

Thermisch induzierte formale [3 + 2]-Cycloadditionen von 3,3-Dimethoxycyclopropan an Triazine, eine neue Synthese von Pyrrolo[1,2-*d*][1,2,4]triazinen

Gerlinde Frenzen^b, Monika Rischke^a und Gunther Seitz^{*a}

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Marburg^a,
Marbacher Weg 6, D-35032 Marburg/Lahn, Deutschland

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^b,
Hans-Meerwein-Straße, Lahnberge, D-35043 Marburg/Lahn, Deutschland

Eingegangen am 24. Mai 1993

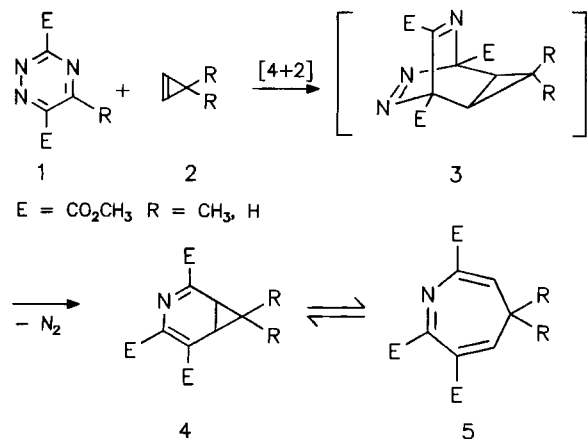
Key Words: 1,2,4-Triazines / [3 + 2] Cycloadditions / Singlet vinylcarbene / 1,3-Dipole, three-carbon / Pyrrolo[1,2-*d*][1,2,4]triazines

Thermally Induced Formal [3 + 2] Cycloadditions of 3,3-Dimethoxycyclopropane to Triazines, a Novel Synthesis of Pyrrolo[1,2-*d*][1,2,4]triazines

Formal [3 + 2] cycloaddition reactions of the π -delocalized singlet vinylcarbene/three-carbon 1,3-dipole **8**, generated in a reversible, thermal ring opening of the cyclopropenone ketal **7**, with a variety of substituted triazines lead to the novel pyrrolo[1,2-*d*][1,2,4]triazines **9** or **10**. Compound **10c** is protonated at N-2 by HClO₄/HOAc to yield the salt **17c** and alkylated at the same position by Meerwein reagent [O(CH₃)₃BF₄] to give

18. **10c** reacts smoothly with dimethyl acetylenedicarboxylate to provide the pyrido[2,1-*f*]pyrrolo[1,2-*d*][1,2,4]triazines **19** and **20**. The pyrrolo[1,2-*d*]triazine **14** in the presence of oxygen, daylight, and silica gel is readily oxidized to the triazine N-oxide **22**. The crystal structures of **14**, of the protonated species **17c** and of the N-oxide **22** have been determined by X-ray diffraction methods.

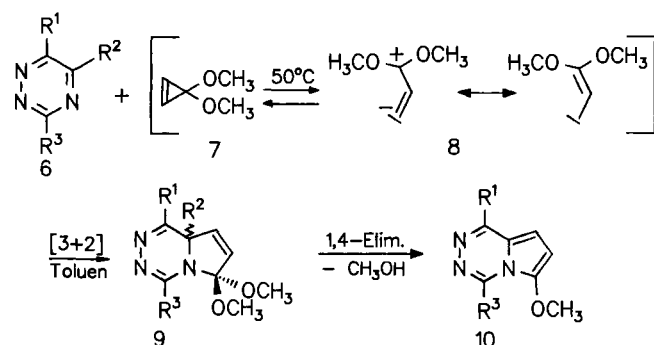
Die ungewöhnliche Vielfalt an Reaktionsvarianten von Dimethoxycyclopropan **7** und des daraus unter milden thermischen Bedingungen reversibel generierbaren π -delokalisierten Singulett-Vinylcarbena **8**^[1–4] veranlaßte uns zu prüfen, ob diese hochreaktiven Species auch gegenüber Triazinen als cyclischen Azadiensystemen als Reaktionspartner einsetzbar sind. Zahlreiche interessante Studien von Sauer und Mitarbeitern^[5–7] belegen, daß Cyclopropene als winkelgespannte Dienophile mit Triazinen glatt im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf reagieren, wie am Beispiel der Reaktion des Triazins **1** mit Cyclopropenen **2** veranschaulicht ist. Das spannungsreiche [4 + 2]-Cycloaddukt **3** stabilisiert sich rasch zum 3-Azonorcaradien **4**, das sich in einem schnellen Gleichgewicht mit dem valenztautomeren 4*H*-Azepin **5** befindet^[7].



Das im Vergleich zu den Cyclopropenen **2** scheinbar nur wenig variierte Dimethoxycyclopropan **7** verhält sich überraschenderweise völlig anders. Statt der erwarteten [4 + 2]-Cycloaddition von **7** dominiert hier das aus **7** thermisch generierte π -delokalisierte Singulett-Vinylcarben **8** das Reaktionsgeschehen und addiert sich im Sinne einer [3 + 2]-Cycloaddition in der Regel an der unsubstituierten C=N-Doppelbindung eines Triazins. Dies ist umso bemerkenswerter als bisher alle Versuche fehlschlagen, nichtcyclische donor- oder akzeptorsubstituierte C=N-Doppelbindungen mit **7** zur Reaktion zu bringen^[3]. [3 + 2]-Cycloadditionen von Cyclopropenonketalen wie **7** mit C=O-Doppelbindungen sind dagegen seit längerer Zeit bekannt^[1].

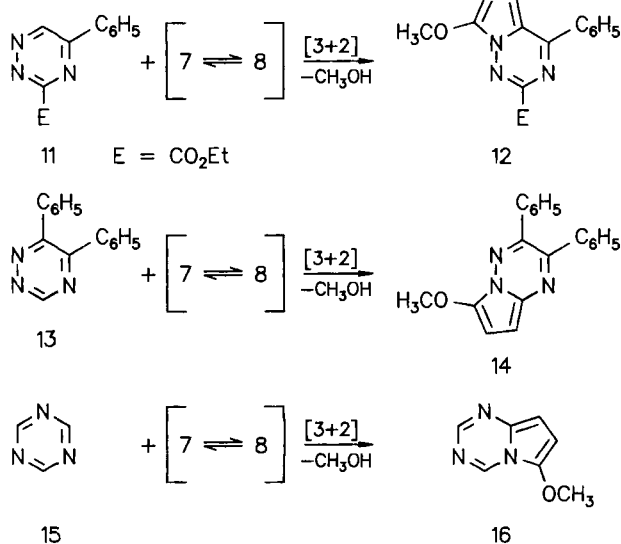
Bei der Reaktion von **7** \rightleftharpoons **8** mit den Heterocyclen **6** greift der Ketalkohlenstoff stets an einem Stickstoffatom des Triazins an, so daß mit hoher Regioselektivität Primäraddukte des Typs **9** entstehen; deren Konstitutionen können anhand von NMR-Daten gesichert werden. Die Dihydroverbindungen **9** sind für den Fall R² = H instabil, denn sie eliminieren spontan Methanol unter Bildung neuer^[8], interessant funktionalisierter Pyrrolo[1,2-*d*]triazine **10**, die in mittleren Ausbeuten anfallen. Damit wird das synthetische Potential des Cyclopropenonketalen **7** um eine interessante, bisher unbekannt Variante bereichert. Ist R² ungleich H wie bei **6e–h**, so bleibt die Reaktion auf der Stufe der entsprechenden Dihydropyrrolo[1,2-*d*]triazine **9** stehen, die als stabile, blaßgelbe Racemformen isolierbar sind.

Ebenso erfolgreich verlaufen [3 + 2]-Cycloadditionen von **8** mit den phenylsubstituierten Triazinen **11** und **13**, allerdings mit anderer Positionsselektivität. ¹H-NMR-Da-



	R ¹	R ²	R ³		R ¹	R ²	R ³
a	CF ₃	H	SCH ₃	e	CO ₂ Et	CF ₃	SCH ₃
b	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	f	CO ₂ Et	CF ₃	C ₆ H ₅
c	H	H	SCH ₃	g	H	CF ₃	SCH ₃
d	C ₆ H ₅	H	SCH ₃	h	CF ₃	CF ₃	SCH ₃

ten von **12** belegen (s. exp. Teil), daß sich der 1,3-Dipol **8** an die C=N-Doppelbindung in 1,6-Position von **11** addiert. Nach 1,4-Eliminierung entsteht das orangefarbene Pyrrolotriazin **12** mit fast 30% Ausbeute mit gleicher Regioselectivität wie bei den Verbindungen **10**. Das Triazin **13** bietet dem 1,3-Dipol **8** zwei bevorzugte C=N-Doppelbindungen in 2,3- und 3,4-Position. Als Reaktionsprodukt erhält man nach Methanol-Eliminierung ein einheitliches rotes Pyrrolotriazin, dessen Konstitution anhand spektroskopischer Daten nicht zweifelsfrei ermittelt werden konnte. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß ausschließlich die C=N-Doppelbindung in 2,3-Stellung des Triazins **13** als Dipolarophil zum Pyrrolotriazin **14** reagiert (Abb. 1).



Interessant ist, daß auch 1,3,5-Triazine der [3 + 2]-Cycloaddition mit **8** zugänglich sind. Z. B. läßt sich das unsubstituierte Triazin **15** in das Pyrrolotriazin **16** überführen, das sich sowohl in Lösung als auch in Substanz als zersetzlich erweist, für eine spektroskopische Charakterisierung aber ausreichende Stabilität besitzt. Die auf wenige Beispiele beschränkten Experimente zur chemischen Charakterisierung

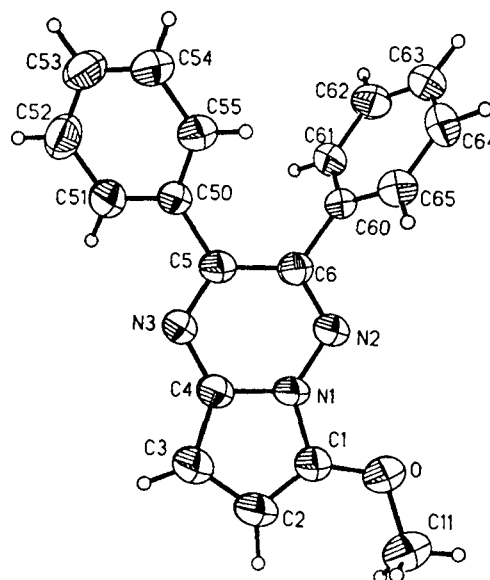


Abb. 1. SHELXTL-Zeichnung^[9] eines Moleküls **14** im Kristall (die thermischen Ellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder). — Ausgewählte Strukturdaten: Bindungslängen [Å]: N(1)—N(2) 1.352(3), N(1)—C(4) 1.415(4), N(3)—C(4) 1.336(5), O—C(1) 1.353(4), C(1)—C(2) 1.360(4), C(4)—C(3) 1.376(5), C(5)—C(6) 1.450(4), N(1)—C(1) 1.359(5), N(2)—C(6) 1.320(4), N(3)—C(5) 1.311(4), O—C(11) 1.426(5), C(2)—C(3) 1.400(5). — Bindungswinkel [°]: C(1)—N(1)—C(4) 108.2(3), C(4)—N(3)—C(5) 118.6(3), N(1)—C(4)—N(3) 119.1(3), N(2)—N(1)—C(4) 124.8(3), N(1)—N(2)—C(6) 113.8(2), N(1)—C(1)—C(2) 108.9(3), C(1)—C(2)—C(3) 108.4(3), N(1)—C(4)—C(3) 106.8(3), C(2)—C(3)—C(4) 107.7(3), N(3)—C(5)—C(6) 120.7(3), N(2)—C(6)—C(5) 122.9(3)

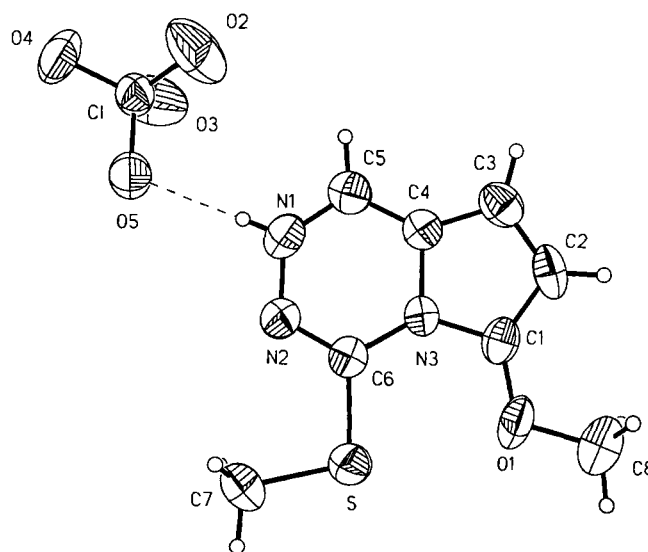
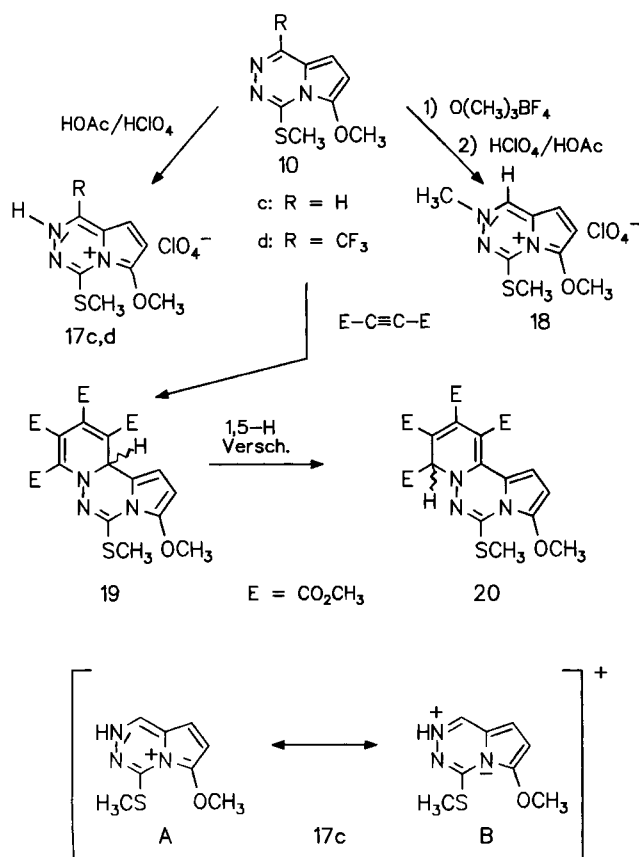


Abb. 2. SHELXTL-Zeichnung^[9] eines Moleküls **17c** im Kristall (die thermischen Ellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder). — Ausgewählte Strukturdaten: Bindungslängen [Å]: C(1)—N(3) 1.363(5), C(2)—C(3) 1.382(7), C(3)—C(4) 1.369(7), C(4)—N(3) 1.424(5), C(5)—N(1) 1.306(6), N(1)—N(2) 1.367(5), C(1)—C(2) 1.389(6), C(4)—C(5) 1.358(6), N(1)—H(1) 0.776(44), N(2)—C(6) 1.293(5), C(6)—N(3) 1.392(5). — Bindungswinkel [°]: C(2)—C(1)—N(3) 108.7(4), C(2)—C(3)—C(4) 108.4(4), C(5)—C(4)—N(3) 117.1(4), C(4)—C(5)—N(1) 118.9(4), C(1)—N(3)—C(4) 107.3(3), C(4)—N(3)—C(6) 119.3(3), C(1)—C(2)—C(3) 108.0(4), C(3)—C(4)—N(3) 107.5(4), C(5)—N(1)—N(2) 126.0(4), N(1)—N(2)—C(6) 117.1(3), N(2)—C(6)—N(3) 121.4(3)

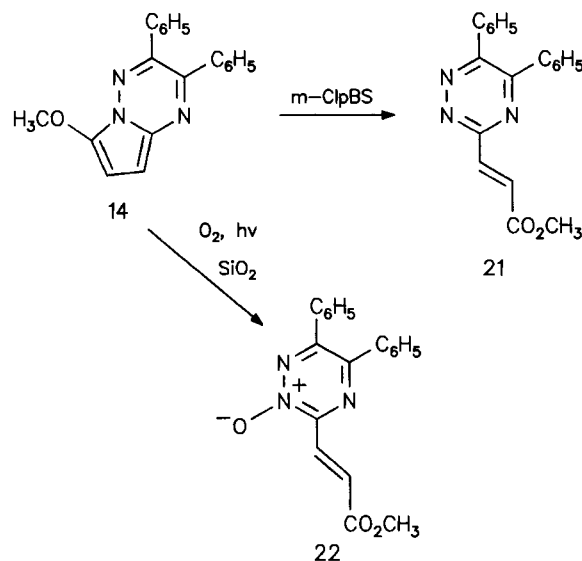
der neuen Pyrrolotriazine zeigen, daß die gut zugänglichen Verbindungen **10c** und **10d** bei der Umsetzung mit Perchlorsäure in Eisessig leicht protoniert werden, verbunden mit einem Farbumschlag nach gelb. Die leichtere Anregbarkeit des π -Systems vom Kation in **17c** im Vergleich zu dem von **10c** gibt sich auch in den Elektronenspektren zu erkennen. In Dichlormethan ist das längstwellige Maximum von **17c** ($\lambda_{\text{max}} = 397 \text{ nm}$) vergleichsweise zu dem von **10c** ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$) um 47 nm bathochrom verschoben. Da aus spektroskopischen Daten keine eindeutige Konstitutionszuordnung für **17c** möglich war, wurde zur Absicherung des Protonierungsortes am Pyrrolotriazin eine Röntgenstrukturanalyse herangezogen. Anhand der SHELXTL-Zeichnung^[9] (Abb. 2) wird deutlich, daß N-2 das basische Zentrum in **10c** darstellt.

Die Daten zeigen außerdem, daß im Kation von **17c** eine nahezu planare Anordnung sowohl der einzelnen Ringpositionen als auch der Ringe zueinander vorliegt (maximale Abweichung von der „besten“ Ebene 0.02 Å). Daraus kann auf eine wirkungsvolle Delokalisation der positiven Ladung im Sinne der Grenzformeln **17cA** \leftrightarrow **17cB** geschlossen werden.



10c läßt sich außerdem mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat nahezu quantitativ alkylieren und mit Perchlorsäure/Eisessig in das gut isolierbare Salz **18** umwandeln. Die Methylierung erfolgt erwartungsgemäß positionselektiv an N-2 von **10c**; dies läßt sich mit Hilfe eines NOE-Experiments belegen: Einstrahlen der Frequenz der N-Methylpro-

tonen ($\delta = 4.20$) führt zu einer signifikanten Verstärkung der Resonanz des Protons an C-1 ($\delta = 9.30$).



Zudem kann **10c** im Zuge einer [2 + 2 + 2]-Cycloaddition^[10] mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester reagieren. Als Reaktionsprodukte erhält man die orangefarbenen Triazacyclopenta[*a*]naphthaline **19** und **20**, die säulenchromatographisch an Kieselgel mit Ethylacetat isoliert und leicht charakterisiert werden können. Der Heterotricycclus **20** kann durch 1,5-Wasserstoffverschiebung aus **19** gebildet werden, eine Umlagerung, die durch Behandeln von **19** mit konzentrierter Schwefelsäure in Eisessig beschleunigt wird^[11].

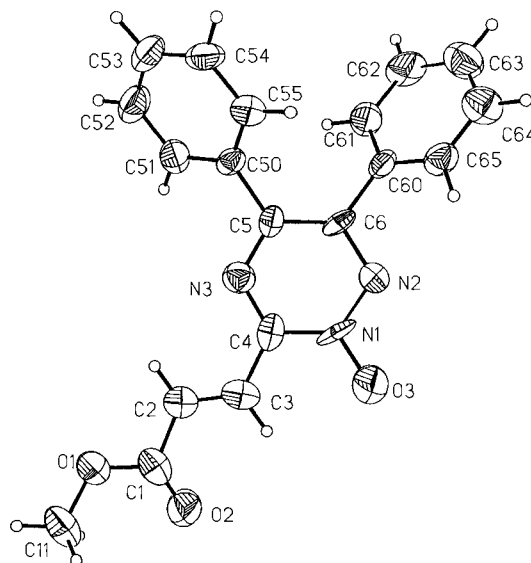


Abb. 3. SHELXTL-Zeichnung^[9] eines Moleküls **22** im Kristall (die thermischen Ellipsoide geben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder). — Ausgewählte Strukturdaten: Bindungslängen [Å]: C(4)–N(3) 1.308(9), N(3)–C(5) 1.346(7), N(1)–N(2) 1.366(7), C(4)–N(1) 1.342(8), N(1)–O(3) 1.286(8), N(2)–C(6) 1.347(8), C(6)–C(5) 1.396(8). — Bindungswinkel [°]: N(3)–C(4)–N(1) 120.0(6), C(4)–N(1)–O(3) 122.8(6), O(3)–N(1)–N(2) 112.1(5), C(4)–N(3)–C(5) 119.5(5), C(4)–N(1)–N(2) 125.1(6), N(1)–N(2)–C(6) 112.5(5), N(2)–C(6)–C(5) 123.5(5), N(3)–C(5)–C(6) 118.6(6)

Das Pyrrolotriazin **14** zeigt ungewöhnliche Redox-eigenschaften. Mit *m*-Chlorperbenzoesäure tritt oxidative Spaltung des Pyrrolringes zwischen N-5 und C-6 ein unter Bildung des *E*-konfigurierten α,β -ungesättigten Carbonsäureesters **21**.

In Anwesenheit von Luftsauerstoff, Tageslicht und Kieselgel wandelt sich **14** nach bisher unbekanntem Mechanismus in das Triazin-*N*-oxid **22** um, kenntlich am Farbumschlag von rot nach gelb. Die Konstitution von **22** ließ sich mittels Röntgenstrukturanalyse belegen (Abb. 3).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung, der Degussa AG, der Farbwerke Hoechst AG, der Bayer AG und der Solvay, Fluor und Derivate GmbH für Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil

HPLC: Anlage der Fa. Merck-Hitachi. — Schmp.: Leitz-Heiztischmikroskop Hm-Lux. — IR: Perkin-Elmer 257 und 398. — NMR (TMS interner Standard): Varian T60 und XL100, Jeol INM-FX 100 und GX 400. — MS: Vacuum Generators 7070 (70 eV).

6,8a-Dihydro-6,6-dimethoxy-4-(methylthio)-8a-(trifluormethyl)pyrrolo[1,2-d][1,2,4]triazin-1-carbonsäure-ethylester (9e): Man erhitzt eine Lösung von 163 mg (0.61 mmol) **6e** in 4 ml trockenem Toluol auf 50–60°C, fügt 120 mg (1.20 mmol) **7** hinzu und läßt 7 h bei 60°C reagieren. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Säule 20 cm × 4 cm) aufgetrennt. Mit *n*-Hexan/Ethylacetat als Solvens eluiert man Verunreinigungen, mit Ethylacetat das nicht ganz reine **9e**. Dieses wird einer zweiten Säulenchromatographie unterworfen; mit *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) werden Verunreinigungen abgetrennt, **9e** eluiert man anschließend mit *n*-Hexan/Ethylacetat (1:1). Man erhält 60 mg (27%) hellgelbe Prismen vom Schmp. 91–92°C (*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3074 cm⁻¹, 2978, 2933, 1708, 1431, 1368, 1353, 1306, 1271, 1200–1183, 1168, 1119, 1091, 1063, 1033, 1013, 1000, 928, 856, 780, 770, 727, 700. — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 270 nm (3.353), 322 (3.732). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 (t, 3H, CH₂CH₃, ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 2.64 (s, 3H, SCH₃), 3.00 (s, 3H, OCH₃), 3.45 (s, 3H, OCH₃), 4.36 (dq, 1H, diastereotopes H der Ester-CH₂-Gruppe, ²J_{H,H} = -10.7, ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 4.39 (dq, 1H, diastereotopes H der Ester-CH₂-Gruppe, ²J_{H,H} = -10.7, ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 6.14 (d, 1H, Dihydropyrrol-H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz), 7.08 (d, 1H, Dihydropyrrol-H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.3 (CH₃), 14.9 (CH₃), 52.7 (OCH₃), 53.4 (OCH₃), 63.4 (-OCH₂-), 66.1 (q, C-8a, ²J_{C,F} = 33 Hz), 122.0 (C-6), 124.0 (q, CF₃, ¹J_{C,F} = 289 Hz), 130.0 (Dihydropyrrol-CH), 131.3 (Dihydropyrrol-CH), 138.7, 158.5, 163.5 (CO). — MS, *m/z* (%): 367 (27) [M⁺], 336 (15) [M⁺ - OCH₃], 298 (100) [M⁺ - CF₃], 69 (9) [CF₃⁺], 59 (13). — C₁₃H₁₆F₃N₃O₄S (367.35); ber. C 42.51, H 4.39, N 11.44; gef. C 42.40, H 4.59, N 11.40.

6,8a-Dihydro-6,6-dimethoxy-4-phenyl-8a-(trifluormethyl)pyrrolo[1,2-d][1,2,4]triazin-1-carbonsäure-ethylester (9f): Man erhitzt eine Lösung von 297 mg (1.00 mmol) **6f** in 10 ml trockenem Toluol auf 50–55°C, fügt 200 mg (2.00 mmol) **7** hinzu und läßt 7.5 h unter Rühren bei 60–70°C reagieren. Dabei bildet sich ein pulveriger Niederschlag. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der kristalline Rückstand mit 5 ml *n*-Hexan/Ethylacetat (2:3) bis zur Lösung erhitzt und die Lösung nach Filtrieren 3 h bei 5°C im Kühlschrank aufbewahrt. Man erhält 140 mg (35%) hellgelbe Prismen vom Schmp. 169°C (*n*-Hexan/Ethylacetat 2:3). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 3054, 2986, 2939, 2839, 1711, 1457, 1429, 1394, 1314, 1274, 1210, 1196, 1181, 1127, 1083, 1061, 1000, 960, 769,

702. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43 (t, 3H, CH₂CH₃, ³J_{H,H} = 7.3 Hz), 2.89 (s, 3H, OCH₃), 3.37 (s, 3H, OCH₃), 4.40 (dq, 1H, diastereotopes H der Ester-CH₂-Gruppe, ²J_{H,H} = -10.7, ³J_{H,H} = 7.1 Hz), 4.42 (dq, 1H, diastereotopes H der Ester-CH₂-Gruppe, ²J_{H,H} = -10.7, ³J_{H,H} = 7.1 Hz), 6.29 (d, 1H, Dihydropyrrol-H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz), 7.17 (d, 1H, Dihydropyrrol-H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz), 7.42–7.81 (m, 5H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.1 (OCH₂CH₃), 51.8 (OCH₃), 52.1 (OCH₃), 62.7 (OCH₂), 65.4 (q, C-8a, ²J_{C,F} = 33 Hz), 121.4 (C-6), 123.2 (q, CF₃, ¹J_{C,F} = 288 Hz), 127.7 (2 Phenyl-CH), 128.9 (Phenyl-CH), 130.7 (2 Phenyl-CH), 131.2 (Dihydropyrrol-CH), 132.1 (Dihydropyrrol-CH), 132.3, 138.9, 154.0, 162.4. — MS, *m/z* (%): 397 (34) [M⁺], 328 (100) [M⁺ - CF₃], 197 (39), 77 (10) [C₆H₅⁺], 69 (4) [CF₃⁺], 59 (8). — C₁₈H₁₈F₃N₃O₄ (397.4); ber. C 54.41, H 4.57, N 10.57; gef. C 54.13, H 4.73, N 10.48.

6,8a-Dihydro-6,6-dimethoxy-4-(methylthio)-8a-(trifluormethyl)pyrrolo[1,2-d][1,2,4]triazin (9g): Man erhitzt eine Lösung von 290 mg (1.5 mmol) **6g** in 10 ml trockenem Toluol auf 55–60°C, fügt 300 mg (3.00 mmol) **7** hinzu und läßt 5.5 h bei 60°C reagieren. Nach Einengen auf die Hälfte des Volumens wird zum Sieden erhitzt, die Lösung mit 2 ml *n*-Hexan versetzt, der nach Abkühlen auf Raumtemp. entstandene Niederschlag abgesaugt und aus *n*-Hexan umkristallisiert. Ausb. 150 mg (34%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 106–107°C (*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3077 cm⁻¹, 2977, 2940, 2843, 1478, 1356, 1277, 1215, 1200, 1173, 1126, 1100, 1069, 1027, 1008, 893. — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 228 nm (3.572), 287 (3.244). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.58 (s, 3H, SCH₃), 3.11 (s, 3H, OCH₃), 3.42 (br. s, 3H, OCH₃), 6.28 (d, 1H, Dihydropyrrol-H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz), 6.32 (d, 1H, Dihydropyrrol-H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz), 7.32 (q, 1H, Triazin-H, Fernkopplung). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.3 (SCH₃), 51.9 (OCH₃), 52.4 (OCH₃), 65.0 (C-8a, ²J_{C,F} = 33 Hz), 120.7 (C-6), 123.0 (q, CF₃, ¹J_{C,F} = 288 Hz), 127.0 (CH), 134.8 (CH), 138.3 (CH), 156.0 (C-4). — MS, *m/z* (%): 295 (51) [M⁺], 264 (36) [M⁺ - OCH₃], 226 (100) [M⁺ - CF₃], 69 (20) [CF₃⁺], 59 (24). — C₂₀H₁₂F₃N₃O₂S (295.3); ber. C 40.68, H 4.10, N 14.23, S 10.86; gef. C 40.98, H 4.06, N 14.01, S 11.34.

6,8a-Dihydro-6,6-dimethoxy-4-(methylthio)-1,8a-bis(trifluormethyl)pyrrolo[1,2-d][1,2,4]triazin (9h): Vorschrift analog der von **9e**. Aus 263 mg (1.00 mmol) **6h** und 200 mg (2.00 mmol) **7** erhält man **9h** als gelbes Öl, das nach Abkühlen auf -30°C durch Anreiben mit *n*-Hexan kristallisiert; Ausb. 102 mg (28%) farblose Kristalle vom Schmp. 64°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3082 cm⁻¹, 2964, 2940, 2842, 1562, 1430, 1365, 1333, 1304, 1265, 1220–1185, 1145–1116, 1022, 990, 965, 904, 782, 704. — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 259 nm (3.547), 315 (3.681). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.64 (s, 3H, SCH₃), 3.01 (s, 3H, OCH₃), 3.47 (s, 3H, OCH₃), 6.33 (d, 1H, 7-H, ³J_{H,H} = 6.3 Hz), 6.53 (dq; 1H, 8-H, ³J_{H,H} = 6.3, ⁴J_{H,F} = 1.9 Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.4 (SCH₃), 51.8 (OCH₃), 52.6 (OCH₃), 64.4 (q, C-8a, ²J_{C,F} = 34 Hz), 119.8 (q, CF₃, ¹J_{C,F} = 275 Hz), 121.0 (C-6), 122.4 (q, CF₃, ¹J_{C,F} = 289 Hz), 126.0 (CH), 133.8 (CH), 136.1 (q, C-1, ²J_{C,F} = 35 Hz), 157.7 (C-4). — MS, *m/z* (%): 363 (28) [M⁺], 332 (22) [M⁺ - OCH₃], 294 (100) [M⁺ - CF₃], 69 (12) [CF₃⁺]. — C₁₁H₁₁F₆N₃O₂S (363.3); ber. C 36.37, H 3.05, N 11.57, S 8.83; gef. C 36.44, H 3.06, N 11.45, S 8.95.

6-Methoxy-4-(methylthio)-1-(trifluormethyl)pyrrolo[1,2-d][1,2,4]triazin (10a): Eine Lösung von 290 mg (1.50 mmol) **6a** in 10 ml trockenem Toluol erwärmt man auf 45°C, fügt 300 mg (3.00 mmol) **7** hinzu und läßt 6 h bei 45–50°C reagieren. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und trennt das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch an Kieselgel (Säule 20 cm × 4 cm) mit *n*-Hexan/Ethylacetat (1:1) als Fließmittel. Dabei wird zusätzlich im Reaktionsgemisch befindliches **9d** quantitativ in **10d** umgewandelt, das eluiert und aus *n*-Hexan umkristallisiert wird. Man erhält 80

mg (20%) dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 140–142°C. — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3099$ cm⁻¹, 3003, 2950, 1592, 1528, 1442, 1414, 1330, 1316, 1244, 1222, 1182, 1137, 1057, 987, 790. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.70$ (s, 3H, SCH₃), 4.04 (s, 3H, OCH₃), 6.21 (d, 1H, 7-H, ³J_{H,H} = 4.4 Hz), 6.84 (dq, 1H, 8-H, ³J_{H,H} = 4.4, ⁵J_{H,F} = 2 Hz). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 14.0$ (SCH₃), 60.0 (OCH₃), 95.8 (Pyrrol-CH), 105.3 (Pyrrol-CH), 112.4, 121.3 (q, CF₃, ¹J_{C,F} = 284 Hz), 142.0 (q, C-1, ²J_{C,F} = 35 Hz), 144.4, 150.7. — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 251 nm (4.362), 280 (3.612), 370 (3.570). — MS, *m/z* (%): 263 (100) [M⁺], 248 (55) [M⁺ - CH₃], 147 (95), 69 (30) [CF₃⁺]. — C₉H₈F₃N₃OS (263.2): ber. C 41.06, H 3.06, N 15.96; gef. C 41.16, H 3.01, N 15.71.

6-Methoxy-1,4-diphenylpyrrolo[1,2-*d*][1,2,4]triazin (10b): Vorschrift analog der für **10a**. Nach 17 h erhält man aus 40 mg (0.17 mmol) **6b** und 100 mg (1.00 mmol) **7** mit *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) 5 mg **6b** und mit *n*-Hexan/Ethylacetat (1:1) 23 mg (51%, bezogen auf umgesetztes **6b**) **10b** als gelbe Nadeln vom Schmp. 196°C (Zers., *n*-Hexan/Ethylacetat 1:1). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3080$ cm⁻¹, 3048, 2922, 1589, 1529, 1440, 1364, 1240, 1054, 790, 779, 729, 704. — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 266 (4.316), 374 (3.365). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.74$ (s, 3H, OCH₃), 6.22 (d, 1H, Pyrrol-H, ³J_{H,H} = 4.1 Hz), 6.93 (d, 1H, Pyrrol-H, ³J_{H,H} = 4.1 Hz), 7.47–7.55 (m, 6H, Ph), 7.68–7.70 (m, 2H, Ph), 7.98–8.00 (m, 2H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 58.8$ (OCH₃), 95.3 (Pyrrol-CH), 105.5 (Pyrrol-CH), 117.5, 127.2 (2 Phenyl-CH), 128.6 (2 Phenyl-CH), 128.7 (2 Phenyl-CH), 129.5 (2 Phenyl-CH), 129.8 (Phenyl-CH), 130.1 (Phenyl-CH), 132.8, 135.3, 143.5, 144.0, 153.0. — MS, *m/z* (%): 301 (100) [M⁺], 286 (51) [M⁺ - CH₃], 80 (73), 77 (27) [C₆H₅⁺]. — C₁₉H₁₅N₃O (301.35): ber. C 75.73, H 5.02, N 13.94; gef. C 75.75, H 4.97, N 13.94.

6-Methoxy-4-(methylthio)pyrrolo[1,2-*d*][1,2,4]triazin (10c): Vorschrift analog der für **10a**: Nach 33 h erhält man aus 254 mg (2.00 mmol) **6c** und 200 mg (2.00 mmol) **7**, Ethylacetat als Fließmittel, ein dunkelbraunes unangenehm riechendes Öl, das beim Verreiben mit *n*-Hexan kristallisiert und aus *n*-Hexan/Ethylacetat (1:1) umkristallisiert wird. Man erhält 80 mg (21%) beigefarbene Nadeln vom Schmp. 153°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3095$ cm⁻¹, 2980, 2918, 1590, 1529, 1413, 1353, 1318, 1287, 1259, 1121, 1033, 768. — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 243 nm (4.301), 282 (3.719), 350 (3.569). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.67$ (s, 3H, SCH₃), 4.00 (s, 3H, OCH₃), 6.09 (d, 1H, Pyrrol-H, ³J_{H,H} = 4.2 Hz), 6.60 (d, 1H, Pyrrol-H, ³J_{H,H} = 4.2 Hz), 8.57 (s, 1H, Triazin-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 13.8$ (SCH₃), 59.9 (OCH₃), 94.5 (Pyrrol-CH), 104.2 (Pyrrol-CH), 116.7, 142.4 (Triazin-CH), 143.4, 148.0. — MS, *m/z* (%): 195 (100) [M⁺], 180 (44) [M⁺ - CH₃]. — C₈H₉N₃OS (195.25): ber. C 49.21, H 4.65, N 21.52, S 16.41; gef. C 48.96, H 4.62, N 21.50, S 16.78.

6-Methoxy-4-(methylthio)-1-phenylpyrrolo[1,2-*d*][1,2,4]triazin (10d): Vorschrift analog der für **10a**. Nach 21 h bei 50–60°C erhält man aus 406 mg (2.00 mmol) **6d** und 250 mg (2.50 mmol) **7** 90 mg (17%) gelbe Prismen vom Schmp. 148°C (*n*-Hexan/Ethylacetat 1:1). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3104$ cm⁻¹, 3028, 2920, 1585, 1517, 1452, 1403, 1384, 1323, 1300, 1234, 1113, 1045, 987, 788, 709. — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 228 nm (3.999), 264 (4.460), 364 (3.581). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.71$ (s, 3H, SCH₃), 4.02 (s, 3H, OCH₃), 6.12 (d, 1H, Pyrrol-H, ³J_{H,H} = 4.1 Hz), 6.76 (d, 1H, Pyrrol-H, ³J_{H,H} = 4.1 Hz), 7.49–7.52 (m, 3H, Ph), 7.90–7.93 (m, 2H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 13.9$ (SCH₃), 59.9 (OCH₃), 94.8 (Pyrrol-CH), 105.4 (Pyrrol-CH), 116.0, 128.4 (2 Phenyl-CH), 128.5 (2 Phenyl-CH), 129.9 (Phenyl-CH), 135.1, 143.8, 146.7, 151.4. — MS, *m/z* (%): 271 (100) [M⁺], 256 (53) [M⁺ - CH₃], 77 (14) [C₆H₅⁺]. — C₁₄H₁₃N₃OS (271.3): ber. C 61.97, H 4.83, N 15.49; gef. C 61.68, H 4.73, N 15.43. — Ber. 271.0779; gef. 271.0783 (MS).

7-Methoxy-4-phenylpyrrolo[2,1-*f*][1,2,4]triazin-2-carbonsäureethylester (12): Eine Lösung von 230 mg (1.00 mmol) **11** in 10 ml

getrocknetem Toluol wird auf 50°C erhitzt und mit 200 mg (2.00 mmol) **7** versetzt. Nach 16 h wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Säule 10 cm × 3 cm) aufgetrennt. Mit *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) eluiert man Verunreinigungen, mit *n*-Hexan/Ethylacetat (1:1) **12** als orangefarbenes Öl, das beim Anreiben mit *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1) kristallisiert. Man erhält 80 mg (27%) orangefarbene, sechseckige Plättchen vom Schmp. 165–166°C (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3107$ cm⁻¹, 3102, 2974, 1727, 1597, 1570, 1453, 1436, 1414, 1386, 1342, 1266, 1240, 1170, 1156, 1122, 846, 803, 793, 720, 708. — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 283 nm (4.353), 425 (3.145). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.47$ (t, 3H, CH₂CH₃, ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 4.17 (s, 3H, OCH₃), 4.54 (q, H₃C-CH₂-, ³J_{H,H} = 7.0 Hz), 6.51 (d, 1H, Pyrrol-H, ³J_{H,H} = 4.7 Hz), 7.09 (d, 1H, Pyrrol-H, ³J_{H,H} = 4.7 Hz), 7.52–8.13 (m, 5H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 14.3$ (CH₂CH₃), 58.6 (OCH₃), 62.5 (OCH₂), 97.4 (Pyrrol-CH), 105.1 (Pyrrol-CH), 114.9, 128.8 (2 Phenyl-CH), 129.1 (2 Phenyl-CH), 131.5 (Phenyl-CH), 135.8, 145.3, 147.7, 159.6, 163.3 (CO). — MS, *m/z* (%): 297 (100) [M⁺], 282 (86) [M⁺ - CH₃], 155 (72), 77 (12) [Ph⁺]. — C₁₆H₁₅N₃O₃ (297.3): ber. C 64.64, H 5.09; gef. C 64.46, H 5.12. — Ber. 297.1115; gef. 297.1114 (MS).

6-Methoxy-2,3-diphenylpyrrolo[1,2-*b*][1,2,4]triazin (14): Eine Lösung von 700 mg (3.00 mmol) **13** in 20 ml getrocknetem Toluol wird auf 50°C erhitzt und mit 600 mg (6.00 mmol) **7** versetzt. Nach 19 h läßt man auf Raumtemp. abkühlen, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und trennt den als rotes Öl anfallenden Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Säule 20 cm × 4 cm). Mit Dichlormethan als Eluens erhält man **14** als roten Feststoff, der aus *n*-Hexan umkristallisiert wird. Ausb. 250 mg (28%) rote Nadeln oder Quader vom Schmp. 177°C (*n*-Hexan). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3046$ cm⁻¹, 2954, 1581, 1520, 1427, 1207, 1117, 1019, 754, 749, 708, 699. — UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 238 nm (4.204), 298 (4.318), 478 (3.550). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.13$ (s, 3H, OCH₃), 6.48 (d, 1H, Pyrrol-H, ³J_{H,H} = 4.7 Hz), 6.69 (d, 1H, Pyrrol-H, ³J_{H,H} = 4.7 Hz), 7.25–7.41 (m, 10H, Ph). — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 58.4$ (OCH₃), 95.9 (Pyrrol-CH), 97.3 (Pyrrol-CH), 127.2, 128.0 (2 Phenyl-CH), 128.2 (3 Phenyl-CH), 128.9 (Phenyl-CH), 129.2 (Phenyl-CH), 129.6 (2 Phenyl-CH), 136.2, 138.0, 140.6, 140.8, 146.8. — MS, *m/z* (%): 301 (55) [M⁺], 286 (100) [M⁺ - CH₃]. — C₁₉H₁₅N₃O (301.35): ber. C 75.73, H 5.02, N 13.94; gef. C 75.68, H 4.93, N 13.73.

Röntgenstrukturanalyse von 14^[9,12]: Ein roter, transparenter Einkristall, ca. 0.2 mm³, wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD4) mit Cu-K α -Strahlung (Graphitmonochromator) bei Raumtemperatur im ω -Scan-Modus vermessen. Von 2547 im Θ -Bereich von 2–60° (0 < *h* < 12, 0 < *k* < 8, -20 < *l* < 20) gemessenen Reflexen wurden 2215 mit *I* > 1 σ zur Verfeinerung verwendet. Der lineare Absorptionskoeffizient beträgt 6.72 cm⁻¹, eine Korrektur wurde nicht durchgeführt. Die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe P2₁/n (*Z* = 4, Formelgewicht: 301.3 a.m.u., *d*_{calc} = 1.32 g/cm³) wurden mit den Beugungswinkeln von 25 starken Reflexen zu folgenden Werten verfeinert: *a* = 11.375(1), *b* = 7.357(1), *c* = 18.476(1) Å, $\beta = 102.18(1)^\circ$, *V* = 1511.4(3) Å⁻³. — Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst, die Verfeinerung erfolgte mit voller Matrix für alle schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktor, die H-Atome wurden mit isotropem Temperaturfaktor mit festgehaltenen Abständen auf den Schweratomen „reitend“ verfeinert. Die abschließenden Zuverlässigkeitswerte bei einem Daten/Parameter-Verhältnis von 9.3:1 betragen: *R* = 0.104, *wR* = 0.037, Restelektronendichte: 0.29/–0.29 eÅ⁻³.

6-Methoxypyrrrolo[1,2-*a*]-1,3,5-triazin (16): Vorschrift analog der von **14**. Aus 243 mg (3.00 mmol) **15** und 400 mg (4.00 mmol) **7**

erhält man nach einer Reaktionszeit von 22 h und rascher säulenchromatographischer Aufarbeitung 112 mg (25%) dunkelgelbe Nadeln vom Schmp. 86°C (*n*-Hexan). Die Substanz ist in Lösung und in Kristallform instabil! – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3120\text{ cm}^{-1}$, 2916, 1597, 1530, 1467, 1428, 1368, 1317, 1277, 1120, 759, 703. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 245 nm (4.055), 274 (3.312), 400 (2.857). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.03$ (s, 3H, OCH_3), 6.15 (d, 1H, Pyrrol-H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.0$ Hz), 6.42 (d, 1H, Pyrrol-H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.0$ Hz), 8.06 (s, 1H, Triazin-H), 8.77 (s, 1H, Triazin-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 58.2$ (OCH_3), 93.5 (Pyrrol-CH), 96.3 (Pyrrol-CH), 130.1, 137.3, 141.1 (Triazin-CH), 144.0 (Triazin-CH). – MS, m/z (%): 149 (58) [M^+], 134 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 80 (67). – $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ (149.2): ber. 149.05095; gef. 149.0592 (MS). – Auf eine Bestimmung der elementaranalytischen Daten wurde wegen der Zersetzlichkeit der Substanz verzichtet.

6-Methoxy-4-(methylthio)-2H-pyrrolo[1,2-d][1,2,4]triazinium-perchlorat (17c): Eine Lösung von 80 mg (0.40 mmol) **10c** in 25 ml 0.1 N HClO_4 in Eisessig läßt man 2 d bei Raumtemp. in einem verschlossenen Kolben stehen. Das ausgefallene bräunlichgelbe Kristallpulver wird abgesaugt, mit wenig Ethylacetat gewaschen und aus Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält 35 mg (35%) bräunlichgelbe Stäbchen vom Schmp. 207°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3216\text{ cm}^{-1}$, 3128, 3008, 2900, 1622, 1536, 1492, 1454, 1432, 1406, 1340, 1326, 1294, 1252, 1182, 1118, 1068, 1038, 1018, 986, 972, 948, 922, 820, 700, 654, 622. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 227 nm (3.875), 261 (4.355), 298 (3.423), 397 (3.794). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.67$ (s, 3H, SCH_3), 4.32 (s, 3H, OCH_3), 7.10 (d, 1H, Pyrrol-H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz), 7.95 (d, 1H, Pyrrol-H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz), 9.36 (s, 1H, Triazin-H), 13.62 (br. s, 1H, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 29.4$ (SCH_3), 61.6 (OCH_3), 104.4 (Pyrrol-CH), 117.3, 122.6 (Pyrrol-CH), 137.2 (Triazin-CH), 151.6, 152.8. – $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_5\text{S}$ (295.7): ber. C 32.50, H 3.41, N 14.21; gef. C 32.62, H 3.39, N 14.40.

Röntgenstrukturanalyse von 17c^[9,12]: Ein gelber, transparenter Einkristall, ca. $0.36 \times 0.12 \times 0.12\text{ mm}^3$, wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD4) mit Cu-K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) bei Raumtemperatur im ω -Scan-Modus vermessen. Von 1425 im Θ -Bereich von $2-50^\circ$ ($-9 < h < 9$, $-10 < k < 0$, $-11 < l < 0$) gemessenen Reflexen wurden 1254 mit $I > 4\sigma$ zur Verfeinerung verwendet. Der lineare Absorptionskoeffizient beträgt 45.60 cm^{-1} , eine empirische Korrektur wurde durchgeführt. Die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$, Formelgewicht: 295.7 a.m.u., $d_{\text{calc}} = 1.60\text{ g/cm}^3$) wurden mit den Beugungswinkeln von 25 starken Reflexen zu folgenden Werten verfeinert: $a = 9.764(2)$, $b = 11.015(2)$, $c = 12.072(2)$ Å, $\beta = 109.22(3)^\circ$, $V = 1226.0(4)$ Å³. – Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst, die Verfeinerung erfolgte mit voller Matrix für alle schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktor, die H-Atome wurden mit isotropem Temperaturfaktor mit festgehaltenen Abständen auf den Schweratomen „reitend“ verfeinert. Die abschließenden Zuverlässigkeitswerte bei einem Daten/Parameter-Verhältnis von 7.1:1 betragen: $R = 0.047$, $wR = 0.030$, Restelektronendichte: $0.35/-0.24\text{ eÅ}^{-3}$.

6-Methoxy-4-(methylthio)-1-(trifluormethyl)-2H-pyrrolo[1,2-d][1,2,4]triazinium-perchlorat (17d): Eine Lösung von 50 mg (0.20 mmol) **10d** in 25 ml 0.1 N HClO_4 in Eisessig läßt man 1 Woche bei Raumtemp. in einem verschlossenen Kolben stehen. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Ethylacetat gewaschen und aus Ethylacetat umkristallisiert. Man erhält 25 mg (34%) leuchtendgelbe Kristalle vom Schmp. 227°C (Zers. unter Violettfärbung). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3128\text{ cm}^{-1}$, 3096, 2996, 2932, 2772, 1622, 1578, 1534, 1484, 1454, 1426, 1414, 1382, 1334, 1326, 1312, 1292, 1248, 1204, 1166, 1072, 972, 940, 904, 874, 792, 750, 710, 660, 636, 626.

– UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 228 nm (4.077), 269 (4.381), 296 (3.703), 433 (3.786). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.91$ (s, 3H, SCH_3), 4.38 (s, 3H, OCH_3), 7.26 (d, 1H, 7-H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Hz), 7.92 (dq, 1H, 8-H, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$, $^5J_{\text{H,F}} = 1.6$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 14.8$ (SCH_3), 62.1 (OCH_3), 105.8 (Pyrrol-CH), 113.2, 119.0 (Pyrrol-CH), 120.2 (q, CF_3 , $^1J_{\text{C,F}} = 276$ Hz), 137.2 (q, C-1, $^2J_{\text{C,F}} = 39$ Hz), 152.5, 157.3. – $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClF}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{S}$ (363.7): ber. C 29.72, H 2.49, N 11.54; gef. C 29.80, H 2.52, N 11.60.

6-Methoxy-2-methyl-4-(methylthio)-2H-pyrrolo[1,2-d][1,2,4]triazinium-perchlorat (18): Eine Lösung von 195 mg (1.00 mmol) **10c** in 6 ml getrocknetem Dichlormethan versetzt man unter Feuchtigkeitsausschluß und magnetischem Rühren mit 210 mg (1.40 mmol) Trimethylxonium-tetrafluorborat. Man beobachtet eine schwach exotherme Reaktion, die Farbe der Lösung schlägt von hellbraun nach gelb um. Nach 20 min gibt man 15 ml 0.1 N HClO_4 in Eisessig hinzu, dekantiert von nicht umgesetzten Methylierungsreagenz, läßt 15 min reagieren und fügt 50 ml Ethylacetat hinzu. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, mit Ethylacetat gewaschen und aus Ethylacetat/Aceton (3:1) umkristallisiert. Man erhält 200 mg (65%) gelbe Nadelchen vom Schmp. 218°C (Zers.). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3118\text{ cm}^{-1}$, 3046, 1620, 1554, 1479, 1455, 1419, 1377, 1314, 1278, 1239, 1182, 1092, 1044, 990, 972, 948, 804, 624. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 228 nm (4.047), 263 (4.396), 303 (3.590), 398 (3.855). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 2.69$ (s, 3H, SCH_3), 4.19 (s, 3H, NCH_3), 4.29 (s, 3H, OCH_3), 7.01 (d, 1H, Pyrrol-H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz), 7.80 (d, 1H, Pyrrol-H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz), 9.31 (s, 1H, Triazin-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 14.3$ (SCH_3), 48.4 (NCH_3), 61.3 (OCH_3), 103.5 (Pyrrol-CH), 117.5, 121.1 (Pyrrol-CH), 138.6 (Triazin-CH), 150.9, 152.6. – $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{O}_5\text{S}$ (309.7): ber. C 34.90, H 3.91, N 13.57; gef. C 34.83, H 4.00, N 13.72.

Umsetzung von 10c mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester: Zu einer auf -30°C gekühlten Lösung von 195 mg (1.00 mmol) **10c** in 20 ml getrocknetem Dichlormethan gibt man unter Feuchtigkeitsausschluß mit einer Einmalspritze durch ein Septum eine Lösung von 284 mg (2.00 mmol) Acetylendicarbonsäure-methylester in 2 ml getrocknetem Dichlormethan. Man läßt 1 h bei -10°C reagieren, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und trennt den Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Säule $20\text{ cm} \times 4\text{ cm}$). Mit Ethylacetat als Eluens erhält man zunächst **19** als orangefarbenes Öl, das nach zweitägigem Aufbewahren bei -20°C kristallisiert. Als zweite Fraktion erhält man **20** ebenfalls als orangefarbenes Öl, das beim Anreiben mit *n*-Hexan/Essigsäure-ethylester kristallisiert und beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 366\text{ nm}$ eine auffällige orangefarbene Fluoreszenz zeigt.

3-Methoxy-5-(methylthio)-1*ta*H-pyrido[2,1-*f*]pyrrolo[1,2-d][1,2,4]triazin-8,9,10,11-tetracarbonsäure-tetramethylester (19): Ausb. 120 mg (25%), Schmp. 115–118°C, orangefarbene Kristalle. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2940\text{ cm}^{-1}$, 1744, 1718, 1696, 1608, 1566, 1532, 1510, 1488, 1438, 1396, 1360, 1334, 1312, 1286, 1246, 1226, 1210, 1178, 1152, 1126, 1096, 1066, 1024, 990, 966, 864, 744. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 228 nm (4.103), 275 (4.222), 309 (3.954), 453 (3.742). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.38$ (s, 3H, SCH_3), 3.65 (s, 3H, OCH_3), 3.72 (s, 3H, OCH_3), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 3.87 (s, 3H, OCH_3), 3.88 (s, 3H, OCH_3), 5.29 (d, 1H, Pyrrol-H, $^3J_{\text{H,H}} = 3.8$ Hz), 5.62 (dd, 1H, Pyrrol-H, $^3J_{\text{H,H}} = 3.8$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz), 6.07 (d, 1H, Triazin-H, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.1$ (SCH_3), 5.18 (OCH_3), 52.0 (OCH_3), 52.5 (OCH_3), 52.8 (OCH_3), 54.8 (Triazin-CH), 58.9 (OCH_3), 86.4 (CH), 90.8, 104.7 (CH), 109.7, 119.1, 139.9, 146.6, 148.1, 151.7, 162.1 (CO_2CH_3), 163.4 (CO_2CH_3), 164.4 (CO_2CH_3), 167.3 (CO_2CH_3). – MS, m/z (%): 431 (86) [$\text{M}^+ - \text{HSCH}_3$], 406 (62), 400 (47) [$\text{M}^+ - \text{HSCH}_3 - \text{OCH}_3$], 359 (100). – $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_9\text{S}$ (479.5): ber. 431.0965; gef. 431.0984 [$\text{M}^+ - \text{HSCH}_3$] (MS).

3-Methoxy-5-(methylthio)-8H-pyrido[2,1-*f*]pyrrolo[1,2-*d*]-[1,2,4]triazin-8,9,10,11-tetracarbonsäure-tetramethylester (20): Ausb. 24 mg (5%), Schmp. 219 °C (Zers.), orangefarbene Stäbchen (*n*-Hexan/Essigsäure-ethylester 3:1). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2944 \text{ cm}^{-1}$, 1746, 1708, 1602, 1578, 1526, 1454, 1432, 1404, 1326, 1272, 1230, 1202, 1142, 1094, 1072, 1048. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 227 nm (4.149), 261 (4.230), 289 (4.064), 320 (4.170), 439 (4.281). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.48$ (s, 3H, SCH_3), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 3.73 (s, 3H, OCH_3), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 3.91 (s, 3H, OCH_3), 4.01 (s, 3H, OCH_3), 5.99 (d, 1H, Pyrrol-H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$ Hz), 6.03 (s, 1H, Pyridin-H), 7.36 (d, 1H, Pyrrol-H, $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.1$ (SCH_3), 51.1 (OCH_3), 52.1 (OCH_3), 52.5 (OCH_3), 53.0 (OCH_3), 59.5 (OCH_3), 63.9 (C-8), 90.5, 94.2 (CH), 100.4, 113.6, 117.3 (CH), 139.4, 142.9, 143.3, 147.1, 164.1, 165.4, 168.4, 169.4. — MS, m/z (%): 479 (6) [M^+], 448 (11) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 420 (100) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$]. — $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_9\text{S}$ (479.5): ber. C 50.10, H 4.41, N 8.76; gef. C 49.98, H 4.44, N 8.52.

3-(5,6-Diphenyl-1,2,4-triazin-3-yl)acrylsäure-methylester (21): Zu einer auf -10°C gekühlten Lösung von 135 mg (0.45 mmol) **14** in 3 ml Dichlormethan tropft man unter Lichtausschluß eine Lösung von 150 mg wasserhaltiger *m*-Chlorperbenzoesäure [entsprechend 112 mg (0.65 mmol)] in 3 ml Dichlormethan. Man läßt innerhalb von 2 h unter magnetischem Rühren auf Raumtemp. erwärmen, tropft nochmals eine Lösung von 150 mg wasserhaltiger *m*-Chlorperbenzoesäure in 3 ml Dichlormethan hinzu und läßt 1 h bei Raumtemp. reagieren, bis die kräftig rote Farbe der Lösung in hellbraun umgeschlagen ist. Nach Zusatz von 5 ml Dichlormethan wird ausgefallene *m*-Chlorbenzoesäure abfiltriert und der nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rückstand mit *n*-Hexan/Ethylacetat (1:1) über eine Kieselsäule (20 cm \times 4 cm) filtriert. Man erhält 50 mg (35%) eines instabilen, gelben Öls, das auch durch erneute Säulenchromatographie nicht frei von Zersetzungsprodukten zu erhalten ist. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 3048 \text{ cm}^{-1}$, 2940, 2916, 1730, 1490, 1442, 1416, 1374, 1350, 1226, 1174, 1076, 1008, 768, 696. — UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 230 \text{ nm}$, 260, 292. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.71$ (s, 3H, OCH_3), 6.54 (d, 1H, Vinyl-H, $^3J_{\text{H,H}} = 12.0$ Hz), 7.19 (d, 1H, Vinyl-H, $^3J_{\text{H,H}} = 12.0$ Hz), 7.32–7.45 (m, 6H, Aromaten-H), 7.54–7.58 (m, 4H, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 52.0$ (OCH_3), 128.5 (2 Phenyl-CH), 128.7 (2 Phenyl-CH), 129.5 (CH), 129.5 (2 Phenyl-CH), 129.8 (CH), 130.0 (2 Phenyl-CH), 130.9 (CH), 131.5 (CH), 135.2, 135.5, 155.2, 155.7, 159.9, 167.6 (CO). — MS, m/z (%): 317 (1) [M^+], 286 (7) [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$], 178 (100), 71 (12) [C_6H_5^+]. — $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$ (317.35): ber. C 286.0980; gef. 286.1008 [$\text{M}^+ - \text{OCH}_3$] (MS).

3-(2-Oxido-5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-3-yl)acrylsäure-methylester (22): Zu einer Lösung von 60 mg (0.20 mmol) **14** in 25 ml Ethylacetat gibt man 17 g Kieselgel (70–230 mesh., Fa. Merck), breitet den erhaltenen Kieselgelbrei in einer flachen Porzellanschale aus, läßt das Lösungsmittel bei Raumtemp. verdunsten und bestrahlt anschließend unter ständigem magnetischem Rühren mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm, bis die rote Farbe vollständig in leuchtend gelb umgeschlagen ist. Das mit **22** beladene Kieselgel läßt man auf eine Kieselsäule (20 cm \times 4 cm) mit 3 cm Überstand an Solvens (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1) rieseln und eluiert zunächst mit *n*-Hexan/Ethylacetat (3:1), anschließend mit *n*-Hexan/Ethylacetat (1:1). Man erhält 30 mg (45%) gelbe Kristalle vom Schmp. 207–209 °C (*n*-Hexan/Ethylacetat 3:1). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1717 \text{ cm}^{-1}$, 1428, 1379, 1349, 1306, 1279, 1195, 1175, 1023, 981, 780, 763, 707, 700. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 262 nm (4.294), 334 (4.141), 417 (3.927). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.87$ (s, 3H, OCH_3), 7.32–7.52 (m, 10H, Aromaten-H), 7.39 (d, 1H, Vinyl-H, $^3J_{\text{H,H}} = 16.1$ Hz), 8.19 (d, 1H, Vinyl-H, $^3J_{\text{H,H}} = 16.1$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 52.3$ (OCH_3), 128.6 (2 Phenyl-CH), 128.7 (2 Phenyl-CH), 129.4 (2 Phenyl-CH), 129.7 (3 Phenyl-CH), 130.3 (CH), 130.8 (CH), 131.6 (CH), 132.9, 134.5, 142.9, 145.9, 153.5, 166.0. — MS, m/z (%): 333 (6) [M^+], 317 (2) [$\text{M}^+ - \text{O}$], 274 (47) [$\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$], 178 (100). — $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ (333.35): ber. C 68.46, H 4.54, N 12.61; gef. C 68.07, H 4.51, N 12.50.

Röntgenstrukturanalyse von **22**^[9,12,13]: Ein gelber, transparenter Einkristall, ca. 0.075 \times 0.11 \times 0.2 mm³, wurde auf einem Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius CAD4) mit Cu- K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) bei Raumtemperatur im ω -Scan-Modus vermessen. Von 3580 im Θ -Bereich von $2-54^\circ$ ($-15 < h < 15$, $-14 < k < 0$, $-18 < l < 0$) gemessenen Reflexen wurden 1646 mit $I > 4.3\sigma$ zur Verfeinerung verwandt. Der lineare Absorptionskoeffizient beträgt 7.66 cm^{-1} , eine Korrektur wurde nicht durchgeführt. Die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$, Formelgewicht: 333.3 a.m.u., $d_{\text{calc}} = 1.35 \text{ g/cm}^3$) wurden mit den Beugungswinkeln von 25 starken Reflexen zu folgenden Werten verfeinert: $a = 14.307(2)$, $b = 6.774(1)$, $c = 17.200(2)$ Å, $\beta = 99.43(5)^\circ$, $V = 1644.4(4)$ Å³. — Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst, die Verfeinerung erfolgte mit voller Matrix für alle schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktor, die H-Atome wurden mit isotropem Temperaturfaktor mit festgehaltenen Abständen auf den Schweratomen „reitend“ verfeinert. Die abschließenden Zuverlässigkeitswerte bei einem Daten/Parameter-Verhältnis von 7.1:1 betragen: $R = 0.124$, $wR = 0.033$, Restelektronendichte: $0.40/-0.37 \text{ eÅ}^{-3}$.

- [1] R. M. Albert, G. B. Butler, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 674–679.
 [2] Übersicht: D. L. Boger, C. E. Brotherton, *Advances in Cycloaddition* (Ed.: D. P. Currau), JAI Press, Greenwich, CT, **1990**, Bd. 2, S. 147–219.
 [3] Siehe auch D. L. Boger, C. E. Brotherton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6695–6713; D. L. Boger, R. J. Jr. Wysocki, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3408–3421.
 [4] H. Tokuyama, M. Isaka, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5523–5530.
 [5] U. Göckel, U. Hartmannsgruber, A. Steigel, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 595–598 und 599–603.
 [6] D. Paske, R. Ringshandl, J. Sellner, H. Sichert, J. Sauer, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 464–465; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 456–457.
 [7] Siehe auch die neue Übersicht: J. Sauer, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1992**, *101*, 521–540.
 [8] Zur Synthese des unsubstituierten Pyrrolo[1,2-*d*][1,2,4]triazins und einiger Methyl-substituierter Derivate s. J. P. Cress, D. M. Forkey, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 35. Als Nebenprodukt der Reaktion eines Tetrazins mit Dimethylpyrrolin entsteht ein Derivat von **10**: U. Berger, G. Dannhardt, R. Obergrusberger, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* **1982**, *315*, 428–437.
 [9] Zur Strukturlösung, Verfeinerung und Anfertigung der Zeichnungen wurde das Programmpaket SHELXTL-Plus verwendet: G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, **1989**, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Research Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, USA.
 [10] Vgl. z. B. R. Buchan, M. Fraser, P. V. S. Kong Thoo Lin, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1324–1325; **1989**, *54*, 1074–1076; P. V. S. Kong Thoo Lin, R. Buchan, M. Fraser, D. McHattie, *Heterocycles* **1990**, *31*, 1459–1471; R. M. Acheson, F. Hole, *J. Chem. Soc.* **1962**, 748–752; R. M. Acheson, B. J. Jones, *ibid.* **1970**, 1301–1303.
 [11] M. Rischke, Dissertation, Universität Marburg, **1993**.
 [12] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57438, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [13] A. L. Spek, *Acta Crystallogr.* **1990**, *Sect. A* **46**, *Sect. B* **34**, Platon-92 (V-190892).

[158/93]