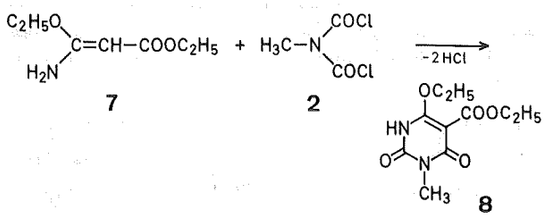
Tabelle. 5-(1-Aminoäthyliden)-2,4,6-trioxotetrahydro-1,3-oxazine (**3**) durch Cycloacylierung von β-Aminocrotonsäure-estern (**1**) mit *N*-Methyliminodicarbonylchlorid (**2**)

3	R^1	R^2	R^3 in 1	Ausbeute[a] [%]	F	Bruttoformel[b]
a	H	H	C_2H_5	60	210–211° (Eisessig)	$C_7H_8N_2O_4$ (184.2)
b	H	CH_3	CH_3	76	139–140° (Äthanol)	$C_9H_{10}N_2O_4$ (210.2)
c[c]	H	$-CH_2-C_6H_4-N$	C_2H_5	80	230–231° (Zers.) (Eisessig/Äthanol)	$C_{13}H_{13}N_3O_4 \cdot HCl$ (311.7)
d	H	$-CH_2-C_6H_4$	n-C_3H_7	70	129–130° (Äthanol)	$C_{14}H_{14}N_2O_4$ (274.3)
e	H	c-C_6H_{11}	C_2H_5	88	172–173° (Butanol)	$C_{13}H_{18}N_2O_4$ (266.3)
f	H	$-C_6H_5$	C_2H_5	65	167–168° (Toluol)	$C_{13}H_{12}N_2O_4$ (260.3)
g	H	$-C_6H_4-OCH_3$	C_2H_5	62	150–151° (Acetonitril)	$C_{14}H_{14}N_2O_5$ (290.3)
h	CH_3	CH_3	CH_3	66	175–176° (Äthanol)	$C_9H_{12}N_2O_4$ (212.2)
i	$-(CH_2)_4-$		C_2H_5	72	149–151° (Äthanol)	$C_{11}H_{14}N_2O_4$ (238.2)
j	$-(CH_2)_5-$		C_2H_5	68	148–149° (Butanol)	$C_{12}H_{16}N_2O_4$ (252.3)

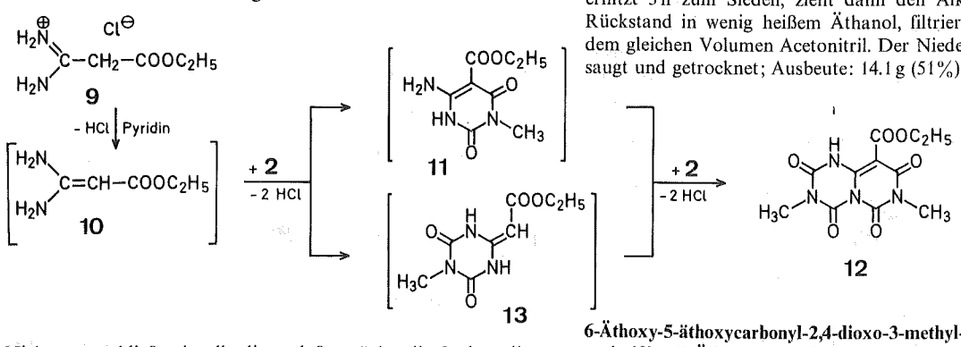
[a] Die Ausbeuten beziehen sich auf umkristallisiertes Produkt.
[b] Die gefundenen Analysenwerte (C, H, N) stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein.
[c] Verbindung **3c** wurde als Hydrochlorid isoliert.

mus, das Benzylamin-Salz des 1,5-Dimethyl-3-hydroxy-4-methylaminocarbonylpyrazols (**6**).

Der mit **1** strukturverwandte β-Amino-β-äthoxyacrylsäure-ester **7** sowie sein Hydrochlorid reagieren mit **2** dagegen normal, d. h. unter *C,N*-Cycloacylierung zu 6-Äthoxy-5-äthoxycarbonyl-2,4-dioxo-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (**8**).



Analog wird der aus dem Hydrochlorid des Äthoxycarbonylacetamidins (**9**) mit Pyridin *in situ* freigesetzte β,β-Diaminoacrylsäureester **10** durch **2** vermutlich primär *C,N*-cycloacyliert. Die Reaktion bleibt aber nicht auf der Stufe des Monocycloacylierungsproduktes **11** stehen; vielmehr wird durch Zweit-Cycloacylierung der Aminal-Gruppierung von **11** der 1,3,4,6,7,8-Hexahydropyrimido-2*H*-[3,4-*a*][1,3,5]triazin-9-carbonsäureester **12** gebildet.



Nicht auszuschließen ist allerdings, daß zunächst die Cycloacylierung der Aminalgruppierung von **10** durch **2** zu **13** erfolgt und anschließend unter *C,N*-Cycloacylierung der zu **12** führende zweite Ring an **13** angegliedert wird.

Die beiden letztgenannten Beispiele zeigen, daß beim Ersatz der β-ständigen Methyl-Gruppe des β-Aminocrotonesters durch eine Gruppe mit −I und +M-Effekt, wie z.B. eine Amino- oder Äthoxy-Gruppe, die normale *C,N*-Cycloacylierungsreaktion wieder zum Zuge kommt.

Herstellung von 5-(1-Aminoäthyliden)-2,4-6-trioxotetrahydro-1,3-oxazinen (3a–j); allgemeine Arbeitsvorschrift:
Eine Lösung eines β-Aminocrotonsäureesters (**1a–j**; 0.5 mol) in absolutem Dioxan (150 ml) wird unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit *N*-Methyliminodicarbonylchlorid[5] (**2**; 0.5 mol) versetzt. Man erhitzt bis zur Beendigung der Gas-Entwicklung zum Rückfluß, zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab und kristallisiert den Rückstand um (Tabelle).

5-(1-Hydrazinoäthyliden)-3-methyl-2,4,6-trioxotetrahydro-1,3-oxazin (4):
Eine Lösung von **3b** (39.6 g, 0.2 mol) und Hydrazin-hydrat (10 g, 0.2 mol) in Äthanol (120 ml) wird 5 h zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum abgezogen, der Rückstand in Wasser (60 ml) gelöst, die Lösung filtriert und tropfenweise mit 10%iger Salzsäure angesäuert. Verbindung **4** fällt als farbloser Niederschlag aus und wird über Calciumchlorid getrocknet; Ausbeute an Rohprodukt: 18 g (36%); aus Äthanol farblose Kristalle, F: 171–172°.

Benzylamin-Salz des 1,5-Dimethyl-3-hydroxy-4-methylaminopyrazols (6):
Die Suspension von **3d** (27.4 g, 0.1 mol) in Äthanol (80 ml) wird unter Eiskühlung und Rühren tropfenweise mit Methylhydrazin (9.2 g, 0.2 mol) versetzt, wobei **3d** allmählich in Lösung geht. Man erhitzt 3 h zum Sieden, zieht dann den Alkohol ab, löst den Rückstand in wenig heißem Äthanol, filtriert und versetzt mit dem gleichen Volumen Acetonitril. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet; Ausbeute: 14.1 g (51%); F: 182–183°.

6-Äthoxy-5-äthoxycarbonyl-2,4-dioxo-3-methyl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidin (4-Äthoxy-1-methyluracil-5-carbonsäure-äthylester, 8):
Eine Suspension von β-Amino-β-äthoxyacrylsäure-äthylester-hydrochlorid (Äthyl-äthoxycarbonylacetimidat-hydrochlorid **7**; 39.1 g, 0.2 mol) in Dioxan (120 ml) versetzt man unter Rühren zunächst mit Pyridin (47.6 g, 0.6 mol) und dann mit *N*-Methyliminodicarbonylchlorid (**2**; 31.2 g, 0.2 mol). Anschließend wird 30 min zum Sieden erhitzt, das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert; Ausbeute: 11 g (23%); farblose Kristalle, F: 165–166°.

9-Äthoxycarbonyl-3,7-dimethyl-2,4,6,8-tetraoxo-1,3,4,6,7,8-hexahydro-2*H*-pyrimido[3,4-*a*][1,3,5]triazin (12):
Äthoxycarbonylacetamidin-hydrochlorid (**9**; 33.2 g, 0.2 mol) und Pyridin (79 g, 1 mol) werden in Dioxan (150 ml) gelöst. Unter Rühren läßt man bei 60–70° *N*-Methyliminodicarbonylchlorid (**2**; 62.4 g, 0.4 mol) zutropfen, wobei man gelegentlich mit Eis kühlt. Anschließend wird 1 h zum Rückfluß erhitzt, dann das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Eiswasser suspendiert, abgesaugt und aus 75%igem Äthanol umkristallisiert; Ausbeute: 36 g (61%); F: 219–220°.

Diese Arbeit ist Herrn Prof. Dr. S. Petersen zum 65. Geburtstag gewidmet.

Eingang: 29. Juli 1975

[1] Cycloacylierung von Enaminen, V; IV. Mitteilung: K. Grohe, *Synthesis* **1975**, voranstehend.
[2] K. Grohe, H. Heitzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1018.
[3] K. Grohe, H. Heitzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1025.
[4] E. C. Taylor, W. A. Ehrhart, *J. Org. Chem.* **28**, 1108 (1963).
[5] G. Zumach, E. Kühle, *Synthesis* **1970**, 542.

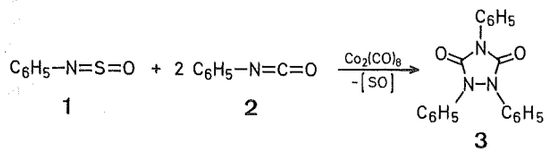
Metal-Carbonyl Activation of Isocyanates; III. A One-Step Synthesis of Trisubstituted Dioxo-1,2,4-triazolidines, and a Direct Preparation of *N*-Sulfenylaniline

J. Drapier, A. J. Hubert, P. Teyssié

Laboratoire de Chimie Macromoleculaire et de Catalyse Organique, Université de Liège, Sart Tilman, B-4000 Liège, Belgium

Metal carbonyls are efficient catalysts for some reactions of heterocumulenes[1]. Although *N*-sulfinylaniline forms coordination complexes in the presence of transition metals[2] little attention has been paid to metal carbonyl-catalyzed reactions of this compound.

We report here the metal-carbonyl-catalyzed cyclocondensation of *N*-sulfinylaniline (**1**) with phenyl isocyanate (**2**) which leads to the formation of 3,5-dioxo-1,2,4-triphenyl-1,2,4-triazolidine (**3**) in one step. The yield is low but compound **3** may thus be obtained from cheap starting materials.

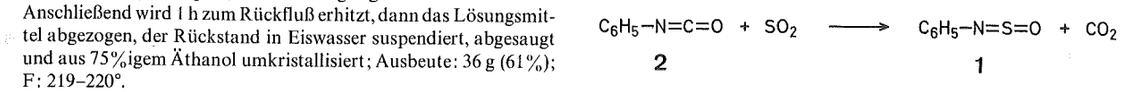


Compound **3** was not obtained in the absence of metal carbonyls. In fact, Minami et al.[3] have reported that the uncatalyzed reaction of *N*-acylsulfinylamines with phenyl isocyanates (195°, 5 h) leads to the formation of azobenzenes and to partial SO/CO exchange between the two reaction components.

Trisubstituted dioxo-1,2,4-triazolidines (urazoles) may be prepared from expensive starting materials such as substituted hydrazines or iminodicarboxylic acid esters[4]. The triphenyl derivative (**3**) has not been reported at all up to now[5].

Our method is, however, restricted to the preparation of urazoles containing one single type of substituent as exchange might be expected when the isocyanate and the sulfinylamine have different substituents.

A somewhat related metal carbonyl-catalyzed reaction between phenyl isocyanate and a compound containing the =S=O unit was found when phenyl isocyanate (**2**) was heated with sulfur dioxide in the presence of pentacarbonyliron; *N*-sulfinylaniline (**1**) was obtained in >90% yield.



3,5-Dioxo-1,2,4-triphenyl-1,2,4-triazolidine (3):
A mixture of phenyl isocyanate (3.6 g, 30 mmol), *N*-sulfinylaniline (2.1 g, 15 mmol), and octacarbonyldicobalt or pentacarbonyliron (0.06 mmol) is gradually heated from 20° to 150° under nitrogen and then kept at this temperature for 5 h. The resultant mixture is cooled and filtered and the solid product purified by column chromatography on silica gel (1:100). Elution with toluene gives azobenzene (20%), a mixture of four unidentified compounds (as shown by T.L.C.), and compound **3**; yield: 0.8 g (16%); m.p. 150–151°, from isopropanol.

$C_{20}H_{15}N_3O_2$	calc.	C 72.93	H 4.59	N 12.76
(329.3)	found	72.65	4.63	12.65

M.S. (70 *e*V): m/e = 329 (M^+), 210 ($M^+ - C_6H_5NCO$), 119 ($C_6H_5NCO^+$).

I.R. (KBr): ν_{max} = 1680, 1715 cm^{-1} (substituted dioxo-1,2,4-triazolidines absorb in the regions 1690–1710 and 1745–1785 cm^{-1})[5].

U.V. (ethanol): ν_{max} = 205 (log ε = 4.78), 249 nm (4.66) [reported[5] absorption for 2,5-dioxo-1,2-diphenyl-1,2,4-triazolidine: 213.5 (3.88) and 242 (4.09) nm].

Due to the low solubility in suitable solvents, the N.M.R. spectrum could not be recorded.

***N*-Sulfinylaniline (1):**
Sulfur dioxide (5 ml) is condensed in a dry ice/acetone bath and is then poured into a cooled (dry ice) autoclave containing phenyl isocyanate (3 ml) and pentacarbonyliron (0.1 ml). The mixture is heated overnight at 130° and then distilled; yield of pure *N*-sulfinylaniline: 3.5 g (>90%); b.p. 60°/1 torr.

A blank experiment shows that the reaction does not work at all under these conditions without catalyst.

We are indebted to Dr. Kaisin, Université Libre de Bruxelles, for the mass spectral determinations, and to IRSIA (Belgium) for a fellowship (to J.D.).

Received: June 19, 1975

[1] Parts I and II: J. Drapier, A. J. Hubert, P. Teyssié, *Chem. Commun.* **1972**, 484; *Tetrahedron Lett.* **1973**, 419.
[2] I. S. Kolomnikov, Y. D. Koreshkov, T. S. Lobecua, M. E. Volpin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1972**, 1181.
[3] T. Minami, H. Miki, T. Agawa, *Kogyo Kagaku Zasshi* **70**, 1831 (1967).
See also:
T. Minami, T. Agawa, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2651.
[4] C. R. Jacobson, A. d'Adamo, C. E. Cosgrove, *U.S. Patent* 3621099 (1971); *C.A.* **76**, 34259 (1972).
[5] A. A. Gordon, A. R. Katritzky, F. D. Popp, *Tetrahedron*, Suppl. **7**, 213 (1966).
J. Bourdais, F. Cugniet, J. C. Prin, P. Chabrier, *Bull. Soc. Chim. France* **1964**, 500.