

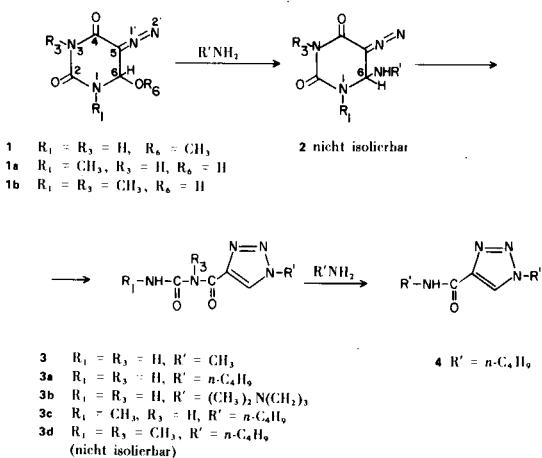
Sigrun Romani und W. Klötzer\*

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie, Universität Innsbruck, 6020 Innsbruck, Austria  
Eingangen am April 12, 1978

The reaction of 5-diazouracils with saturated primary amines affords [(1-alkyl-1,2,3-triazol-4-yl)carbonyl]ureas. The primary formation of a non-isolable 6-amine-adduct **2** is followed by 1,6-ring opening of the pyrimidone and ring closure to the triazole derivative.

*J. Heterocyclic Chem.*, 15, 1349 (1978)

Vor kurzem wurde berichtet (1,2), dass die 5-Diazourazole **1** und **1a**, nicht aber **1b** unter hydrolytischer oder alkoholytischer ( $N_1$ -C<sub>2</sub>)-Spaltung des Pyrimidonringes und Ringkontraktion ( $N_2' \rightarrow N_1$ ) in 1,2,3-Triazol-4-carbonsäurederivate übergehen. Hier wird gezeigt, dass *N*-unsubstituiertes **1** und *N*-methylierte 5-Diazourazole **1a**, und **1b** mit primären aliphatischen Aminen eine zwar im Resultat ähnliche, aber unter ( $N_1$ -C<sub>6</sub>)-Spaltung des Pyrimidonringes und (exo-N<sub>6</sub>→N<sub>2'</sub>)-Ringschluss verlaufende Reaktion zu 1,2,3-Triazol-4-carbonsäurederivaten ergeben. Nach bisherigen Befunden sind gesättigte primäre Amine für diese Reaktion generell verwendbar.



Der angegebene Reaktionsverlauf mit primärer Bildung von 6-Aminaddukten **2** wird durch den an anderer Stelle beschriebenen Reaktionsverlauf mit Allylaminen (3) und das Substitutionsmuster der Reaktionsprodukte **3,3a-c** ausreichend unterstützt. Die primär entstehende Ureido-Verbindung **3d** (mit R<sub>3</sub> = CH<sub>3</sub>) wird unter den Reaktionsbedingungen zu **4** aminolysiert, während alle übrigen **3,3a-c** (mit R<sub>3</sub> = H) unverändert bleiben.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden in der Kofler Heizmikroskop Schmelzpunktapparatur bestimmt, die <sup>1</sup>H-NMR Spektren mit Jeol C-60-HL, δ in ppm. IR Spektren wurden mit dem Beckmann Accu-Lab 2 hergestellt, die UV Spektren mit dem Perkin Elmer 137.

[(1-Methyl-1,2,3-triazol-4-yl)carbonyl]harnstoff (**3**).

5-Diazo-6-methoxy-1,6-dihydrourazil **1** (4) (1,0 g.) wird bei 20° mit 10 ml. 40 prozent wässriger Dimethylaminlösung versetzt und die Lösung für 1 Minute auf 60° erwärmt. Nach dem Abkühlen erhält man 1,05 g. (90% d. Th.) **3**, Schmp. 255-260° (aus Wasser); IR (Kalium-bromid): NH 3350, Amid I, II, 1680, 1555 cm<sup>-1</sup>; UV (Ethanol): 226 nm (schwerlöslich); <sup>1</sup>H-NMR (Natrium-deuterioxid/TMS): δ 4,12 s 3H(N-CH<sub>3</sub>), 8,2 s H(H aromat.).

Anal. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (169,14): C, 35,51; H, 4,17; N, 41,41. Gef.: C, 35,46; H, 4,16; N, 41,73.

[(1-n-Butyl-1,2,3-triazol-4-yl)carbonyl]harnstoff (**3a**).

Verbindung **1** (4) (1,0 g.) und 10 ml. *n*-Butylamin werden auf 45° erwärmt wobei zunächst unter leichter N<sub>2</sub>-Entwicklung Lösung eintritt. Der bei 0° erstarrte Ansatz wird mit einem Alkohol/Äthergemisch (1:1) verdünnt und filtriert. Nach dem Umlösen des Rückstandes aus Alkohol erhält man 1,0 g. (74% d. Th.) **3a**, Zersp. 230-235°; IR (Kalium-bromid): NH 3350, Amid I, II, 1685, 1550 cm<sup>-1</sup>; UV (Ethanol): 227 nm, ε = 14580; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>/TMS): δ 0,7-2,2 m 7H(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 4,4 t 2H(N-CH<sub>2</sub>), 7,3-7,8 d 2H(NH<sub>2</sub>), 8,86 s H(aromat.), 9,85 s H(NH).

Anal. Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (211,22): C, 45,49; H, 6,20; N, 33,16. Gef.: C, 45,49; H, 6,19; N, 33,33.

[(1-(3-Dimethylaminopropyl)-1,2,3-triazol-4-yl)carbonyl]harnstoff (**3b**).

In gleicher Weise wie **3a** wird aus **1** mit 3-Dimethylaminopropylamin **3b** erhalten (78% d. Th.), Schmp. 226-229° (aus Alkohol); IR (Kalium-bromid): NH 3400, Amid 1700, 1685, 1560 cm<sup>-1</sup>; UV (Ethanol): 226 nm, ε = 10380; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>/TMS): δ = 4,4 2H(N-CH<sub>2</sub>), 7,3-7,8 d 2H(NH<sub>2</sub>), 8,8 s H(aromat.), 9,9-9,8 H(NH).

Anal. Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (240,27): C, 44,94; H, 6,71; N, 34,98. Gef.: C, 44,89; H, 6,66; N, 35,00.

N<sub>3</sub>[(1-n-Butyl-1,2,3-triazol-4-yl)carbonyl]N<sub>1</sub>-methylharnstoff (**3c**).

Eine Lösung von 230 mg. 5-Diazo-6-hydroxy-1-methyl-1,6-dihydrourazil **1a** (5) in 20 ml. Wasser wird mit 300 mg. *n*-Butylamin versetzt und 48 Stunden bei 20° gehalten. Die ausgeschiedenen Kristalle werden aus Athanol umgelöst, 210 mg. (67% d. Th.) **3c**, Schmp. 204-206°; UV (Ethanol): 232 nm, ε = 6440; <sup>1</sup>H-NMR (Deuterochloroform/TMS): δ 2,95 d 3H(1-CH<sub>3</sub>N), 4,4 t 2H(NCH<sub>2</sub>), 8,22 s H(aromat.), 8,2-8,4 s H(1-NH), 9,1 s H(3-NH).

Anal. Ber. für C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub> (225,25): C, 47,99; H, 6,71; N, 31,09. Gef.: C, 48,25; H, 6,81; N, 31,41.

1-n-Butyl-1,2,3-triazol-4-carbonsäurebutylamid (**4**).

5-Diazo-6-hydroxy-1,3-dimethyl-1,6-dihydrourazil **1b** (5) (920 mg.) gelöst in 10 ml. Wasser wird mit 400 mg. *n*-Butylamin

versetzt und 48 Stunden bei 20° belassen wobei Kristallisation eintritt, 250 mg. (28% d. Th.) **4**, Schmp. 132-135° (aus Wasser); IR (Kalium-bromid): NH 3350, Amid 1650, 1580 cm<sup>-1</sup>; UV (Ethanol): 217 nm,  $\epsilon$  = 16130; <sup>1</sup>H-NMR (Deuteriochloroform/TMS):  $\delta$  4,4 t 2H(CH<sub>2</sub>N-het.), 7,1 s H(NH), 8,04 s H(aromat.). *Anal.* Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O (224,31): C, 58,90; H, 8,99; N, 24,98. Gef.: C, 58,80; H, 8,89; N, 24,62.

Verdanken.

Wir danken den Firmen Hoffman-La Roche Wien und Basel für die Unterstützung dieser Arbeit verbindlichst.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- (1) T. C. Thurber und L. B. Townsend, *J. Org. Chem.*, **41**, 1041 (1976).
- (2) T. C. Thurber und L. B. Townsend, *J. Heterocyclic Chem.*, **14**, 647 (1977).
- (3) Mit Allylamin und **1** erhält man neben 1-Allyl-1,2,3-triazolcarbonsäureureid ein [3+2] Cycloaddukt als Hauptprodukt wobei ebenfalls die 6-Aminadduktstufe durchlaufen wird. Sigrun Romani, P. Schönholzer und W. Klötzer, *J. Heterocyclic Chem.*, im Druck.
- (4) T. C. Thurber und L. B. Townsend, *J. Heterocyclic Chem.*, **9**, 629 (1972).
- (5) T. C. Thurber und L. B. Townsend, *ibid.*, **12**, 711 (1975).