aus **1b** in 10 ml Acetonitril und 700 mg Benzoylisocyanat ohne Triethylamin, 15 h. Ausb. 600 mg (52%), Schmp. 207°C (aus Acetonitril).

$C_{11}H_{10}N_4O_4$ (262.2) Ber. C 50.38 H 3.84 N 21.37 Gef. C 50.6 H 3.89 N 21.2

1,2-Dibenzoyl-4-phenyl-1,2,4-triazolidin-3,5-dion (**1zb**): 500 mg **1a** in 20 ml Dioxan wurden mit 1.000 g Benzoylisothiocyanat und 0.50 ml Triethylamin 12 h gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der ölige Rückstand in 20 ml Methanol gelöst. Am nächsten Tag hatten sich 700 mg (64%) Kristalle ausgeschieden, die abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert wurden. Schmp. 270°C.

$C_{22}H_{15}N_3O_4$ (385.4) Ber. C 68.56 H 3.92 N 10.91 Gef. C 68.8 H 4.10 N 11.0

s-Triazolo[1,2-*a*]-*s*-triazol-1,3,5,7(2*H*,6*H*)-tetraone **4**. Allgemeine Arbeitsvorschrift

1. 500 mg **1a**, **c**, **n** wurden unter Rühren mit 2.0–2.2 Moläquivv. Arylisocyanat und 0.10 ml Triethylamin versetzt. Nach 4–10 h wurde der gebildete Kristallkuchen mit 20 ml Lösungsmittel aufgeschlämmt, abgesaugt und aus Dimethylformamid umkristallisiert.

2,6-Diphenyl-*s*-triazolo[1,2-*a*]-*s*-triazol-1,3,5,7(2*H*,6*H*)-tetraon (**4a**)⁵¹

a) Aus **1a** und 700 mg Phenylisocyanat, 4 h, Ethanol. Ausb. 800 mg (87%), die bis 310°C nicht schmelzen.

b) Aus **1n** und 400 mg Phenylisocyanat, 4 h, Ethanol. Ausb. 435 mg (80%).

2,6-Bis(4-chlorphenyl)-*s*-triazolo[1,2-*a*]-*s*-triazol-1,3,5,7(2*H*,6*H*)-tetraon(**4c**): Aus **1c** und 800 mg 4-Chlorphenylisocyanat, 10 h, Acetonitril. Ausb. 700 mg (75%), die bis 310°C nicht schmelzen.

$C_{16}H_8Cl_2N_4O_4$ (391.2) Ber. C 49.13 H 2.06 N 14.32 Gef. C 49.2 H 2.29 N 14.2

2-(4-Chlorphenyl)-6-phenyl-*s*-triazolo[1,2-*a*]-*s*-triazol-1,3,5,7(2*H*,6*H*)-tetraon (**4d**)

a) Aus **1a** und 900 mg 4-Chlorphenylisocyanat, 6 h, Acetonitril. Ausb. 950 mg (94%), die bis 310°C nicht schmelzen.

$C_{16}H_9ClN_4O_4$ (356.7) Ber. C 53.87 H 2.54 N 15.71 Gef. C 54.0 H 2.51 N 15.9

b) 4-(4-Chlorphenyl)-3,5-dioxo-*N*-phenyl-1,2,4-triazolidin-1-carboxamid (**1q**) und **4d**. Aus **1c** und 800 mg Phenylisocyanat, 12 h. Das Rohprodukt wurde mit 20 ml Acetonitril ausgekocht und der Rückstand abgesaugt. Ausb. 650 mg (77%) **4c**, IR-identisch mit dem unter a) beschriebenen **4c**. Aus dem Filtrat kristallisierten 200 mg (25%) **1q**, Schmp. 244–245°C.

$C_{15}H_{11}ClN_4O_3$ (330.7) Ber. C 54.63 H 3.35 N 16.94 Gef. C 54.7 H 3.52 N 17.2

2. Suspensionen von 500 mg 3,5-Dioxo-1,2,4-triazolidin-1-carboxamid bzw. -1,2-dicarboxamid in 30 ml Toluol wurden mit Phosgen gesättigt. Das Reaktionsgemisch wurde 10 h gekocht, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand umkristallisiert.

4a: Aus **1n**. Ausb. 520 mg (90%).

2-Methyl-6-phenyl-*s*-triazolo[1,2-*a*]-*s*-triazol-1,3,5,7(2*H*,6*H*)-tetraon (**4f**): Aus **1o** bzw. **h**. Ausb. 500 mg (90%) bzw. 405 mg (91%), die bis 310°C nicht schmelzen (aus Acetonitril).

$C_{11}H_8N_4O_4$ (260.2) Ber. C 50.77 H 3.10 N 21.53

Gef. C 50.7 H 3.11 N 21.2 Mol.-Masse 260

100 mg **4f** wurden mit 100 mg Phenylisocyanat und 0.10 ml Triethylamin 1 min auf 160°C erhitzt. Die Masse wurde mit 20 ml Wasser aufgeschlämmt, abgesaugt, in wenig Dimethylformamid

gelöst und zu der Lösung das gleiche Vol. Ethanol gegeben. Nach 1 h hatten sich 20 mg (18%) **4a** abgeschieden.

2-Ethyl-6-phenyl-s-triazolo[1,2-a]-s-triazol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraon (4g): Aus **1i**. Ausb. 367 mg (90%), die bis 310°C nicht schmelzen (aus Ethanol).

$C_{12}H_{10}N_4O_4$ (274.2) Ber. C 52.55 H 3.68 N 20.43 Gef. C 52.9 H 3.66 N 20.7

2-Cyclohexyl-6-phenyl-s-triazolo[1,2-a]-s-triazol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraon (4h): Aus **1u**. Ausb. 495 mg (89%), die bis 310°C nicht schmelzen (aus Acetonitril).

$C_{16}H_{16}N_4O_4$ (328.3) Ber. C 58.53 H 4.91 N 17.07 Gef. C 58.8 H 4.78 N 17.2

3. Je 500 mg 3,5-Dioxo-1,2,4-triazolidin bzw. -1,2,4-triazolidin-1-carboxamid bzw. -1,2,4-triazolidin-1,2-dicarboxamid wurden mit *N,N'*-Carbonyldiimidazol (**2**) im Molverhältnis 1.0:1.1 bis 1.8 gut vermischt und in einem Ölbad innerhalb 5–10 min bis zum Schmelzen bzw. Sintern erhitzt. Das Bad wurde sofort entfernt, die Masse in 30 ml Wasser aufgenommen, wobei überschüss. **2** zersetzt und gebildetes Imidazol gelöst wurde. Das ungelöst verbleibende **4** wurde abgesaugt und umkristallisiert.

4a: a) Aus **1n** und 350 mg **2**. Ausb. 437 mg (80%).

b) Aus **1a** bzw. **1w** und 500 mg **2**. Ausb. 250 mg (54%) bzw. 170 mg (65%).

2,6-Dimethyl-s-triazolo[1,2-a]-s-triazol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraon (4b)

a) Aus **1t** und 520 mg **2**. Ausb. 406 mg (70%), Schmp. 305°C (aus Ethanol) (Lit.⁴⁾ 300–303°C).

b) Aus **1k** und 500 mg **2**. Ausb. 300 mg (69%).

c) Aus **1b** und 800 mg **2**. Ausb. 250 mg (60%).

d) Aus **1v** und 500 mg **2**: Ausb. 200 mg (75%).

2,6-Dicyclohexyl-s-triazolo[1,2-a]-s-triazol-1,3,5,7(2H,6H)-tetraon (4e): Aus **1d** und 900 mg **2**. Ausb. 300 mg (67%), die bis 310°C nicht schmelzen (aus Acetonitril).

$C_{16}H_{22}N_4O_4$ (334.4) Ber. C 57.47 H 6.63 N 16.76 Gef. C 57.8 H 6.58 N 17.0

Ringumwandlung von 4f: Die Mischung von 200 mg **4f** und 300 mg **2** ergab analog Arbeitsvorschrift **2**. 50 mg **4a** (40%).

1,3-Bis(ethoxycarbonylimino)-6-methyl-1,3-dihydro[1,3,4]thiadiazolo[3,4-a][1,2,4]triazol-5,7-(6H)-dion (3a): 0.50 g **1b** wurden unter Rühren mit 1.20 g Ethoxycarbonylisothiocyanat und 0.20 ml Triethylamin versetzt. Nahezu momentan bildeten sich neue Kristalle, die nach 15 h in 20 ml Methanol suspendiert, abgesaugt und mit Methanol gewaschen wurden. Ausb. 0.65 g (43%) vom Schmp. 215–218°C (aus Essigester).

$C_{11}H_{13}N_5O_6S$ (343.3) Ber. C 38.48 H 3.83 N 20.40

Gef. C 38.6 H 3.68 N 20.1 Mol.-Masse 343

1,3-Bis(ethoxycarbonylimino)-6-phenyl-1,3-dihydro[1,3,4]thiadiazolo[3,4-a][1,2,4]triazol-5,7-(6H)-dion (3b): Aus 0.50 g **1a**, 0.80 g Ethoxycarbonylisothiocyanat und 0.10 ml Triethylamin analog **3a**. Ausb. 0.40 g (35%), die bei 241–242°C schmelzen (aus Acetonitril).

$C_{16}H_{15}N_5O_6S$ (405.4) Ber. C 47.41 H 3.73 N 17.28 Gef. C 47.6 H 3.78 N 17.2

Bei der Umkristallisierung aus siedendem Acetonitril verblieben 0.20 g (28%) **4a** ungelöst zurück.

1,3-Bis(benzoylimino)-6-methyl-1,3-dihydro[1,3,4]thiadiazolo[3,4-a][1,2,4]triazol-5,7-(6H)-dion (3c): Aus 0.50 g **1b**, 1.50 g Benzoylisothiocyanat und 0.20 ml Triethylamin analog **3a**. Ausb. 1.10 g (62%), Schmp. 270°C (aus Acetonitril).

$C_{19}H_{13}N_5O_4S$ (407.4) Ber. C 56.01 H 3.22 N 17.40

Gef. C 56.0 H 3.32 N 17.1 Mol.-Masse 407