

Über die Synthese einiger Derivate des Pyrazolo[3,4-*e*]- 1,2,4-triazins

Cyclisierungsreaktionen von Hydrazonen, 3. Mitt.⁸

Von

J. Slouka und P. Peč

Aus der Abteilung für Organische Chemie und Biochemie des Instituts für Analytische und organische Chemie der Palacký-Universität Olmütz (Olomouc, ČSSR)

(Eingegangen am 13. Dezember 1971)

*Cyclization of Hydrazones. III: Syntheses of some Pyrazolo[3,4-*e*]- 1,2,4-triazine Derivatives*

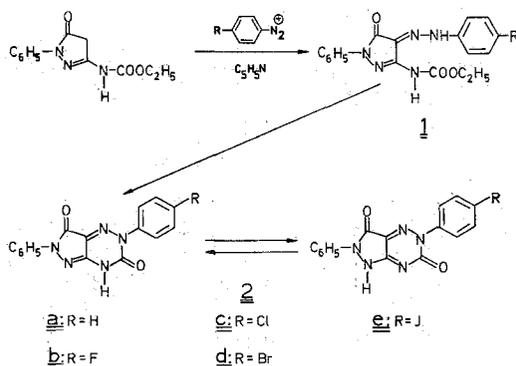
By coupling diazonium salts with 3-ethoxycarbonylamino-1-phenyl-5-pyrazolone a series of arylhydrazones (1) was prepared. These substances were thermally cyclized into 2*H*-2-aryl-6-phenyl-3,4,6,7-tetrahydropyrazolo[3,4-*e*]1,2,4-triazine-3,7-diones or into their corresponding 2,3,6,7-tetrahydro-5*H*-tautomers (2).

Durch Kupplung von Diazoniumsalzen mit 3-Äthoxycarbonylamino-1-phenyl-5-pyrazolon wurden einige entsprechende Hydrazone (1) hergestellt. Durch thermische Cyclisierung wurden diese Substanzen glatt in 2-Aryl-6-phenyl-3,4,6,7-tetrahydro-2*H*-pyrazolo[3,4-*e*]1,2,4-triazin-3,7-dione bzw. in die 2,3,6,7-5*H*-Tetrahydro-2-äquivalente (2) übergeführt.

Während zu Pyrazolo[3,2-*c*]-1,2,4-triazin-derivaten^{1, 2, 3} sowie Pyrazolo[2,3-*d*]1,2,4-triazin-derivaten⁴ führende Methoden schon verhältnismäßig lange bekannt sind, wurde eine zu Pyrazolo[3,4-*e*]-1,2,4-triazin-derivaten führende Synthese erst im vorhergegangenen Jahre beschrieben. *Lister*, *Manners* und *Timmis*⁵ haben einige 7-substituierte 3-Mercapto-5-phenylpyrazolo[3,4-*e*]1,2,4-triazine durch Cyclisierung der 4-Thiosemicarbazone von entsprechenden Pyrazolin-4,5-dionen unter Einwirkung wässriger Kaliumcarbonatlösung gewonnen. Mit der gleichen Reaktion haben sich in demselben Jahr auch russische Autoren⁶ beschäftigt, die aber bei der Anwendung der Alkalihydroxyde bei der Cyclisierung nicht erfolgreich waren.

In dieser Mitteilung wird eine neue zu den Pyrazolo[3,4-*e*]1,2,4-triazinen führende Methode beschrieben, die auf dem gleichen Prinzip basiert, wie eine Cyclisierungsreaktion in einer vorhergegangenen Mitteilung⁸.

Durch Kupplung der Diazoniumsalze mit 3-Äthoxycarbonylamino-1-phenyl-5-pyrazolon im wäbr. Pyridin wurden in sehr guten Ausbeuten die entsprechenden 4-Arylhyaazonoderivate (**1**) gewonnen. Diese Stoffe wurden zu den entsprechenden 2-Aryl-6-phenyl-3,4,6,7-tetrahydro-2*H*-pyrazolo[3,4-*e*]-1,2,4-triazin-3,7-dionen bzw. zu den tautomeren 2,3,6,7-Tetrahydro-5*H*-derivaten (**2**) — entweder durch Erwärmen über den Schmp. oder durch Kochen in Dekalin — cyclisiert.



Experimenteller Teil

3-Äthoxycarbonylamino-4-arylhyaazono-1-phenyl-5-pyrazolone (**1**)

250 mg 3-Äthoxycarbonylamino-1-phenyl-5-pyrazolon⁷ wurden in 35 ml Pyridin gelöst und auf 0° abgekühlt; zu dieser Lösung wurde in Portionen unter ständigem Umrühren und Kühlen eine Diazoniumsalzlösung, die aus 1 mMol des entsprechenden aromatischen Amins, 10—13 ml 4proz. HCl und 70 mg (1 mMol) NaNO₂ bereitet wurde, zugefügt. Nach 12 Stdn. wurde das Reaktionsgemisch mit 70—80 ml Wasser verdünnt, der kristalline Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Umkristallisieren aus Äthanol, orange verfilzte Nadeln (Tab. 1).

2-Aryl-6-phenyl-3,4,6,7-tetrahydro-2*H*-pyrazolo[3,4-*e*]-1,2,4-triazine bzw. 2,3,6,7-Tetrahydro-5*H*-tautomere (**2**)

Das Gemisch von 0,5 mMol eines Hydrazons **1** und 15—20 ml *cis*-Dekalin wurde unter Rückfluß so lange gekocht, bis die ursprünglich orange gefärbte Lösung rotviolette Kriställchen ausschied (etwa 5—10 Min.). Diese wurden nach Abkühlen abgesaugt, mit etwas Dekalin gewaschen, getrocknet und gewogen. Nach Umkristallisieren aus Toluol rote Kriställchen (Tab. 2).

Tabelle 1. 3-Äthoxycarbonylamino-4-arylhydrazono-1-phenyl-5-pyrazolone (**1a**–**1e**)

Nr.	R	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C	Summenformel
1a	H	97	200–202	C ₁₈ H ₁₇ N ₅ O ₃ *
1b	F	97	212–214	C ₁₈ H ₁₆ N ₅ O ₃ F
1c	Cl	98	192–194	C ₁₈ H ₁₆ N ₅ O ₃ Cl
1d	Br	99	202–204	C ₁₈ H ₁₆ N ₅ O ₃ Br
1e	J	99	214–216	C ₁₈ H ₁₆ N ₅ O ₃ J

* Ber. C 61,53, H 4,88, N 19,93; Gef. C 61,25, H 4,74, N 19,80. Auch die Bruttoformeln der übrigen Verbindungen sind durch sehr gute Analysenwerte gesichert.

Tabelle 2. 2-Aryl-6-phenyl-3,4,6,7-tetrahydro-2*H*-pyrazolo-[3,4-*e*]1,2,4-triazin-3,7-dione bzw. 2,3,6,7-Tetrahydro-5*H*-tautomere (**2**)

Nr.	R	Ausb., % d. Th.	Schmp., °C	Summenformel	C	H	N
2a	H	94	282–283	C ₁₆ H ₁₁ N ₅ O ₂	Ber. 62,94	3,63	22,94
					Gef. 62,78	3,82	22,79
2b	F	95	298–300	C ₁₆ H ₁₀ N ₅ O ₂ F	Ber. 59,44	3,12	21,66
					Gef. 59,36	3,16	21,44
2c	Cl	95	301–302	C ₁₆ H ₁₀ N ₅ O ₂ Cl	Ber. 56,56	2,97	20,61
					Gef. 56,45	3,03	20,50
2d	Br	95	308–309	C ₁₆ H ₁₀ N ₅ O ₂ Br	Ber. 50,02	2,59	18,23
					Gef. 50,23	2,71	18,15
2e	J	95	327–328	C ₁₆ H ₁₀ N ₅ O ₂ J	Ber. 44,57	2,34	16,24
					Gef. 44,32	2,44	16,17

Literatur

- ¹ M. W. Partridge, M. F. G. Stevens, J. Chem. Soc. [London] C **1966**, 1127.
- ² G. R. Bedford, M. W. Partridge und M. F. G. Stevens, J. Chem. Soc. [London] C **1966**, 1214.
- ³ A. Dörnow und H. Pietsch, Chem. Ber. **100**, 2585 (1967).
- ⁴ C. Ainsworth, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1148 (1955).
- ⁵ J. H. Lister, D. S. Manners und G. M. Timmis, J. Chem. Soc. [London] C **1970**, 1313.
- ⁶ I. S. Ioffe und L. M. Krjukova, J. obschtsch. Chem. [UdSSR] **40**, 403 (1970).
- ⁷ A. Weissberger und H. D. Porter, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2133 (1942).
- ⁸ 2. Mitt.: J. Slouka, Mh. Chem. **100**, 91 (1969).