

Synthesen von Heterocyclen mit substituierten Isothiocyanaten und Hydrazinen*

Von

Richard Neidlein und Wolf-Dieter Ober¹

Pharmazeutisch-Chemisches Institut, Universität (TH) Karlsruhe und
Pharmazeutisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg,
Bundesrepublik Deutschland

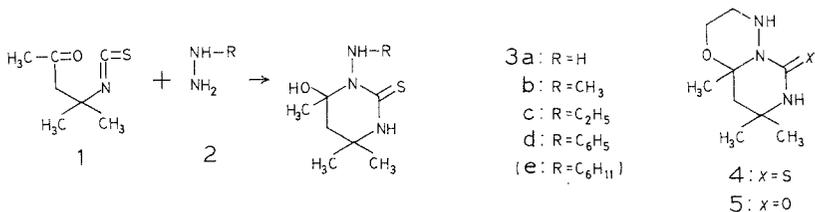
(Eingegangen am 22. März 1976)

Syntheses of Heterocycles from Substituted Isothiocyanates and Hydrazines

The syntheses of some heterocyclic compounds from β -isothiocyanato-ketones and substituted hydrazines are reported. The use of trimethylsilylisothiocyanate as HNCS-donor in various heterocyclic syntheses is described.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit Synthesen von Heterocyclen aus Heterokumulenen und verschiedenen anderen Reaktanten²⁻⁴. Die kürzlich erschienenen Publikationen von Zigeuner et al.⁵ veranlassen uns, nun über eigene, seit längerer Zeit vorliegende Ergebnisse zu berichten.

Mathes et al.⁶ erhielten aus β -Isothiocyanato-ketonen mit Aminen, Aminosäuren, Hydrazin am N-1 substituierte 3,4-Dihydro-2(1H)-pyrimidinthionderivate.

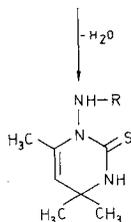


Wird in neutralem bis schwach saurem Medium 4-Isothiocyanato-4-methyl-2-pentanon (1) mit monosubstituierten Hydrazinen (2) erhitzt, so waren 1-Amino-6-hydroxy-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinthion-

* Herrn Prof. Dr. M. Pailer zum 65. Geburtstag gewidmet.

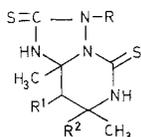
derivate (**3**) isoliert worden: β -Hydroxyäthyl-hydrazin führt unter katalytischer Wirkung von HCl zu **4**, dem Derivat eines kondensierten Ringsystems.

Das Fehlen einer Absorptionsbande im Bereich von 1600 bis 1800 cm^{-1} in den IR-Spektren von **3** bzw. **4** deutet darauf hin, daß weder eine Carbonylfunktion noch eine C=C-Doppelbindung im Molekül vorhanden ist.

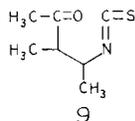


- 6 a:** R = H
b: R = CH₃
c: R = C₂H₅
d: R = C₆H₅
e: R = C₆H₁₁

Aus den Verbindungen **3** konnten durch azeotrope Destillation mit Benzol unter katalytischer Wirkung von Jod 1 Mol Wasser eliminiert werden (**6 a—e**); die H₂O-Abspaltung aus **3 a** gelang jedoch erst nach längerem Erhitzen unter Rückfluß mit Trimethylsilyl-chlorid. Bei unseren Versuchen zur Darstellung von **3 e** war sofort das dehydratisierte Derivat **5 e** entstanden.



- 7:** R¹ = H **8:** R¹ = CH₃
 R² = CH₃ R² = H
a: R = C₂H₅ R = C₆H₅
b: R = HOCH₂CH₂
c: R = C₆H₅CH₂CH₂
d: R = C₆H₁₁
e: R = C₆H₅
f: R = CH₃
g: R = H



In den ¹H-NMR-Spektren ist deutlich zu sehen, daß das olefinische Proton zu einem Quartett bei $\delta = 4,6$ ppm aufspaltet, infolge allylischer Kopplung mit der CH₃-Gruppe am C-6.

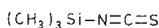
Wird **1** mit Äthyl-, 2-Hydroxyäthyl- und Phenyläthylhydrazin in stark saurer Lösung zur Reaktion gebracht, können perhydrierte [1,2,4]-Triazolo[2,3-*c*]pyrimidin-2,5-dithione **7 a–c** isoliert werden.

7 kann nur durch partielle Rückspaltung des eingesetzten Isothiocyanato-ketons unter Katalyse mit Säure in die Ausgangsverbindungen 4-Methyl-3-penten-2-on und HSCN entstanden sein. Um die in stark saurer Lösung auftretenden Nebenreaktionen zu vermeiden, wurden weitere Umsetzungen von **1** in schwach saurer Lösung unter Zusatz von Trimethylsilyl-isothiocyanat als HNCS-Donator durchgeführt und dabei **7 c, d, e** erhalten.

Wurde statt **1** das isomere 4-Isothiocyanato-3-methyl-2-pentanon (**9**) eingesetzt, erhielten wir 6,7,8,8a-Tetrahydro-7,8,8a-trimethyl-3-phenyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-*c*]pyrimidin-2,5(3*H*,1*H*)-dithion (**8**).

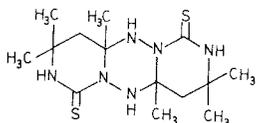
Bei der Reaktion von 4-Methyl-3-penten-2-on, N-Methylhydrazin, und NH_4SCN in stark salzsaurer Lösung, konnten nur geringe Mengen von 6,7,8,8a-Tetrahydro-3,7,7,8a-tetramethyl-[1,2,4]-triazolidino[2,3-*c*]pyrimidin-2,5-dithion (**7 f**) isoliert werden; diese geringe Ausbeute ist wahrscheinlich auf andere bereits in der Literatur^{3, 7} beschriebene Konkurrenzreaktionen zurückzuführen.

7 f sowie analoge Verbindungen konnten auch in anderer Weise erhalten werden, indem nämlich 1-Amino-3,4,5,6-tetrahydro-6-hydroxy-2(1*H*)-pyrimidinthion-derivate (**3 a, b, d**) mit Trimethylsilyl-isothiocyanat (**10**) in Essigester zur Reaktion gebracht worden sind.



10

Der Versuch, aus **3 a** mit Hilfe von Säure 1 Mol Wasser zu eliminieren, verlief nicht in der erwarteten Weise, sondern führte zu einem

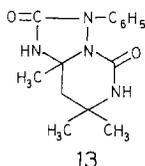


12

symmetrischen Produkt der Struktur **12**. Im IR-Spektrum fällt das Fehlen der erwarteten $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung bei 1676 cm^{-1} besonders auf.

Zigeuner et al.⁷ hatten festgestellt, daß sich durch Behandlung von

Pyrimidinthionen mit Wasserstoffperoxid in alkalischem Medium die Pyrimidinone isolieren lassen; auf diese Weise werden Oxoderivate solcher Heterocyclus erhalten, die auf anderem Wege nur sehr schwer oder überhaupt nicht zugänglich sind.



Die Umsetzung von **4** bzw. **7 e** mit Wasserstoffsuperoxid in alkalischer Lösung führte zu 7,8,9,9 a-Tetrahydro-8,8,9 a-trimethyl-2*H*,6*H*-pyrimidin[6,1—*b*][1,3,4]-oxadiazin-6-on (**5**) und 6,7,8,8 a-Tetrahydro-7,8,8-trimethyl-3-phenyl-[1,2,4]-triazolo[2,3—*c*]pyrimidin-2,5(3*H*,1*H*)-dion (**13**).

Über weitere Ergebnisse dieser Untersuchungen werden wir demnächst berichten.

Der BASF, Ludwigshafen/Rhein, dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemie — Frankfurt/Main, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für die stete und besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. *A. Hotzel* und Herrn *F. Beran* für die Massenspektren, Herrn Dr. *H. Seel* und Herrn *W. Schubert* für die NMR-Spektren, der Bayer AG, Leverkusen, und der Höchst AG, Frankfurt/Main-Höchst, für die Bereitstellung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte der Substanzen wurden auf einem Heitzischmikroskop der Firma Reichert, Wien, bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die IR-Spektren wurden entweder mit dem Spektrophotometer 177 oder 325 von Perkin-Elmer, die ¹H-NMR-Spektren und ¹³C-NMR-Spektren (Frequenz 22,63 MHz) mit dem Gerät HX 90 E mit Fouriereinheit der Firma Bruker-Physik AG, Karlsruhe, aufgenommen, die Massenspektren mit dem doppeltfokussierenden Gerät MAT 311 der Firma Varian, Bremen. Alle Elementaranalysen wurden mit einem automatisch arbeitenden C,H,N-Mikro-analysator der Firma Heraeus, Hanau, angefertigt, der Schwefelgehalt der Verbindungen nach der Methode von *Schöniger* bestimmt.

1-Amino-3,4,5,6-tetrahydro-6-hydroxy-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidin-thion (3 a)

0,64 g (20 mMol) Hydrazin wurden mit 3,14 g (20 mMol) 4-Isouthiocyanato-4-methyl-2-pentanon (**1**) in Essigester erhitzt; dann wurde ein-

geengt. Farbl., grobe Kristalle, Schmp. (aus Essigester/Pentan): 153—154° (Zers.), Gesamtausb. 3,1 g (82%).

IR (KBr): 3480 (OH), 3240 (NH), 1550 (CSNH), 1178 (C=S), 1080 (C—O).

NMR (CDCl₃): 2 CH₃/4 δ = 1,26 und 1,41; CH₃/6 δ = 1,61; CH₂/5 AB δ_A = 2,20 d δ_B = 2,04 (J_{AB} = 13,5 Hz) (J_{AX} = 1,46 Hz, X = NH/3)⁹; OH δ = 3,59 NH₂ δ = 4,56; NH/3 δ = 6,64 b.

C₇H₁₅N₃OS. Ber. C 44,42, H 7,99, N 22,20, S 16,94.
Gef. C 44,62, H 8,08, N 22,10, S 17,34.

*3,4,5,6-Tetrahydro-6-hydroxy-4,4,6-trimethyl-1-methylamino-2(1H)-pyrimidin-
dinthion (3 b; C₉H₁₇N₃OS*)*

0,92 g (20 mMol) N-Methyl-hydrazin ca. 3 ml H₂O wurden zu einer heftig gerührten Mischung von 3,14 g (20 mMol) 4-Isothiocyanato-4-methyl-2-pentanon (**1**), 30 ml Wasser und 0,1 ml konz. HCl getropft. Die Mischung wurde 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt; die ausgefallene zähe, weiße Masse erstarrte über Nacht. Schmp. (aus Essigester) 168—170° (Zers.), Gesamtausb. 1,2 g (30% d. Th.).

IR (KBr): 3430 (OH), 3280 (NH), 1521 (CSNH), 1187 (C=S), 1087 (C—O).

NMR (CDCl₃): 2 CH₃/4 δ = 1,27 und 1,40; CH₃/6 δ = 1,62; CH₂/5 AB, δ_A = 2,16, δ_B = 2,07 (J_{AB} = 15 Hz), NCH₃ δ = 2,76 d; OH δ = 3,62; NH δ = 5,30 q; NH/3 δ = 6,66.

¹³C-NMR (DMSO-d₆)¹⁰ C/2 177,9; C/6 84,14; C/4 49,59; C/5 47,96; NCH₃ 39,04; 3 CH₃ 29,87/28,57 und 28,05 ppm.

MS: M⁺ m/e 203 (31%); 185 (M⁺—H₂O, 20%); 156 (M⁺—H₂O—NCH₃, 44%); 141 (M⁺—H₂O—NCH₃—CH₃, 60%).

*1-Äthylamino-3,4,5,6-tetrahydro-6-hydroxy-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidin-
dinthion (3 c; C₉H₁₉N₃OS*)*

Zu einer Lösung von 3,0 g (20 mMol) Äthylhydrazin-oxalat in 30 ml einer Mischung aus Äthanol und Essigester wurden 3,14 g (20 mMol) **1** getropft, einige Stdn. gerührt und dann stengelassen. Nach 2 Tagen fiel ein farbl. krist. Niederschlag aus. Schmp. (aus Essigester) 135—137° (Zers.), Gesamtausb. 2,0 g (46% d. Th.).

IR (KBr): 3320 (OH), 3230 (NH), 1522 (CSNH), 1184 (C=S), 1082 (C—O).

*1-Phenylamino-4,4,6-trimethyl-6-hydroxy-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidin-
dinthion (3 d; C₁₃H₁₉N₃OS*)*

2,16 g (20 mMol) N-Phenyl-hydrazin wurden mit 3,14 g (20 mMol) **1** analog **3 a** umgesetzt. Schmp. 142—144° (Zers.), Gesamtausb. 4,2 g (79% d. Th.).

IR (KBr): 3325 (OH), 3210 (NH), 1545 (CSNH), 1186 (C=S), 1086 (C—O).

* Die Analysen (CH, N) stimmten mit der erwarteten Bruttoformel überein.

7,8,9,9 *a*-Tetrahydro-8,8,9a-trimethyl-2H,6H-pyrimido[6,1-b][1,3,4]-oxadiazin-6-thion (**4**)

Eine Lösung von 1,52 g (20 mMol) 2-Hydroxyäthyl-hydrazin in 30 ml Äthanol wurde mit 0,5 ml verd. HCl und 3,14 g (20 mMol) **1** unter Rückfluß 2 Stdn. erhitzt. Schmp. (aus Essigester) 188°, Gesamtausb. 2,45 g (57% d. Th.).

IR (KBr): 3220, 3200 (NH), 1525 (CSNH), 1180 (C=S).

$C_9H_{17}N_3OS$. Ber. C 50,20, H 7,96, N 19,52.

Gef. C 50,25, H 8,05, N 19,55.

1-Amino-3,4-dihydro-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidinthion (**6 a**)

0,57 g (3 mMol) **3 a** wurden in einem Gemisch aus 10 ml Äther und Essigester gelöst und mit 1 ml Trimethylsilyl-chlorid 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der Niederschlag wurde in 10 ml H₂O gelöst, mit 1 ml NH₃ versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, die vereinigten äther. Extrakte mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet, eingeeengt und mit Petroläther (PÄ) versetzt. Schmp. 118—120°, Gesamtausb. 0,38 g (74% d. Th.).

IR (KBr): 3270, 3180 (NH), 1676 (C=C), 1520 (CSNH), 1210 (C=S).

$C_7H_{13}N_3S$. Ber. C 49,09, H 7,65, N 24,53.

Gef. C 49,07, H 7,70, N 24,31.

3,4-Dihydro-4,4,6-trimethyl-1-methylamino-2(1H)-pyrimidinthion

(**6 b**; $C_8H_{15}N_3S^*$)

a) 0,61 g (3 mMol) **3 b** wurden in 20 ml Benzol zusammen mit 2 Körnchen Jod unter Rückfluß erhitzt. Nach 2 Stdn. wurde eingeeengt und der Rückstand aus Äther/PÄ umkristallisiert. Schmp. 128—129°, Gesamtausb. 0,4 g (72% d. Th.).

b) 0,2 g (1 mMol) **3 b** wurden in 5 ml Methanol gelöst und mit 1 ml konz. HCl versetzt; nach Zusatz von Wasser fielen nach einiger Zeit farbl. Kristalle aus. Schmp. 128—129°, Gesamtausb. 0,17 g (92% d. Th.).

IR (KBr): 3240, 3200 (NH), 1680 (C=C), 1515 (CSNH), 1210 (C=S).

NMR (CDCl₃): 2 CH₃/4 δ = 1,26; CH₃/6 δ = 1,95 d (J = 1,17 Hz); NCH₃ δ = 2,63 d (J = 5,87 Hz); CH/5 δ = 4,65 q (J = 1,17 Hz); NH δ = 5,78 q; NH/3 δ = 6,42.

1-Äthylamino-3,4-dihydro-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidinthion

(**6 c**; $C_9H_{17}N_3S^*$)

0,65 g (3 mMol) **3 c** wurden analog **6 b**, a), umgesetzt. Schmp. 86°, Gesamtausb. 0,3 g (50% d. Th.).

IR (KBr): 3230, 3190 (NH), 1674 (C=C), 1515 (CSNH), 1208 (C=S).

3,4-Dihydro-4,4,6-trimethyl-1-phenylamino-2(1H)-pyrimidinthion

(**6 d**; $C_{13}H_{17}N_3S^*$)

0,53 g (2 mMol) **3 d** wurden analog **5 b**, Methode a), umgesetzt. Schmp. (aus Äthanol) 170—172°, Gesamtausb. 0,4 g (81% d. Th.).

IR (KBr): 3260, 3200 (NH), 1695 (C=C), 1536 (CSNH), 1215 (C=S).

* Die Analysen (CH, N) stimmten mit der erwarteten Bruttoformel überein.

1-Cyclohexylamino-3,4-dihydro-4,4,6-trimethyl-2(1H)-pyrimidinthion
(**6 e**; C₁₃H₂₃N₃S*)

Eine Lösung von 1 g (5 mMol) Cyclohexylhydrazin-oxalat in 20 ml verd. Äthanol wurde mit 0,7 g (5 mMol) **1** kurz erhitzt; nach dem Erkalten fiel ein farbl., krist. Niederschlag aus. Schmp. (aus Äthanol) 127°, Gesamtausb. 0,65 g (53% d. Th.).

IR (KBr): 3240, 3220 (NH), 1682 (C=C), 1523 (CSNH), 1205 (C=S).

NMR (CDCl₃): 2 CH₃/4 δ = 1,24 und 1,29; CH₃/6 δ = 1,94 d (J = 1,17 Hz); CH/5 δ = 4,63 q (J = 1,17 Hz); 2 NH δ = 5,49 und 6,88.

3-Äthyl-6,7,8,8a-tetrahydro-7,7,8 a-trimethyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dithion (**7 a**)

1,56 g (10 mMol) **1** wurden mit 5 ml konz. HCl in 30 ml Wasser gerührt; dann wurde mit einer Lösung von 1,5 g (10 mMol) Äthylhydrazin-oxalat in 10 ml Wasser zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein krist. Niederschlag aus. Schmp. 181—183° (Zers.), Gesamtausb. 0,6 g (46% d. Th.).

IR (KBr): 3190, 3120 sh (NH); 1526, 1480 (CSNH); 1205, 1185 (C=S).

C₁₀H₁₈N₄S₂. Ber. C 46,48, H 7,02, N 21,68.

Gef. C 46,60, H 7,02, N 21,78.

6,7,8,8a-Tetrahydro-3-hydroxyäthyl-7,7,8a-trimethyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dithion (**7 b**)

3,12 g (20 mMol) **1** wurden in 30 ml Äthanol unter Zusatz von 5 ml HCl mit 1,52 g (20 mMol) 2-Hydroxyäthylhydrazin unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fiel eine kristalline Verbindung aus. Schmp. (aus Äthanol) 190—192° (Zers.), Gesamtausb. 1,8 g (65% d. Th.).

IR (KBr): 3160, 3120 (NH); 1526, 1470 (CSNH); 1208, 1175 (C=S).

C₁₀H₁₈N₄OS₂. Ber. C 43,77, H 6,61, N 20,42, S 23,37.

Gef. C 43,95, H 6,72, N 20,31, S 23,79.

6,7,8,8a-Tetrahydro-7,7,8a-trimethyl-3-(2-phenyläthyl)-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dithion (**7 c**; C₁₆H₂₂N₄S₂*)

Methode a):

1,56 g (10 mMol) **1** wurden mit 2,34 g (10 mMol) 2-Phenyläthylhydrazinsulfat in 30 ml Äthanol unter Rückfluß erhitzt; nach dem Erkalten fielen farbl. Kristalle aus. Gesamtausb. 0,5 g (30% d. Th.).

Methode b):

1,56 g (10 mMol) **1** wurden in 30 ml Essigester mit 1,31 g (10 mMol) Trimethylsilyl-isothiocyanat (**10**) gemischt; dann wurde mit einer Lösung von 2,34 g (10 mMol) 2-Phenyläthylhydrazin-sulfat in Äthanol unter Rückfluß erhitzt und eingengt. Schmp. (aus Äthanol) 190—192° (Zers.), Gesamtausb. 2,6 g (78% d. Th.).

IR (KBr): 3140 (NH); 1532, 1475 (CSNH); 1195, 1175 (C=S).

* Die Analysen (CH, N) stimmten mit der erwarteten Bruttoformel überein.

3-Cyclohexyl-6,7,8,8a-tetrahydro-7,7,8a-trimethyl-[1,2,4]-triazolopyrimidin-2,5(3H,1H)-dithiol (7 d; C₁₄H₂₄N₄S₂)*

1,56 g (10 mMol) **1** 1,31 g (10 mMol) Trimethylsilyl-isothiocyanat (**10**) und 2,03 g (10 mMol) Cyclohexylhydrazin-oxalat wurden analog nach Methode b) umgesetzt. Schmp. 178—179° (Zers.), Gesamtausb. 1,9 g (60% d. Th.).

IR (KBr): 3150, 3130 (NH); 1530, 1480 (CSNH); 1200, 1180 (C=S).

6,7,8,8a-Tetrahydro-7,7,8a-trimethyl-3-phenyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dithion (7 e; C₁₄H₁₈N₄S₂)*

1,56 g (10 mMol) **1** wurden mit 1,31 g (10 mMol) Trimethylsilyl-isothiocyanat (**10**) und 1,08 g (10 mMol) Phenylhydrazin nach Methode b) umgesetzt. Gesamtausb. 2,2 g (67% d. Th.).

Methode c):

Zu einer Lösung von 0,26 g (1 mMol) **3 d** in 10 ml Essigester wurden 0,13 g (1 mMol) Trimethylsilyl-isothiocyanat (**10**) gegeben. Bei gelindem Erwärmen fiel fast sofort ein kristalliner Niederschlag aus. Schmp. (aus Äthanol) 188° (Zers.), Gesamtausb. 0,25 g (82% d. Th.).

IR (KBr): 3165, 3100 (NH); 1525, 1470 (CSNH); 1190, 1175 (C=S).

6,7,8,8a-Tetrahydro-7,8,8a-trimethyl-3-phenyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dithion (8)

1,56 g (10 mMol) **9** wurden mit 1,31 g (10 mMol) **12** und 1,08 g (10 mMol) Phenylhydrazin nach Methode b) umgesetzt. Schmp. 165—167° (Zers.), Gesamtausb. 1,4 g (46% d. Th.).

IR (KBr): 3205, 3100 (NH); 1520, 1460 (CSNH); 1210, 1180 (C=S).

C₁₄H₁₈N₄S₂. Ber. C 54,87, H 5,92, N 18,28, S 20,93.
Gef. C 54,91, H 5,89, N 18,32, S 20,92.

6,7,8,8a-Tetrahydro-3,7,7,8a-tetramethyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dithion (7 f; C₉H₁₆N₄S₂)*

Methode d):

4,9 g (50 mMol) 4-Methyl-3-penten-2-on (Mesityloxyd), 7,6 g (100 mMol) NH₄SCN und 2,3 g (50 mMol) N-Methylhydrazin wurden mit 50 ml Wasser + 5 ml HCl unter heftigem Rühren erhitzt; farbl. Kristalle. Schmp. (aus Essigester) 203—204° (Zers.), Ausb. 0,6 g (5% d. Th.).

Methode e):

0,4 g (2 mMol) (**3 b**) wurden in Essigester mit 0,26 g (2 mMol) Trimethylsilyl-isothiocyanat (**10**) erwärmt; nach kurzer Zeit fielen farbl. Kristalle aus. Schmp. 203—204° (Zers.), Gesamtausb. 0,15 g (63% d. Th.).

IR (KBr): 3240 (NH); 1512, 1462 (CSNH); 1200, 1172 (C=S).

NMR (DMSO-d₆): 2 CH₃/7 δ = 1,24 und 1,27; CH₃/8 a δ = 1,41; CH₂/8 AB δ_A = 2,23, δ_B = 1,85 (J = 13,3 Hz); NCH₃ δ = 3,57; 2 NH δ = 9,43.

MS: M⁺ m/e 244 (10%), 185 (M⁺—HNCS, 20%), 156 (M⁺—HNCS—NCH₃, 100%) 141 (M⁺—HNCS—NCH₃—CH₃, 95%).

C₉H₁₆N₄S₂ (244,37). Ber. C 44,23, H 6,60, N 22,93.
Gef. C 44,43, H 6,62, N 22,76.

* Die Analysen (CH, N) stimmten mit der erwarteten Bruttoformel überein.

6,7,8,8a-Tetrahydro-7,7,8a-trimethyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dithion (7 g; C₈H₁₄N₄S₂)*

0,57 g (3 mMol) **3 a** wurden in Essigester mit 0,39 g (3 mMol) Trimethylsilyl-isothiocyanat erwärmt; der erhaltene Niederschlag wurde aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 171—172° (Zers.), Gesamtausb. 0,54 g (78% d. Th.).

IR (KBr): 3190, 3140 sh (NH); 1525, 1485 (CSNH); 1195, 1168 (C=S).

NMR (*DMSO-d*₆): 2 CH₃/7 δ = 1,27; CH₃/8 a δ = 1,48; CH₂/8 AB δ_A = 2,29, δ_B = 1,86 (*J* = 13,6 Hz); 3 NH δ = 9,38/9,71 und 10,28.

¹³C-NMR (*DMSO-d*₆): 2 C=S 178,11 und 179,61, C/8 a 78,22, C/8 42,82, C/7 49,98, CH₃ an C/8 a 29,54, 2 CH₃ an C/7 26,03 und 26,23 ppm.

MS: M⁺ *m/e* 230 (2%), 171 (M⁺—HNCS, 36%), 156 (M⁺—HNCS—NH, 100%).

C₈H₁₄N₄S₂ (230,36). Ber. C 41,71, H 6,13, N 24,32.

Gef. C 41,82, H 6,14, N 24,30.

3,4,4a,5,9,10,10a,11-Octahydro-3,3,4a,9,9,10a-hexamethyl-dipyrimido[1,6-b : 1',6'-e][1,2,4,5]-tetrazin-1,7(2H,8H)-dithion (12)

1,89 (10 mMol) **3 a** wurden in 10 ml Methanol gelöst; nach Zusatz von 1 ml verd. HCl fiel ein feinkristallines Produkt aus, das nach dem Absaugen mit Äther gewaschen wurde. Schmp. über 350°, Gesamtausb. 1,6 g (93% d. Th.).

C₁₄H₂₆N₆S₂ (342,53). Ber. C 49,09, H 7,65, N 24,54.

Gef. C 49,07, H 7,74, N 24,31.

MS: M⁺ *m/e* 342.

7,8,9,9a-Tetrahydro-8,8,9a-trimethyl-2H,6H-pyrimido[6,1-b][1,3,4]-oxadiazin-6-on (5)

Zu einer Lösung von 1,1 g (5 mMol) **4** und 2 g KOH in 20 ml Äthanol wurden unter kräftigem Rühren 5 ml 30proz. H₂O₂ gegeben. Der nach dem Einengen ausgefallene Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Schmp. 143—145°, Gesamtausb. 0,6 g (60% d. Th.).

IR (KBr): 1650 (C=O).

C₉H₁₇N₃O₂. Ber. C 54,25, H 8,60, N 21,01.

Gef. C 54,21, H 8,45, N 20,99.

6,7,8,8a-Tetrahydro-7,8,8-trimethyl-3-phenyl-[1,2,4]-triazolo[2,3-c]pyrimidin-2,5(3H,1H)-dion (13)

1,53 g (5 mMol) 7,7,8 a-Trimethyl-3-phenyl-perhydro-1,2,4-triazolo[2,3-c]-pyrimidin-2,5-dithion (**13 c**) wurden in 30 ml 10proz. Äthanol. KOH gelöst und mit 5 ml H₂O₂ (30proz.) versetzt; ausgefallenes K₂SO₄ wurde abfiltriert und die Lösung mit Essigsäure neutralisiert. Anschließend wurde mit CHCl₃ ausgeschüttelt, die vereinigten CHCl₃-Auszüge eingeeengt und der Rückstand aus Äthanol/Äther umkristallisiert. Schmp. 208—210° (Zers.), Gesamtausb. 0,7 g (51% d. Th.).

IR (KBr): 1700, 1725 (C=O).

C₁₄H₁₈N₄O₂. Ber. C 61,30, H 6,61, N 20,42.

Gef. C 61,25, H 6,59, N 20,14.

* Die Analysen (CH, N) stimmen mit der erwarteten Bruttoformel überein.

Literatur

- ¹ Dissertation 1976, Universität Heidelberg.
- ² R. Neidlein, *Angew. Chem.* **76**, 500, 596 (1964); *Angew. Chem. internat. Ed.* **3**, 446 (1964); *Chem. Ber.* **97**, 3476 (1964).
- ³ H. G. Hege, Dissertation 1973, Universität (TH) Karlsruhe.
- ⁴ A. Hotzel, Dissertation 1974, Universität Heidelberg; R. Neidlein und H. G. Hege, *Synthesis* **1975**, 50; *Chemiker-Ztg.* **98**, 513 (1974).
- ⁵ G. Zigeuner, A. Fuchsgruber und F. Wede, *Mh. Chem.* **106**, 1495 (1975); G. Zigeuner, W. Galatik, W.-B. Lintschinger und F. Wede, *l. c.* **106**, 1219 (1975).
- ⁶ R. A. Mathes, F. D. Stewart und F. Swedish, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1452 (1948); R. A. Mathes und F. D. Stewart, *l. c.* **72**, 1879 (1950); R. A. Mathes, *l. c.* **75**, 1747 (1953).
- ⁷ W. H. Hill, *Brit. Pat.* 633353, 12. Dez. 1949 — Koppers und Co., Inc., *Chem. Abstr.* **44**, 5924 a (1950); Th. R. Robbins, *US-Pat.* 2 539 480, 30. Jan. 1951 — Koppers und Co., Inc., *Chem. Abstr.* **45**, 5726 e (1951); B. H. Chase und J. Walker, *J. Chem. Soc. [London]* **1955**, 4443.
- ⁸ G. Zigeuner, E. Fuchs, H. Brunetti und H. Sterk, *Mh. Chem.* **97**, 36 (1966); G. Zigeuner, A. Frank, H. Dujmovits und W. Adam, *l. c.* **101**, 1422 (1970).
- ⁹ D. W. Mathieson, *NMR for Organic Chemists*, S. 146. London: Academic Press, 1967; E. Breitmaier und W. Voelter, *¹³C-NMR-Spectroscopy*, S. 74, 141. Weinheim: Verlag Chemie, 1974.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. R. Neidlein
Pharmazeutisch-Chemisches Institut
Universität Heidelberg
Postfach 105760
D-6900 Heidelberg
Bundesrepublik Deutschland*