

Zur Chemie der 1,2,4-Triazine, IX<sup>1)</sup>

## Reaktionen von 1,2,4-Triazin-*N*-oxiden mit Dienophilen

Jutta Adler, Volker Böhnisch und Hans Neunhoeffer\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt,  
Fachgebiet Chemie der Technischen Gewerbe,  
Petersenstr. 22, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 17. März 1977

Die 1,2,4-Triazin-4-oxide **8a–g** reagieren mit 1-Ethoxy-*N,N*-dimethylvinylamin (**2a**) zu 5-Methyl-1,2,4-triazinen **3a–e**, 6- und 5-(2-Dimethylamino-1-propenyl)-1,2,4-triazin-4-oxid **14a, b**. **8a, b** ergeben mit 1-Ethoxy-*N,N*-dimethyl-1-propenylamin (**2b**) die 2-(1,2,4-Triazin-5-yl)propionamide **17a, b**. Zwischen den 1,2,4-Triazin-1-oxiden **20a, b** und **2a** konnte keine Reaktion beobachtet werden. Die 1,2,4-Triazin-4-oxide **8a–d** werden durch *N,N*-Diethyl-1-propinylamin (**4**) zuerst zu den 1,2,4-Triazinen **3f–i** reduziert, anschließend entstehen über eine [4+2]-Cycloaddition die Pyrimidinderivate **5a–c**.

### Chemistry of 1,2,4-Triazines, IX<sup>1)</sup>

#### Reactions of 1,2,4-Triazine *N*-Oxides with Dienophiles

The 1,2,4-triazine 4-oxides **8a–g** react with 1-ethoxy-*N,N*-dimethylvinylamine (**2a**) to give the 5-methyl-1,2,4-triazines **3a–e**, 6-, and 5-(2-dimethylamino-1-propenyl)-1,2,4-triazine 4-oxide **14a, b**. **8a, b** with 1-ethoxy-*N,N*-dimethyl-1-propenylamine (**2b**) affords the 2-(1,2,4-triazin-5-yl)-propionamides **17a, b**. No reaction was observed between the 1,2,4-triazine 1-oxides **20a, b** and **2a**. The 1,2,4-triazine 4-oxides **8a–d** are reduced by *N,N*-diethyl-1-propynylamine (**4**) to give the 1,2,4-triazines **3f–i**, which react with excess **4** by a [4+2]-cycloaddition reaction to yield the pyrimidines **5a–c**.

## Reaktionen von 1,2,4-Triazin-4-oxiden mit 1-(Dimethylamino)-1-ethoxyolefinen

1,2,4-Triazine (**3**) reagieren mit elektronenreichen Dienophilen, wie 1-Ethoxy-*N,N*-dimethylvinylamin (**2a**) oder *N,N*-Diethyl-1-propinylamin (**4**), über eine [4+2]-Cycloaddition zu Pyridin-(**1**)<sup>2)</sup> oder Pyrimidinderivaten (**5**)<sup>3)</sup>.

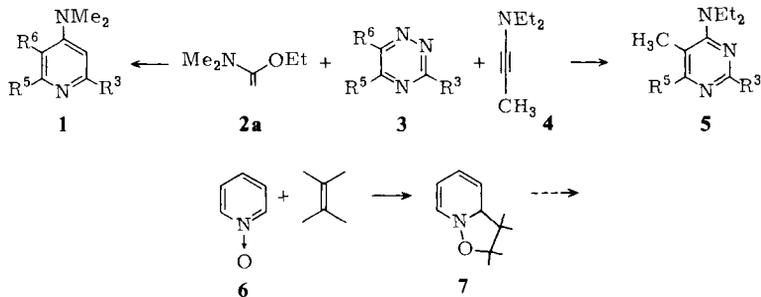
Heterocyclische *N*-Oxide (**6**) reagieren mit Dipolarophilen (Dienophilen) in den meisten Fällen über eine 1,3-dipolare Cycloaddition zu bicyclischen Produkten (**7**), die häufig Folgereaktionen eingehen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> VIII. Mitteil.: H. Neunhoeffer, B. Lehmann und H. Ewald, Liebigs Ann. Chem. 1977, 1421.

<sup>2)</sup> H. Neunhoeffer und H.-W. Frühauf, Liebigs Ann. Chem. 758, 120 (1972); W. Dittmar, J. Sauer und A. Steigel, Tetrahedron Lett. 1969, 5171.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> H. Neunhoeffer und H.-W. Frühauf, Liebigs Ann. Chem. 758, 125 (1972). – <sup>3b)</sup> A. Steigel und J. Sauer, Tetrahedron Lett. 1970, 3357.

<sup>4)</sup> Übersicht: A. R. Katritzky und J. M. Lagowski, Chemistry of Heterocyclic *N*-Oxides, S. 330, Academic Press, London 1971.



Nachdem wir eine Reihe von 1,2,4-Triazin-4-oxiden (**8**) dargestellt hatten<sup>5)</sup>, stellte sich die Frage, ob diese bei der Umsetzung mit elektronenreichen Dienophilen nach dem Prinzip einer 1,3-dipolaren Cycloaddition reagieren oder analog den 1,2,4-Triazinen (**3**) eine [4+2]-Cycloaddition eingehen. Als elektronenreiche Dienophile haben wir 1-Ethoxy-*N,N*-dimethylvinylamin (**2a**), 1-Ethoxy-*N,N*-dimethyl-1-propenylamin (**2b**) und *N,N*-Diethyl-1-propinylamin (**4**) eingesetzt, da sich **2a** und **4** bei den Umsetzungen mit **3** als außerordentlich reaktive Dienophile erwiesen hatten.

Bei den Umsetzungen der 1,2,4-Triazin-4-oxide (**8a–i**) mit **2a** beobachteten wir drei verschiedene Reaktionswege:

1. Die 1,2,4-Triazin-4-oxide **8a–e**, die in der 5-Stellung unsubstituiert sind, reagieren mit **2a** zu 5-Methyl-1,2,4-triazinen **3a–e**.

2. Das 6-Methyl-3-phenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8f**) ergibt mit **2a** 6-(2-Dimethylamino-1-propenyl)-3-phenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**14a**).

3. Aus 5,6-Dimethyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8g**) und **2a** entsteht das 5-(2-Dimethylamino-1-propenyl)-6-methyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**14b**). **8h** scheint mit **2a** nach dem gleichen Prinzip zu reagieren, jedoch gelang es uns nicht, das gebildete Produkt analysenrein zu isolieren.

5,6-Diphenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8i**) reagiert nicht mit **2a**.

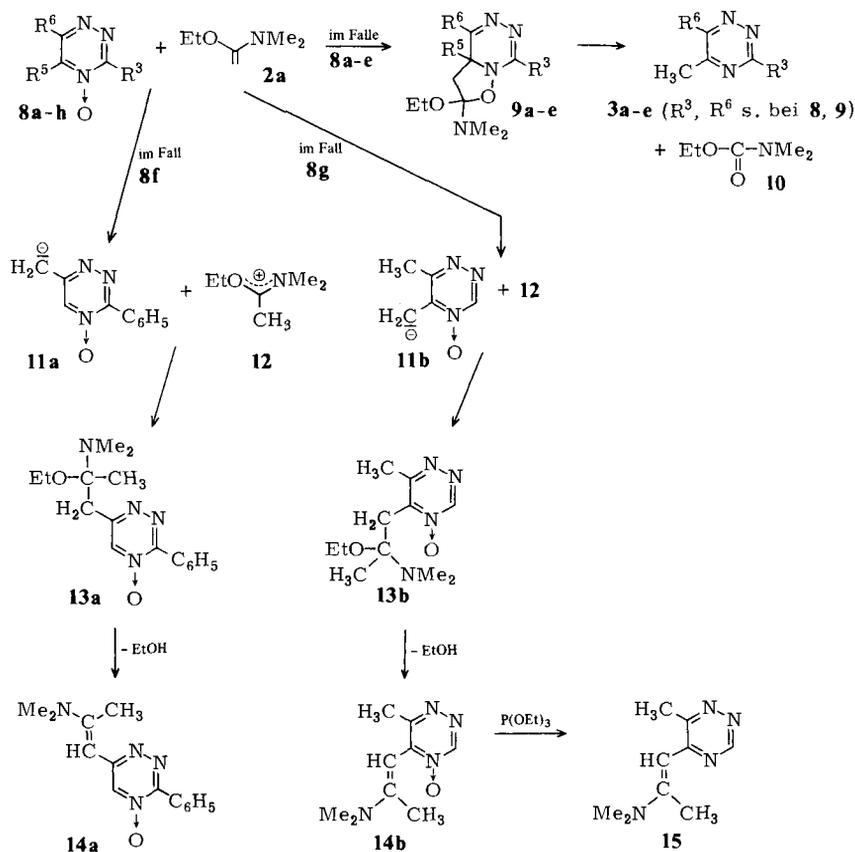
Die Bildung der 1,2,4-Triazine **3a–e** aus **8a–e** und **2a** läßt sich über eine primäre 1,3-dipolare Cycloaddition von **2a** an **8a–e** zu den bicyclischen Zwischenstufen **9a–e** und anschließende Ringöffnung des Oxazolidinringes unter Eliminierung von *N,N*-Dimethylcarbamidsäure-ethylester (**10**) erklären. **10** konnte im Reaktionsgemisch eindeutig nachgewiesen werden.

In den beiden anderen Fällen beginnt die Reaktion mit einer Deprotonierung der 1,2,4-Triazin-4-oxide **8f, g** durch das zugesetzte Dienophil **2a**, aus den beiden gebildeten Ionen **11** und **12** entstehen die Zwischenstufen **13**, die unter Eliminierung von Ethanol in die isolierten Endprodukte **14** übergehen. Diese Reaktion entspricht der von uns gefundenen Reaktion von 5-Methyl-1,2,4-triazinen mit **2a**<sup>6)</sup>. Das 1,2,4-Triazin-4-oxid **14b** ließ sich durch Reduktion mit Triethylphosphit in das bekannte 5-(2-Dimethylamino-1-propenyl)-6-methyl-1,2,4-triazin (**15**)<sup>6)</sup> überführen<sup>\*)</sup>.

<sup>\*)</sup> Für **14b** und **15** wurde die *E*-Konfiguration gewählt, da diese für das 3-Phenylderivat von **15** durch eine Röntgenstrukturanalyse (*E. Oeser*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1970) nachgewiesen ist. In Analogie dazu wurde auch für **14a** die *E*-Konfiguration gewählt, ohne daß diese jedoch gesichert ist.

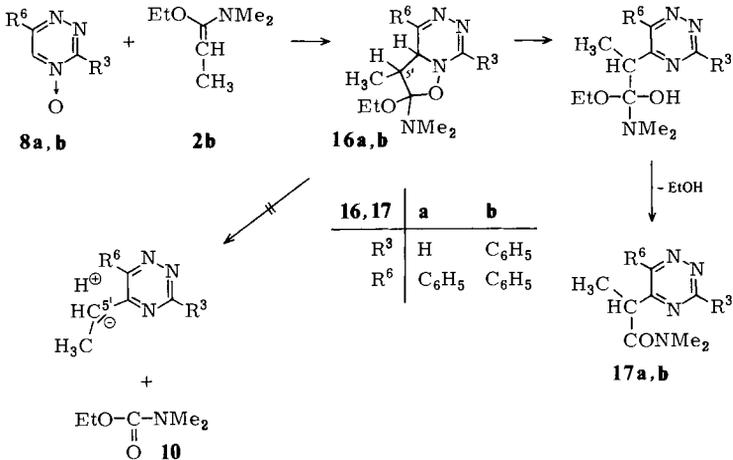
<sup>5)</sup> *H. Neunhoeffer, F. Weisedel und V. Böhnisch*, Liebigs Ann. Chem. **750**, 12 (1971).

<sup>6)</sup> *H. Neunhoeffer und G. Frey*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 1963.



	<b>8, 9</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>e</b>	<b>f</b>	<b>g</b>	<b>h</b>	<b>i</b>
R <sup>3</sup>		H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H
R <sup>5</sup>		H	H	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R <sup>6</sup>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

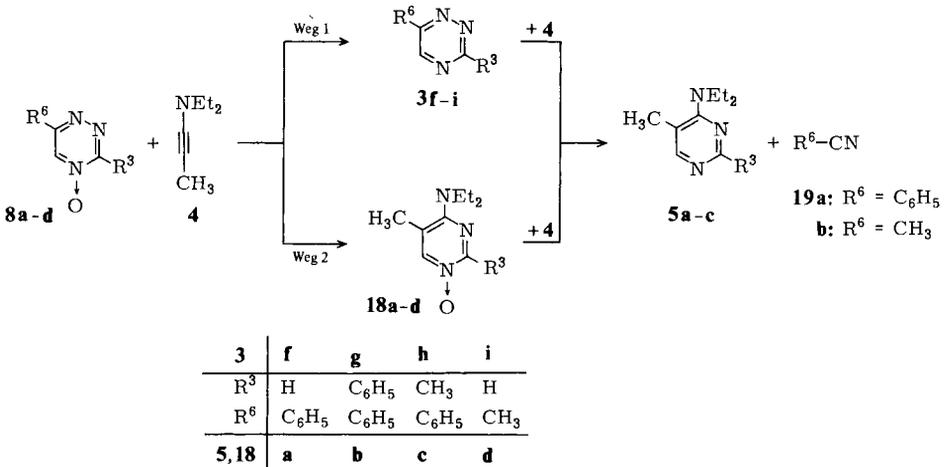
Ebenso wie bei den Cycloadditionen mit 1,2,4-Triazinen **3** erwies sich auch bei den hier beschriebenen Reaktionen **2b** als viel reaktionsträger als **2a**. Die Reaktion der beiden 1,2,4-Triazin-4-oxide **8a, b** mit **2b** ergab in schlechten Ausbeuten die 2-(1,2,4-Triazin-5-yl)propionamide (**17a, b**). Die Bildung der beiden Produkte läßt sich über eine 1,3-dipolare Cycloaddition von **2b** an **8a** oder **8b** und anschließende Ringöffnung des Oxazolidinrings in den Zwischenstufen **16a, b** erklären. Zum Unterschied zu den Umsetzungen von **8a-e** mit **2a** wird in diesen Fällen aus den bicyclischen Zwischenstufen **16** kein *N,N*-Dimethylcarbamidsäure-ethylester (**10**) eliminiert. Wir führen dies auf den positiven induktiven Effekt der Methylgruppe zurück, die eine vorübergehende Ausbildung einer negativen Ladung am C-Atom 5' verhindert. **8c** reagierte nicht mit **2b**.



### Reaktion von 1,2,4-Triazin-4-oxiden mit *N,N*-Diethyl-1-propinylamin

Die Umsetzung des 6-Phenyl-1,2,4-triazin-4-oxids (**8a**) mit *N,N*-Diethyl-1-propinylamin (**4**) ergab bei der Aufarbeitung 4-Diethylamino-5-methylpyrimidin (**5a**) und Benzonnitril (**19a**). Dieses unerwartete Ergebnis entspricht dem der Umsetzung von 6-Phenyl-1,2,4-triazin (**3f**) mit **4**, bei der die gleichen Produkte isoliert wurden<sup>3a)</sup>, und läßt sich auf zwei Wegen interpretieren:

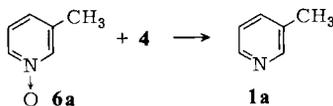
- Das 1,2,4-Triazin-4-oxid **8a** wird zuerst durch **4** zum 6-Phenyl-1,2,4-triazin (**3f**) reduziert, das anschließend mit überschüssigem **4** eine [4+2]-Cycloaddition eingeht.
- Das 1,2,4-Triazin-4-oxid **8a** reagiert zuerst mit **4** im Zuge einer [4+2]-Cycloaddition, das entstehende Pyrimidin-1-oxid (**18a**) wird anschließend durch überschüssiges **4** reduziert.



Wird die Reaktion zwischen **8a** und **4** vorzeitig abgebrochen und aufgearbeitet, so wird neben **8a**, **5a** und **19a** auch **3f** isoliert, dagegen konnte kein Pyrimidin-1-oxid **18a** nachgewiesen werden. Das beweist, daß die Reaktion auf jeden Fall über den ersten Weg verläuft,

jedoch kann mit diesen Ergebnissen der Weg 2 über das Pyrimidin-1-oxid nicht vollständig ausgeschlossen werden.

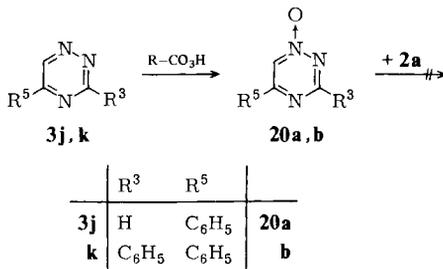
Für den Weg 1 spricht zusätzlich, daß auch andere aromatische *N*-Oxide durch **4** reduziert werden können, wie wir durch die Umsetzung von 3-Methylpyridin-1-oxid (**6a**) mit **4** zeigen konnten, bei der in hoher Ausbeute 3-Methylpyridin (**1a**) isoliert wurde. Es gelang uns bisher jedoch nicht, das Folgeprodukt von **4** zu identifizieren, vermutlich geht es in höhermolekulare Produkte über, denn diese treten bei den durchgeführten Reaktionen jeweils in größerer Menge auf.



Bei der Umsetzung von **8b–d** mit **4** entstehen, analog der Umsetzung von **8a** mit **4**, die Pyrimidinderivate **5a–c** und die Nitrile **19a** und **19b**, während **8h** und **8i** nicht mit **4** reagieren. Daraus ist zu folgern, daß die unsubstituierte 5-Stellung in den 1,2,4-Triazin-4-oxiden **8a–d** eine entscheidende Rolle bei den beobachteten Reaktionen spielt.

### Versuche zur Reaktion von 1,2,4-Triazin-1-oxiden mit **2a**

Anschließend wollten wir untersuchen, ob sich auch 1,2,4-Triazin-1-oxide **20** mit freier 6-Stellung durch Reaktion mit **2a** in 6-Methyl-1,2,4-triazine **3** überführen lassen. Das 5-Phenyl-1,2,4-triazin-1-oxid (**20a**) erhielten wir entsprechend den Angaben von Paudler und Chen<sup>7)</sup> durch Oxidation von 5-Phenyl-1,2,4-triazin (**3j**), analog wurde das 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazin-1-oxid (**20b**) durch Peressigsäure- oder Perbenzoesäure-Oxidation von 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazin (**3k**) dargestellt. Unter keinen Bedingungen konnten wir jedoch eine Reaktion zwischen **20a** oder **20b** und **2a** beobachten.



Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Schmelzpunktmikroskop (Fa. C. Reichert); nicht korrigiert. – NMR-Spektren: Varian-Spektrometer A-60-A (Tetramethylsilan als innerer Standard). – UV-Spektren: Beckman DK 2A. – Gaschromatographie (GC): Varian-Aerograph 770 (Säule:  $\frac{3}{8}$ "  $\times$  20', 30% SE-30; 45/60 mesh Chromosorb W; Trägergas: Helium 150 ml/min). – Säulenchromatographie (SC): Kieselgel (0.063–0.200 mm; Fa. Merck).

<sup>7)</sup> W. W. Paudler und Teh-Kuei Chen, *J. Org. Chem.* **36**, 787 (1971).

Reaktionen der 1,2,4-Triazin-4-oxide (**8a–g**) mit 1-Ethoxy-*N,N*-dimethylvinylamin (**2a**)

Allgemeine Vorschrift: 10 mmol der 1,2,4-Triazin-4-oxide **8a–g** und 10 ml 1-Ethoxy-*N,N*-dimethylvinylamin (**2a**) in 40 ml absol. Dioxan bleiben 24 h bei Raumtemp. stehen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch SC mit Ether aufgetrennt. Die ersten Fraktionen enthalten noch wenig *N,N*-Dimethylcarbamidsäure-ethylester (**10**), der durch Vergleich mit authent. Material identifiziert wird<sup>8)</sup>, die Hauptfraktionen ergeben die gesuchten Produkte.

5-Methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin (**3a**): Aus 1.73 g (10 mmol) 6-Phenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8a**) werden 990 mg (58%) **3a** vom Schmp. 68°C (Lit.<sup>9)</sup>: 68°C) erhalten. Die Verbindung ist mit authent. Material<sup>9)</sup> identisch.

5-Methyl-3,6-diphenyl-1,2,4-triazin (**3b**): Aus 2.50 g (10 mmol) 3,6-Diphenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8b**) werden 2.06 g (78%) **3b** vom Schmp. 119°C (Lit.<sup>9)</sup>: 119°C) erhalten. Die Verbindung ist mit authent. Material identisch<sup>9)</sup>.

3,5-Dimethyl-6-phenyl-1,2,4-triazin (**3c**): Aus 1.87 g (10 mmol) 3-Methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8c**) werden 1.48 g (80%) **3c** vom Schmp. 60°C (Lit.<sup>9)</sup>: 60°C) erhalten. Die Verbindung ist mit authent. Material identisch<sup>9)</sup>.

5,6-Dimethyl-1,2,4-triazin (**3d**): Aus 1.11 g 6-Methyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8d**) werden 510 mg (47%) **3d** vom Sdp. 88–89°C/14 Torr (Lit.<sup>10)</sup>: 87–88°C/14 Torr) erhalten. Die Verbindung ist mit authent. Material identisch<sup>10)</sup>.

3-(4-Methoxyphenyl)-5-methyl-6-(4-nitrophenyl)-1,2,4-triazin (**3e**): Aus 3.24 g (10 mmol) 3-(4-Methoxyphenyl)-6-(4-nitrophenyl)-1,2,4-triazin-4-oxid (**8e**) werden 2.42 g (75%) **3e** vom Schmp. 195–197°C erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 1.44 (d; 2H; J = 9 Hz), 1.58 (d; 2H; J = 9 Hz), 2.10 (d; 2H; J = 9 Hz), 2.94 (d; 2H; J = 9 Hz), 6.09 (s; 3H), 7.34 (s; 3H).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (322.3) Ber. C 63.76 H 4.38 N 17.38 Gef. C 63.35 H 4.40 N 17.30

6-(2-Dimethylamino-1-propenyl)-3-phenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**14a**): Aus 1.87 g (10 mmol) 6-Methyl-3-phenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8f**) werden nach der SC mit Aceton 2.12 g (83%) **14a** vom Schmp. 148–150°C erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): τ = 1.00 (s; 1H), 1.71 (m; 2H), 2.47 (m; 3H), 4.27 (s; 1H), 6.85 (s; 6H), 7.60 (s; 3H).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O (256.3) Ber. C 65.60 H 6.29 N 21.56 Gef. C 65.66 H 6.08 N 22.08

5-(2-Dimethylamino-1-propenyl)-6-methyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**14b**): Aus 1.25 g (10 mmol) 5,6-Dimethyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8g**) werden nach der SC mit Aceton 1.26 g (65%) **14b** vom Schmp. 105°C (Ether) erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 0.98 (s; 1H), 5.26 (s; 1H), 6.92 (s; 6H), 7.53 (s; 3H), 8.02 (s; 3H). — UV (EtOH): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 430 (4.20), 360 (3.68), 278 (4.16), 250.5 nm (3.98).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O (194.2) Ber. C 55.65 H 7.27 N 28.85 Gef. C 55.41 H 7.36 N 28.56

5-(2-Dimethylamino-1-propenyl)-6-methyl-1,2,4-triazin (**15**): 388 mg (2.0 mmol) **14b** und 10 ml Triethylphosphit werden unter Rühren 2 h zum Sieden erhitzt. Dabei geht **14b** in Lösung. Nach dem Einengen i. Vak. wird durch SC mit Essigester gereinigt. Ausb. 267 mg (75%) **15** vom Schmp. 112–114°C (Lit.<sup>6)</sup>: 112–113°C). Die Verbindung ist mit authent. Substanz identisch<sup>6)</sup>.

*N,N*-Dimethyl-2-(6-phenyl-1,2,4-triazin-5-yl)propionamid (**17a**): 1.73 g (10 mmol) 6-Phenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8a**) und 2.58 g (20 mmol) 1-Ethoxy-*N,N*-dimethyl-1-propenylamin (**2b**) in 40 ml absol. Dioxan bleiben 7 d bei Raumtemp. stehen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels

<sup>8)</sup> L. Schreiner, J. Prakt. Chem. [2] **21**, 126 (1880).

<sup>9)</sup> H. Neunhoeffter und V. Böhnisch, Tetrahedron Lett. **1973**, 1429.

<sup>10)</sup> H. Neunhoeffter und H. Hennig, Chem. Ber. **101**, 3952 (1968).

und überschüssigem **2b** wird durch SC mit Essigester aufgetrennt. Die ersten Fraktionen enthalten 831 mg (47%) unumgesetztes **8a**, die zweiten Fraktionen ergeben 350 mg (26%) **17a** vom Schmp. 142–145°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 0.39 (s; 1H), 1.52 (s; 5H), 5.78 (q; 1H; J = 7 Hz), 7.32 (d; 6H), 8.45 (d; 3H; J = 7 Hz).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O (256.3) Ber. C 65.61 H 6.24 N 21.86 Gef. C 65.42 H 6.26 N 21.60

2-(3,6-Diphenyl-1,2,4-triazin-5-yl)-N,N-dimethylpropionamid (**17b**): Analog voranstehender Vorschrift werden 1.25 g (5 mmol) 3,6-Diphenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8b**) mit 1.29 g (10 mmol) **2b** umgesetzt und aufgearbeitet. Man erhält 700 mg (56%) unumgesetztes **8b** und 73 mg (10%) **17b** vom Schmp. 178–180°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) (100 MHz): τ = 1.34–1.44 (m; 5H), 2.43 (s; 5H), 5.74 (q; 1H; J = 7 Hz), 7.28 (d; 6H), 8.36 (d; 3H; J = 7 Hz).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O (332.4) Ber. C 72.27 H 6.07 N 9.20 Gef. C 72.03 H 6.12 N 9.13

#### Reaktion der 1,2,4-Triazin-4-oxide **8a–d** mit N,N-Diethyl-1-propinylamin (**4**)

Allgemeine Vorschrift: 30 mmol der 1,2,4-Triazin-4-oxide **8a–d** werden in 200 ml absol. Chloroform gelöst und bei Raumtemp. unter Rühren mit 6.66 g (60 mmol) **4** versetzt. Dabei erwärmt sich die Lösung und färbt sich dunkelbraun. Nach 8 h wird eingedampft und der Rückstand durch SC aufgetrennt. Es werden 3 Fraktionen erhalten, von denen die erste und dritte nach dem Abdampfen des Ethers destilliert werden. Die zweite Fraktion enthält unumgesetzte Ausgangsverbindung. Die beiden durch Destillation gereinigten Fraktionen werden durch präp. GC (Säulentemp. 215°C) aufgetrennt.

#### 4-Diethylamino-5-methylpyrimidin (**5a**)

a) Aus 6-Phenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8a**): Aus 5.19 g (30 mmol) **8a** und 6.66 g (60 mmol) **4** werden erhalten: 260 mg (5%) unumgesetztes **8a**, 1.39 g (45%) *Benzonitril* (**19a**), 890 mg *N,N*-Diethylpropionamid (**4** + H<sub>2</sub>O) und 1.78 g (36%) **5a** vom Sdp. 112–114°C/20 Torr, identisch mit einer authent. Probe<sup>3a)</sup>.

b) Aus 6-Methyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8d**): 2.22 g (20 mmol) **8d** und 4.44 g (40 mmol) **4** werden analog Vorschrift a) umgesetzt. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wird erst destilliert, anschließend durch präp. GC aufgetrennt. Man erhält: 470 mg *N,N*-Diethylpropionamid und 1.18 g (36%) **5a** vom Sdp. 112–114°C/20 Torr, identisch mit authent. Material<sup>3a)</sup>.

4-Diethylamino-5-methyl-2-phenylpyrimidin (**5b**): Analog voranstehender Vorschrift werden 7.47 g (30 mmol) 3,6-Diphenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8b**) und 6.66 g (60 mmol) **4** umgesetzt. Nach dem Abdampfen erhält man durch Destillation 900 mg eines Gemisches aus *Benzonitril* (**19a**) und *N,N*-Diethylpropionamid. Der Destillationsrückstand wird durch SC mit Ether aufgetrennt. Man erhält 1.49 g (45%) **5b** vom Schmp. 43–45°C (Lit.<sup>3a)</sup>: 45°C), identisch mit authent. Material<sup>3a)</sup>. Daneben werden 320 mg einer Substanz vom Schmp. 78–80°C und der Summenformel C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O erhalten, deren Struktur bisher nicht aufgeklärt werden konnte.

4-Diethylamino-2,5-dimethylpyrimidin (**5c**): Analog obenstehender Vorschrift erhält man aus 5.61 g (30 mmol) 3-Methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8c**) und 6.66 g (60 mmol) **4** 490 mg (48%) *Benzonitril* (**19a**) und 530 mg (32%) **5c** vom Sdp. 114–116°C/14 Torr (Lit.<sup>3a)</sup>: Sdp. 127°C/18 Torr), identisch mit authent. Material<sup>3a)</sup>.

Umsetzung von 5-Methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8h**) mit **4**: Bei der Umsetzung von 5.61 g (30 mmol) **8h** mit 6.66 g (60 mmol) **4**, entsprechend den vorher angegebenen Versuchen, wurde keine Reaktion beobachtet, **8h** wurde bei der Aufarbeitung quantitativ zurückerhalten.

Umsetzung von 5,6-Diphenyl-1,2,4-triazin-4-oxid (**8i**) mit **4**: Bei der Umsetzung von 7.50 g (30 mmol) **8i** mit 6.66 g (60 mmol) **4**, entsprechend den vorher angegebenen Versuchen, wurde keine Reaktion beobachtet, **8i** wurde bei der Aufarbeitung quantitativ zurückerhalten.

Reduktion von 3-Methylpyridin-1-oxid (**6a**) mit *N,N*-Diethyl-1-propinylamin (**4**): 3.27 g (30 mmol) **6a** in 300 ml absol. Acetonitril werden mit 6.66 g (60 mmol) **4** versetzt. Nach 20 h bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand destilliert. Das erhaltene Destillat wird durch präp. GC aufgetrennt. Man erhält 2.20 g (79%) 3-Methylpyridin (**1a**) vom Sdp. 141–143°C (Lit.<sup>11)</sup>: 143.4°C), das mit authent. Material identisch ist.

3,5-Diphenyl-1,2,4-triazin-1-oxid (**20b**): Zu 2.40 g (10 mmol) 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazin (**3k**) in 50 ml Chloroform werden 15 ml (34 mmol) 40proz. Peressigsäure, die 3.00 g Natriumacetat enthält, bei Raumtemp. gegeben. Nach 14 d wird mit 50 ml konz. Natriumcarbonatlösung versetzt, 30 min gerührt, die organische Phase abgetrennt und die wäbr. Phase 4 mal mit je 30 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird durch SC mit Methylenchlorid aufgetrennt. Man erhält 150 mg (6%) unumgesetztes **3k** und 1.52 g (59%) **20b** vom Schmp. 183°C. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): τ = 0.94 (s; 1 H), 1.47 (m; 6H), 2.22–2.52 (m; 4H).

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (249.3) Ber. C 72.27 H 4.45 N 16.86 Gef. C 72.39 H 4.43 N 16.78

Umsetzung von 5-Phenyl-1,2,4-triazin-1-oxid (**20a**) und 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazin-1-oxid (**20b**) mit 1-Ethoxy-*N,N*-dimethylvinylamin (**2a**): 10 mmol **20a**<sup>7)</sup> bzw. **20b** wurden in 300 ml absol. Dioxan mit 2.30 g (20 mmol) **2a** versetzt und 7 d zum Sieden erhitzt. Dünnschichtchromatographisch ließ sich keine Umsetzung nachweisen, bei der Aufarbeitung wurden **20a** und **20b** quantitativ zurückerhalten.

<sup>11)</sup> S. Gabriel und J. Colman, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 1536 (1899).