

**Notiz zur Struktur des Umsetzungsproduktes  
von 4-Isothiocyanato-4-methyl-2-pentanon mit Hydrazin —  
Über das 2,4,5,6-Tetrahydro-5,5,7-trimethyl-3*H*-1,2,4-  
triazepin-3-thion**

Über Heterocyclen, 42., kurze Mitt.

Von

**Gustav Zigeuner, Alfred Fuchsgruber und Franz Wede**

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Graz,  
Österreich

(Eingegangen am 5. September 1975)

*2,4,5,6-Tetrahydro-5,5,7-trimethyl-3*H*-1,2,4-triazepin-3-thione*

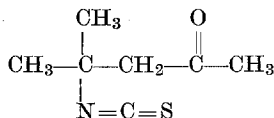
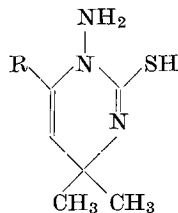
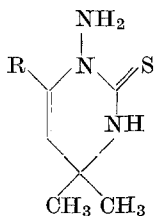
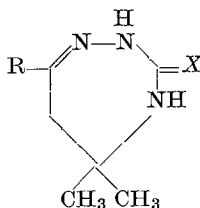
On reaction of 4-isothiocyanato-4-methyl-2-pentanone (**1**) with hydrazine 2,4,5,6-tetrahydro-5,5,7-trimethyl-3*H*-1,2,4-triazepine-3-thione (**4 a**) is formed not 1-aminodihydro-2(1*H*)-pyrimidinethione (**3 a**) [1-aminodihydro-2-pyrimidinethiol (**2 a**)].

Hydrazin soll mit dem 4-Isothiocyanato-4-methyl-2-pentanon (**1**) in wäßrigem Medium bei Anwesenheit von wenig Salzsäure<sup>1, 2</sup> bzw. Schwefelsäure<sup>3</sup> zum 1-Amino-1,4-dihydro-2-mercapto-4,4,6-trimethylpyrimidin (**2 a**) reagieren; analog wurde das 6-Äthylderivat **2 b**<sup>3</sup> beschrieben.

Nach unseren Befunden<sup>4</sup> handelt es sich bei dem Umsetzungsprodukt von **1** mit Hydrazin, das auch aus **1** mit Hydrazinhydrat in siedendem Benzol erhalten werden kann, um das 2,4,5,6-Tetrahydro-5,5,7-trimethyl-3*H*-1,2,4-triazepin-3-thion (**4 a**). Für die Struktur **4 a** spricht insbesondere das Fehlen des für Dihydro-2(1*H*)-pyrimidinethione (**3**)<sup>5</sup> charakteristischen Signals für das Vinyl-Proton am C-5 im NMR-Spektrum<sup>6</sup>; hier finden sich Signale für die NH-Gruppen 2, 4, die Ringmethylengruppe 6 und die Methylene in den Kernstellen 5 und 7.

Als cyclischer Thioharnstoffabkömmling geht **4 a** bei Behandlung mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im alkalischen Medium in das entsprechende 2,4,5,6-Tetrahydro-5,5,7-trimethyl-3*H*-1,2,4-triazepin-3-on **4 b** über. Für das NMR-Spektrum von **4 b** gilt das oben für **4 a** Gesagte.

Entsprechend unseren Befunden über die Struktur von **4 a** müssen auch das von *Gakhar et al.*<sup>3</sup> beschriebene Produkt **2 b** als Triazepin **4 c** bzw. die von *Gakhar et al.*<sup>3, 7</sup> beschriebenen Umsetzungsprodukte von **2 a, b** mit Bromacetophenon<sup>3</sup> bzw. 5-Brom-N-arylthodaninen<sup>7</sup> als Abkömmlinge der Triazepine **4 a, c** angesehen werden<sup>4</sup>. Hierüber wird noch ausführlich berichtet werden.

**1****2 a** R = CH<sub>3</sub>**2 b** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>**3 a** R = CH<sub>3</sub>**3 b** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>**4 a** X = S, R = CH<sub>3</sub>**4 b** X = O, R = CH<sub>3</sub>**4 c** X = S, R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

### Experimenteller Teil

#### 1. 2,4,5,6-Tetrahydro-5,5,7-trimethyl-3H-1,2,4-triazepin-3-thion (**4 a**)

3,14 g **1** und 2 g Hydrazinhydrat werden in 150 ml Benzol 3 Stdn. am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel im Vak. abgezogen und der Rückstand durch Anreiben mit Äthanol zur Kristallisation gebracht. Nadeln aus Äthanol, Schmp. 209—210°, Ausb. 75%.

C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. N 24,54, S 18,72. Gef. N 24,76, S 18,74.

Die Verbindung ist nach Mischschmp., IR- und NMR-Spektrum mit dem von *Mathes* und *Stewart*<sup>1</sup> bzw. *Mathes*<sup>2</sup> aus **1** und Hydrazin erhaltenen Produkt identisch.

#### 2. 2,4,5,6-Tetrahydro-5,5,7-trimethyl-3H-1,2,4-triazepin-3-on (**4 b**)

1,71 g **4 a** werden in der Lösung von 2 g KOH in 50 ml Äthanol und 20 ml Wasser aufgeschlemmt, innerhalb von 30 Min. unter Rühren mit 10 ml 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> versetzt und anschließend noch 2 Stdn. gerührt. Nach

Zerstören des überschüss.  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  wird das Reaktionsgemisch mit wäßr. 2*N*-KOH auf pH 10 gebracht, im Vak. zur Trockene eingengt, mit Wasser durchgerieben und das hier anfallende Triazepinon **4 b** aus Wasser umkristallisiert. Balken, Schmp. 214°, Ausb. 0,8 g.

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ . Ber. C 54,17, H 8,44, N 27,07.  
Gef. C 53,93, H 8,37, N 27,02.

**4 b** entsteht auch bei dreitägigem Erhitzen des Methojodides von **4 a**<sup>4</sup> in 50 ml 25proz. wäßr.  $\text{NH}_3$ , wobei jeweils nach 24 Stdn. 15 ml wäßr.  $\text{NH}_3$  zugefügt wurden. Nach Eindampfen im Vak. wird der Rückstand mit  $\text{CHCl}_3$  ausgezogen, die Lösung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft. Schmp. von **4 b** (aus Wasser) und Mischschmp. 214°.

#### NMR-Spektren

**4 a**: NH/2 0,05<sup>s, b</sup>; NH/4 1,85<sup>s, b</sup>;  $\text{CH}_2/6$  7,45<sup>s</sup>;  $\text{CH}_3/7$  8,00<sup>s</sup>; 2  $\text{CH}_3/5$  8,75<sup>s</sup> ppm.

**4 b**: NH/2 1,20<sup>s, b</sup>; NH/4 3,35<sup>s, b</sup>;  $\text{CH}_2/6$  7,50<sup>s</sup>;  $\text{CH}_3/7$  8,00<sup>s</sup>; 2  $\text{CH}_3/5$  8,80<sup>s</sup> ppm.

#### Literatur

- <sup>1</sup> R. A. Mathes und F. D. Stewart, US-Pat. 2 535 858; Chem. Abstr. **45**, 4273c (1951).
- <sup>2</sup> R. A. Mathes, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1747 (1953).
- <sup>3</sup> H. K. Gakhar, S. K. Modi und S. Chander, Indian J. Chem. **9**, 404 (1971).
- <sup>4</sup> Vgl. auch Dissertation F. Wede, Univ. Graz 1975.
- <sup>5</sup> Die Umsetzungsprodukte von **1** mit Phenylhydrazin bzw. N,N-Dimethylhydrazin liegen als Dihydro-2(1*H*)-pyrimidinthione (**3**) vor (vgl. Diss. F. Wede<sup>4</sup> bzw. R. Neidlein und H.-G. Hege, Chemiker-Ztg. **98**, 513 (1974); R. Neidlein und H.-G. Hege, Synth. **1975** (1), 50).
- <sup>6</sup> Vgl. G. Zigeuner, W. B. Lintschinger, A. Fuchsgruber und Kr. Kollmann, Mh. Chem. **107** (1976, im Druck). Das zitierte Signal scheint auch in den NMR-Spektren der unter <sup>5</sup> erwähnten Verbindungen auf<sup>4</sup>.
- <sup>7</sup> H. K. Gakhar, S. H. Chander und H. C. Khurana, J. Indian Chem. Soc. **52**, 155 (1975).

Korrespondenz und Sonderdrucke:  
Prof. Dr. G. Zigeuner  
Institut für Pharmazeutische Chemie  
Universität Graz  
Universitätsplatz 1  
A-8010 Graz  
Österreich